

La Ciencia y el Arte III

Ministerio
de Cultura

Ciencias experimentales y conservación del patrimonio

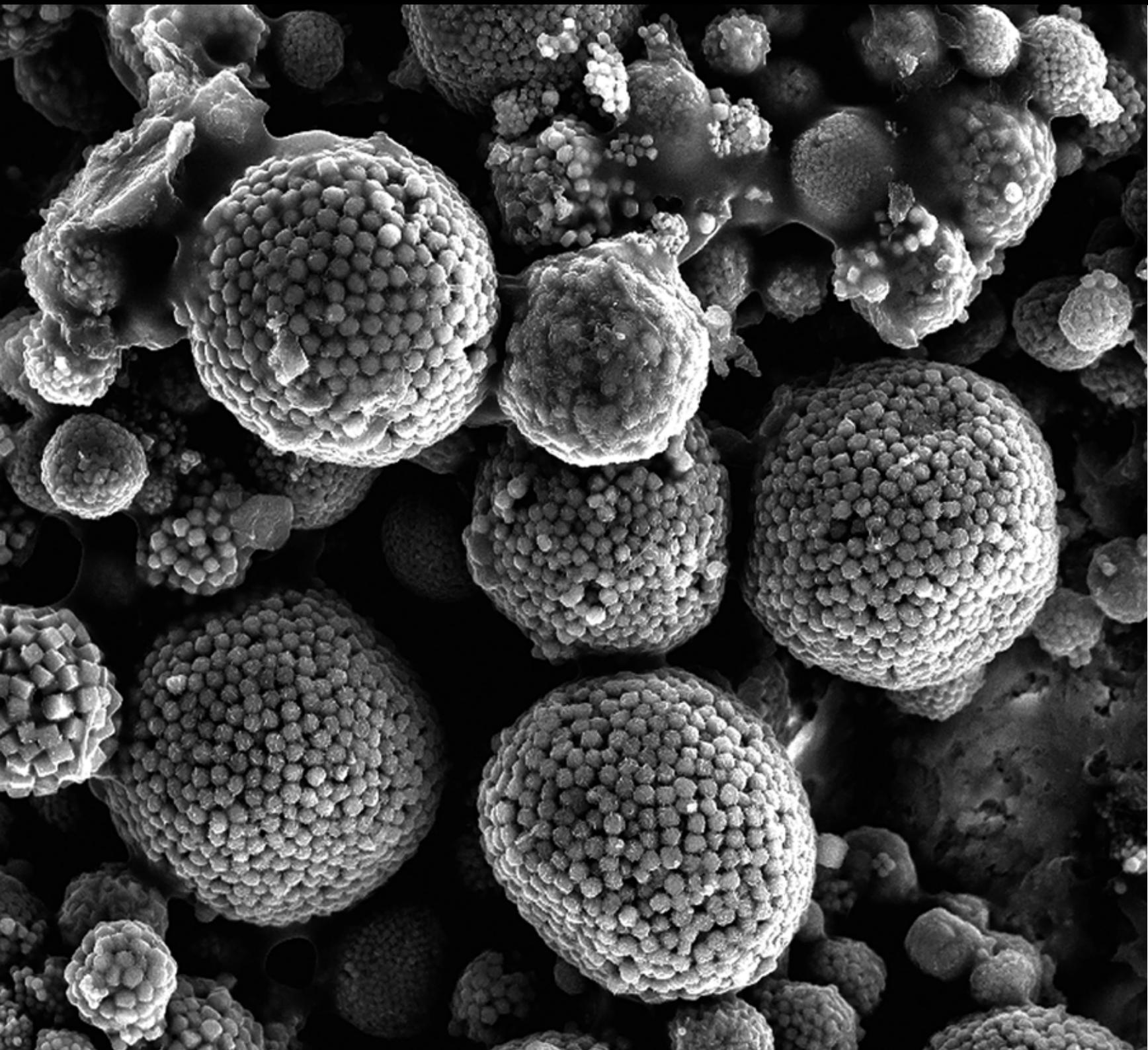


Imagen de cubierta

Formas de pirita framboidal desarrollada sobre la superficie de un colmillo fenicio de marfil (Imagen SEM-SE).

Fotografía: José V. Navarro.

La Ciencia y el Arte III

Ciencias experimentales
y conservación del patrimonio

www.mcu.es
Catálogo de publicaciones de la AGE
<http://publicacionesoficiales.boe.es/>

Coordinación científica
Marián del Egado. IPCE
David Juanes. ICV+R

Coordinación de la publicación
Celia Diego
María Domingo
Miriam Bueso
Mónica Vergel

Corrección de textos
Ana Costalago
Iolanda Muíña



MINISTERIO DE CULTURA

Edita:

© SECRETARÍA GENERAL TÉCNICA
Subdirección General
de Publicaciones, Información y Documentación

© De los textos e imágenes: sus autores

NIPO: 551-11-103-6



MINISTERIO
DE CULTURA

Ángeles González-Sinde
Ministra de Cultura

Mercedes E. del Palacio Tascón
Subsecretaria de Cultura

Ángeles Albert
Directora General de Bellas Artes y Bienes Culturales

ÍNDICE

	Pág.
INICIO DE LAS CIENCIAS EXPERIMENTALES PARA LA CONSERVACIÓN EN ESPAÑA	9
Inicios de los análisis científicos en España	11
José María Cabrera	
Treinta años de estudios físicos en el IPCE	15
Araceli Gabaldón	
TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN EN CONSERVACIÓN	37
Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo	39
Luz Stella Gómez-Villalba, Paula López-Arce, Rafael Fort, Mónica Álvarez de Buergo y Ainara Zornoza	
Fotografía digital aplicada a la restauración	59
Pascual Mercé	
Técnicas de espectroscopía Ramán aplicadas en conservación	73
Concepción Domingo	
Técnicas para la detección de elementos metálicos en estructuras pétreas	89
Rafael Fort y Mónica Álvarez de Buergo	
Aplicaciones de la microscopía electrónica de barrido al estudio de los vidrios arqueológicos: las teselas vítreas de los mosaicos de la villa romana de Noheda (Cuenca)	105
José V. Navarro	
Estudios forenses en restos arqueológicos	121
José Antonio Sánchez	
Peculiaridades del estudio y control del biodeterioro en cuevas con arte rupestre	129
Irene Arroyo, M. ^a Isabel Sarró y Julia Montero	
PROYECTOS Y APLICACIONES	145
Los códices mayas. El Códice Trocortesiano del Museo de América de Madrid	147
Andrés Serrano, Elena González, Carmen Martín de Hijas, Marián del Egido, Pedro Pablo Pérez, Juan Antonio Herráez, Guillermo Enríquez de Salamanca y María Teresa Gil	

Una imagen subyacente en el retrato de Jovellanos de Goya	159
Clara González-Fanjul, Araceli Gabaldón y Tamara Alba	
Diversidad de los insectos, y sus afines, en las cuevas: una visión ecológica para la conservación	175
Vicente M. Ortuño	
En torno a Fernando Gallego: un proyecto prometedor	189
Carmen Vega, Tomás Antelo, Araceli Gabaldón y Rocío Bruquetas	
Vitrinas como medio de conservación del patrimonio	207
María Teresa Gil, Juan Antonio Herráez y Guillermo Enríquez de Salamanca	
Propuesta de evaluación de materiales poliméricos usados en la conservación de objetos patrimoniales	217
Margarita San Andrés, Marisa Gómez, Ruth Chércoles, José Manuel de la Roja y Marián del Egado	
Aplicación de los estudios TAC a la recuperación de la talla original y la antigua policromía de la <i>Virgen de las Batallas</i>	239
David Juanes y Pilar Juárez	
Estudio interdisciplinar del IPCE aplicado a tejidos del Valle del Nilo procedentes del Museo de la Abadía de Montserrat	253
Tomás Antelo, Ángela Arteaga, Pilar Borrego, M. ^a Antonia García, Elena González, Lidia Santalices, Estrella Sanz y Carmen Vega	
Ventajas y limitaciones del análisis de los bienes culturales con PIXE: el caso de los vidrios romanos y de los pigmentos blancos en la pintura	269
Carolina Gutiérrez	
Un prototipo di scanner a lente mobile per riflettografia IR ad alta risoluzione: suo impiego per il rilievo della prospettiva	281
Duilio Bertani	

Inicio de las ciencias experimentales
para la conservación en España

Inicios de los análisis científicos en España

José María Cabrera

Colaborador científico del IPCE

Resumen

Desde la creación del Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte (actual Instituto del Patrimonio Cultural de España) los análisis científicos aplicados a los bienes culturales en España han sufrido una gran evolución: la mirada del profesional, la metodología, la tecnología aplicada, el concepto de autenticidad del bien cultural, etc., conceptos orientados al mejor conocimiento de la historia de los objetos que integran hoy el patrimonio cultural.

Palabras clave

Análisis científicos, tecnología, arte, historia.

Abstract

Since the establishment of the *Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte* (now the *Instituto del Patrimonio Cultural de España*) scientific analysis applied to cultural property in Spain have undergone a major evolution: the professional look, methodology, applied technology, the concept of authenticity of the cultural, etc., concepts aimed at better understanding of the history of the objects that make up today the Cultural Heritage.

Keywords

Scientific analysis, technology, art, history.

Antecedentes

Nos referimos exclusivamente a los análisis químicos aplicados a los objetos de Arte y de Historia, que se iniciaron, de una manera decidida, cuando el Estado Español creó en 1961 el Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte, Arqueología y Etnología, incluyendo también a los elementos decorativos de los Monumentos Arquitectónicos; nuestro patrimonio artístico se encontraba en un estado de conservación deplorable y muy necesitado de una renovación importante en sus vertientes asistencial, de investigación y docencia.

Para el desarrollo de los componentes de tan sobredimensionada tarea, se recurrió, desde el Ministerio de Educación, a una Comisión formada por expertos del Patronato de Investigación Científica y Técnica “Juan de la Cierva” (CSIC), habituados ya a los Procesos de “transferencias tecnológicas” que habían inspirado a tantos otros Institutos destinados a cubrir nuestras necesidades de modernización; citemos, entre otros muchos, “Cerámica y Vidrio”, “Cemento y Construcción”, “Aleaciones Metálicas”, “Técnicas Aeroespaciales”, “Plásticos”, “Óptica”,

“Edafología” “Industria del frío”, “Pesquerías” en Vigo, “Grasas” en Sevilla, “Textiles” en Manresa, ...

Para nuestro “Instituto de Restauración”, creado y dirigido por el Arqueólogo Gratiniano Nieto Gallo (Director General de Bellas Artes), los expertos asignados fueron los Químicos Juan de la Infiesta Molero (Director del Patronato) y José Garrido Márquez (Director del “Instituto de Fermentaciones Industriales”), con la asesoría exterior del Químico belga Paul Coremans (Director del Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA) en Bruselas) que actuaba como Experto Consultor de la UNESCO.

Al igual que en cualquier otro proceso de transferencias tecnológicas, hacía falta como elemento de enlace, un Químico que pudiera recibir una formación especializada en el Instituto más avanzado en estas cuestiones (Bruselas); y así me incorporaron a la Comisión, me sentaron con ellos y, tras un profundo y nada corto período de examen, Paul Coremans escribió una carta a Gratiniano Nieto aceptándome como becario en el IRPA y comprometiéndose a dirigir mi Tesis Doctoral. Ahora pienso que las clases de Fermín Capitán en Granada y los dos años en el Consejo de Investigaciones Científicas y en la Residencia de Estudiantes, aunque yo no lo supiera, me habían dado una base que fue valorada positivamente por aquellos excelentísimos doctores.

12

Los primeros análisis

De algo de esto hemos hablado ya en reuniones relativamente recientes (Garrido, 2009; Cabrera, 2010; Cabrera, 2006), por lo que ahora, sólo quiero centrar algunas de las ideas fundamentales que los inspiran y que, en definitiva, constituyen la herencia cultural de mis mayores.

Una se refiere a la direccionalidad de la mirada del Químico que dedica su esfuerzo a analizar obras de contenido artístico y cultural, diferente si es que mira hacia la navegación aérea, o el poder nutriente o curativo, etc. El Químico que mira al Arte, trabaja siempre (o al menos así debería hacerlo) con el supuesto de que su contenido es estéticamente valioso y de que, aun rodeando su trabajo de todas las garantías, él se reserva el ápice de su labor al servicio de los problemas del Arte y, por su conducto, a los de la Historia. De la falta de claridad sobre esta idea fundamental proceden los equívocos y los errores que ponen en peligro los fines últimos, ya que, con procedimientos técnicos cada vez más refinados, puede limitar su tarea a un simple acarreo cuantitativo y, por tanto, a unas aportaciones de escaso rango científico. Coremans decía que debemos servir al Arte y, por su conducto a la

Historia de la Cultura, por lo que la proyección científica de nuestros análisis no puede hacernos olvidar ni su razón de ser ni sus objetivos artísticos.

Este objetivo se podía alcanzar con un Instituto en el que, trabajando en las obras “todos a una” (Restauradores, Arqueólogos, Historiadores, Documentalistas, Químicos, Fotógrafos, Técnicos en diversas ramas de Maestría Industrial, ...) construyéramos una experiencia interdisciplinar combinada en el objeto de nuestras preocupaciones. Los problemas de conocimiento, ideación y aplicación, cuando se acometen desde células aisladas, aportan muchos granos de arena capaces de, en numerosas ocasiones, formar un desierto.

Otra idea heredada es la que dirige la construcción del análisis mismo. Ante un primer acercamiento a las obras de Arte, la naturaleza de las impresiones de los sentidos y la de las afecciones, doble elemento de toda representación, forman un primer grado de conocimiento confuso, con alcances no bien precisos y con percepción del contenido no del todo distinta. Las operaciones ejercidas por la inteligencia sobre esa forma de conocimiento, hacen de él una disección (por el análisis) para hacerse cargo de sus componentes y, luego (por la síntesis) llegar a percibir la unidad depurada de un conocimiento relacional que permite superar el relativismo. El análisis debe penetrar los elementos simples y no detenerse hasta haber tocado los lindes del espíritu humano, pero si en la labor de la Ciencia no se pasa del análisis, tendremos sólo los materiales de la Ciencia, no la Ciencia; el fin del conocimiento humano es la síntesis, que es el fruto del progreso del espíritu y la expresión del esfuerzo oportunamente empleado en sus operaciones, y no hay trabajo completo de la inteligencia, ni desarrollo regular del pensamiento, ni ciencia alguna, en que no aparezca esta doble operación que, como cuestión de vida, nos permite construir una sensibilidad y una inteligencia más maduras.

Aunque la palabra análisis etimológicamente indica la idea de separación, en los problemas del Arte y de la Historia, no pueden desglosarse aquellas investigaciones dirigidas a establecer la identidad de los artistas y de las escuelas en que pueden encuadrarse. Los especialistas, ejerciendo la crítica en el examen de las obras conservadas de distintas épocas, nos han mostrado con sus sólidos conocimientos y una capacidad de observación exquisita, la fortaleza de sus recursos sintéticos para significar las diversas maneras de entender el problema por distintas personas y en diferentes épocas y situaciones. No podemos olvidar que al Siglo XVIII se le ha llamado “el siglo del análisis” porque se proclamó en él y se generalizó el método analítico en provecho de la Ciencia.

Pero, en mi opinión, es más tardíamente, a mediados del siglo xx, cuando los trabajos de Restauración en el IRPA de Bruselas, especialmente, nos hacen ver, con sus análisis, que para conocer una obra de arte hay que entrar analizando también la técnica utilizada porque, sin su conocimiento jamás podremos leer su contenido; me mostraron, al mismo tiempo, que muchas de las obras conservadas en los Museos no son un reflejo fiel de lo que hizo el artista, resultando imposible exagerar en la importancia de la idea de transformación como obra de la Cultura.

En el Instituto de Restauración, esta forma de pensar enraizó pronto, porque Gratiniano era un hombre moderno, muy abierto, sabio, poderoso y también justo, porque sabía dar a cada cual lo que era suyo.

Pensamos que en esta línea pueden encuadrarse trabajos como los que ya en la década de los setenta y desde el Institut of Fine Arts de la Universidad de Nueva York, plantea José López Rey y su sucesor Jonathan Brown sobre la pintura española, que alcanzan su mayor altura al conectar con el parvulario del IRPA de la mano de Carmen Garrido, particularmente en el estudio dedicado a “Velázquez, la técnica del genio”.

Pero, permítanme advertir que, sin penetrar profundamente los alcances del método y guiarle en el análisis según sus exigencias, se cae fácilmente en la inutilidad de la rutina o en ejercicios áridos y fatigosos por excederse en lo que el problema requiere, y este peligro siempre acecha en las Instituciones cuando los órganos de gestión actúan con motivaciones foráneas. Sin embargo, tengo confianza en que el empleo de las nuevas tecnologías en el análisis de las obras de arte, de día en día más perfeccionadas, dará resultados análogos en certeza y perfección a los del análisis químico, si cuidamos la metodología.

Las técnicas del arte

Nos interesa conocer las técnicas como lenguaje del Arte, porque constituyen el conjunto de reglas en que se basa este quehacer humano y la habilidad para usarlas. La mayor parte de mi tiempo la he dedicado a trabajar con los oficios, y a aprenderme los libros, manuales y recetas que conservan sus tradiciones, complementarias en gran medida.

En estos primeros análisis, como en todos los que he seguido haciendo a lo largo de mi vida, lo que encon-

tramos son indicios subsistentes capaces de revelar anti-guas técnicas, pero en muchas ocasiones no son fáciles de interpretar. A pesar de todo, el conocimiento de su composición y la comparación con otros sistemas ya bien conocidos, proporcionan algunos elementos que permiten, si no explicar totalmente las técnicas utilizadas, al menos comprender diversos de sus aspectos más generales.

Cuando en 1961, en la Residencia, cayó en mis manos una publicación del Instituto Juan Vives del CSIC (Lledó, 1961), comprendí la importancia del “hacer” (darle el ser a las cosas), de la técnica con que está hecha cada cosa, esas “hechuras” suyas, individuales y únicas que dan razón de su ser, y que nos llevan al misterio de cómo, hasta las entrañas del trasfondo más íntimo de las Obras de Arte, obedecen a ese mismo poder conformador del que ellas son manifestación.

Algunos calificarán nuestro trabajo como deformación profesional de técnicos especialistas pero, quienes estén verdaderamente familiarizados con las Obras de Arte, sabrán apreciar en los conocimientos relativos a la estructura de su composición, el verdadero significado de las “Técnicas Artísticas” y el de su función en esos fenómenos que llamamos Arte e Historia. Nunca dejaré de buscar, en el papel de la tecnología, cómo el artista le ha dado ese privilegio que la sublima, aún a sabiendas que no he de encontrarlo, mientras viva.

Bibliografía

GARRIDO, C. (2009): “Análisis de un análisis de José María Cabrera”, *IV Congreso Internacional. La Restauración en el Siglo XXI. Función, Estética e Imagen*, Grupo Español del I.I.C., Mérida.

CABRERA, J. M. (2010): “La Pátina como lenguaje de la piel en el Patrimonio Construido: Primeras referencias a la S.I. Catedral de Mallorca”, *Encuentro científico de Conservación y Restauración del Patrimonio Arquitectónico*, Consell de Mallorca, Palma de Mallorca.

CABRERA, J. M. (2006): *Monográfico y Obra Completa*, Ars Sacra, Madrid.

LLEDÓ, E. (1961): *El concepto de poiesis en la filosofía griega*, Instituto de Investigaciones Históricas “Luís Vives”. CSIC, Madrid.

Treinta años de estudios físicos en el IPCE

Araceli Gabaldón

Instituto del Patrimonio Cultural de España

aragabaldon@yahoo.es

Resumen

En estas líneas la autora comenta la trayectoria de los últimos 30 años del Laboratorio de Estudios Físicos del IPCE, especializado en la aplicación de las propiedades de la radiación electromagnética al estudio de los bienes culturales. En ellas se pretende aportar una visión personal, con motivo de su jubilación, de lo que han supuesto estos años para el IPCE y para ella misma.

Palabras clave

Estudios físicos, radiografía, reflectografía, IPCE.

Abstract

The following lines will be devoted to comment the last 30 years career of the IPCE's Physical Studies Laboratory, which has been specialized in the application of the electromagnetic radiation to the study of the cultural heritage. A personal view will be provided, on the occasion of the author's retirement, on the implications of those years for the IPCE and for herself.

Keywords

Physical studies, radiography, reflectography, IPCE.

Introducción

Quando Marián del Egido me propuso que, con motivo de mi jubilación y antes de desvincularme definitivamente de mi trabajo –ya que personalmente me sería imposible hacerlo–, contara en las jornadas de Ciencia y Arte III lo que habían supuesto para mí y para los estudios físicos estos treinta años de estancia en el IPCE, me pareció una deferencia hacia el equipo que en todo ese tiempo habíamos formado Tomás Antelo y yo. Esta es la razón por la que el “nosotros” será constante a lo largo de estas líneas.

Me gustaría matizar que lo poco o mucho que hayamos podido hacer ha sido siempre un trabajo en equipo en el que, cada uno desde nuestras formaciones académicas, hemos aportado aquello que nos hacía diferentes, pero nunca intentando sobresalir el uno respecto del otro. De ahí que siempre que hemos dado a conocer algún trabajo, hemos utilizado el orden alfabético. En ese mismo sentido hemos intentado integrar a todas aquellas personas con las que hemos tenido la suerte de colaborar durante estos años. Pensábamos y pensamos que cuando se trabaja en equipo es difícil valorar el peso específico de cada uno de sus componentes en cada trabajo.

Desde mi punto de vista, la función primordial de las personas integradas en el Área de Laboratorios del IPCE es buscar herramientas para analizar en profundi-

dad el objeto artístico y los factores que influyen en su conservación. Por ello hay que indagar técnicas nuevas a la vez que se actualizan las antiguas. En resumen, no sólo se debe efectuar un trabajo analítico previo al proceso de conservación-restauración, sino que a la vez se debe ejercer una labor de investigación teórica. Salvo raras excepciones, ésta es realmente una investigación aplicada que se nutre de la efectuada en la industria o en la medicina, sobre todo por los presupuestos que se nos asignan. Realmente podríamos decir que nuestro futuro es el presente de la industria o la medicina.

Cuando se hace referencia a estas técnicas hay que tener muy en cuenta que con los bienes culturales no se puede ensayar como se hace en la industria. De ahí que la denominación heredada de “ensayos no destructivos” no puede reflejar fielmente lo que es nuestro trabajo. Hace años discutimos este tema con nuestras compañeras Lola Gayo y Marisa Gómez y llegamos a la conclusión de que sería más conveniente denominarlos análisis con o sin toma de muestra, o, como se refieren los médicos, “técnicas para el análisis y diagnóstico por imagen”. He propuesto esta denominación repetidas veces y ahora me permito volver a proponerla en estas líneas.

Cuando me incorporé al Instituto ya existían unos equipos, por lo que no empezamos de cero, así que me parece importante mirar atrás y recordar lo que nuestros antecesores nos legaron.

16

El laboratorio en el Museo de América

En año 1961 la Dirección General de Bellas Artes, dependiente del Departamento de Educación, encargó un proyecto para la construcción de un centro de restauración, que se llamó Instituto de Restauración de Obras de Arte (ICROA) y que después de muchos años y avatares ha llegado a ser el del Patrimonio Cultural de España (IPCE). Desde su creación el ICROA fue pionero en la aplicación de la radiografía y la reflectografía de infrarrojos y de ese momento datan equipos que aún conservamos, algunos todavía útiles hasta hace pocos años.

Mientras se construía el edificio, el ICROA se instaló provisionalmente en el Casón del Buen Retiro de Madrid, en donde se habilitó un área para empezar con los estudios físicos. Allí empezó su trayectoria profesional Tomás Antelo, (fig. 1). Posteriormente se trasladó al Museo de América, que lo acogió en la esperanza de que su estancia fuera corta, y en ese lugar yo me incorporé.

Da gusto observar las primeras radiografías que conservadas en nuestros archivos, nos hablan de la profe-

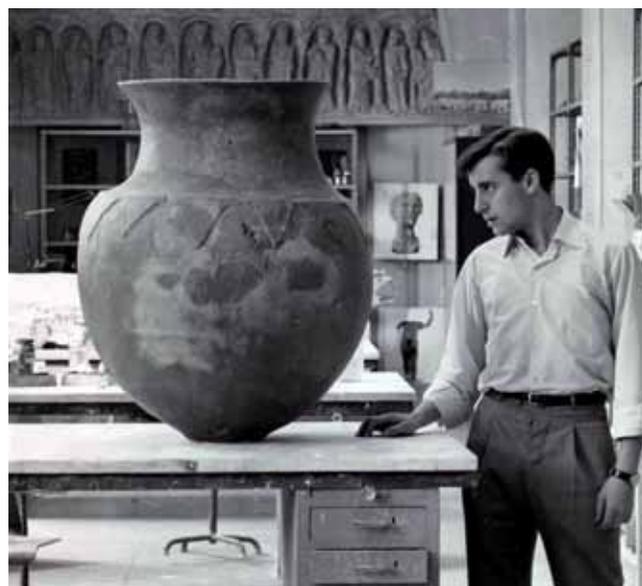


Figura 1. Tomás Antelo en el Casón del Buen Retiro.

sionalidad de nuestros antecesores. Con el tiempo los equipos y materiales han mejorado considerablemente, pero, teniendo en cuenta el procedimiento radiográfico al uso (revelado manual), es justo reconocer la buena calidad de aquellos resultados (fig. 2). En esos momentos se trabajaba habitualmente con película médica en diferentes formatos. Si ésta era de 30cm x 40cm radiografiaban el objeto en diferentes tomas sucesivas que luego unían a modo de puzzle. Así se hicieron magníficos trabajos, como algunos detalles de las obras de Zurbarán de Guadalupe, realizados en 1964, o la radiografía completa del Entierro del Conde Orgaz, en los años 70.

En otras ocasiones, especialmente con pinturas de caballete de tamaño medio, utilizaban película médica para columna y unían las tiras, tantas como el ancho del cuadro exigiera. Para evitar la incidencia de la luz las introducían en unos sobres negros que ellos mismos habían diseñado.

En cuanto a la reflectografía, se disponía de un reflectógrafo que constaba de cámara y monitor de televisión. El sensor que llevaba incorporado se caracterizaba por su respuesta espectral, idónea para la captación en el infrarrojo cercano, y una resolución espacial de la señal proporcionada muy superior a la de los estándares de vídeo analógico¹. Para conseguir una imagen completa

¹ 875 líneas aunque este sistema también podía proporcionar 625 líneas. Hay que tener en cuenta que la explosión de las señales digitales es muy posterior.

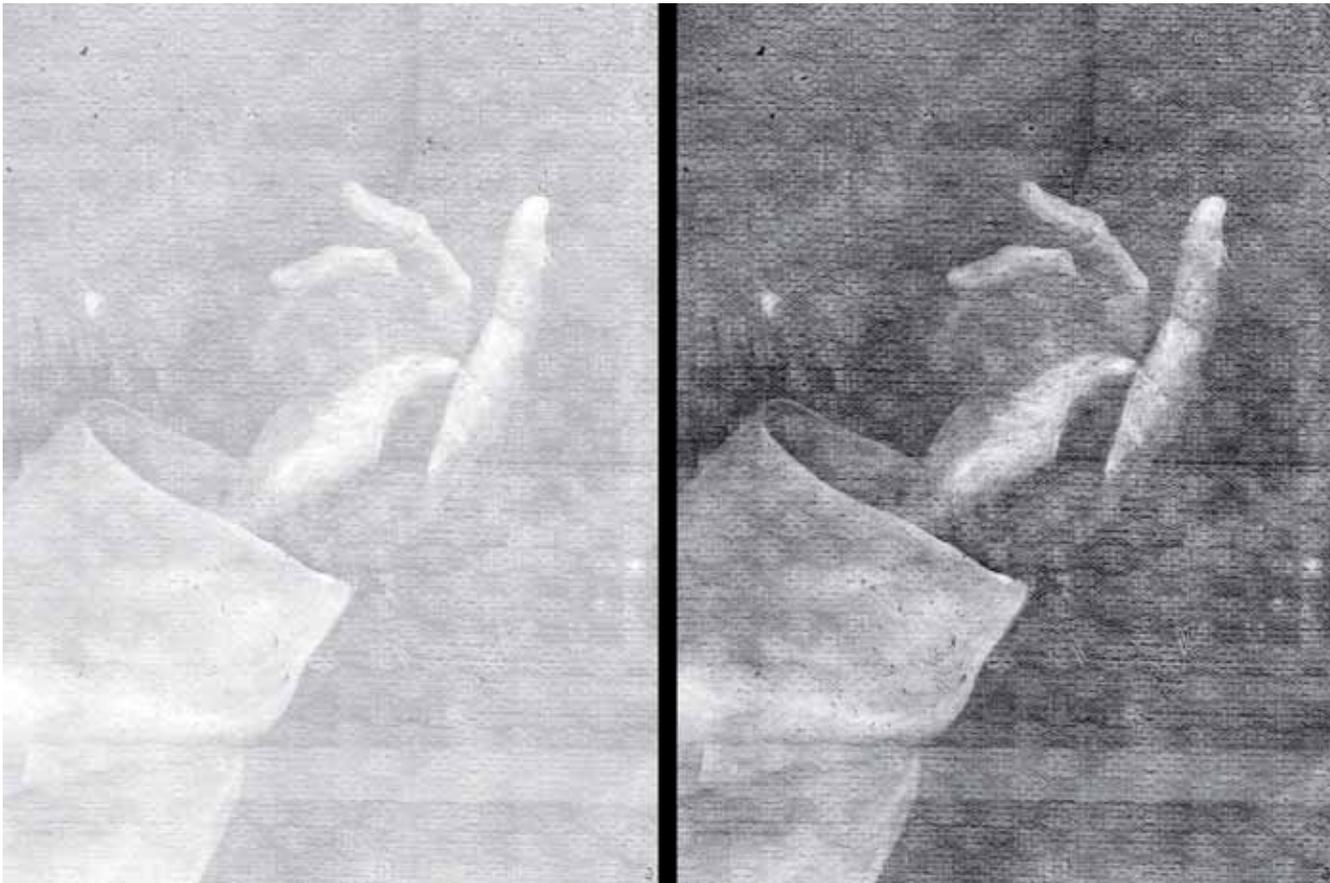


Figura 2. Radiografía del antiguo archivo del ICROA, original escaneada a alta resolución y tratada digitalmente.

de la obra con una calidad suficiente se iban captado pequeños espacios, fotografiando el monitor. Una vez reveladas las fotografías se unían a modo de puzzle, arduo trabajo que suponía estar horas y horas para hacer el montaje. Desgraciadamente éste sigue siendo el presente de muchos profesionales.

Siguiendo estas directrices comenzamos nuestros primeros trabajos en el Museo de América. En él no había una zona específica para hacer radiografía y reflectografía como ocurría en el Casón, por lo que estábamos obligados a utilizar los talleres como área de trabajo, por supuesto siempre fuera del horario laboral, lo que suponía trabajar incluso sábados y domingos.

En esas condiciones pudimos utilizar dos equipos: un Transportix de GGE con una tensión máxima de 90 kV y un Balteau con ventana de berilio muy apropiado para pinturas de caballete. Para revelar y montar las placas, usábamos el laboratorio de fotografía cuando estaba libre. Pero como todo tiene su parte buena, para mí la tuvo ya que, al estar tan cerca de los fotógrafos, pude contar con la experiencia tanto de Tomás como de Rodolfo

Wunderlich, a la sazón también maestro de Tomás, que me enseñaron a revelar, reproducir, etc. En lo referente a los montajes dificultosos también fue inestimable la ayuda de nuestro compañero Mariano, conserje de noche y de días festivos.

Una de las primeras ocasiones en que se manifestó de inmediato la utilidad de la radiografía fue en las vestimentas del Obispo Ximénez de Rada. Gracias al documento que generamos se pudo reproducir la inscripción que aparecía en esa zona del tejido deteriorado. También lo fue la radiografía de una momia del Museo Arqueológico Nacional (MAN), lo que nos animó mucho a proseguir.

El primer conjunto pictórico que radiografiáramos fueron las tablas provenientes del retablo de la iglesia de Frómista². Se hizo cada tabla en una sola toma siguiendo el procedimiento implantado por nuestros antecesores.

² El alto de estas tablas oscila entre 1 y 1,40 metros y el ancho entre 0,73 y 0,78 metros. Posteriormente estos documentos fueron utilizados por Tamara Alba en su DEA.

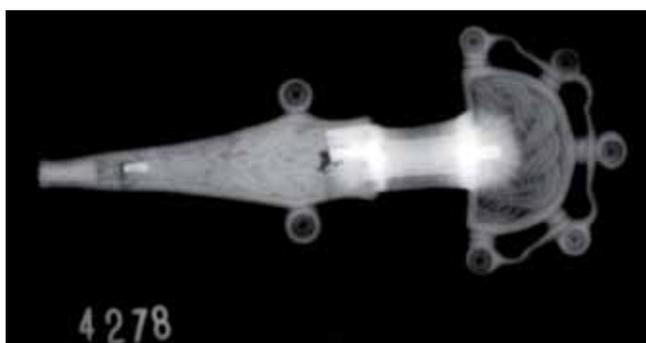


Figura 3. Radiografía hecha en las instalaciones del INTA.

La primera pequeña mejora que introdujimos fue en la visualización de las radiografías. Al hacer el conjunto de las tablas de una sola exposición se pensó que era una pena no poder visualizar cada radiografía completa, ya que tradicionalmente esto se hacía en un negatoscopio de pequeño formato, 30cm x 40cm. La solución fue muy sencilla, nuestros compañeros del departamento de carpintería nos construyeron un cajón de madera al que dotamos de lámparas fluorescentes y cerramos con un metacrilato, y así conseguimos nuestro primer negatoscopio casero que aún conservamos y de ese modo no hubo que observar las radiografías parcialmente.

Además de los materiales antes mencionados, en el ICROA, se trataban objetos arqueológicos, metálicos en un gran porcentaje. Es indudable la importancia de las inspecciones radiográficas en estos materiales; de hecho, ésta es una de sus utilidades más antiguas y más extendidas. No obstante, el Instituto sólo estaba preparado para radiar a bajas tensiones, lo que, unido a nuestra inexperiencia en radiografiar ese tipo de objetos, nos hizo solicitar la ayuda al Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), dependiente de Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Aunque su ámbito de actuación era muy distinto al del ya entonces ICRBC, tuvimos la suerte de encontrar un radiólogo que entre sus aficiones se encontraba la radiografía de metales antiguos, Antonio Martín Costea, quien no solo nos ayudó en aquel momento, sino que lo ha seguido haciendo a lo largo de todos estos años.

En cuanto al perfeccionamiento de la técnica radiográfica, nos dirigimos al INTA, donde tuvimos la suerte de ser recibidos por todo el departamento de radiología con una gran cordialidad. Allí nuestro maestro fue Gabriel Delojo, quien, al igual que Antonio, se desvivió por transmitirnos toda la información que le solicitamos referente a los procedimientos radiográficos (fig. 3).

Una de las primeras consecuencias que sacamos fue que en ambas instituciones trabajaban con película

industrial y no nos fue difícil detectar la calidad que ésta proporcionaba frente a la médica. Usar la película industrial fue otro pequeño avance en nuestra trayectoria. Pero el problema con los objetos cuyo tamaño excedía de la placa convencional de 30cm x 40cm seguíamos sin resolverlo. Dado que una de las películas que usaban era Kodak, acudimos a las instalaciones de esta empresa en la Rozas y allí volvimos a tener suerte, pues encontramos a Esteban Llagosteras, persona muy interesada en la radiografía de momias. Él nos orientó hacia la película en rollo que usaban en aeronáutica. Desde ese momento se implantó su uso para los Bienes Culturales, actualmente utilizada en la mayoría de estas instalaciones radiactivas.

Aunque se puede decir que Tomás y yo hemos sido un poco autodidactas en los procedimientos radiográficos que hemos aplicado a los BBCC a lo largo de nuestra trayectoria profesional en el IPCE, quiero dejar claro que nuestro trabajo habría sido mucho más difícil si no hubiéramos hallado en nuestro camino personas tan generosas como las que he mencionado.

Pero no sólo encontramos este tipo de personas en la industria. Para los temas relacionados con la protección radiológica también nos allanaron desinteresadamente el camino en nuestros comienzos Pilar López Franco, Mercedes Bezares, Leopoldo Arranz, Pilar Olivares, Rafael Herranz, todos ellos jefes de Servicio de Protección Radiológica de distintos hospitales de Madrid y técnicos del Consejo de Seguridad Nuclear, muy especialmente Pedro Ortiz.

El laboratorio en su sede actual

Finalmente, en el año 1985 el Instituto se instala en su sede actual y pasa a llamarse Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales (ICRBC). Jaime Brihuega había sustituido en la Dirección del Centro a Ignacio Gárate³, iniciador del traslado a la nueva sede. Sin embargo fue Jaime Brihuega el gran impulsor del actual Instituto, al entender que las funciones del ICRBC debían ser más amplias de lo que lo habían sido hasta entonces, al propiciar la creación de equipos interdisciplinarios formados por todas las personas que podían estar implicadas en el proceso de restauración de una obra, y al dar una mayor amplitud a cada intervención de lo que se había hecho hasta el momento, con lo que cada uno de

³ Gárate fue quien, a sugerencia de Montse Algueró me animó a trasladarme al Instituto.



Figura 4. Instalación actual del Instituto. Detalle de la radiografía parcial de una escultura en madera policromada, obsérvese la película de rollo.

nosotros aprendía del trabajo de los demás. También nos animó a que mejoráramos los procedimientos analíticos, lo que nos llevó a que, cada uno en su pequeña parcela, intentáramos hacer investigación aplicada, y para ello consiguió una dotación económica que permitió renovar equipos y, sobre todo, sacar a flote la ilusión que todos teníamos por nuestro trabajo.

Así conseguimos un nuevo equipo de radiografía y una procesadora⁴ para poder relevar los grandes rollos de película industrial que tan buenos resultados nos habían de dar a partir de ese momento (fig. 4). Equipos, que siguen funcionando en la actualidad y que fueron el origen de lo que hoy llamamos estudios físicos. Instalaciones que, aunque siempre ampliables y mejorables, se pueden considerar muy modernas para el desarrollo de los estudios físicos.

Pero sin ninguna duda lo mejor de esta nueva política para nuestro laboratorio, fue la incorporación de María Yravedra, evidentemente con el consentimiento de los Subdirectores de los que dependíamos en aquellos momentos, Alfredo Morales y Alfonso Muñoz, retomada

por este último que es el actual Subdirector, al incorporar recientemente a Rocío Bruquetas⁵, persona con la que colaborábamos con frecuencia y especialmente en los últimos tiempos con el estudio de Zurbarán. María Yravedra supo ver la importancia de la radiografía y de la reflectografía de infrarrojos en el conocimiento de las pinturas. Desde su doble formación en Bellas Artes y Restauración, tan diferente a la nuestra, su incorporación fue un complemento inestimable para el laboratorio. Su afán investigador y su gran capacidad para el trabajo, que la empujaba a acercarse a la obra allá donde estuviere, sin amilanarle las dificultades que podían surgir en el camino, nos empujó a afrontar actuaciones como la reflectografía del retablo de Pedro Berruguete en Santo Tomás en Ávila. Desde entonces data nuestro interés por el estudio de retablos *in situ*.

Años después esos documentos se digitalizaron, con la ayuda de Juan José Maríñez, con un escáner de alta gama y se presentaron en la reunión celebrada en Palencia en 2003, titulada *Pedro Berruguete y su Entorno*, en la que, aunque ya jubilada, María colaboró con nosotros. La actuación en

⁴ Gestionado como siempre por José Algora y su equipo.

⁵ Ha tenido la gentileza de revisar estas líneas.

Santo Tomás, así como la reproducción de los documentos había sido muy larga y compleja, por lo que desde ese momento empezamos a buscar la manera de efectuar los trabajos de esas características de una forma más racional. Este afán se convirtió en una de nuestras prioridades.

Nuevas incorporaciones al laboratorio

Pese a que, en términos comparativos, la disponibilidad de medios con que cuenta este laboratorio pueda resultar en cierto modo envidiable, lo cierto es que nuestro desarrollo se ha efectuado en modesta progresión, debido fundamentalmente a la falta de recursos humanos. Estamos cansados de escuchar que sobran funcionarios; supongo que cuando lo dicen algo habrá de verdad. Pero por desgracia no es nuestro caso ya que, aunque reiteradamente habíamos expuesto que el trabajo era excesivo para dos personas, desde que se jubiló María, nuestras quejas no fueron oídas hasta el 2005 en que se incorporó la que es ahora Jefe del Servicio de Laboratorios, Miriam Bueso. Más adelante, en un concurso de traslados del 2008, se incorporó Ángeles Anaya. La adscripción al laboratorio de estas dos personas ha sido muy importante tanto desde el punto de vista laboral como personal.

A menudo se nos comentaba que podíamos pedir becarios, pero según nuestro criterio un becario necesita mucha atención y con nuestro ritmo de trabajo era muy difícil dársela. No obstante, cuando tuvimos que reproducir toda la documentación de Santo Tomás de Ávila pudimos contar con la ayuda del fotógrafo Lucas de la Fuente, que hizo unas reproducciones de gran calidad. Más adelante, en el 2001, con motivo de la adjudicación al centro de contratos del INEM, solicitamos un auxiliar de laboratorio para que revelara las reflectografías. La persona que el INEM envió fue Carmen Vega, a quien, debido a su cualificación profesional y a su interés por integrarse en nuestros estudios, fuimos introduciendo poco a poco, a lo largo de estos años, en nuestra actividad diaria, colaborando con nosotros en cursos, publicaciones y proyectos.

Así mismo, con el fin de mejorar la base de datos del archivo radiográfico, que habíamos confeccionado en Excel, estuvo con nosotros durante dos años una documentalista, Yolanda Yrazábal, también procedente del INEM. Por último, y en un período más corto, Tamara Alba⁶. Dado el volumen del trabajo que se desarrolla en

el laboratorio, es una pena que no podamos contar de forma permanente con más personas.

Colaboraciones con otras instituciones no dedicadas a los BBCC

Realmente la colaboración con este tipo de instituciones ha sido continua: INTA, CENIM, CIEMAT, Daza de Valdés, Iberdrola, Iberia, base aérea de Zaragoza, Colegio de licenciados, etc. En todas ellas siempre hemos sido muy bien acogidos cuando solicitábamos algún tipo de análisis para el que no teníamos equipos. Pero también nosotros en múltiples ocasiones hemos aportado nuestra infraestructura y conocimientos, ya que la experiencia nos ha demostrado que, aunque la formación de los profesionales de centros de investigación suele ser más amplia que la nuestra, el contacto con la obra de arte y con los restauradores nos ha dotado de una visión diferente muy necesaria para analizar la obra de arte. Uno de los trabajos que más huella me ha dejado fue el concerniente al Santo Sudario de la Catedral de Oviedo, encabezado por técnicos de Iberdrola. Pero quizás la mejor prueba de esta continuidad a la que me he referido sea el libro sobre radiografía de metales arqueológicos que se publicará próximamente, en el que Antonio Martín del CENIM tiene una participación muy relevante.

Al igual que el resto de nuestros compañeros del Área de Laboratorios, hemos participado en los cursos promovidos por nuestro propio Instituto o por otras instituciones. Para mí han sido especialmente enriquecedores los organizados en colaboración con la Agencia Española de Cooperación Internacional al Desarrollo (AECID), estar en una mesa con personas de más de diez países hablando todos en español, intercambiando conocimientos y promoviendo colaboraciones. Gracias a uno de estos cursos, Eumelia Fernández, de la Universidad Autónoma de México, estuvo con nosotros en Arcenillas con motivo del proyecto sobre Fernando Gallego y su entorno.

Colaboraciones con instituciones dedicadas a los BBCC

Evidentemente ésta ha sido una de nuestra principal actividad, ya que este tipo de colaboraciones entendemos que constituyen una de las principales funciones del IPCE. Las relaciones con los museos han ocupado gran parte de nuestro tiempo, en ocasiones para radiografiar sus fondos, en otras para asesorarles. Comenzamos desplazándonos a

⁶ Doctoranda de la UCM cuyo tema de tesis es "La construcción de los soportes pictóricos en madera en Castilla. Siglos XV al XVII".

museos tanto madrileños como a los de otras autonomías⁷ para radiografiar en sus sedes las obras que nos requerían. Pero a partir de los noventa del pasado siglo, y ya con María en el equipo, empezamos a solicitar permiso a los museos para estudiar obras de autores en los que teníamos un especial interés. De esta forma el archivo radiográfico fue aumentando poco a poco.

La radiografía de un objeto artístico tiene valor por sí misma, ya que es testimonio del estado de la obra en un momento concreto de su historia material. Por ello desde el principio tuvimos muy presente la conveniencia de conservarlas juntas en el Instituto; de esa manera se pensaba que su consulta sería más fácil. Con esa visión se convenía con las instituciones para que, una vez terminado su estudio, las radiografías fueran devueltas al IPCE con la promesa de que estarían a su disposición siempre que las necesitaran. Creemos que la creación de este archivo, que últimamente se ha remodelado⁸, ha sido la labor más importante que hemos hecho en estos años.

Por otro lado, al ser la nuestra una de las primeras instalaciones dedicadas a la radiografía y reflectografía de infrarrojos de nuestro país, nuestra experiencia ha servido a otras instituciones para formar sus laboratorios y en ocasiones también a sus técnicos. El Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, por escasez de medios, no pudo contratar a una persona que ejerciera de supervisora de la Instalación radiactiva que querían poner en marcha, así que desde el museo solicitaron la colaboración nuestra. Desde entonces y hasta mi jubilación he ejercido como supervisora de la citada instalación, lo que ha constituido una importante aportación totalmente desinteresada del IPCE a un museo.

Como es sabido, obras de un mismo autor y de características similares pueden estar en diferentes museos, y a veces ambas instituciones solicitan la colaboración del Instituto para efectuar estudios comparativos. Estos trabajos a varias bandas son muy enriquecedores para todas las partes. Algunos ejemplos de estas actuaciones son

el estudio tripartito sobre las obras de Ribera, la *Piedad* del Museo Thyssen Bornemiza y el *Entierro de Cristo* del Museo de Bellas Artes de Asturias; la participación con el CENIM en el 2.º Congreso latinoamericano de restauración de metales, Río de Janeiro, 2005, o el estudio del bronce de Botorrita del Museo de Zaragoza, en el que la radiografía puso al descubierto el texto facilitando la labor de los epigrafistas.

De nuestro discurrir por los museos me gusta referir una anécdota. María Domínguez, restauradora del Museo de Bellas Artes de Sevilla, nos solicitó un mes de agosto con urgencia unas radiografías. Las altas temperaturas del verano sevillano nos obligó a enfriar el revelador en el pozo situado en el patio del museo en lugar de calentarlo.

Conseguir un buen documento en nuestros desplazamientos, a veces en condiciones no muy fáciles, siempre ha sido para nosotros algo gratificante, pero mucho más lo ha sido el contacto con las personas del lugar, especialmente en las pequeñas localidades. Podría contar muchas anécdotas, pero sólo referiré una en la que parte de los observadores eran niños, nuestro futuro. Se trataba de una copia pintada del Santo Sudario depositado en un pequeño pueblo aragonés, Campillo de Aragón. La imagen pintada estaba muy desvaída y a duras penas se podía observar el motivo. Después de analizar el problema pensamos que una fotografía obtenida por fluorescencia ultravioleta sería la más adecuada. Efectivamente, acertamos obteniendo una imagen muy clara. Cuando nos íbamos a marchar, por deferencia a las personas que tanta lata habían dado a la Diputación General de Aragón para que restauraran su obra, se lo quisimos mostrar. Cuando vieron el resultado empezaron a decir “milagro, milagro” y Tomás y yo tuvimos que explicar a los niños con palabras que pudieran entender que lo que estaban viendo era simplemente una luz diferente.

Colaboraciones con universidades

Debido a la principal función de estas instituciones, la docente, han solicitado nuestra participación en cursos, primero de forma puntual pero ya en estos últimos años continuamente; en semanas de la ciencia, financiados por el fondo social europeo o en máster sobre conservación y restauración, tan de moda en la actualidad, siendo incluso responsables de asignaturas completas. Recuerdo que fue Daniel Vázquez, de la Escuela de Óptica, el que nos hizo la primera invitación. Dada la cercanía, la colaboración más estrecha ha sido con las universidades madrileñas; con BBAA de la Complutense, ETSIT de la politécnica y

⁷ Arqueológico Nacional, Lázaro Galdiano, Thyssen, Cerralbo, Municipal, Bellas Artes de Asturias, de Valencia o de Sevilla, varios aragoneses, Salcillo de Murcia; Escultura de Valladolid, etc.

⁸ Además de los componentes del laboratorio, encabezados por la jefe de área, han sido fundamentales para que el archivo presente su actual aspecto Miguel Díaz-Malaguilla, Carmen Vega, Tamara Alba, Conchi y Miriam, del servicio de limpieza, siempre tan atentas a nuestras necesidades, así como Julio y Eduardo, componentes del equipo de mantenimiento. Especial mención merecen también nuestros compañeros de Conservación Preventiva Juan Antonio Herráez, Guillermo Enríquez de Salamanca y Teresa Gil que velan por las condiciones ambientales del mismo.

Arqueología, Físicas y Químicas de la Autónoma; pero también con Químicas de Barcelona, Politécnica de Valencia, Geológicas de Oviedo, etc. También con algunas de fuera de nuestras fronteras, como la Autónoma de México, Lovaina la Nueva de Bélgica, etc.

Por otro lado, de acuerdo con la función investigadora de estas instituciones, también hemos participado en sus proyectos. En el momento de jubilarme formaba parte de dos, con financiación gubernamental, liderados por Francisco José García, de la Universidad de Barcelona, con el que he colaborado durante muchos años, realmente no recuerdo cuantos, y con Joaquín Barrio, de la Autónoma de Madrid, al que ya conocía al llegar al ICROA⁹. Me ha resultado muy grato, haber trabajado con personas a las que conocí en mis primeros años de estancia en el Instituto, cuando ellos estaban empezando sus tesis doctorales y ahora son relevantes profesores: Barrio, Blánquez, o Menéndez, con el que compartí mis cursos de doctorado.

La radiografía durante estos años

Como se ha comentado, además de dar apoyo al resto de los departamentos del IPCE y a otras Instituciones, el laboratorio ejerce una labor investigadora participando en proyectos financiados por el Ministerio de Ciencia y Tecnología en colaboración con otras instituciones públicas. En el primero que intervenimos fue a instancias de nuestra compañera Nieves Valentín, teníamos que intentar determinar el estado de las larvas inoculadas en una probeta de madera, después de haber sido desinsectada con gases inertes, ocasión en la que Carmen Martín nos ayudó en el procedimiento radiográfico. El experimento exigía radiografiar las probetas en diferentes momentos, para lo cual necesitábamos un soporte fijo en el que poder reproducir con exactitud las condiciones de cada toma. Por ello pedimos a nuestros compañeros de carpintería, Pablo, Benito y Vicente, que nos construyeran un soporte en el que fijar el equipo y la muestra, y así poder ir radiando la probeta siempre en la misma posición y en los tiempos marcados por las responsables de la investigación, Montse, Nieves y la misma Carmen.

Pero el principal motor de nuestro desarrollo ha sido el quehacer diario, buscando la manera de afrontar los problemas que surgen día a día, es decir, una *investigación aplicada* que ha discurrido principalmente por dos vertientes: la radiográfica y la reflectográfica. Siempre pensando que sería muy interesante introducirnos en el campo ultravioleta, pero conscientes del tiempo real de que disponíamos, lo hemos ido dejando. Espero que otros profesionales exploren ese camino.

Nuestro primer gran avance surgió con la instalación en el edificio actual, en el que se habilitó una zona para hacer radiografías, así que ya podíamos hacer metales. Se construyó una habitación oscura a la que pudimos llevar la reveladora desde el pasillo donde, después de dar mucho la lata, habíamos conseguido que nos la ubicaran de forma provisional. Parecía mentira poder trabajar con tanta comodidad.

Así instalados, progresivamente fuimos atreviéndonos a radiografiar obras de mayor tamaño de una sola exposición, dos de los lienzos de la sacristía de Guadalupe dan buena prueba de ello. Podíamos revelar con comodidad las largas placas, pero no visualizarlas al completo en nuestros negatoscopios caseros, lo que nos llevó a desear uno mucho mayor, seguros de que sería muy útil, especialmente a nuestros compañeros restauradores. Así que otra vez a dar la lata. Pero, por desgracia, no siempre se entienden las necesidades propias de una actividad si no se está muy metido en ella, por lo que pasó algún tiempo sin que nuestra petición fuera oída.

La ocasión se presentó con motivo de la visita al laboratorio del prior de Guadalupe con nuestro entonces director Dionisio Hernández Gil al buscar la forma de que vieran montada la radiografía completa. Se colgaron las radiografías como si de un tendedero se tratase, uniendo las placas con cinta transparente de la que no las dañan, como se hacía habitualmente en los negatoscopios pequeños. La iluminación, aunque no quedó muy homogénea, se resolvió colocándose focos por detrás. Como siempre ha ocurrido con este tipo de ideas, el inductor fue Tomás (fig. 5).

La pintura de Zurbarán suele dar unas radiografías espectaculares, en las que las pinceladas parece que se salen de la placa y éstas no lo fueron menos. Al prior, que no estaba acostumbrado a estos documentos, le causó un gran impacto y, por supuesto, nuestro Director quedó también muy satisfecho. Así que nos encomendó la ejecución de un pliego de prescripciones técnicas para la elaboración de un negatoscopio de las dimensiones que consideráramos oportunas, encargo que cumplimos sin dilación (fig. 6).

⁹ Conservación, restauración y tecnología de los dorados medievales; Aplicación de las tecnologías láser para la conservación y restauración de los metales arqueológicos; Establecimiento de la composición y estratigrafía de obras del patrimonio sin toma de muestra mediante un sistema modificado de la-icp/ms, etc.



Figura 5. Radiografía de *Las Tentaciones de San Jerónimo* de Zurbarán de la Sacristía de Guadalupe (Cáceres).

El tamaño elegido fue el mayor que nos permitía la sala de visualización, 3m x 4,5m, el tipo de iluminación no revestía complicaciones y los sistemas para enmascarar tampoco. El problema estaba en encontrar una superficie difusora sin uniones. Habitualmente ésta es un metacrilato, pero no lo había del tamaño que necesitábamos. La solución la encontró Gabriel Delojo al sugerir cristal de seguridad y un telón de los usados en las proyecciones cinematográficas, que se situaría detrás; el telón actuaría como transmisor en lugar de reflector de la luz. Poder analizar las radiografías completas fue muy valorado por nuestros compañeros y visitantes y especialmente por Dionisio, que solía bajar a nuestro laboratorio cuando se trataba de esculturas en madera. Así que gracias a una sencilla idea hemos podido disfrutar de la visión de muchas radiografías a lo largo de estos años.

Las filigranas de los documentos son una fuente muy valiosa de información. Uno de los métodos de detección

es la electrografía, que tiene la ventaja de ofrecer la filigrana a su tamaño real, pero el gran inconveniente del procedimiento radiográfico a utilizar. Hay que trabajar con la placa perfectamente adherida al documento, para evitar la atenuación de la radiación retrodispersa por el aire, con lo que no se pueden usar películas encapsuladas. La película mas idónea es la monocapa, lo que exige una dosis alta de radiación y tensiones por encima de los 250 kV. Con la nueva instalación y el equipo, que podía radiar hasta 320 kV, hicimos unas pruebas. Nuestro compañero José Luis Rodríguez nos preparó unas probetas en las que simuló casos reales, manchas de lacre, cera o tinta. El resultado fue bueno, pero, salvo el caso en el que superpusimos dos papeles, en el resto no fue mejor que el obtenido con una fotografía con luz transmitida, cuyo proceso está al alcance de cualquiera que tenga una máquina fotográfica, por lo que nuestra opinión fue que sólo se debía usar en casos muy concretos.



Figura 6. Negatoscopio de gran formato, obsérvese el estado actual de la sala de visualización.

También intentamos con patrones de pinturas. Para adherir la placa a la pintura usamos unas bolsas que nos hizo Nieves Valentín basadas en las de desinsectación. Pudimos obtener información de su capa pictórica, pero su uso en obras reales era a nuestro juicio muy complicado, así que desistimos de continuar por esa vía con esos materiales.

Cuando tuvimos la posibilidad de usar la informática empezamos a escanear los negativos de las radiografías, para que nuestros compañeros pudieran incluirlos más fácilmente en los informes, pero cuando necesitaban detalles con calidad, nos veíamos obligados a fotografiar fragmentos de la obra. La primera solución vino de la mano de un escáner. En su elección las características que primaron fueron la densidad óptica y la cama plana. El formato de los escáneres a los que teníamos acceso era de 30cm x 40cm, pero parte de la placa podía quedar fuera, con lo que evitar la depresión que puede tener el cristal era fundamental. Encontramos unos de Epson con cama plana y con un rango de densidad óptica de 0 a 3,6.

Su resolución óptica, es decir sin interpolar, llegaba hasta 1200 ppp aunque su profundidad espectral en captura directa era solo de 8 bits por píxel.

Dada la inexistencia de patrones que reflejen fidedignamente la forma de trabajar de un artista, para el investigador especializado en bienes culturales cada análisis es una valiosa fuente de información, no sólo para el conocimiento del objeto, sino como precedente para estudios en futuras obras. Por esa razón siempre pensamos en la importancia de contar con una base de datos de referencia, y de ahí nuestro empeño por conservar los documentos. Si la obra se estaba restaurando fuera de nuestra sede, se facilitaba la radiografía con la promesa de que se nos devolvería. En el Instituto siempre se han podido hacer las consultas de documentos de gran tamaño, no había más que pedir día y hora y nosotros nos encargábamos de que estuviera montada, aunque a veces los usuarios nos ayudaban en esta labor. El problema era que, por lo general, tenían que guardar cola y nosotros teníamos un trabajo extra,



Figura 7. La pantalla de la derecha en la que se visualizan las radiografías es específica para el estudio de las mismas, en blanco y negro, por lo que se precisa un monitor en color. A la derecha el escáner.

pero se podían ver. El problema era cuando la obra estaba fuera y los usuarios se tenían que arreglar como podían para visualizarla.

La solución la encontramos con el escáner especial para radiografías de la casa Array Corporation que la casa Sering Soft S.A. nos presentó con motivo de una reunión de la Asociación de Ensayos No Destructivos en Cartagena. El sistema tenía un precio muy elevado y lo que vimos no nos convenció. No obstante acudimos, meses después, a una demostración que hicieron en el Museo del Prado. Escaneamos una radiografía nuestra y observamos un resultado en su monitor que no nos convenció. Por deferencia a ellos y a los colegas del Prado la grabamos y nos la llevamos al IPCE. Al cabo de unos días la analizamos en nuestros equipos, de mucha mejor calidad que los del presentador, llevándonos una gran sorpresa, pues observamos que el resultado era el mejor que habíamos visto hasta ese momento, e inmediatamente pensamos que podría ser lo que estábamos buscando (fig. 7). Valoramos su tecnología de lectura láser, su rango de densidad de lectura óptica de 0 hasta 4, su posibilidad de explorar en captura directa por densidad óptica píxeles de 50 micrómetros, su profundidad espectral de 12 bits por píxel, etc., y se lo comunicamos Marián del Egado que, como siempre abierta a cualquier necesaria innovación, nos instó a hacer el pertinente pliego de características técnicas.

En las siguientes conversaciones con la casa suministradora nos enteramos de que existía otro modelo con las mismas características técnicas, pero con un rango mayor de densidad hasta 4,7. Volvimos a reunirnos con Marián del Egado pensando lo importante que podía ser en radiografía de metales un rango tan extenso. El problema era que no teníamos posibilidad de verlo en

España, tendríamos que ir a Japón donde se encuentra la sede central de la firma. Ante la imposibilidad de estar presentes en una demostración, buscamos la evaluación del organismo alemán independiente, “Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM)”¹⁰. Ésta no podía ser más favorable, así que nos decidimos a adquirirlo. Y, como siempre en las decisiones relacionadas con la informática, contamos con la ayuda de Ángel Iriberrí y su equipo, M.^a José de Nicolás, Ángeles González y Federico Luna.

El tiempo nos ha demostrado lo acertado de esta iniciativa, no sólo por los resultados obtenidos sino porque otras instituciones han seguido nuestros pasos. Me gustaría matizar que cuando adquirimos un equipo siempre tenemos muy presente que el dinero es de todos los españoles y que hay que pensar muy mucho en lo que se invierte. La presencia de este escáner en el laboratorio nos permitió poner en marcha un proyecto en el que llevábamos pensando mucho tiempo; consistía en la catalogación y digitalización del archivo radiográfico (CYDAR), que, como su nombre indica, iba a preparar la documentación almacenada durante tantos años para que los usuarios pudieran efectuar rápidas consultas sin necesidad de personarse en el IPCE ni de manipular las placas radiográficas.

En la actualidad este proyecto ha sido sustituido por otro mucho más amplio *Optimización y modernización del archivo radiográfico (OMAR)*, que, aunque lentamente, avanza gracias a la incorporación de Miriam Bueso y Ángeles Anaya al IPCE y de seguir contando puntualmente con Carmen Vega y Tamara Alba. Una beca concedida a María José Garrigós ha permitido que esta persona clasifique las radiografías anteriores a mi incorporación al IPCE para integrarlas en el archivo. OMAR se ha estructurado en tres fases, de gestión de la documentación técnica relacionada con el proceso de radiografiado; de modernización del espacio de almacenamiento y de gestión computerizada de toda la documentación.

Volviendo al escáner, cuando se adquirió sabíamos que la máxima longitud que podría escanear a su máxima resolución era de un metro de longitud, y de esa manera con gran paciencia Miriam y Miquel Rotaeche, del Reina Sofía, escanearon el Guernica. Para agilizar el trabajo y mejorar los resultados propusimos a la empresa comercializadora adaptar el escáner para radiografías de gran formato. La primera modificación que se llevó a cabo fue

¹⁰ http://ndt.arrayeurope.com/products/2905/Array2905HD_Evaluation.pdf.

la de escanear a la máxima resolución tiras de más de un metro de longitud, para ello se les facilitó una tira impresionada de 15 centímetros de ancho y 5 metros.

El paso siguiente a afrontar era relativo al deslumbramiento. La bandeja de entrada de las placas admite hasta 35 centímetros, pero la mayoría de las del archivo tienen únicamente 30, por lo que, aunque el deslumbramiento producido por la zona en la que no hay película es muy bajo, se notaba a la hora de componer las tiras para tener la imagen completa del objeto. Nadie les había planteado este problema, pero lo entendieron rápidamente; mientras buscaban la solución definitiva, hicieron un ajuste que invalidaba los cinco centímetros sobrantes que sustituyeron por solución definitiva. A esto hay que añadirle algunas mejoras específicas en el software y así se ha ido adaptando el sistema a los BBCC.

En lo que a los procedimientos radiográficos se refiere, hemos comprobado lo importante que es dejar constancia de ellos en cada informe para que con el error asumible debido a las diferencias entre equipos, revelados, proceso de digitalización etc., se puedan efectuar estudios comparativos¹¹.

26

El futuro de los procedimientos radiográficos en el campo de los BBCC

Hasta aquí el presente, ¿pero hacia dónde se dirigen los procedimientos radiográficos? Las nuevas tendencias se orientan a los sistemas de captación digital, denominados “radiografía digital directa e indirecta”, ya presentes en la medicina o de industria, por lo tanto nuestro futuro inmediato.

Con la aparición de estos captadores de imagen, se pensaba que iba a desaparecer la película, pero no ha sido así. Las empresas comercializadoras no dan una fecha para finalizar su fabricación. De hecho, según pasan los días da la sensación de que la van a prolongar más de lo que inicialmente tenían previsto. En este momento es insustituible en algunas aplicaciones, entre las que se encuentran los BBCC. No obstante, se debe estar al corriente de su evolución para tomar la decisión del cambio en el momento oportuno.

La radiografía digital indirecta (CR) utiliza placas de fósforo constituidas por fósforos (fotoestimulables) que son excitados al incidir sobre ellos un haz de rayos X, formando, al igual que ocurre con la película, una imagen latente que necesita ser revelada, por lo que el resultado obtenido no es en tiempo real. Según sea la aplicación, su principal ventaja puede ser la de utilizarla en trabajos de campo sin desplazar el sistema informático, pero sigue necesitando como la película un procesado. Los formatos existentes a nosotros no nos favorecen, habría que desistir de hacer radiografías en una sola toma. En grandes formatos habría que contar con un gran número de placas o trasladar el sistema de procesado, lo que supondría un encarecimiento en tiempo y dinero.

En la directa (DR) los sensores son de dos tipos: las líneas o arrays de diodos y paneles planos de silico amorfo (LDA). Las líneas o arrays de diodos en principio parecían las más indicadas para radiografiar pinturas ya que la línea se puede construir de la longitud que se necesite. Con ellos se barrería la pieza actuando como un escáner que envía la señal en tiempo real a un ordenador. Las pruebas que vimos en nuestra visita a YXLON¹² y la referencia que tenemos de algunas instalaciones que ya lo han adoptado, es que sólo esta conseguido para líneas con un pequeño número de diodos.

Los LDA también dan la imagen en tiempo real que puede llegar a tener una resolución espacial de 50 nanómetros. La placa la Hamamatsu que vimos es comparable a la placa digitalizada con nuestro escáner, con la ventaja de los 16 bit en niveles de gris frente a los 12 de éste. Los grandes inconvenientes son su pequeña dimensión, 124,8mmx124, 8mm, y su elevado precio.

Tuvimos la posibilidad de ver una demostración de estos dos últimos sistemas en la sede de YXLON en Hamburgo y llegamos a la conclusión de que actualmente su utilización para radiografías de pinturas no es muy aconsejable. Pensamos que cuando su uso esté más extendido se perfeccionarán las uniones de las líneas de diodos, se aumentará el tamaño de las LDA y se abaratará su coste. No obstante, a modo de investigación, se podía empezar a usar el LDA en piezas de muy pequeño formato.

¹¹ Se han expuesto con más amplitud en la conferencia “Imágenes radiográficas y reflectográficas para la documentación del patrimonio” en el curso Documentación gráfica sobre el patrimonio celebrado el pasado mes de noviembre y que aparecerá publicado en breve en la página del IPCE.

¹² Existe el archivo del Área de laboratorios un informe que elaboramos Tomás Antelo y yo con motivo de nuestra visita a YSLON y queremos dar las gracias a la citada empresa por la invitación y la sinceridad con que nos permitió analizar los pros y los contras de los sistemas.

La reflectografía durante estos años

El reflectógrafo, además de tener una respuesta espectral idónea para la captación del dibujo subyacente, se caracteriza por su resolución espacial superior a la de los estándares de vídeo analógico. Con la aparición de sistemas capaces de digitalizar la señal proporcionada por la cámara reflectográfica, se intentó encontrar una tarjeta capaz de digitalizar la imagen obtenida sin pérdida de resolución¹³. Después de una larga búsqueda, se encontró por fin una que satisfacía nuestras necesidades¹⁴. Con este tipo de tarjetas se consigue que, al tiempo que se van capturando las imágenes, se digitalicen y almacenen en el ordenador, de esa manera se pueden tratar con los distintos programas de análisis de imágenes disponibles en el mercado.

Con motivo de un proyecto europeo conocido por VIPS y liderado por la National Gallery, se solicitó a la dirección del centro que permitiera nuestra participación, pero problemas administrativos lo hicieron inviable. Los resultados de este proyecto supusieron un gran avance ya que gracias al software desarrollado en entorno UNIX se podían unir las imágenes automáticamente marcando uno o dos puntos en cada una de ellas.

Posteriormente se adaptó para Linux y en ese momento comenzamos a utilizarlo en el laboratorio. Carmen Vega y yo estuvimos en el Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía en donde Grec Morley nos instruyó en su manejo, pero no podríamos haberlo usado en el IPCE si no hubiéramos tenido el apoyo técnico de Javier Berdugo y de su equipo, funcionarios del CIEMAT. En el IPCE se trabaja en Windows, por lo que estar fuera de este entorno sólo supone problemas. Se consultó a J. Cupitt si pensaban desarrollar el software para Windows, pero no nos dio garantía de que lo fueran a hacer próximamente, así que decidimos embarcarnos en nuestro propio proyecto. El propósito era poder captar las imágenes automáticamente; teníamos la tarjeta digitalizadora pero también se necesitaba un sistema que desplazara la cámara automáticamente y un software que además de mover la cámara adquiriera las imágenes y las uniera con mínima intervención del operador.

Con esta idea nos dirigimos a Jasé Manuel Menéndez, a la sazón profesor de Telecomunicaciones, y le propu-

simos la idea que él acogió con sumo interés. Al valorar el marco más adecuado para solicitar financiación se pensó en un PROFIT. Necesitábamos empresas que se unieran a nuestro proyecto, así que se lo propusimos a INFAIMON, que aceptó inmediatamente, y nos pareció que lo más razonable era que la otra empresa fuera la encargada de construir el sistema de posicionamiento. En el año 2005 se nos concedió el proyecto, que denominamos *Visión Artificial Aplicada a la Reflectografía Infrarroja Mecanizada (VARIM)*.

Además de cubrir nuestras necesidades nos planteábamos dar servicio al resto de instituciones y estudiosos de la RI, por lo que el software desarrollado para plataformas Windows, entorno utilizado habitualmente en los centros que dependen de las administraciones públicas españolas, sería de libre acceso vía Internet.

VARIM marcó un antes y un después en nuestro trabajo, nos ha permitido hacer la reflectografía completa de una gran cantidad de obras además de utilizarlo para la composición de las radiografías. Pero VARIM, además de las ventajas que nos ha proporcionado en los trabajos diarios, ha dado pie a dos nuevas líneas de trabajo: *Aplicación de la visión multispectral en el rango infrarrojo para el estudio de obras de arte (VISPECTRAL)* y *estudio de grandes formatos*.

27

VISPECTRAL

La comercialización de cámaras dotadas de sensores InGaAs con señal de salida digital ha supuesto un salto cualitativo y cuantitativo en los procedimientos reflectográficos aplicados a los BBCC. Estas cámaras se caracterizan por que su respuesta es únicamente infrarroja, por lo que desaparece la interferencia del visible y su señal de salida digital evita usar el conversor, que tenía el inconveniente de no poder enviar la señal a un ordenador portátil, con la incomodidad que eso supone al subir al andamio.

Junto con estas cámaras también han aparecido, en el entorno de la visión industrial, las lentes multispectrales. El uso de imágenes multispectrales consiste en manejar imágenes de distintas longitudes de onda de la misma superficie, con resoluciones espectrales de apenas unas décimas de micra de forma prácticamente automática. Si las imágenes multispectrales se adquieren en el rango en que trabaja la reflectografía de infrarrojos se puede conseguir nueva información. Una lente multispectral es un elemento óptico que se encarga de difractar la luz incidente en diversas longi-

¹³ Los sistemas de digitalización existentes en el mercado procesaban las señales CCIR de 625 líneas pero no aceptaban las 875 líneas proporcionadas por la cámara.

¹⁴ Gracias al apoyo incondicional de Salvador Giró de la empresa INFAIMON.

tudes de onda que son recogidas en forma de líneas en el sensor de la cámara.

A veces al analizar el dibujo subyacente de algunas pinturas, intuíamos que en algunas zonas podría haber rasgos que nuestro sistema no nos dejaba ver. Buscando como siempre en otros campos, vimos los buenos resultados que se conseguían en el visible con los sistemas multiespectrales, con los que los datos proporcionados por la reflectografía pueden ser filtrados por longitud de onda, pudiendo permitir localizar algunos detalles de la obra que en una imagen de banda ancha pueden pasar desapercibidos.

Cuando la empresa PLETTAC, que nos había dado apoyo técnico durante tantos años, nos anunció que no debíamos reparar el reflectógrafo, decidimos sustituirlo por un sistema multiespectral en el que la cámara tuviera un sensor InGaAs matricial¹⁵. Esta decisión supuso un nuevo reto ya que, hasta la fecha, no se había publicado ningún trabajo donde se aplicara el análisis multiespectral en el rango del infrarrojo comprendido entre 900nm y 1700nm.

El primer paso fue establecer un convenio de colaboración entre el Ministerio de Cultura (IPCE) y la Universidad Politécnica de Madrid (GATV) para realizar la investigación, en la que la coordinadora sería Marián del Egido y los investigadores responsables José Manuel Menéndez por parte de la politécnica y yo misma por el IPCE. También contaríamos con Juan Torres, Carmen Vega y Tomás Antelo. Este último con motivo de mi jubilación ha pasado a ser el investigador responsable por parte del IPCE.

Parte de las tareas serían comunes a las dos instituciones. De esa manera ambas se encargarían del diseño del sistema de adquisición y composición de las imágenes, teniendo en cuenta el sistema mecánico de adquisición multiespectral, el de adquisición del mosaico y la elección del bloque óptico. El IPCE se encargaría de los aspectos relacionados con la respuesta multiespectral en la zona infrarroja y el GATV en lo concerniente al desarrollo del software de control del sistema de adquisición multiespectral y de elaboración del mosaico de forma automática. Además, la aplicación implementada se basaría en la previamente desarrollada para VARIM.

Los aspectos ópticos son fundamentales para el buen desarrollo de un proyecto de estas características, por lo que se solicitó la colaboración de Daniel Vázquez¹⁶.

Uno de los aspectos más destacables de su colaboración ha sido el diseño y fabricación de una fuente emisora de radiación en el infrarrojo cercano (NIR). También estudiaron el tamaño de la imagen dada por la combinación de objetivo + objetivo - difractivo sobre la célula InGaAs de nuestra cámara, así como un sistema de enfoque específico.

Por último se necesitan unos patrones en los que se pudiera ir experimentando y marcando el camino a seguir en cada momento. Para ello se acudió a Consuelo Dalmau¹⁷ para que se integrara en el equipo y fabricara los patrones según las necesidades que se fueran planteando a lo largo del experimento. En el momento de escribir estas líneas, ella y Tamara Alba¹⁸ ya han empezado a elaborarlos. Los resultados se difundirán una vez valorados los datos y elaboradas las conclusiones a las que dé lugar este estudio.

Grandes formatos

Como ya he comentado, el estudio del retablo de Santo Tomás de Ávila nos hizo ver la importancia de estudiar retablos completos, y a partir de ese momento, siempre hemos tenido en la mente la forma de efectuar esos análisis de una forma más racional. Gracias a VARIM se pudieron afrontar los estudios físicos del retablo de Santa María de Trujillo sin desmontar. Como ya se han publicado resultados de estos trabajos en varios artículos, voy a hacer simplemente una referencia a ellos. No podríamos afrontar la mayoría de estos estudios sin la ayuda de sus custodios, ni de los restauradores, Salas en este caso, de ahí mi interés por tenerlos en cuenta.

Volviendo a Trujillo, para hacer la radiografía completa se colocó el tubo de rayos X en el soporte mecanizado. Para colocar las placas se aprovechó el espacio que existía en la parte trasera del retablo, al que se podía acceder con relativa facilidad¹⁹. En esta actuación pudimos contar con la colaboración de Carmen Vega y, siempre que lo necesitamos, la del párroco D. José y de la conserje M. ^a Jesús, de quienes guardo muy grato recuerdo (fig. 8).

Antes de colocar el andamio ya se había comprobado la existencia de dibujo subyacente, pero como se

¹⁷ Profesora titular de la escuela de Bellas Artes de Madrid.

¹⁸ Doctoranda de la escuela de Bellas Artes de Madrid.

¹⁹ ANTELO, T. y GABALDÓN, A. "Radiografía de gran formato", *Patrimonio Cultural de España*, n.º 0, Madrid, 2009.

¹⁵ Los sensores lineales no admiten que se les acople la lente difractiva.

¹⁶ Departamento de Óptica de la Universidad Complutense de Madrid.



Figura 8. M.ª Jesús, conserje de la Iglesia de Santa María de Trujillo.

iba a colocar uno para la restauración, se pospuso la reflectografía definitiva. Ya sobre el andamio se capturaron 3200 imágenes. Cuando se abordó este trabajo, VARIM estaba en período de prueba y no todos los componentes del proyecto estaban muy a favor de utilizarlo en esa fase. Logramos convencerlos y Tomás y yo nos pusimos manos a la obra. Es de justicia decir que, aunque estábamos solos en Trujillo, tuvimos en todo momento pendiente del teléfono a Juan Torres, lo que fue de una ayuda inestimable, ya que dados los horarios de trabajo que solemos hacer cuando estamos fuera, le llamábamos a las horas más intempestivas.

Tener toda esta documentación nos animó a estudiar la obra de Fernando Gallego y de los pintores relacionados con él. Así, requeridos por la directora del Museo de Zamora, Rosario Rozas, radiografiamos las tablas expuestas con motivo de la exposición *Sumas y Restas de las tablas de Arcenillas, Fernando Gallego y el antiguo retablo de la catedral de Zamora*. El trabajo fue muy agradable ya que nos dieron toda clase de facilidades para ejecutarlo. Después a Arcenillas (Zamo-

ra), allí nos ayudaron desde el alcalde hasta el peatón que pasaba por la calle en el momento que lo necesitábamos. Digno de encomio es el interés que Enrique Rodríguez tiene por este retablo. En esta ocasión fue muy grato para nosotros contar con la colaboración de nuestra colega de la Universidad Autónoma de México Eumelia Fernández.

Después fuimos a Toro²⁰, donde pudimos hacer la radiografía con el retablo sin desmontar gracias a que la estructura que lo soporta permitía colocar las placas en su reverso. La reflectografía también se hizo completa sin andamio, para lo que hubo que elevar la cámara InGaAs hasta seis metros de altura (fig. 9). Como se puede imaginar, el trabajo fue muy laborioso pero mereció la pena dada la calidad de las imágenes que obtuvimos. En todo momento Don José Navarro Talegón estuvo a nuestra disposición, e incluso proporcionó alojamiento a Carmen Vega y a Tamara Alba que nos acompañaron en esta ocasión, participando muy activamente en el trabajo.

Con posterioridad fuimos a los museos catedralicio y diocesano de Salamanca, allí nos facilitaron el trabajo D. Jesús Terraditos, Enrique Mesonero y los técnicos de la empresa Ufizzi.

Zamora otra vez, ahora en la Catedral. Estando en Toro conocimos a Bernardo Medina, que nos invitó a visitar el retablo de San Ildefonso de la Catedral. En nuestra visita comprobamos que era imposible radiografiarlo debido a su situación, pero Bernardo nos comentó que estaba instalado sobre un gran bastidor²¹ diseñado para poderlo montar y desmontar con facilidad (fig. 10). Dado el interés que él veía en nuestro estudio podría bajar las tablas y así pudimos conseguir una información completa de cada una de ellas. En todo momento D. José Ángel Rivera de las Heras y el propio Bernardo estuvieron pendientes de nosotros, así como todo el personal de la Catedral y muy especialmente Chano, Mari, Luis y el Sr. Miguel (fig.11).

Por último Oviedo, en el Museo de BBAA de Asturias, como en las numerosas ocasiones que habíamos trabajado en él, Clara González-Fanjul y Emilio Marcos nos hicieron sentirnos como en casa. Estábamos muy interesados en el gallego de la colección Masaveu, solicitamos el permiso para hacerlo y no sólo nos lo

²⁰ El apoyo de Antonio y todo el equipo de seguridad del IPCE ha sido muy importante en todos nuestros traslados, realmente han estado a nuestra disposición en todos los momentos que los hemos necesitado.

²¹ Diseñado y construido por el mismo con Javier y Fernando Casaseca.

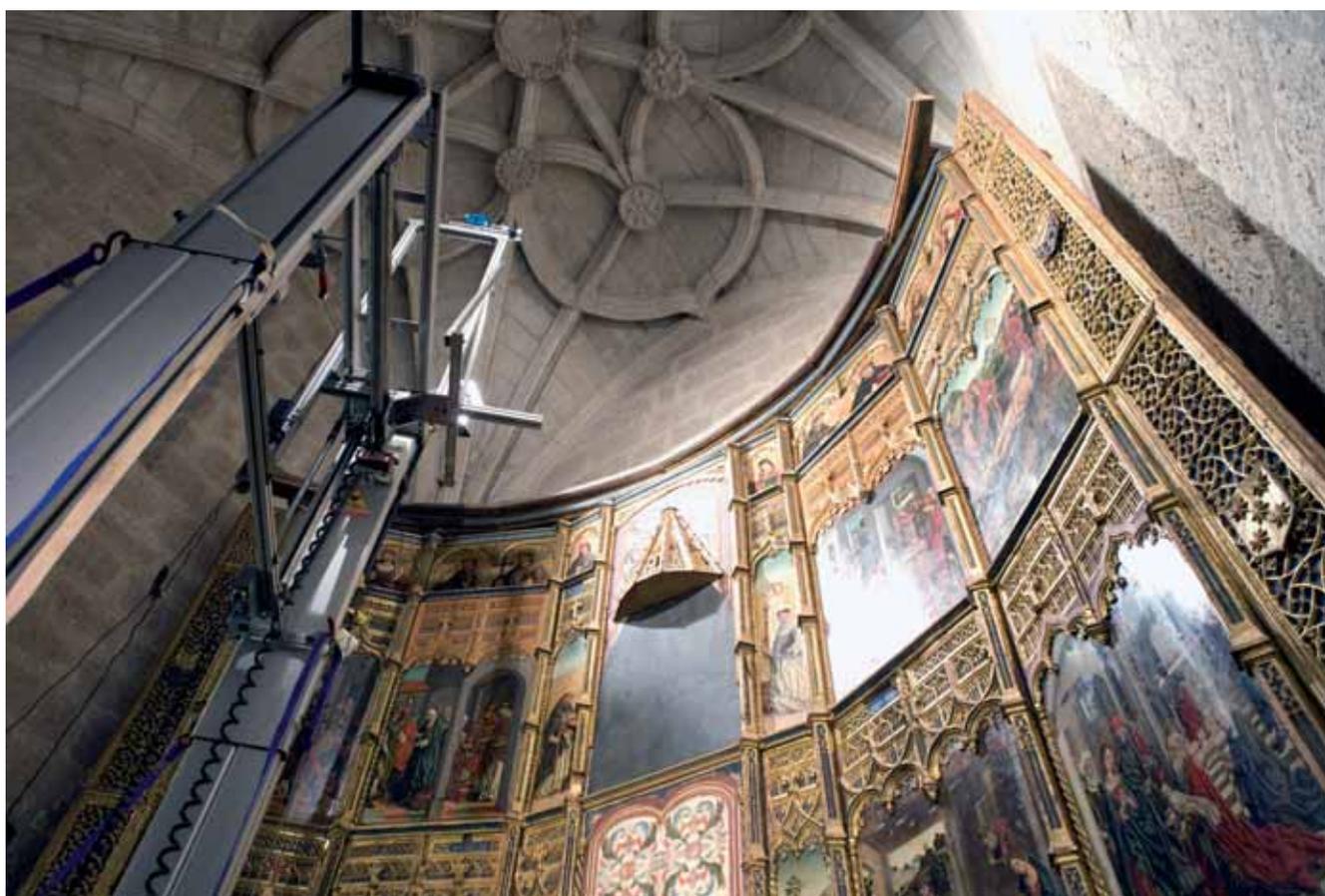


Figura 9. Situación de la cámara *Ingaes* para la captación de la reflectografía infrarroja en el Retablo de la iglesia de San Lorenzo (Toro).

30

concedieron sino que en todo momento recibimos una atención muy distinguida por parte de D. Evaristo Arce y todo su equipo.

Aunque Gallego ha sido nuestra prioridad en los últimos tiempos, también hemos hecho otras actuaciones. La más complicada e interesante fue en el retablo dedicado a San Juan, ubicado en una de las capillas laterales de la Catedral de Santo Domingo de la Calzada, obra intervenida sin ser desmontada bajo la supervisión de IPCE. Aquí no hicimos la radiografía pensando solamente en las tablas pintadas, sino que fuimos más allá obteniendo información también de su arquitectura.

No sólo hemos actuado en retablos, también hemos intervenido en grandes pinturas sobre tela. La prueba de ello es la propuesta que nos hicieron del Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía a Tomás y a mí para participar en el radiografiado del *Guernica* de Picasso, que se deseaba hacer aprovechando el acondicionamiento de la sala en la que se expone el cuadro. La propuesta nos resultó muy atractiva no por la importancia de la

obra en sí, sino por el reto que desde el punto de vista técnico suponía un trabajo de este tipo.

En esta operación trabajamos codo a codo con los técnicos del Museo, radiólogos, químicos, restauradores, etc. Pero como en una operación de este tipo toda ayuda es poco, se unieron al equipo de trabajo Miriam Bueso, Marián del Egido y Carmen Vega que, por estar con nosotros en el IPCE, conocieron nuestra estrategia previamente y así el trabajo fue más fecundo (fig. 13). El resultado se puede calificar de espectacular: una radiografía de 3,50 metros por 7,76 metros hecha de un solo disparo en la que se pueden discriminar los motivos pintados, a pesar de estar ejecutada con materiales de muy baja absorción radiográfica. La verdad es que fue un trabajo muy satisfactorio desde todos los puntos de vista, ahora les queda a los técnicos del Museo el estudio del documento. En esta ocasión, aún sintiéndolo mucho, hemos tenido que rechazar por falta de tiempo el ofrecimiento que cordialmente se nos hizo desde el Museo para el estudio del documento (fig. 14).



Figura 10. El Padre Bernardo montando el Retablo de San Ildefonso de la catedral de Zamora.



Figura 11. Equipo de trabajo en la catedral de Zamora.

No me gustaría terminar sin exponer otro aspecto que se debe analizar si se aplican los análisis multiespectrales cuando se sube el sistema a grandes alturas como hicimos en Toro. Se trata de las vibraciones que



Figura 12. Reflectografía del bautismo de Jesús de Fernando Gallego. Catedral de Zamora.



Figura 13. Un momento del montaje de las placas para radiografiar el Guernica.

pueden afectar al sistema en una situación de estas características. Pareció importante saber si era necesario añadir al conjunto un sistema que lo estabilizara y evitara las posibles vibraciones producidas por el desplazamiento de la cámara que pudieran afectar al proceso de unión de las subimágenes. Como en Toro no se disponía de un sistema antivibratorio, lo que hacíamos era esperar un tiempo prudencial cada vez que hacíamos ascender al caballete. Gracias a nuestro cuidado en la captación y a la forma en que VARIM una las subimágenes, buscando puntos de coincidencia, se minimizan las pequeñas vibraciones que se producen y se obtienen muy buenos resultados.

Pero nuestro interés iba más allá con las imágenes multiespectrales, en las que entendemos que la mínima



32

Figura 14. Presentación de la radiografía del Guernica en el IPCE; debido a su gran formato se visualizó en un negatoscopio preparado para tal efecto.



Figura 15. Archivo radiográfico en la actualidad.

vibración las puede afectar. Así que nos dirigimos a mi facultad de Físicas de la Complutense de Madrid para a pedir consejo y ayuda. El profesor Miguel Herráiz, de Sismología, nos puso en contacto con Fernando Lambas, de la empresa ATEC, S.L., quien amablemente accedió a hacer unas pruebas en el IPCE fuera del horario laboral, un sábado por la mañana. El volumen de trabajo que hemos tenido en esta última época no nos ha permitido continuar con estos experimentos, que pienso se retomarán en un futuro. También tuvimos unas primeras conversaciones telefónicas con el profesor Fernando López con la idea de tener una reunión en el IPCE. Desgraciadamente no tuvo lugar por problemas de agenda de ambas partes, pero más adelante, cuando se disponga de una situación más desahogada, y si el profesor López sigue queriendo ayudar, se podrá retomar esta línea de estudio.

Realmente es para mí una satisfacción mirar el laboratorio de Estudios Físicos en este momento, cuando pienso que al incorporarme al entonces laboratorio del ICROA, radiografía y reflectografía formaba parte del de química y compartía mesa con tres compañeros. Ahora,



Figura 16. El pasado y el futuro de los Estudios Físicos.

cuando me voy, existe un laboratorio específico para nuestras actividades que está formado por un área de captación de las radiografías con salas blindada, de mandos y de procesado; otra zona de visualización y de escaneo con cinco posibles puestos de trabajo, a la que se ha dotado de muebles²², (los que había estaban muy estropeados puesto que se habían ido recopilando restos de otros departamentos); otra sala para efectuar los estudios del VISPECTRAL, que también va a servir como sala de investigadores ajenos al laboratorio y, por último, lo más importante, el archivo radiográfico (fig. 15).

Creo que nadie dudará de que este resultado es obra de muchos años y de muchas personas, que no nombro ya que mi memoria flaquea y seguramente me olvidaría

de alguna, sin olvidar a mi marido Juan y a mis hijos Ignacio y Santiago que no sólo me han apoyado moralmente, sino que me han enriquecido constantemente desde sus respectivos campos profesionales con sus opiniones; para todas estas personas mi más sincero agradecimiento.

Bibliografía

ALBA, T.; GABALDÓN, A.; ANTELO, T., y DALMAU, C. (2010): "Aplicación de la radiografía al estudio del retablo de Santoyo, atribuido a la Escuela de Juan de Flandes" en *Informes y trabajos* núm. 4, Madrid.

ANTELO, T., y GABALDÓN, A. (2007): "Estudio radiográfico de la pieza" en OLCINA, M. (ed.) *El báculo y la espada. Sobre un fragmento de escultura monumental romana de bronce de Lucentum*, Alicante.

²² Gracias a los esfuerzos de Ángeles, Marián y Miriam.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y VEGA, C. (2007): "Sumas o Restas: incógnitas en torno al retablo de Arcenillas", *Sumas y restas de las tablas de Arcenillas. Fernando Gallego y el antiguo retablo de la Catedral de Zamora*, Zamora.

ANTELO, T., y GABALDÓN, A. (1988): "Estudio radiográfico" en *Zurbarán. Estudio y Conservación de los monjes de la Cartuja de Jerez*, Madrid.

ANTELO, T., y GABALDÓN, A. (1992): "Estudio radiográfico" en *Nuestra Señora de África, proceso de restauración*, Madrid.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y YRAVEDRA, M. (1994): "Comentarios a la imagen radiográfica del Crucificado de la Buena Muerte de la catedral de Madrid" en *Madrid en el contexto de lo hispánico desde la época de los descubrimientos*, Madrid.

ANTELO, T., y GABALDÓN, A. (1995): "Sistemas de representación de filigranas utilizados en los laboratorios del ICRBC" en *Historia del papel en España y sus filigranas (I Congreso Nacional)*, *Investigación y técnica del papel*, n.º 124.

34

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., et al. (1996): *El tercer bronce botorrita*, Gobierno de Aragón.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y YRAVEDRA, M. (1999): "Estudio radiográfico" en VV. AA. *Goya en la Fundación Lázaro Galdiano*, Madrid.

ANTELO, T.; BRUQUETAS, R., y GABALDÓN, A. (2001): "Dibujo subyacente de la pintura del retablo" en *El retablo mayor de la Catedral de Tudela: historia y conservación*, Pamplona.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y VEGA, C. (2003): "Documentación reflectográfica de la obra de Pedro de Berruguete", *Actas del Simposium Internacional Pedro Berruguete y su entorno*, Palencia.

ANTELO, T., y GABALDÓN, A. (2003): "A propósito del dibujo" en *Retablo de Carbonero el Mayor: Restauración e Investigación*, Madrid.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., et al. (2003): "Estudio radiográfico de una escultura de aleación de base cobre que representa al Doríforo de Policeto", *X Congreso binacional de END*, Cartagena.

ANTELO, T., y GABALDÓN, A. (2003): "La radiografía de la Piedad del Museo Thyssen Bornemiza y el Entierro de Cristo del Museo de Bellas Artes de Asturias. Análisis comparativo" en *Ribera. La Piedad*, Madrid.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y VEGA, C. (2005): "Proyecto VARIM (Visión Artificial aplicada a la Reflectografía de Infrarrojos) y sus aplicaciones", *Tecnología y Calidad* n.º 50, Oporto.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y VEGA, C. (2005): "Técnica radiográfica aplicada al estudio de la pintura contemporánea", *VI Reunión del Grupo de Arte Contemporáneo del GEIIC*, Madrid.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y VEGA, C. (2005): "El procedimiento radiográfico como técnica de estudio de los metales históricos", *2º Congreso latinoamericano de restauração de metais*, MAST, Rio de Janeiro.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A.; MARTÍN COSTEA, A., y VEGA, C. (2005): "Aspectos constructivos de algunos torques españoles determinados mediante análisis radiográfico" en *Minería y metalurgia históricas en el sudoeste europeo*, Madrid.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y VEGA, C. (2006): "La información obtenida por métodos radiográficos en el estudio de metales", texto del curso sobre *Patrimonio metálico, tecnología y conservación*, Universidad de Alcalá de Henares, Madrid.

ANTELO, T.; DEL EGIDO, M.; GABALDÓN, A.; VEGA, C., y TORRES, J. (2006): "El proyecto VARIM: Visión Artificial aplicada a la Reflectografía de Infrarrojos Mecanizada", *Innovación tecnológica en conservación y restauración del Patrimonio. Tecnología y Conservación del Patrimonio Arqueológico I*.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y VEGA, C. (2008): "Fernando Gallego en Trujillo: estudios físicos" en *Bienes Culturales*, n.º 8, Ministerio de Cultura, Madrid, pp. 61-74.

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y VEGA, C. (2008): "El retablo de Santa María La Mayor de Trujillo: dibujo subyacente" en *Bienes Culturales*, n.º 8, Ministerio de Cultura, Madrid, pp. 75-88.

ANTELO, T. (2008): "Imágenes de los frescos restaurados" en PITA, J.M *San Antonio de la Florida y Goya. La restauración de los frescos*, Madrid.

- ANTELO, T., y GABALDÓN, A. (2009): “Radiografía de gran formato”, *Patrimonio Cultural de España*, n.º 0, Madrid.
- ANTELO, T., y GABALDÓN, A. (2009): “Técnicas de imagen infrarroja digital aplicadas al estudio de los Bienes Culturales. Proyecto VARIM. Un caso particular: El retablo Mayor de la Iglesia de Santa María la Mayor de Trujillo (Cáceres)” en *Innovaciones en las Tecnologías de la Información Aplicadas a la Conservación del Patrimonio*, Cáceres.
- BRUQUETAS, R.; GABALDÓN, A.; ANTELO, T.; VEGA, C.; GÓMEZ, M.; MARTÍN DE HIJAS, C.; DEL EGIDO, M.; JUANES, D., y BUESO, M. (2008): “Estudio técnico de la pintura de Francisco de Goya Fernando VII a caballo” en *Bienes Culturales*, n.º 8, Ministerio de Cultura, Madrid, pp. 117-132.
- CHAMÓN, J.; BARRIO, J.; ARROYO, M.; PARDO, A.I.; ÁVILA A. L.; GABALDÓN, A.; ANTELO, T., y BUESO, M. (2007): “Inspección radiográfica de objetos dorados medievales de procedencia arqueológica”, *Boletín de la Asociación Española de Ensayos no Destructivos (AEND)* núm. 42, Madrid.
- CHAMÓN, J.; BARRIO, J.; ANTELO, T.; GABALDÓN, A.; BUESO, M.; ÁVILA, A. L., y VEGA, C. (2008): “Inspección radiográfica de los objetos dorados medievales”, BARRIO, J., y CHAMÓN, J. (ed.) *Proyecto Dorados: tecnología, conservación y restauración de los metales dorados medievales*, Madrid.
- GABALDÓN, A. (1999): “Técnicas de análisis físico: radiografía y reflectografía de infrarrojos. Aplicaciones al estudio de los bienes culturales” en *Ciencia, pensamiento y cultura*, Madrid.
- GABALDÓN, A. (2007): “Líneas de investigación en el Departamento de Estudios Físicos del IPHE en 2006” en *Arbor. Ciencia, pensamiento, cultura*, vol CLXXXII, n.º 717, Madrid.
- GABALDÓN, A. (1992): “Estudio radiográfico” en *El retablo de San Eutropio del Espinar*, Madrid.
- GABALDÓN, A.; ANTELO, T.; VEGA, C., y BUESO, M. (2008): “Un espacio para lo invisible”, *Ciencia y arte*, Ministerio de Cultura, Madrid.
- GABALDÓN, A.; LÓPEZ, V.; MARTÍN-COSTEA, A., y OTERO, E. (2006): “Caracterización metalúrgica de tres piezas arqueológicas de materiales base cobre procedentes del Bajo Aragón” en *Revista Metalurgia* 42 (4).
- GABALDÓN, A.; ANTELO, T.; VEGA, C., y BUESO, M. (2008): “Un espacio para lo invisible”, *La Ciencia y el Arte*, Ministerio de cultura, Madrid, pp 25-37.
- GABALDÓN, A., y ANTELO, T. (2010): “Adenda: estudio radiográfico del San Francisco de Asís de la Catedral de Toledo”, *The Sacred Made Real. Spanish Painting and Sculpture 1600 – 1700*, catálogo de la exposición, National Gallery, Londres.
- GABALDÓN, A.; ANTELO, T., y VEGA, C. (2009): “Fondos radiográficos de pinturas de Zurbarán en el IPCE” en *Zurbarán. La obra completa*, Madrid.
- GONZÁLEZ-FANJUL, C.; ALBA, T., y GABALDÓN, A. (2008): “Bodegones atribuidos a Blas de Ledesma” en *Bienes Culturales*, n.º 8, Ministerio de Cultura, Madrid, pp. 99-116.
- LÓPEZ, V.; OTERO, E.; MARTÍN COSTEA, A., y GABALDÓN, A. (2005): “Estudio metalúrgico de un casco griego”, 2.º *Congreso latino-americano de restauração de metais*, MAST, Rio de Janeiro.
- MARTÍN COSTEA, A.; LÓPEZ SERRANO, V., y GABALDÓN GARCÍA, A. (2005): “Sobre el origen y difusión de la siderurgia protohistórica en el Levante español: el conjunto minero-metalúrgico del término municipal de Seno (Bajo Aragón)”, *Revista de metalurgia (CENIM-CSIC)*, volumen extraordinario.
- TORRES, J.; POSSE, A.; MENÉNDEZ, J. M.; GABALDÓN, A.; VEGA, C.; ANTELO, T.; DEL EGIDO, M., y BUESO, M. (en prensa): A Computer Vision System for the Automatic Creation of High Resolution Reflectographic Mosaics”, en el Congreso ELMAR.
- TORRES, J.; POSSE, A.; MENÉNDEZ, J. M.; GABALDÓN, A.; VEGA, C.; ANTELO, T.; DEL EGIDO, M., y BUESO, M. (2008): A Useful System for Acquiring and Composing Images in Paintings Analysis Techniques”, (ISSN: 1646-9283), *e_conservation. The online magazine*, n.º 4, pp. 27-42.

Tecnología e innovación en conservación

Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo

Luz Stella Gómez -Villalba

Grupo de Petrología Aplicada a la Conservación de Patrimonio, Instituto de Geociencias (CSIC-UCM)
luzgomez@geo.ucm.es

Paula López-Arce

Grupo de Petrología Aplicada a la Conservación de Patrimonio, Instituto de Geociencias (CSIC-UCM)
plopezar@geo.ucm.es

Rafael Fort

Coordinador del Grupo de Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio del Instituto de Geociencias (CSIC-UCM)
rafael.fort@csic.es

Mónica Álvarez de Buergo

Grupo de Petrología Aplicada a la Conservación de Patrimonio
Directora Técnica del Laboratorio de Petrofísica, Instituto de Geociencias (CSIC-UCM)
monica.alvarez@csic.es

Ainara Zornoza

Grupo de Petrología aplicada a la Conservación del Patrimonio, Instituto de Geociencias (CSIC-UCM)
ainarazornoza@pdi.ucm.es

39

Resumen

La nanociencia ocupa una gran variedad de campos de investigación y aplicaciones debido a que en los nanomateriales muchas de sus propiedades son modificadas o mejoradas por efecto de la reducción en el tamaño. Uno de los principales aspectos en conservación de bienes del patrimonio cultural es el de minimizar o reparar el deterioro de los materiales pétreos, como resultado de su exposición ante diferentes agentes agresivos y al paso del tiempo. En el presente trabajo se resumen los resultados de las principales aplicaciones de nanomate-

riales a la conservación del patrimonio pétreo. Se realiza una descripción de los diferentes métodos de síntesis de nanopartículas, especialmente enfocado a los tratamientos basados en nanopartículas de hidróxido de calcio sobre rocas carbonáticas (dolomías) y de las diferentes técnicas de caracterización de los consolidantes y del sustrato pétreo. Además, se describen las nuevas técnicas empleadas para evaluar la efectividad de los tratamientos, entre las cuales se mencionan las relacionadas con la rugosidad, la resonancia magnética nuclear, la tomografía de rayos X computerizada, la espectroscopía raman- confocal y la resistencia a la perforación (*microdrilling*).

Palabras clave

Nanotecnología, patrimonio pétreo, conservación, consolidación, nanopartículas, piedra.

Abstract

Nanoscience deals with a large diversity of research fields and applications due to in the nanomaterials most of their properties are modified or improved by the effect of the reduction in size. One of the main aspects in conservation of cultural heritage properties is to minimize or repair the decay of stone materials as a result of their exposure to different destructive agents and the course of time. In this work the results of the main applications of nanomaterials to the conservation of the stone heritage are summarized. A description of different methods of synthesis of nanoparticles is achieved, mainly focused on the treatments based on nanoparticles of calcium hydroxide on carbonate rocks (dolostones) and the different characterization techniques for consolidating products and stone materials. Furthermore, new techniques used to assess the effectiveness of treatments are described, such as roughness, nuclear magnetic resonance, computed x-ray tomography, Confocal Raman microscopy and drilling resistance.

40

Keywords

Nanotechnology, stone Heritage, conservation, consolidation, nanoparticles, stone.

Introducción

El principal material constituyente del patrimonio arquitectónico y escultórico es la piedra, y dentro de la inmensa variedad de materiales pétreos, las rocas carbonáticas como las dolomías y las calizas tienen una gran representación. Este tipo de materiales pétreos está sometido a diferentes procesos de deterioro, tanto por las características intrínsecas de los mismos, principalmente su mineralogía y textura, como por agentes extrínsecos (fig. 1).

Dentro de los agentes extrínsecos, existen una serie de contaminantes de origen atmosférico procedentes tanto de fuentes de contaminación natural como antrópica. Los contaminantes atmosféricos (SO_2 , NO_x , CO_x , CFC, CH_4), partículas en suspensión, etc (Fort, 2007a), junto con el agua, constituyen uno de los agentes de deterioro más agresivos para los materiales pétreos, provocando



Figura 1. Pérdida de cohesión en rocas carbonáticas del claustro de la Catedral de Cuenca.

la degradación y alteración de los minerales por fenómenos físicos de ruptura y desagregación, afectando al sistema poroso.

Los procesos resultantes de esta interacción entre agentes extrínsecos e intrínsecos deriva en mecanismos de degradación como disolución, precipitación, recristalización, hidrólisis, etc., que implican cambios mineralógicos y texturales de los materiales, y una pérdida física de material y por tanto del valor histórico y cultural de los elementos patrimoniales. Para remediar este hecho, se utilizan productos consolidantes, cuya misión es la de restablecer la cohesión perdida. Los productos que se han venido utilizando hasta la fecha han sido de naturaleza orgánica (bien naturales o sintéticos), inorgánica o mixtos (organo-minerales). La eficacia de dichos productos depende de las características del sustrato sobre los que se aplique, de las propiedades del producto en sí, de la compatibilidad producto-sustrato, y de las técnicas, métodos y condiciones de aplicación, entre otras muchas variables.

Respecto a los productos orgánicos y organo-minerales (también conocidos como organosilícicos), éstos pueden resultar eficaces a corto y medio plazo. El principal problema que presentan es su durabilidad en el tiempo (Fort, 2007b) ya que al poseer una naturaleza distinta a la del sustrato mineral, sus propiedades son distintas y su comportamiento en el tiempo también diferente, es decir, evolucionan de forma desigual. Es conocido el hecho de la necesidad de reaplicación periódica de este tipo de productos para conseguir una efectividad y durabilidad a largo plazo. Por todo ello parece razonable emplear productos que sean más idóneos y compatibles con la naturaleza mineralógica del sustrato pétreo deteriorado que se quiere consolidar. Así, uno de los consolidantes

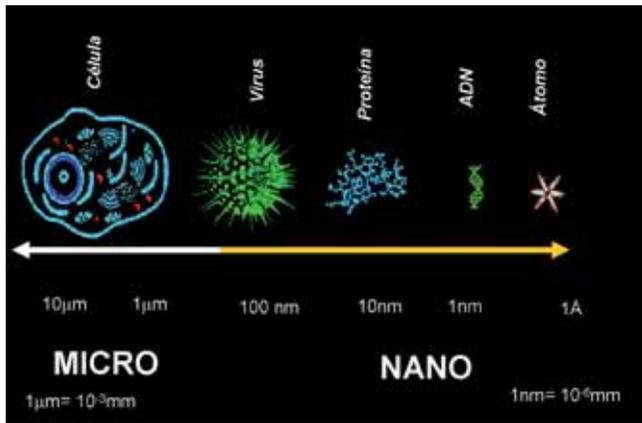


Figura 2. Escala microscópica y nanoscópica en diferentes partículas y su relación con el tamaño.

inorgánicos más conocidos desde tiempos históricos es el hidróxido cálcico (Ashurst y Dimes, 1990; Rodríguez-Navarro *et al.* 2005). El método se basa en el hecho de que cuando el hidróxido cálcico se expone al CO_2 atmosférico en condiciones de humedad, se produce su carbonatación, reaccionando y transformándose en carbonato cálcico. Sin embargo, este método ha resultado en muchos casos insatisfactorio por la escasa penetración de la disolución en el interior del material pétreo y su imposibilidad por tanto para conseguir una consolidación completa de la parte deteriorada del material (Price *et al.* 1988).

El desarrollo en los últimos años de la nanociencia y la nanotecnología ha abierto la posibilidad a diferentes áreas científicas. Esta nueva ciencia posibilita nuevas aplicaciones de los materiales que anteriormente eran inviables, ya que a escala nanométrica el comportamiento de los materiales se ve modificado como resultado de la reducción del tamaño de partícula. La nanotecnología aporta a la ciencia de la conservación del patrimonio cultural nuevos productos que mejoran las propiedades de protección y consolidación de los materiales, con ventajas muy superiores a otros tratamientos tradicionales.

La síntesis de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y su utilización como producto consolidante de rocas carbonáticas resuelve algunos de los problemas que presenta el hidróxido cálcico de tamaño micrométrico, como su incompleta conversión a carbonato cálcico, alteraciones cromáticas tras el tratamiento o la escasa profundidad de penetración en el sustrato poroso (Danielle *et al.* 2008).

De todos los posibles sectores y campos de aplicación, resulta por tanto oportuna la utilización de la nanociencia y la nanotecnología en el proceso de conservación de bienes del patrimonio pétreo y que constituyen el principal objetivo de este artículo.

Los nanomateriales

Un nanomaterial se define como aquel material que posee unas características estructurales donde al menos una de sus dimensiones está en el intervalo de 1-100 nanómetros. Su dimensión es inferior al tamaño de una célula, e incluso su tamaño está por debajo de una partícula de virus, de una proteína o del ADN (fig. 2). A escala nanométrica, hay un mayor confinamiento en los átomos, de tal manera que el número de átomos es mucho mayor en relación con el volumen que ocupa, lo que facilita el disponer de un área específica superficial mayor para la interacción molecular y por tanto pudiéndose llegar a incrementar su velocidad de reacción.

Esta distinción física permite obtener propiedades y características nuevas, singulares, que nunca antes han sido vistas en los materiales comunes (Gómez, 2008). Lo interesante a nivel nanométrico es que gran parte de los fenómenos físicos suceden en intervalos de longitudes de onda a esa escala, afectando a propiedades tan diversas como el magnetismo (Hernando *et al.*, 2006), el color, o la conductividad de los materiales (Miranda, 2006). Por ejemplo, un cubo de oro de 1 cm de lado normalmente es amarillo; sin embargo, al disminuir su tamaño hasta el orden nanométrico se observaría rojo (Hernando *et al.*, 2006) Existen muchos ejemplos de nuevos materiales nanofásicos (también llamados nano estructurados) y entre ellos puede mencionarse los nanotubos de carbono, un material con una estructura de tipo grafito enrollado, cuyas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas excepcionales lo convierten en uno de los más prometedores para ser aplicado en diferentes campos de la investigación. El nano- TiO_2 que al tener una mayor proporción de átomos superficiales presenta mejores propiedades catalizadoras que el meso- TiO_2 . Otros ejemplos son el nano- ZrO_2 y la nano- Al_2O_3 o los nanometales que son sensiblemente más duros que los meso-metales (Gómez, 2008).

Se han documentado casos muy antiguos de la utilización de materiales nanoestructurados obtenidos empíricamente con pruebas ensayo-error, aún en la época de los romanos, quienes fabricaban vidrios de nanopartículas metálicas ya en el siglo IV antes de Cristo. La copa de Licurgo es un claro ejemplo de ello; dicha copa se encuentra en el Museo Británico de Londres y contiene partículas de oro y plata de unos 50-70 nanómetros de diámetro, distribuidas en el interior del vidrio. Estas nanopartículas hacen que la copa sea verde al ser iluminada con luz reflejada y roja al iluminarse con luz transmitida. Esta técnica también fue utilizada posteriormente en vidrieras

de catedrales y en fotografía, donde las nanopartículas de plata han sido fundamentales como elemento sensible a la luz (Miranda, 2006).

Procesos de síntesis de nanopartículas

Uno de los principales retos de la nanotecnología está en la obtención de nanopartículas o materiales nanoestructurados que sean adecuados para su utilización según el tipo de aplicación. Los métodos de síntesis se basan en dos conceptos: técnicas Break down (“de arriba hacia abajo” y técnicas Bottom up (“de abajo hacia arriba”). En el método Break down las nanopartículas son obtenidas mediante procesos de miniaturización aplicando diferentes técnicas como la molienda mecánica, o la descomposición térmica. En los procesos bottom up se trata de sintetizar nanopartículas mediante el depósito y crecimiento de cristales a partir de soluciones en fase líquida o vapor, como son los métodos de sol-gel, el método de spray pirólisis (Milosevic *et al.* 2010; Gómez, 2008) o mediante métodos de precipitación química. Actualmente tanto el sol-gel como la precipitación química han sido aplicados con éxito en la obtención de óxidos de magnesio (Dercz *et al.* 2007) y calcio y nanosílice (Mosquera *et al.* 2008) para ser aplicados en restauración y conservación de bienes del patrimonio cultural. Dependiendo de las condiciones de síntesis, las partículas pueden llegar a estar agregadas o no agregadas siendo común la formación de defectos producidos por la liberación de tensiones dentro de los materiales y por tanto la presencia de material amorfo. Este material amorfo se transforma posteriormente en fases más estables cristalinas mediante la aplicación de tratamientos adicionales. Otras técnicas de síntesis como el método láser para obtención de nanopartículas (Schaaf, 2007) o los métodos de spray pirólisis pueden igualmente ser utilizadas en tratamientos de conservación.

Técnicas de caracterización de los nanomateriales

El vertiginoso avance de la nanotecnología está directamente relacionado con el desarrollo de equipos de caracterización, gran parte de ellos con el perfeccionamiento de las diversas técnicas de microscopía desde la llegada de la microscopía de túnel en los años ochenta del siglo pasado hasta el perfeccionamiento de la microscopía electrónica de transmisión y barrido de alta resolución donde hoy en día la visualización de partículas atómicas se ha convertido en una rutina de trabajo. La utilización de otras técnicas como la microscopía Raman-confocal y

espectrometría micro-Raman, la microscopía de Fuerza atómica (AFM), la difracción de rayos-X, la difracción de neutrones o de electrones, la microscopía electrónica de barrido convencional y ambiental y su progresivo avance en cuanto a poder de resolución han permitido detectar el tamaño y forma de las nanopartículas, su composición química y los cambios de fase cristalina, el estado de su superficie o de los defectos estructurales a nivel atómico.

Nanopartículas en la restauración del material pétreo

La petrología se ha convertido en una disciplina básica para el avance en la investigación y conservación del patrimonio arquitectónico y monumental, en las causas que generan su deterioro, así como en las técnicas de conservación y protección más adecuadas en función de las características petrofísicas y del entorno en que se encuentran los materiales pétreos (Fort *et al.* 2008).

Para frenar o ralentizar su deterioro, la restauración y consolidación de estos materiales se hace en estos casos necesaria.

Durante la década de 1960 se aplicaron diversos consolidantes orgánicos sintéticos como resinas poliméricas, basándose en la idea de que los tratamientos de consolidación más apropiados deben ser reversibles, los productos deben proporcionar máxima durabilidad e inercia química y a su vez deben ser lo más compatible posible con los materiales a tratar. Numerosas experiencias a lo largo de estos años han mostrado que una gran mayoría de los polímeros pueden producir daños adicionales a medio y largo plazo acelerando su deterioro (Ashurst y Dimes, 1990; Feller, 1994; Carreti y Dei, 2004; Varas *et al.* 2007).

Uno de los consolidantes inorgánicos más conocidos desde tiempos históricos, utilizado para restablecer la cohesión perdida de los materiales pétreos del patrimonio arquitectónico es el hidróxido de calcio. Cuando éste se expone al CO₂ atmosférico en condiciones de humedad, se produce la carbonatación, reaccionando y transformándose en carbonato cálcico.

Con el fin de solucionar o prevenir los problemas relacionados con el deterioro de las superficies en bienes del patrimonio, se ha optado por la utilización de soluciones y emulsiones basadas en nanopartículas. Las nanopartículas presentan características químicas y estructurales específicas que al estar en contacto con las superficies de diferentes materiales pueden producir reacciones con los constituyentes propios del material modificando la

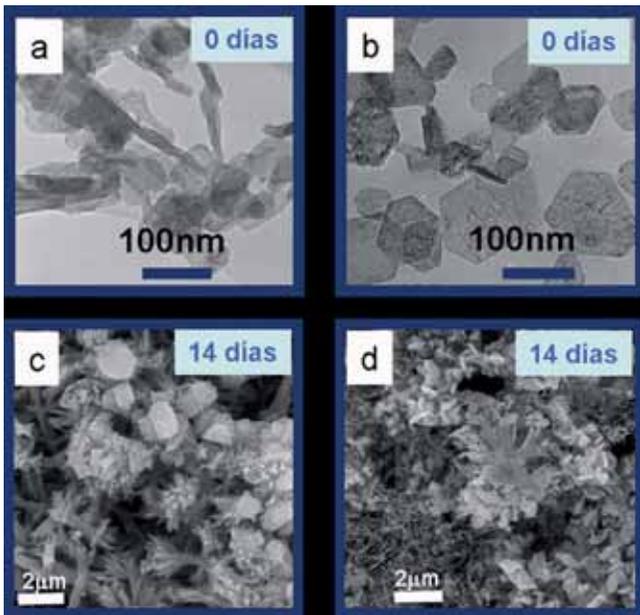


Figura 3. Imágenes de TEM de consolidantes basados en soluciones coloidales de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 5g/l (a) y a 1,5g/l (b). Imágenes de ESEM de los mismos productos pasados 14 días a 75% de humedad relativa, a 5g/l (c) y a 1,5g/l(d).

superficie de los mismos. Dentro de los factores fundamentales en el proceso de tratamiento deben tenerse en cuenta tanto el control del efecto del tamaño, como de la estructura atómica y de la composición química. La modificación de alguno o de todos estos factores influye determinadamente en la modificación de las características del material a tratar.

La utilización de nanopartículas de hidróxidos de diferentes elementos químicos se ha convertido en la principal herramienta para tratar los materiales en restauración y conservación debido a la estructura cristalina de redes típicas de estos materiales. Dentro de las nanopartículas, son bastante comunes los hidróxidos de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) utilizados en restauración de piedra (Danielle *et al.* 2008; López-arce *et al.* 2010), en pinturas murales, lienzos, en papel y en madera (Gómez-Villalba *et al.* 2010; Giorgi *et al.* 2005; Baglioni y Giorgi 2006). Los hidróxidos de estroncio ($\text{Sr}(\text{OH})_2$), son utilizados para la eliminación de sales en piedra, pinturas murales o enlucidos (Ciliberto *et al.* 2008). Debido a su carácter básico, estos materiales al entrar en contacto con superficies que han sufrido procesos de acidificación, como son los producidos por agentes de deterioro en piedra de tipo carbonatada (caliza, dolomía, mármol), en morteros, cerámicos, etc. (Giorgi *et al.* 2009), pueden modificar el pH y conducir a su des-acidificación. La atomización directa de suspensiones alcohólicas de nanopartículas y

la posterior monitorización del proceso de degradación con base en los cambios en el pH permiten neutralizar o inhibir la acidez. La utilización de soluciones alcohólicas debido a su carácter volátil, a su baja tensión superficial, a su fácil capacidad de penetración y al respeto al medio ambiente, aseguran la homogeneidad y profundidad de penetración neutralizando la acidez y reduciendo la cinética del proceso de degradación (Giorgi *et al.* 2005).

La utilización de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para la consolidación de materiales pétreos carbonatados viene marcado por una serie de mejoras en sus propiedades para garantizar el éxito del proceso como son la morfología y el tamaño de los cristales, la tasa y el efecto de la carbonatación en el crecimiento cristalino y en el grado de cristalinidad, el control de la profundidad de penetración, la concentración de la solución, aditivos y disolventes, y las cuestiones de solubilidad de los productos (Hansen *et al.* 2004).

En el caso de rocas silíceas, granitos y algunos tipos de areniscas, se han empleado nanopartículas de sílice mezcladas con compuestos orgánicos tipo silanos los cuales mediante procesos de sol-gel polimerizan *in situ* dentro de la piedra incrementando su cohesión (Kim *et al.* 2008). Igualmente se han aplicado recubrimientos basados en nanopartículas de sílice y polímeros sobre superficies de mármoles que a la vez que protegen de la acción hídrica modifican la rugosidad del material deteriorado (Manoudis *et al.* 2007). Sin embargo, no todos los tratamientos con compuestos orgánicos utilizados como hidrófobos han resultado exitosos. La mezcla de productos comerciales orgánicos tipo siloxanos tales como el Rhodorsil o el Porosil con nanopartículas de SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 y TiO_2 producen modificaciones en el color y por tanto daños estéticos en la superficie de mármoles (Manoudis *et al.* 2009). Recientemente, se han realizado ensayos en morteros de cal y puzolanas agregando nanopartículas de sílice con el fin de evaluar cambios en la capilaridad (Stefanidou, 2010). La acción de las nanopartículas proporciona una protección superficial, con lo que se consigue mejorar las propiedades hidrofugantes de los materiales (Malaga *et al.* 2006).

Las nanopartículas de hidróxido de calcio y su efectividad en la consolidación de materiales pétreos

Actualmente en el mercado se dispone de diversos productos comerciales basados principalmente en productos de síntesis a partir de métodos coloidales. La mayoría de los estudios han estado encaminados a evaluar la estabilidad de los productos ante diferentes factores tales

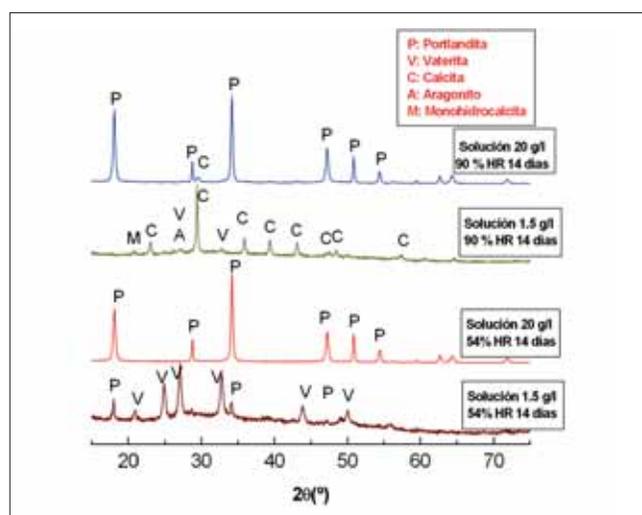


Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de un producto de nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto a 20g/l y a 1,5g/l expuesto a humedades del 90% y 54% durante 14 días.

como la humedad relativa, el tiempo, el tipo de solvente utilizados y su concentración. Todos estos factores en conjunto actúan de manera diferente sobre el sustrato pétreo al cual se ha aplicado.

Dentro de ellos, el Nanorestore® ha sido desarrollado en la Universidad de Florencia (CSGI Consortium) (Dei y Salvadori, 2006) y aplicado con éxito para consolidar rocas carbonáticas. Su efectividad como producto consolidante también ha sido evaluada mediante técnicas no destructivas, demostrando las mejoras en las propiedades físicas e hídricas de los materiales tratados (López-Arce *et al.* 2010). Se ha comprobado que atmósferas más húmedas dan lugar a una mayor y más rápida carbonatación con cristales de mayor tamaño que atmósferas más secas (fig. 4) (López-Arce *et al.* 2011). CaLosil® es otro producto que ofrece similares resultados y que ha sido desarrollado por el Instituto Alemán IBZ-Freiberg (Ziegenbald, 2008).

Factores que afectan la estabilidad de los consolidantes basados en nanopartículas de hidróxido de calcio

Como todos los productos utilizados en tratamientos de consolidación, los consolidantes basados en nanopartículas son susceptibles a diferentes agentes extrínsecos e intrínsecos que influyen en su estabilidad y que pueden llegar en un momento dado a alterar sus propiedades específicas. Es por ello que los mismos factores que afectan a la superficie pétreo como son la humedad relativa, el tiempo de exposición, los cambios de temperatura, son algunos de los factores que pueden influir en su eficacia y rendimiento.

Dentro de los estudios que se vienen realizando en el grupo de Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio del Instituto de Geociencias, se ha procedido a evaluar la estabilidad de los consolidantes basados en soluciones coloidales alcohólicas de nanopartículas de hidróxido de calcio frente a diferentes aspectos como son: la humedad relativa, el tiempo de exposición, el tipo de disolvente y la concentración.

El objetivo es evaluar los diferentes parámetros con el fin de establecer las condiciones más idóneas para obtener una consolidación estable, duradera, sin efectos dañinos sobre el sustrato pétreo al cual ha de ser aplicado.

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) (fig. 3a y 3b) se ha podido identificar el tamaño de las nanopartículas (40-120nm), teniendo en cuenta que los dos productos disueltos en alcohol isopropílico presentan una concentración diferente. Uno de ellos con mayor concentración (5g/l) que el otro (1,5g/l). Aunque en los dos materiales de partida se ha confirmado mediante difracción de electrones la presencia de la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), se deduce que a una concentración mayor se haya producido una mayor aglomeración. Por otro lado, el material más concentrado (fig. 3a) además de estar aglomerado ha desarrollado cierta orientación preferencial. En la solución más diluida (fig. 3b) los cristales no están agregados y se distribuyen aleatoriamente sin desarrollar ninguna dirección de crecimiento.

Al exponer las dos soluciones a una humedad relativa del 75% durante 14 días, el proceso de carbonatación es diferente y se manifiesta en la nucleación de diferentes polimorfos de carbonato de calcio, siendo los más comunes en estas condiciones de humedad la calcita, el aragonito, la vaterita y la monohidrocalcita. Esta última, un carbonato de calcio hidratado con una molécula de agua en su estructura. Cada uno de ellos desarrolla diferente hábito cristalino y presenta una velocidad de crecimiento diferente dependiendo de las condiciones de humedad y el tiempo de exposición. Con la técnica de microscopía electrónica de barrido en modo de operación ambiental (ESEM), se ha conseguido identificar los diferentes polimorfos de carbonato de calcio a la vez que mediante el detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) se ha conseguido cuantificar los elementos químicos presentes para confirmar la formación de carbonato de calcio tanto del producto con mayor concentración (fig. 3c) como del otro producto en concentración menor (fig. 3d).

Diversos estudios se han realizado para obtener un control estructural de las fases cristalinas formadas

(López-Arce *et al.* 2010b; Gómez-Villalba *et al.* 2010; López-Arce *et al.* 2011). Mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) (figura 4) se han identificado variaciones en el proceso de carbonatación teniendo en cuenta parámetros como la concentración de las soluciones, la humedad relativa y el tiempo de exposición. En la figura 4 se muestran los patrones de DRX de un producto consolidante basado en nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ expuesto a humedades relativas del 90% y del 54%. En este caso se varió además de la humedad relativa su concentración, siendo de 20g/l y de 1,5g/l. El proceso de carbonatación es diferente y en una humedad del 54%, el producto con una concentración de 20g/l, pasados 14 días de su exposición, aún no ha conseguido su transformación a carbonatos y sólo se identifican los máximos de difracción típicos de la portlandita. Diferente situación se presenta si el producto ha sido diluido al 1,5g/l donde la carbonatación se confirma por la formación de la vaterita, aunque aún no ha alcanzado su estabilidad, como lo supondría la nucleación de la calcita, la más estable de los tres polimorfos anhídros de carbonato de calcio.

En el caso de una humedad relativa más alta al 90%, la nucleación de la calcita se ha conseguido más rápido en el consolidante con una concentración de 1,5g/l respecto a la del consolidante a 20g/l, donde escasamente empieza a aparecer el pico más intenso de la calcita.

Las diferencias en el proceso de carbonatación de las nanopartículas vienen asociadas a varios factores entre los cuales son fundamentales la presencia de CO_2 en el ambiente y la presencia de agua (en fase líquida o vapor) como acelerador del proceso. Es por ello que hay una diferenciación en la nucleación y crecimiento de las diferentes fases minerales. Además, la misma forma de los patrones de difracción manifiesta que el grado de cristalinidad es diferente, bien sea por la formación de picos bien definidos y estrechos o por la presencia de picos anchos y de baja intensidad más típicos de muestras con bajo grado de cristalinidad.

Valoración de los tratamientos con consolidantes basados en nanopartículas

Para evitar los problemas de incompatibilidad de los tratamientos sobre los diferentes tipos de sustrato pétreo se han aplicado técnicas de valoración de la efectividad e idoneidad de los tratamientos de protección en los monumentos, por medio de una metodología sencilla y rápida que permite realizar una valoración del tratamiento más adecuado a las características petrofísicas

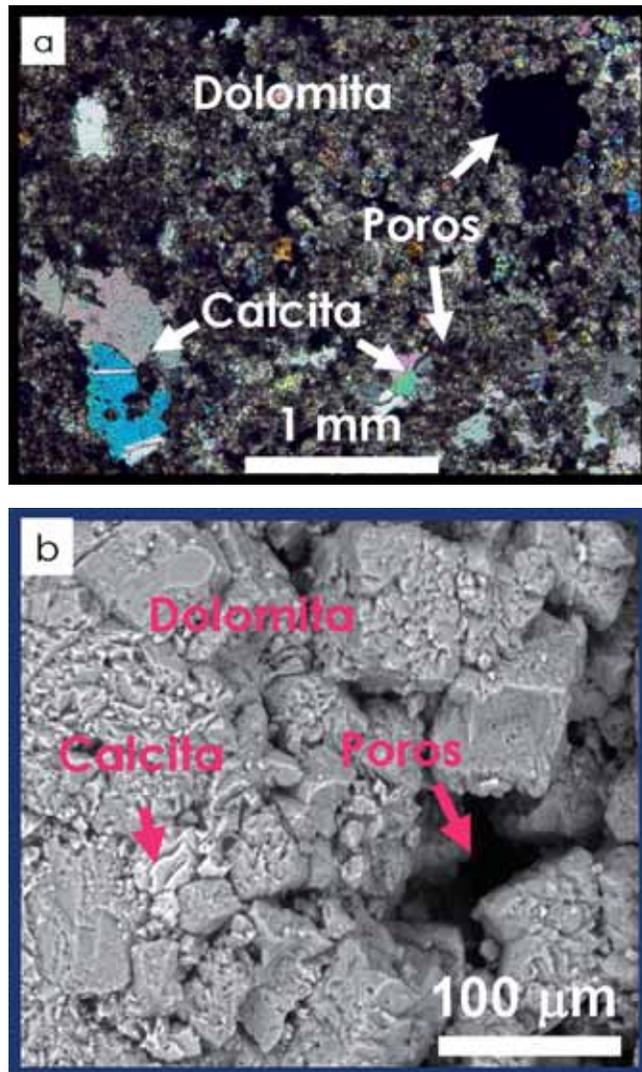


Figura 5. Aspecto de la dolomía sin tratamiento en microscopio petrográfico (luz transmitida -polarizadores cruzados) (a), en microscopio ESEM (b).

de los materiales a observar (Álvarez de Buergo y Fort, 2001; Fort *et al.* 2008) destacando trabajos específicos de utilización de técnicas microscópicas y nuevas tecnologías entre las cuales se encuentran la espectroscopía Raman, la tomografía de rayos X computerizada, la evaluación de la rugosidad, la resonancia magnética nuclear y la resistencia a la perforación (microdrilling).

Análisis petrográfico: Microscopía óptica y microscopía electrónica

Un aspecto fundamental para valorar el efecto de los tratamientos de consolidación consiste en tener una caracterización muy completa del material pétreo al cual va a ser

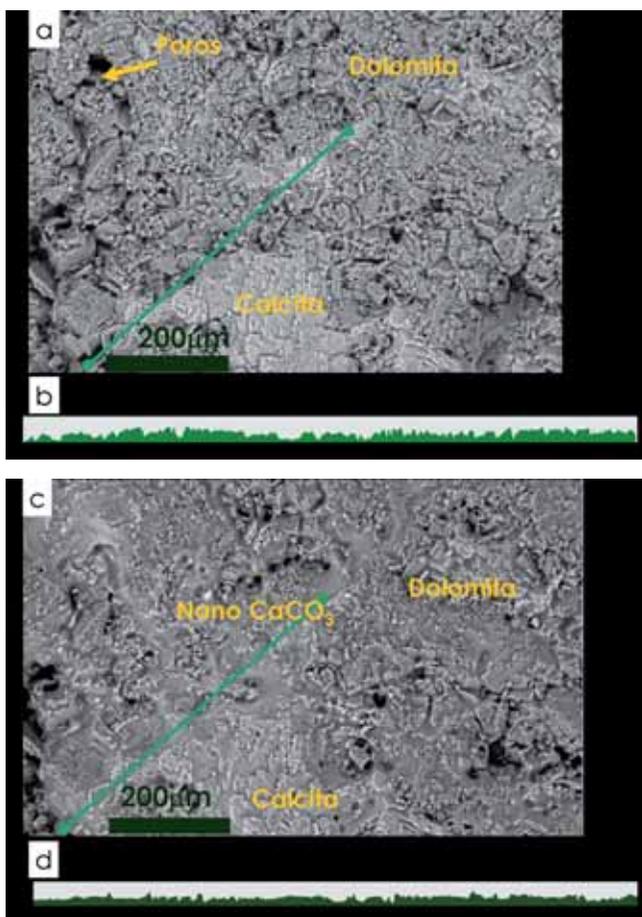


Figura 6. Dolomía antes del tratamiento (a), la línea indica la región del perfil óptico (b). Después de 14 días de tratamiento con nanopartículas de Ca(OH)_2 (c), con el perfil óptico correspondiente (d). Micrografías de ESEM.

aplicado. El estudio petrológico incluye una metodología que va desde la utilización de microscopios petrológicos hasta la utilización del microscopio electrónico de barrido para poder complementar la información.

Dentro de las técnicas microscópicas utilizadas actualmente en ciencia de la conservación, la microscopía óptica de polarización con luz transmitida (MOP) o microscopía petrológica supone una técnica de gran utilidad y que presenta considerables ventajas. Así, requiere una mínima cantidad de muestra, presenta un relativo bajo coste y aporta mucha información (Villegas y Sebastián 2003), tanto de la mineralogía del material como del grado de alteración, información sobre su sistema poroso y otros datos texturales.

Para la caracterización petrológica de los materiales mediante su observación e interpretación al MOP se requiere de la elaboración de láminas delgadas (muestras con una superficie variable, aunque suelen ser de

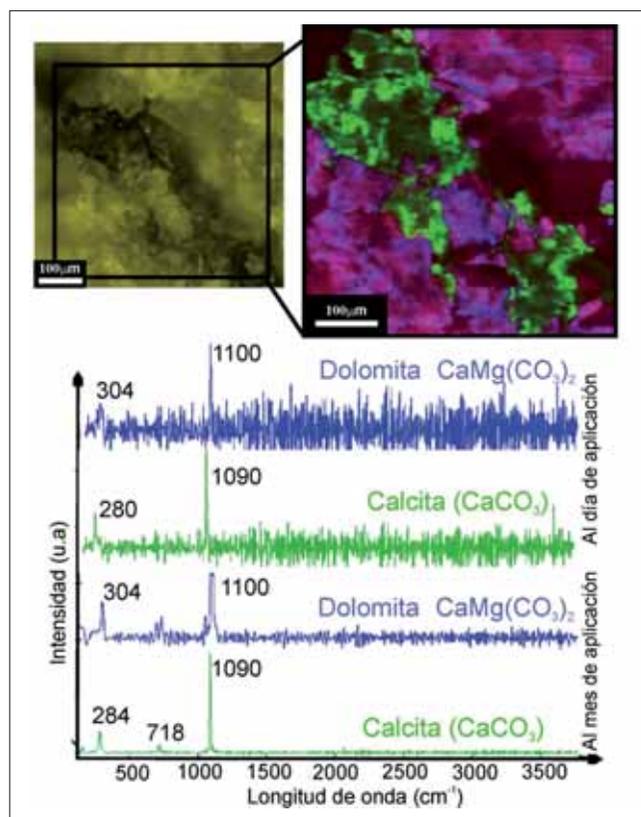


Figura 7. Imágenes en microscopio Raman-Confocal de la dolomía tratada con nanopartículas de Ca(OH)_2 (5g/l), (láser $\lambda=532\text{ nm}$, 50x). Espectros Raman a un día y a un mes con el tratamiento de consolidación.

aproximadamente $3 \times 2\text{ cm}^2$ y un espesor de 30 micrómetros) a partir de las muestras del material a estudiar. Es posible analizar muestras de menor tamaño, o muestras que presenten cierta descohesión y/o grado de deterioro, mediante su previa consolidación con resina epoxy (embutido). La identificación de las fases minerales puede facilitarse mediante tinciones específicas y diferentes para cada variedad pétrea, siendo las más utilizadas la de cobaltonitrito sódico, para diferenciar el feldespato potásico de los feldespatos calcosódicos (en el caso de rocas silicatadas), y la tinción de rojo de alizarín, para distinguir los constituyentes carbonáticos (dolomita y calcita) en el caso de rocas carbonatadas. Igualmente se recurre a la impregnación del material con azul de metileno para la mejor visualización del sistema poroso o de cromóforos, como la fluoresceína, para ser analizado el sistema poroso por medio de un Microscopio de fluorescencia.

Un ejemplo de una imagen de MOP se presenta en la figura 5a, correspondiente a la dolomía de Redueña, donde se identifican tanto los cristales de calcita, de

dolomita, como la presencia de poros. La porosidad es fundamentalmente inter-cristalina (20%) y se identifican poros de formas sub-redondeadas y alargadas los cuales a menudo sufren coalescencia llegando a alcanzar diámetros superiores a 1mm de diámetro (Fort *et al.* 2008b; López-Arce *et al.* 2010b).

Como complemento al estudio petrográfico de luz polarizada, se utiliza la microscopía electrónica de barrido (SEM). Con esta técnica se pueden alcanzar resoluciones que van en torno a los 3,5 nanómetros. Para el caso de los análisis de materiales pétreos y tratamientos de consolidación se recomienda utilizar el SEM, preferiblemente en modo de operación ambiental (ESEM) con el cual es posible identificar aspectos composicionales y texturales a mayores aumentos que los obtenidos con MOP. En modo ambiental, el análisis no es destructivo, permitiendo que el material pétreo una vez analizado pueda ser sometido a procesos de consolidación con las nanopartículas.

En la figura 5b se muestra la imagen en ESEM de la misma muestra de dolomía analizada por microscopio petrográfico. En ella se identifican por contraste la dolomita y la calcita, además de diferenciar los contactos entre granos y la disposición y morfología de los poros.

Sin embargo, una vez caracterizado el material pétreo antes del tratamiento de consolidación con nanopartículas, mediante técnicas microscópicas además de por DRX, es necesario proceder a contrastar dichos resultados con los producidos por efecto del tratamiento.

En la figura 6 se enseñan dos imágenes obtenidas por ESEM de la dolomía antes (fig. 6a) y después del tratamiento con nanopartículas (fig. 6c). La herramienta permite visualizar las variaciones mineralógicas sobre el sustrato pétreo como resultado del tratamiento, su efecto sobre la porosidad o el contacto entre granos para poder establecer si el tratamiento ha mejorado o ha causado un deterioro mayor.

En la dolomía analizada, antes del tratamiento (fig. 6a) se aprecian los cristales romboédricos de dolomita, en agregados cristalino-granulares con superficies altamente porosas asociados a cristales tabulares de calcita esparítica generados por procesos de de-dolomitización de la matriz dolomítica. El efecto del tratamiento después de 28 días de aplicación y expuesto a una humedad relativa del 75% (fig. 6c) ha demostrado cómo el producto disuelto a 1,5g/l ha penetrado en los planos de clivaje asociados a la calcita y en los espacios porosos entre la calcita y la dolomita. Los perfiles obtenidos a partir de las imágenes de ESEM antes y después de 28 días con el tratamiento (fig. 6b y fig. 6d) demuestran cómo

el efecto del producto ha conseguido un suavizado de la superficie después del tratamiento.

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una poderosa técnica analítica vibracional no destructiva que puede ser fácilmente utilizada para una rápida determinación cualitativa y cuantitativa con mínima preparación de la muestra, proporcionando espectros característicos de las estructuras cristalinas identificadas (Agullón-Rueda, 2010; Domingo, 2011). Su aplicación en la identificación de compuestos presentes en materiales pétreos, que pueden causar su deterioro, como las sales, o aumentar su cohesión, como los productos consolidantes, puede llevarse a cabo in-situ mediante equipos Raman portátiles, o en el laboratorio, mediante el análisis de muestras en las que puede aplicarse la microscopía Raman confocal de imagen, que proporciona una mayor información composicional mediante la adquisición de mapas espectrales obtenidos en diferentes áreas superficiales y a diferentes profundidades. La espectroscopía Micro-Raman permite la detección de fases amorfas y cristalinas de tamaño nano y micrométrico de productos consolidantes basados en nanopartículas (López-Arce *et al.* 2010a), así como la identificación de diferentes fases polimórficas de carbonato cálcico presentes en este tipo de consolidantes, como en morteros de cal (Martínez-Ramírez *et al.* 2003), cementos (Ibañez *et al.* 2007) o en materiales pétreos (Martínez-Azkarazo *et al.* 2008), pudiendo incluso ofrecer información sobre antiguas tecnologías de fabricación y metodologías de aplicación relevantes para la conservación de monumentos históricos (Edwards y Farwell, 2008).

Un ejemplo de la utilización de la técnica Raman-confocal se observa en la figura 7 en la que se muestra un mapa espectral de la superficie de la dolomía de Redueña. En este caso se ha utilizado una muestra de la misma dolomía tratada con la solución de nanopartículas de Ca(OH)_2 con una concentración de 5g/l. Se ha empleado un láser de $\lambda=532$ nm y un objetivo 50x. El tono verde corresponde al promedio de espectros Raman de CaCO_3 (calcita) producido por carbonatación de las nanopartículas, el tono azul corresponde al promedio de espectros Raman de $\text{MgCa(CO}_3)_2$ (dolomita) del sustrato pétreo, y el tono púrpura corresponde a una mezcla de ambos. Se observa la diferencia de ruido en los espectros característicos de la calcita y dolomita cuando las nanopartículas están recién aplicadas y al cabo de 1 mes de ser aplicadas en condiciones de laboratorio (20°C y 50±10% HR).

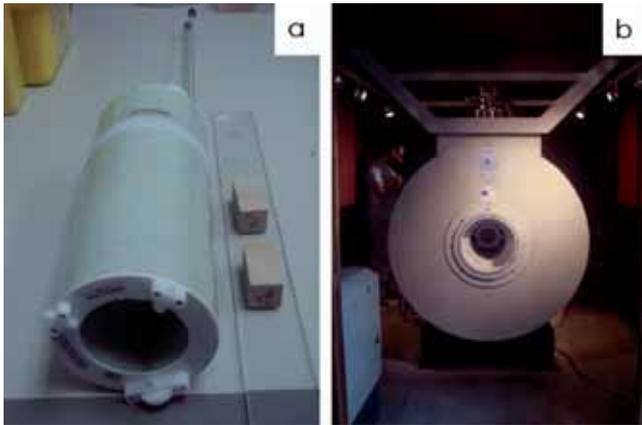


Figura 8. Equipo de resonancia magnética nuclear del CAI de RMN de la UCM. Muestras de dolomías para analizar e introducir dentro de la sonda (a) y equipo de RMN (b).

Propiedades físicas

La durabilidad de un material es la capacidad de resistir y mantener su tamaño y forma original, aspecto estético y propiedades mecánicas a lo largo del tiempo (Bell, 1993). Por tanto, la determinación de las propiedades físicas (sistema poroso, rugosidad superficial, color, comportamiento hídrico y propiedades mecánicas) de un material pétreo se hace necesaria para cuantificar su grado de deterioro o cohesión, así como para evaluar la eficacia de productos aplicados para incrementar su durabilidad.

El sistema poroso de las rocas es la vía de conexión entre los diferentes ambientes que existen en el entorno de la piedra. Por este motivo su conocimiento es de gran interés para entender las causas de su deterioro y los efectos que pueden generar los tratamientos de consolidación e hidrofugación para su conservación.

En materiales pétreos, los parámetros porosimétricos normalmente son calculados mediante porosímetros de intrusión de mercurio con lo que es posible determinar diámetros de poros de entre 0.005 μm a 400 μm , estableciendo el límite entre el volumen de microporos y macroporos en 5 μm .

Velocidad de propagación de ultrasonidos

Es una técnica no destructiva que proporciona información sobre el grado de deterioro de los materiales y nos permite determinar la efectividad y durabilidad de los tratamientos de consolidación (Fort, 2008). Con ella se determina la velocidad de propagación de las ondas de ultrasonidos longitudinales (V_p) en probetas antes y después de ser tratadas con nanopartículas utilizando equipos cuya precisión es de 0,1 μs , con el método de transmisión/recepción directa y transductores de 54 kHz y 1 Mhz de frecuencia, sobre diferentes superficies de diámetro dependiendo del tamaño de las muestras. Mediante esta técnica también se obtiene información sobre la anisotropía del material.

48

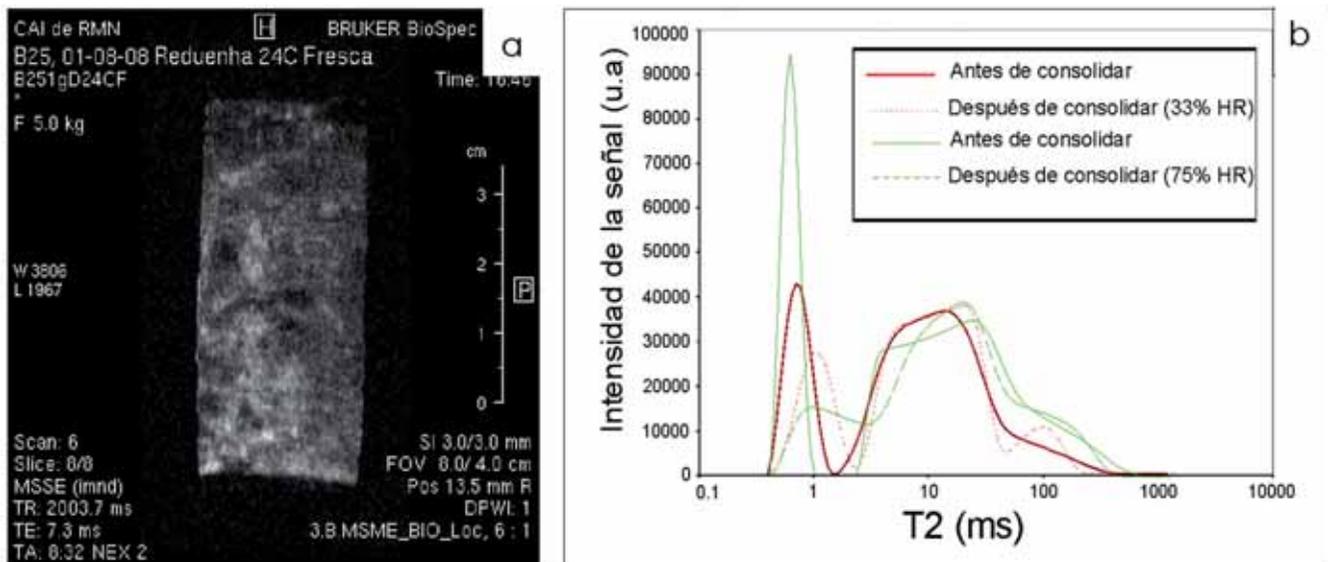


Figura 9. Análisis de RMI y relaxometría. Imagen obtenida mediante RMI de dolomía saturada con agua (a) y curvas de distribución de los tiempos de T2 antes y después de consolidar la muestra con nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (b).

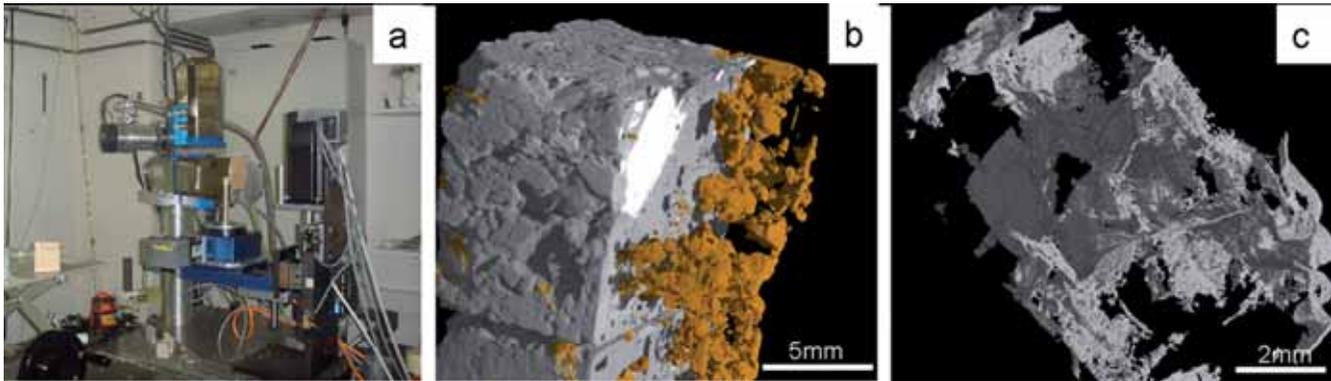


Figura 10. Equipo de micro-CT Scan de la universidad de Gante (Bélgica)(a), imágenes CT-SCAN de granito mostrando la biotita (en ocre) (b), fisura provocada por el ensayo de cristalización de sales (c).

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)-Imagen (RMI) y Relaxometría

También es una técnica no destructiva que proporciona información del sistema poroso de los materiales. Mediante esta técnica es posible determinar mediante resonancia de imagen (RMI) y relaxometría la localización y profundidad de penetración de productos consolidantes en materiales pétreos (López-Arce *et al.* 2010). Para llevar a cabo estos análisis es necesario saturar las muestras previamente con agua, por lo que se aprovecha el ensayo de saturación de agua a vacío para introducir el agua en el interior de la porosidad conectada del material pétreo a estudiar, cubriendo éste posteriormente con parafilm para evitar la evaporación del agua durante la ejecución de los análisis de resonancia. Mediante la adquisición de imágenes puede obtenerse información espacialmente resuelta o distribución localizada, de la estructura en 3D o imágenes bidimensionales, de las señales obtenidas en diferentes secciones de la muestra. La señal de la densidad protónica del agua, así como las señales de los tiempos de relajación tras la magnetización de las muestras, tiempo de relajación longitudinal o red-spin protón del agua (T1) y tiempo de relajación transversal o spin-spin (T2), que pueden relacionarse con la abundancia y el tamaño de los poros y las modificaciones sufridas por el deterioro o por la consolidación del material pétreo. Altos valores de tiempos de relajación T1 y T2 obtenidos por RMI están relacionados con la presencia de grandes poros (Fantazzini *et al.* 2003; Viola *et al.* 2006), mientras que un decrecimiento de estos tiempos significa la disminución del tamaño de los poros o la generación de poros más pequeños, lo que resulta de gran utilidad a la hora de determinar el efecto que causan los productos conso-

lidantes en la modificación de la estructura porosa de materiales pétreos.

Por otro lado, los análisis de relaxometría se realizan a continuación de los análisis de imagen sin ninguna manipulación de las muestras. La relaxometría permite obtener curvas de distribución de tiempos de relajación T1 y T2 del conjunto de las muestras mediante el procesamiento de datos con programas específicos (Borgia *et al.* 2000). Las curvas de T1 y T2 suelen ser unimodales o bimodales. Si una curva que representa la distribución de T1 muestra grandes diferencias antes y después de la modificación del sistema poroso de un material, ya sea por causa de su deterioro o por su consolidación, en la que se pasa de una distribución unimodal a otra bimodal, dando lugar a una curva más estrecha y a la aparición de una curva más ancha a menores tiempos de relajación, donde T1 decrece, puede interpretarse por una porosidad más interconectada y en poros más pequeños (Viola *et al.* 2006). Desplazamientos de las curvas hacia tiempos más largos se han podido interpretar como la formación de microfracturas y el incremento de las relaciones locales superficie-volumen; cuanto mayor es la relación entre el volumen de poro y su superficie específica, mayor es el valor de T1 (Alesiani *et al.* 2003) Curvas de T1 con un pico ancho a tiempos mayores de 1000 ms se interpretan como menores relaciones superficie-volumen (Borgia *et al.* 2001). La figura 8 muestra el equipo de resonancia magnética nuclear del CAI de RMN de la UCM, las muestras de dolomías para analizar e introducir dentro de la sonda (a) y equipo de RMN (b). En la figura 9 se observan los resultados de un análisis de RMI y relaxometría realizado en una dolomía saturada con agua (fig. 9a) y las curvas de distribución de los tiempos de T2 antes y después de consolidar la muestra con nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (fig. 9b).

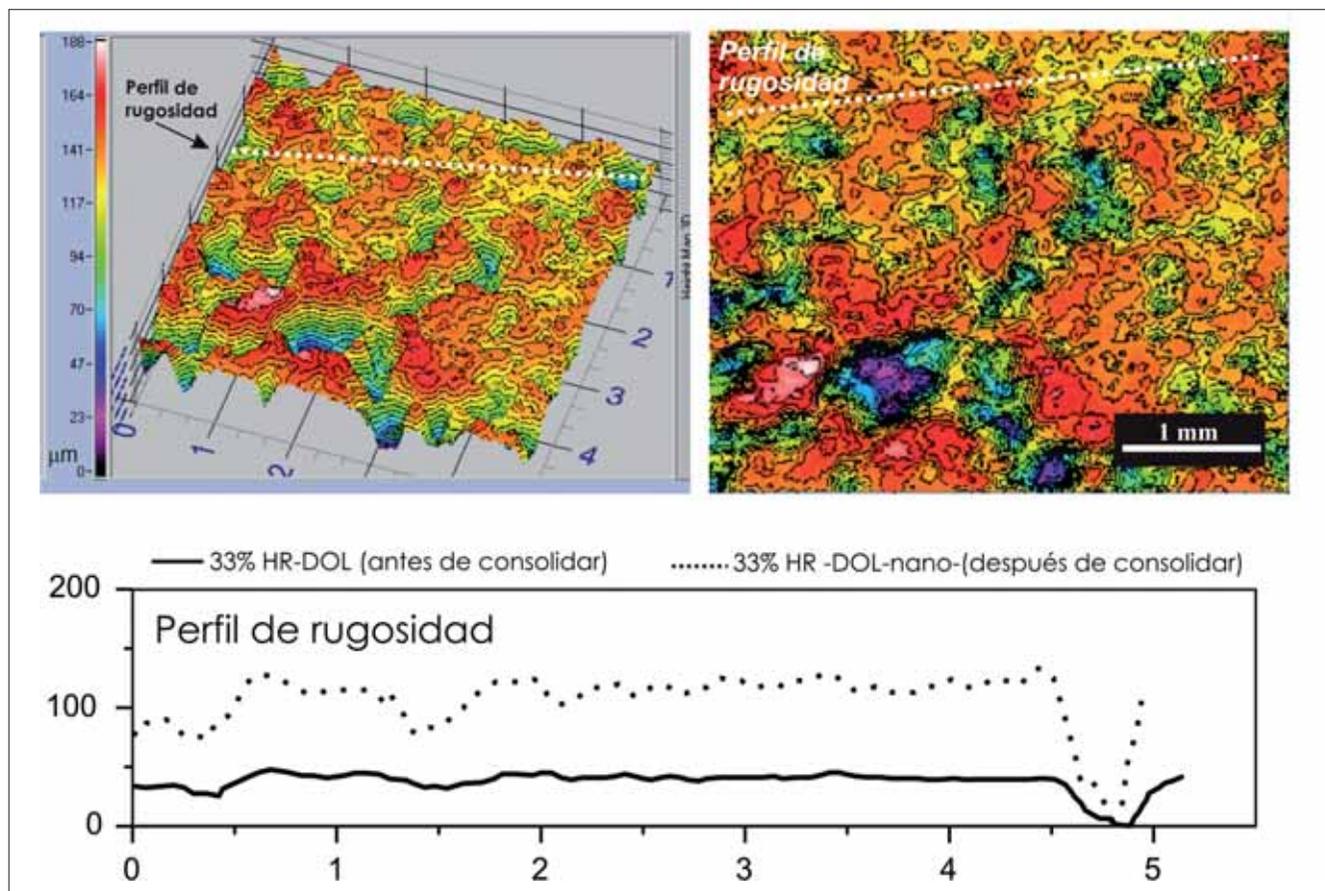


Figura 11. Mapa topográfico 3D de rugosidad óptica superficial obtenida en dolomía tratada con nanopartículas de Ca(OH)₂, perfiles de rugosidad obtenidos antes y después del tratamiento. (Tomado de López-Arce *et al.* 2010b).

Tomografía de rayos-X computerizada

Los análisis mediante tomografía y micro-tomografía computerizada de rayos-X (CT-scan) son cada vez más utilizados en la conservación y restauración del patrimonio cultural a nivel mundial, como técnica de análisis no destructiva, para la evaluación de la estructura porosa de los materiales, proporcionando imágenes del interior de los mismos por contraste de densidades de sus distintos componentes y permitiendo la realización de reconstrucciones y modelos 3D. Esta técnica ofrece una gran cantidad de información, necesaria y no visible mediante otras técnicas, con la ventaja de seguir conservando la integridad de los materiales analizados, de especial importancia en piezas patrimoniales.

Esta técnica resulta de gran utilidad para poder optimizar los métodos tanto de consolidación como de desalinización de materiales pétreos. La modificación de la estructura porosa causada por el deterioro de los materiales pétreos (López-Arce *et al.* 2009), así como

por la aplicación de productos consolidantes (Cnudde *et al.* 2009) puede ser fácilmente evaluada por esta técnica, pudiendo determinar el grado de penetración en los diferentes materiales, definiendo los productos, los métodos y las condiciones de aplicación de consolidantes más adecuados para preservar a un mayor largo plazo nuestro patrimonio arquitectónico y escultórico. La figura 10, muestra el equipo de micro-CT scan de la universidad de Gante (Bélgica) (fig. 10a) y dos imágenes obtenidas con esta técnica en una muestra de granito en las que se observan los minerales de biotita (aislados y coloreados en ocre en el tratamiento de imágenes) (fig. 10b) y una fisura provocada por el ensayo de cristalización de sales (fig. 10c).

Rugosidad superficial

La rugosidad de la superficie de los materiales es una característica de su textura superficial que puede afectar en gran medida a su durabilidad por la capacidad de

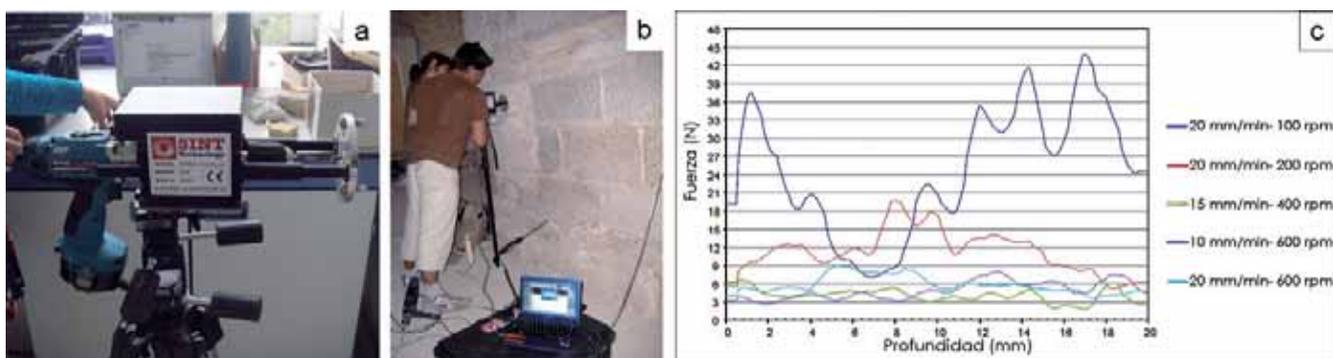


Figura 12. Equipo de medida de la resistencia a la perforación (DRMS) (a y b), curvas obtenidas con el DRMX en diferentes condiciones (c).

adhesión y retención de partículas que pueden provocar su deterioro, materia orgánica o partículas contaminantes que pueden general sales, o aumentar su resistencia mecánica facilitando la adhesión de productos de protección consolidantes.

Los primeros rugosímetros aparecieron en la década de 1930, para medir la textura superficial de los materiales con perfilómetros en 2D mediante calibres de contacto. Actualmente también se utilizan rugosímetros ópticos o láseres que permiten obtener mapas topográficos en 3D de la rugosidad superficial de los materiales. La norma ISO 4287:1984 define los principales parámetros de rugosidad: Ra, como la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones de la media del perfil; Rq, que representa la desviación de la raíz cuadrada del total del perfil de medida y Rz, como la suma de las distancias verticales entre los cinco picos más altos y los cinco valles más profundos de cada tramo de medida dentro del perfil.

Las medidas de rugosidad de materiales pétreos resultan muy útiles en la determinación de la eficacia de productos de limpieza de superficie o en la evaluación de la variación de la rugosidad superficial de materiales que han sido tratados con productos consolidantes. El cambio de textura, la mejora de la microrugosidad de la superficie e incluso el espesor de la capa del producto depositado sobre la superficie del sustrato a tratar, se puede determinar fácilmente con esta técnica.

Normalmente se utilizan rugosímetros ópticos cuyo campo de medida es de 5x5 mm, con una resolución de 2,5 μm . Para calcular los parámetros de rugosidad se utiliza un software que viene integrado al equipo siguiendo la norma DIN EN ISO 3274:1996.

La figura 11 muestra el mapa topográfico 3D de rugosidad óptica superficial obtenida en una dolomía tratada con nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, así como los perfiles de rugosidad obtenidos a partir de estas imágenes antes y después del tratamiento.

Color

Los parámetros cromáticos definen cuantitativamente el color de los materiales, incluyen las coordenadas cromáticas e índices cromáticos (Fort 1996a, Esbert *et al.* 1997). Se pueden utilizar varias escalas, siendo una de las más utilizadas la CIE 1976 (L^* , a^* , b^*), en la que se definen parámetros como la Luminosidad (L^*), que cuantifica la cantidad de estímulo luminoso que recibe el observador; las Coordenadas cromáticas a^* y b^* que representan el grado de saturación hacia el verde ($-a^*$) y hacia el rojo ($+a^*$), hacia el azul ($-b^*$), y hacia el amarillo ($+b^*$); el Índice de blanco (IB) que expresa el grado de blanco que presenta una superficie, e índice de amarillo (IA) que indica el grado en el cual la superficie de la muestra es diferente del blanco ideal en la dirección del amarillo y la Croma (C^*) que hace referencia a la saturación del color. En términos de conservación del patrimonio, la medida del color se utiliza para verificar cambios de los parámetros durante procesos de ensuciamiento y limpieza, y cuando se aplican productos consolidantes e hidrofugantes a los materiales pétreos.

Propiedades hídricas

La determinación de las propiedades hídricas proporciona información sobre el comportamiento de los materiales ante la presencia de agua. Nos indican cómo penetra el agua en el sistema poroso de la roca y cómo los tratamientos de consolidación y de hidrofugación hace a los materiales más resistentes a la acción del agua, aumentando su durabilidad. Por lo tanto es una técnica esencial para evaluar la eficacia e idoneidad de los tratamientos de conservación.

El método de absorción de agua continua permite una caracterización precisa de materiales de construcción con altas tasas de absorción ($C > 10 \text{ kg/m}^2 \text{ h}^{0.5}$) y con áreas de contacto pequeñas en comparación con el método

tradicional no continuo (Benavente *et al.* 2007; Cueto *et al.* 2009). Existen equipos de medida de registro continuo que permiten realizar diferentes ensayos hídricos como la permeabilidad al vapor de agua, inmersión total o absorción y desorción de agua capilar, entre los cuales está el Aquasor. El ensayo de absorción de agua bajo vacío se realiza para determinar la densidad real y aparente, la porosidad abierta y para cuantificar la cantidad de agua absorbida por las muestras una vez alcanzada la saturación, según la norma UNE-EN 1936:2007.

Propiedades mecánicas: resistencia a la perforación (*microdrilling*, DRMS)

El *microdrilling* (microperforador) es una técnica de análisis micro-destrucciona portátil que determina la resistencia a la perforación de los materiales midiendo su resistencia en la superficie y en profundidad (fig. 12). Se utiliza para la caracterización de piedra u otros materiales en profundidad, para detectar formas de deterioro o intervenciones antiguas y para evaluar acciones de conservación adecuadas. Como resultado de un proyecto europeo (EC Hardrock SMT4-CT96-2056), en 2001 se comercializó el Drilling Resistance Measurements System, DRMS producido por Sint Technology (Italia) siendo la máquina más usada hoy en día, aunque, en 2005 otra máquina taladradora llamada "Tersis" fue producida por Geotron-Electronic (Alemania). Esta técnica es de interés para evaluar la mejora de la dureza superficial de la piedra tratada y conocer la profundidad de penetración del producto aplicado (Pinto y Delgado Rodrigues 2008; Delgado-Rodrigues *et al.* 2002; Tiano *et al.* 2000).

El sistema de medida de resistencia a la perforación (DRMS) se compone de un taladro equipado con dos motores de precisión (uno para mantener la velocidad de rotación predefinida y otro para mantener la velocidad de rotación constante) (fig. 12a). Toda la operación se controla con una unidad electrónica o directamente con un ordenador (fig. 12b) donde se registra la posición del taladro con un intervalo de 0,1mm y la correspondiente fuerza necesaria de perforación (Fratini *et al.* 2006). Este sistema mide la fuerza necesaria para lograr una determinada penetración mientras la velocidad de rotación y la velocidad de penetración son constantes obteniendo un gráfico de fuerza (N) versus penetración (mm). Los resultados pueden ser graficados dependiendo de la resistencia a la penetración utilizando diferentes velocidades de rotación y de penetración. La figura 12c representa las diferentes curvas obtenidas de ensayos realizados sobre una muestra de dolomía. Algunas de

las variables que hay que tener en cuenta al trabajar con esta técnica son:

- a) Condiciones de medida: dependiendo del material cuya resistencia se quiere medir se han de determinar la profundidad (hasta 50mm), la velocidad de penetración y la velocidad de rotación.
- b) Variabilidad de las brocas: Existen diferentes tipos de diseño y materiales de brocas (de acero, tungsteno o diamante) que tienen como consecuencia diferentes valores de resistencia a la perforación (Delgado *et al.* 2002).
- c) Tamaño de la broca: Para medir la resistencia a la perforación normalmente se utilizan brocas de 5mm de diámetro. Sin embargo, usando brocas con diferentes diámetros se puede optimizar la respuesta del DRMS.
- d) Acumulación de polvo: El polvo que queda almacenado alrededor de la broca y el agujero produce un efecto de empaque en las zonas más profundas que incrementa artificialmente la resistencia a la perforación (Delgado *et al.* 2002).
- e) Desgaste de la broca: la resistencia a la perforación incrementa durante la vida útil de la broca incluso cuando se perfora un material más o menos homogéneo. Por ello, al comienzo y a intervalos regulares durante la vida útil de las brocas se han de utilizar materiales de calibración (muestras de referencia artificial compuestas por porcelana, vidrio cerámico Macor®, halita natural o halita cristalina) para poder aplicar fórmulas de corrección a las fuerzas de penetración medidas basadas en la duración y resistencia del primer agujero (Pamplona *et al.* 2010).
- f) Dureza del material: La fuerza máxima está limitada a 100N, excluyendo su uso en algunas aplicaciones haciendo necesario el desarrollo de otras técnicas basadas en el uso de brocas de diamante (Mimoso *et al.* 2005). Además, en el caso de rocas constituidas por granos gruesos se han de escoger las variables adecuadas para medir la dureza del conjunto del material y no la dureza de cada constituyente de forma singular.

Conclusión

La nanotecnología abre nuevas posibilidades de poder aplicar tratamientos que sean específicos a las actuaciones a realizar y en base a las propiedades de los materiales que constituyen el bien cultural a preservar. Las técnicas de consolidación y de protección de la superficie de los materiales pétreos, al ser realizados

con productos naturales favorecen una mayor compatibilidad entre los nuevos materiales y los originales. Pero hay que tener presente que las intervenciones que se realizan sobre el patrimonio pétreo tienen que estar muy contrastadas y validadas para disminuir el riesgo de llevar a cabo intervenciones que aceleren los procesos de deterioro de los materiales a proteger. Las nanopartículas pueden mejorar la penetración de los tratamientos en el sustrato pétreo, pueden aumentar la cohesión de sus componentes, evitar la colonización de microorganismos, además de evitar o retrasar el uso de nuevas aplicaciones y en definitiva, proporcionar a los bienes culturales una mayor durabilidad o capacidad de resistencia ante los agentes de deterioro. A pesar de estas ventajas, es necesario investigar sobre los diferentes métodos y ambientes de aplicación y sobre los tratamientos más adecuados considerando las propiedades físicas y químicas de los materiales a conservar. La irreversibilidad de los tratamientos, la idoneidad y compatibilidad entre materiales y su durabilidad son aspectos a tener presentes. Se debe contemplar que ante cualquier nueva tecnología que se va a utilizar para la conservación de nuestro patrimonio cultural, tiene que haber sido investigado y contrastado previamente desde diferentes visiones; no solo por los investigadores del ámbito de las Ciencias del Patrimonio desde sus laboratorios, sino también por los que desarrollan su actividad a pie de obra, siendo necesario esa colaboración conjunta de trabajo de laboratorio y trabajo de campo para poder analizar las necesidades específicas y buscar el método adecuado para su problemática.

Pero ante estas problemáticas se añade la investigación en la síntesis y aplicación de estos nanomateriales de conservación en la obra, facilitando la ejecución del trabajo del restaurador-conservador y a unos costes adecuados.

Aunque la base química de muchos tratamientos de nanopartículas es la misma que tratamientos tradicionales que no siempre han funcionado adecuadamente, la posibilidad de modificar el tamaño de las partículas que se generan durante su proceso de consolidación en el interior o en la superficie de los materiales pueden evitar los efectos secundarios de muchos de esos tratamientos.

El desarrollo de nuevas tecnologías aplicadas a la valoración del efecto consolidante de las nanopartículas tales como la resonancia magnética nuclear, el microdrilling, el rugosímetro, la tomografía de rayos X computerizada o la microscopía Raman-Confocal son ejemplos de la oportunidad de aplicar técnicas de última generación en el campo de la nanotecnología y en la consolidación del patrimonio pétreo.

Agradecimientos: A los programas Geomateriales (S2009/MAT-1629, www.geomateriales.es) y CONSO-LIDER-TCP (CSD2007-0058), a la financiación de grupo de investigación de la UCM: Alteración y Conservación de los materiales pétreos del Patrimonio (ref. 921349, www.conservacionpatrimonio.es) y al CAI de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de la Universidad Complutense de Madrid.

Bibliografía

AGULLÓN-RUEDA, F. (2010): “Espectroscopía Raman”. *La Ciencia y el Arte I. Ciencias experimentales y Conservación del Patrimonio Histórico*, IPCE, Ministerio de Cultura, pp. 117-125.

ALESIANI, M.; CAPUANI, S., y MARAVIGLIA, B. (2003a): “NMR study on the early stages of hydration of a porous carbonate stone”, *Magnetic Resonance Imaging* 21 (4), pp. 333-335.

ALVAREZ DE BUERGO, M., y FORT, R. (2001): “A basic methodology for evaluating and selecting water-proofing treatments applied to carbonatic materials”, *Progress in Organic Coatings*, 43, pp. 258-266.

ASHURST, J., y DIMES, F. G. (1990): “The cleaning and treatment of limestone by the lime method”, in *Conservation of Building and Decorative Stone*, vol. 2, pp. 169-84.

BAGLIONI, P., y GIORGI, R. (2006): “Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage”, *Soft. Matter*, pp. 293-303.

BELL, F.G. (1993): “Durability of carbonate rock as building Stone with comments on its preservation”, *Environmental Geology*, 21, pp. 187-200.

BENAVENTE, D.; CUETO, N.; MARTINEZ-MARTINEZ, J.; GARCÍA DEL CURA, M. A., y CAÑAVÉRAS J. C. (2007): “The role of petrophysical properties of porous building rocks on salt weathering”. *Environ. Geol.*, 52, pp. 197-206.

BORGIA, G. C.; BROWN, R. J. S., y FANTAZZINI, P. (2000): “Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data II: data spacing, T2 data, systematic data errors, and diagnostics”, *J Magn Reson*, 147, pp. 273-85.

BORGIA, G. C.; BORTOLOTTI, V., y FANTAZZINI, P. (2001): "Changes of the local pore space structure quantified in heterogeneous porous media by ^1H magnetic resonance relaxation tomography", *J Appl Phys*, 90(3), pp. 1155-1163.

CARRETI, E. Y DEI, L. (2004): "Physicochemical characterization of acrylic polymeric resins coating porous materials of artistic interest" *Prog. Org. Coat*, 49, pp. 282-289.

CILIBERTO, E.; CONDORELLI, G.G.; LA DELFA, S., y VISCUSO E. (2008): "Nanoparticles of $\text{Sr}(\text{OH})_2$: synthesis in homogeneous phase at low temperature and application for cultural heritage artefacts", *Applied Physics A. Materials Science & Processing*, 92, pp.137-141.

CNUDDÉ, V.; DUBRUEL, P.; DE WINNE, K.; DE WITTE, I.; MASSCHAELE, B.; JACOBS, P., y SCHACHT E. (2009): "The use of X-ray tomography in the study of water repellents and consolidantes", *Engineering Geology*, 103 (3-4), pp. 84-92.

CUETO, N.; BENAVENTE, D.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J., y GARCÍA-DEL-CURA, M. A. (2009): "Rock fabric, pore geometry and mineralogy effects on water transport in fractured dolostones". *Eng. Geol.*, 107, 1-2, pp. 1-15.

DANIELLE, V.; TAGLIERI, G., y QUARESIMA, R. (2008): "The nanolimes in cultural heritage conservation: characterisation and analysis of the carbonatation process", *Journal of Cultural Heritage*, 9(3), pp. 294-301.

DEI, L., y SALVADORI, B. (2006). "Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay", *Journal of Cultural Heritage* 7(2), pp. 110-115.

DERCZ, G.; PAJAK, L., PRUSIK, K.; PIELASZEK, R.; MALINOWSKI, J. J. y PUDŁO, W. (2007): "Structure Analysis of Nanocrystalline MgO Aerogel Prepared by Sol-Gel Method", *Solid State Phenomena* v. 130, pp. 203-206.

DELGADO RODRIGUES, J.; FERREIRA PINTO, A .P. y COSTA, D. (2002): "Tracing of decay profiles and evaluation of Stone treatments by means of microdrilling techniques", *Journal of Cultural Heritage* 3, pp. 117-125.

DIN EN ISO 3274 (1996): Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method - Nominal characteristics of contact (stylus) instruments.

DOMINGO, C. (2011): "Técnicas de espectroscopía Raman aplicadas a conservación", *La Ciencia y el Arte III. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, IPCE, Ministerio de Cultura, Madrid, pp. 67-82

EDWARDS, H.G.M., y FARWELL, D.W. (2008): "The conservational heritage of wall paintings and buildings: an FT-Raman spectroscopic study of prehistoric, Roman, mediaeval and Renaissance lime substrates and mortars", *J. Raman Spectrosc*, 39(8), pp. 985-992.

FANTAZZINI, P.; SALEM, A.; TIMELLINI, G.; TUCCI, A., y VIOLA R. (2003): "Microstructure changes in fired ceramics quantified by magnetic resonance relaxation and imaging", *Journal of Applied Physics* 94, pp. 5337-5342.

FELLER, R. L. (1994): *Accelerated Ageing: Photochemical and Thermal Aspects*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, CA.

FORT, R. (1996): "Características cromáticas de los materiales de construcción", en *Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico*, Ed. F. Mingarro. Editorial Complutense, Madrid, pp. 213-226.

FORT, R. (2007a): "Polímeros sintéticos para la conservación de materiales pétreos", en *Ciencia, Tecnología y Sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo*. Pérez-Monserrat, E.M., Gómez-Heras, M. Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (eds), Dpto. Publicaciones Universidad Popular José Hierro, San Sebastián de los Reyes, pp. 71-82.

FORT, R. (2007b): "La contaminación atmosférica en el deterioro del patrimonio monumental: Medidas de prevención", en *Ciencia, Tecnología y Sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo*. Pérez-Monserrat, E. M., Gómez-Heras, M. Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (eds). Dpto. Publicaciones Universidad Popular José Hierro, San Sebastián de los Reyes, pp. 57-70.

FORT, R. (2008): "Aplicación de la Técnica de propagación de ondas ultrasónicas en el patrimonio pétreo", en *Durabilidad y conservación de materiales tradicionales naturales del patrimonio arquitectónico*, Ed. Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción (INTROMAC), Junta de Extremadura, pp. 107-133.

- FORT, R.; GARCÍA DEL CURA, M. A.; VARAS, M. J.; BERNABEU, A.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M.; BENAVENTE, D.; VÁZQUEZ-CALVO, C.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J., y PÉREZ-MONSERRAT, E. (2008 a): “La petrología: una disciplina básica para el avance en la Investigación y conservación del patrimonio”, en *La investigación sobre Patrimonio Cultural*, Saiz, C., Rogelio, M. A. (ed), Ed. Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural, pp. 217-239,270.
- FORT, R.; FERNÁNDEZ-REVUELTA, B.; VARAS, M. J.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M., y TABORDA, M. (2008b): “Influencia de la anisotropía en la durabilidad de las dolomías del cretácico de la Comunidad de Madrid frente a la cristalización de sales”, *Materiales de Construcción*, Vol 58, 289-290, pp. 161-177.
- FRATINI, F.; RESCIC, S., y TIANO, P. (2006): “A new portable system for determining the state of conservation of monumental stones”, *Materials and Structures* 39, n 2, March, pp. 125-132.
- ESBERT, R.; ORDAZ, J.; ALONSO, F. J.; MONTOTO, M.; GONZÁLEZ LIMON, T., y ÁLVAREZ DE BUERGO, M. (1997): *Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos*, Colegio de aparejadores y arquitectos técnicos de Barcelona, pp. 139.
- GIORGI, R.; BOZZI, C.; DEI, L.; GABBIANI, CH.; NINHAM, BW., y BAGLIONI P. (2005): “Nanoparticles of Mg(OH)₂: Synthesis and application to paper conservation”, *Langmuir* 21, pp. 8495-8500.
- GIORGI, R.; CHELAZZI, D.; FRATINI, E.; LANGER, S.; NIKLASSON, A.; RADEMAR, M.; SVENSSON, J.E., y BAGLIONI, P. (2009): “Nanoparticles Of Calcium Hydroxide For Wood Deacidification: Decreasing The Emissions Of Organic Acid Vapors In Church Organ Environments”, *Journal of Cultural Heritage* 10, pp. 206-213 .
- GÓMEZ, L. S. (2008): *Síntesis y caracterización de óxidos Nanoestructurados de Gadolinio e Ytrio dopados con europio obtenidos mediante el Método de spray pirolisis*, Tesis doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, <http://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/5126>.
- GÓMEZ, L. S.; LÓPEZ-ARCE, P.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M., y FORT, R. (2009): *La consolidación de materiales pétreos mediante nanopartículas*, 10ª Reunión de la Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural (RTPHC), Granada.
- GÓMEZ, L. S.; LÓPEZ-ARCE, P.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M., y FORT, R. (2009b): *R. Calcium hydroxide nanoparticles crystallization on carbonate stones: Dynamic experiments with heating/cooling and peltier stage esem*, Proceedings of the 10th Interamerican Congress of Electron Microscopy (CIASEM 2009), Rosario, Argentina.
- GÓMEZ, L. S.; LÓPEZ-ARCE, P.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M., y FORT, R. (2010): “Comportamiento cristalino de Nanopartículas de Portlandita (Ca(OH)₂) en condiciones de alta humedad relativa”, *Macla*, 13, pp. 103-104.
- GÓMEZ, L. S.; LÓPEZ-ARCE, P.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M., y FORT, R. (2011): “La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural”, *Revista Patrimonio cultural de España 4, Patrimonio e Innovación*, Ministerio de Cultura, Madrid.
- HANSEN, E.; DOEHNE E.; FIDLER, J.; LARSON, J.; MARTIN, B.; MATTEINI, M.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; SEBASTIÁN PARDO, E.; PRICE, C.; DE TAGLE, A.; TEUTONICO J. M., y WEISS N. (2004): “A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials”. *Reviews in Conservation* 4, pp. 13-25.
- HERNANDO, A.; GONZÁLEZ, J. M.; GARCÍA, M. A.; MARÍN, P., y CRESPO, P. (2006): “Nanomagnetismo”, *Revista Sistema madri+d, Especial Nanociencia y Nanotecnología. Monografía*, 15, pp. 37-42.
- IBAÑEZ, J.; ARTÚS, L.; CUSCÓ, R.; LÓPEZ, A.; MENÉNDEZ, E.; ANDRADE, M. C., y RAMAN SPECTROSC, J. (2007): *Hydration and carbonation of monoclinic C2S and C3S studied by Raman spectroscopy* 38(1), pp. 61-67.
- ISO 4287 (1984) Surface roughness—terminology: Part 1. Surface and its parameters.
- KIM, E. K.; WON, J.; DO, J.; KIM, S. D., y KANG Y. S. (2008): “Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants.” *Journal of Cultural Heritage*, 10(2), pp. 214-221.
- LÓPEZ-ARCE, P.; VARAS, M. J.; DEWANCKELE, J.; PIETERS, K.; VÁZQUEZ-CALVO, C.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M.; FORT R., y JACOBS P.(2009): “Modification of the pore system of dolostone and granite after sodium sulphate salt crystallization test”, *Proceedings 12th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, 15-19 septiembre 2009, Dortmund, Alemania, pp. 60-61, ISBN 978-3-00-028697-1.

LÓPEZ-ARCE, P.; GÓMEZ, L. S.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M.; FORT, F.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S., y BAILO, E. (2010a): "Consolidation of carbonate stones with nanoparticles", *Proceedings of 8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Patras, Grecia, pp. 110-111.

LÓPEZ-ARCE, P.; GÓMEZ, L. S.; PINHO, L.; FERNÁNDEZ-VALLE, M. E.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M., y FORT, F. (2010b): "Influence of porosity and relative humidity in the consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles: assessment of consolidation effectiveness with non destructive techniques", *Materials Characterization*, 61(2) pp.168-184.

LÓPEZ-ARCE, P.; GÓMEZ-VILLALBA, L. S.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M., y FORT, R. (2011): "Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs", *Powder Technol.*, 205, pp. 263-269.

MANOUDIS, P.; KARAPANAGIOTIS, I.; TSAKALOF, A.; ZUBURTIKUDIS, I.; KOLINKEOVÁ, B., y PANAYIOTOU, C., (2009): "Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets", *Appl Phys A* 97, pp.351-360.

MANOUDIS, P.; PAPADOPOULOU, S., KARAPANAGIOTIS, I.; TSAKALOF, A.; ZUBURTIKUDIS, I., y PANAYIOTOU, C. (2007): "Polymer-Silica nanoparticles composite films as protective coatings for stone-based monuments", *Journal of Physics: Conference Series* 61, pp. 1361-1365.

MALAGA-STARZEC, K. ; AKESSON, U., *et al.* (2006): "Microscopic and macroscopic characterization of the porosity of marble as a function of temperature and impregnation." *Construction and Building Materials* 20,10, pp. 939-947.

MARTÍNEZ-AZKARAZO, I.; SMITH, D. C.; ZULOAGA, O.; OLAZABAL, M. A., y MADARIAGA, J. M. (2008): "Evaluation of three different mobile Raman microscopes employed to study deteriorated civil building stones J.", *Raman Spectrosc*, 39(8), pp.1018-1029.

MARTINEZ-RAMIREZ, S.; SANCHEZ-CORTES, S.; GARCIA-RAMOS, J. V.; DOMINGO, C.; FORTES, C., y BLANCO-VARELA, M. T. (2003): "Micro-Raman spectroscopy applied to depth profiles of carbonates formed in lime mortar", *Cement Concrete Res.*; 33(12), pp. 2063-2068.

MIMOSO, J. M., y COSTA, D. (2005): "A new DRMS drilling technique for the laboratory" . *8ª Conferência sobre Non Destructive Investigation and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of Cultural and Environmental Heritage*, Lecce.

MILOSEVIC, O.; MANCIC, L.; RABANAL, M. E.; GOMEZ, L. S., y MARINKOVIC, K. (2009): "Aerosol route in processing of nanostructured functional materials", *KONA Powder and particle Journal* 27, pp. 84-106.

MIRANDA, R. (2006): "Efectos de tamaño cuántico y su importancia para la reactividad y estabilidad de nanoestructuras", *Revista Sistema madri +d, Especial Nanociencia y Nanotecnología. Monografía* 15, pp.19-25.

MOSQUERA, M.J.; DE LOS SONTOS, D. M.; MONTES, A., y VALDÉZ-CASTRO, L. (2008): *New materials for consolidating stone Langmuir* 24, pp. 2772-2778.

PAMPLONA, M.; KOCHER, M.; SNETHLAGE, R., *et al.* (2007): *Drilling resistance: overview and outlook zeitschrift der deutschen gesellschaft fur geowissenschaften*, 158, 3, pp. 665-676.

PINTO, A. P. F, y RODRIGUES, J. D. (2008): "Stone consolidation: The role of treatment procedures", *Journal Of Cultural Heritage* 9(1), pp. 38-53.

PRICE, C. A. (1996): *Stone conservation, an overview of current research in conservation reference series*. The Getty conservation Institute.

TIANO, P.; DELGADO RODRIGUES, J.; DE WITTE, E.; VERGES-BELMIN, V.; MASSEY, S.; SNETHLAGE, R.; COSTA, D.; CADOT-LEROUX, L.; GARROD, E., y SINGER B. (2000): "The conservation of monuments: a new method to evaluate consolidating treatments", *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments* 6 (2), pp. 133-150.

SCHAAF, P.; SERNA, R.; LUNNEY, J. G., y FOGARASSY, E. (2007): *Laser Synthesis and Processing of Advanced Materials*, Volume 254, Issue 4, pp. 789-1356.

STEFANIDOU, M. (2010): "The role of nano-particles to SALT decay of mortars", *Proceedings of 8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Patras, Grecia.

UNE-EN 1936 (2007): *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total.*

VARAS, M. J.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M., y FORT, R. (2007): "The influence of past protective treatments on the deterioration of historic stone façades: a case study", *Studies in Conservation*, 52, pp. 110-125.

VILLEGAS, R., y SEBASTIÁN, E. (2003): "Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los edificios históricos", *Cuadernos técnicos*, nº 8. Consejería de Cultura, Junta de Andalucía, pp. 233.

VIOLA, R.; TUCCI, A.; TIMELLINI, G., y FANTAZZINI, P. (2006): "NMR techniques: A non-destructive analysis to follow microstructural changes induced in ceramics", *Journal of European Ceramic Society* 26, pp. 3343-3349.

ZIEGENBALD, G. (2008): "Colloidal calcium hydroxide- a new material for consolidation and conservation of carbonate stone", *Proceedings of 11th International congress on deterioration and conservation of stone III*, pp. 1109.

Fotografía digital aplicada a la restauración

Pascual Mercé

Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Comunidad Valenciana

pmerce@ivcr.es

Resumen

El trabajo trata de dar a conocer los procesos más actuales de la fotografía y su aplicación como técnica de documentación y análisis, realizando un recorrido por todas las fases que comprende el llamado flujo de trabajo.

En primer lugar, se exponen los nuevos criterios acerca de la función de las técnicas de la fotografía de restauración en la sociedad actual. Seguidamente se describe el proceso fotográfico digital, haciendo una comparación entre el sistema de trabajo actual y el analógico. En este apartado se quiere mostrar la complejidad y la extensión de los pasos que comprende el mismo. El tercer punto está dedicado al que probablemente sea el principal concepto que atañe a la fotografía digital, la gestión de color. A continuación, aborda la importancia de las fuentes de iluminación y la reproducción del color en la fotografía de restauración, para finalizar con un ejemplo práctico donde están presentes todos los contenidos antes mencionados, el trabajo de documentación fotográfica realizado en villa Ariadna de Pompeya.

Palabras clave

Técnicas fotográficas, fuentes de iluminación, reproducción del color.

Abstract

This work intends to show the most contemporary photography processes and its application as a technique for documentation and analysis taking the path across all of the phases within the so called work flux.

Firstly the new criterias regarding the function of the techniques of photography for restoration in modern society will be exposed. Afterwards the digital process will be described, making a comparison between the actual method and the older analogical one.

In this segment the extension and complexity of the steps will be shown.

The third part will be dedicated to color correction which is possibly the most important concept regarding digital photography.

Following, after the importance of lighting sources and color reproduction for restoration photography has been established, the photographic documentation taken place at the Villa Ariadna in Pompei will be shown as a practical example containing all of the concepts aforementioned.

Keywords

Photographical techniques, lighting sources, colour reproduction.



Figura 1. Paolo de San Leocadio: Ángeles músicos de la catedral de Valencia. Izquierda: proceso de limpieza. Derecha: estado final.

60

Función actual de la fotografía en el campo de la restauración

Podemos destacar tres aspectos principales :

- Prueba y archivo documental de las diferentes intervenciones, desde el mismo momento o antes incluso de llegar la obra al taller, hasta su restauración definitiva (fig. 1).
- Conservación preventiva. Aporte de información y análisis no destructivos, a partir de la combinación de métodos convencionales y de técnicas especiales, como la fluorescencia UV, la reflectografía IR, la fotografía hiperespectral, los rayos X, etc. (fig. 2).
- Comunicación y divulgación. Probablemente, en el mundo de comunicación global de hoy en día, si no lo contamos, es difícil que se conozca nuestra labor. Para ello, la documentación fotográfica debe cumplir con los criterios más exigentes de calidad que exige el mercado: edición de libros, folletos, posters, murales, web etc. (fig. 3).

Así pues, lo antes apuntado nos lleva a la primera premisa de la fotografía de restauración o de arte de hoy

en día: conseguir la mejor documentación posible capaz de cumplir todas las expectativas que exige la sociedad de hoy en día.

El proceso fotográfico digital

Voy a describir, someramente, los pasos que seguimos en el llamado proceso o producción fotográficos que van desde la toma o captura hasta el acabado final de la imagen lista para imprimir o archivar, deteniéndome previamente en las diferencias, a grandes rasgos, que hay entre la fotografía analógica y la digital y, consecuentemente en los cambios producidos en el modo de trabajar.

Fotografía analógica y digital. Diferencias y similitudes

La aparición de la fotografía digital ha ocasionado una verdadera revolución, no solo en el campo de la imagen profesional. También en el usuario y en el aficionado e incluso desde el punto de vista social.

Desde el punto de vista profesional, los cambios y los costes de los equipos son tan enormes que podría-



Figura 2. Anónimo: Virgen de la Naranja (siglo XIII). Olocau del Rey. Izquierda: estado inicial. Derecha: estado final.

mos decir que todavía están en fase de asimilación. El fotógrafo ha debido de adaptarse, incorporando algunas funciones que antes eran realizadas por otros profesionales: cromista, técnicos de laboratorio, impresor, preimpresor etc.

Hace tan solo unos años, el trabajo del fotógrafo finalizaba al concluir la sesión de fotografía si su especialidad se desarrollaba en el sector comercial y en el laboratorio de blanco y negro o color si dedicaba su tiempo a la fotografía artística. Se entregaban las diapositivas, que eran reveladas en los laboratorios pertinentes y ya está. Hoy –y eso es una gran ventaja pero un gran esfuerzo de tiempo– el fotógrafo debe estar presente hasta que finaliza el proceso, en el mismo momento de comenzar (y muchas veces finalizar) la impresión (offset) que es para mi el momento culminante de todo trabajo profesional que se precie.

¿Que hemos ganado? El fotógrafo es ahora dueño de su trabajo. Tiene el control de su obra.

La revolución es tal que hay que plantearse la actualización de los fondos fotográficos ya que diapositivas de tan solo unos pocos años han quedado claramente superadas por las nuevas tecnologías.

Estos cambios afectan sobre todo a la formación y tratamiento de la imagen y los métodos de reproducción e impresión. Han originado al mismo tiempo una transformación en los métodos de trabajo llamado comúnmente flujo de trabajo.

Las técnicas de iluminación y de manejo de cámara no han variado en su esencia, al igual que la creatividad del fotógrafo –esta no varía según sea el proceso analógico o digital– si bien en general se observa una patente disminución de la calidad del trabajo, probablemente debido al abuso del photoshop.



Figura 3. Beckere, Pieter de: Grupo escultórico de San Martín y Jesús pobre (siglo XV). Valencia. Cabeza de caballo. Estado inicial.

La toma o captura. Perfiles de color

Lógicamente, una vez realizadas las labores previas, como son las de visualizado y estudiado de los diferentes motivos que deben ser fotografiados, el punto de vista y la iluminación correspondiente –siempre conjuntamente con los técnicos en restauración– además de la preparación de los diferentes materiales, se procede a la toma de la fotografía /as llamada también captura de la imagen.

Podemos trabajar autónomamente cargando las imágenes directamente en la tarjeta de memoria de la cámara o bien utilizar la captura a través de ordenador. Depende del factor tiempo y de la dificultad de la toma ya que el proceso mediante ordenador es más lento, pero logramos con él obtener toda la información necesaria para la mejor exposición.

Aunque trataré del color en otro capítulo, diré que la 1.ª exposición la realizamos con un patrón o carta de grises, mediante la cual, por mediación del software de la cámara, neutralizaremos los valores de color, consiguiendo una reproducción correcta de los mismos.

Este patrón, empleado con el mismo tipo de iluminación a lo largo de todas las fases de la restauración nos permitirá hacer un seguimiento de los posibles cambios que van a originarse en la pieza por las labores de limpieza de la misma.

Cuando la configuración de fábrica que posee la cámara no permite la reproducción requerida de los colo-

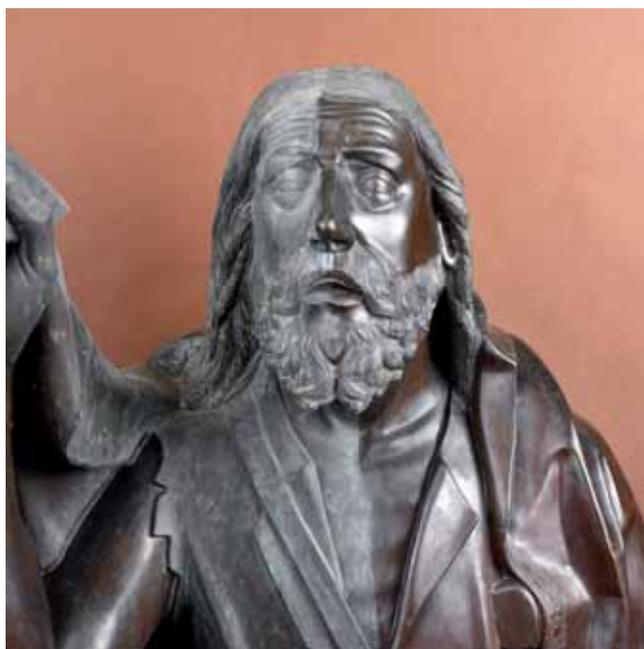


Figura 4. Beckere, Pieter de: Grupo escultórico de San Martín y Jesús pobre (siglo XV). Valencia. Jesús pobre. Proceso de limpieza.

res, contrastes etc, procedemos a realizar una a medida de nuestras necesidades: es lo que llamamos un perfil icc.

De esta manera adaptaremos los valores de la cámara a las necesidades de la toma. Esto ocurre frecuentemente en disciplinas muy complicadas como la orfebrería y metal, el vidrio, el arte rupestre, etc.

Descarga de las imágenes

Si las imágenes no se han transferido directamente al ordenador en la captura deberán ser descargadas una vez llena la tarjeta de memoria. En esta fase se vuelcan los contenidos al ordenador y se alojan en carpetas para su procesado.

Procesado de las imágenes

Esta fase es crítica para el resultado final. Aquí se ajustan una serie de valores que en la toma son imposibles de ejecutar ya que exigen un estudio pausado. Se repasa el color y se elige la exposición correcta (siempre se hacen varias). Se verifican los niveles, aplicando algunas correcciones que nos ofrece el software de la cámara. El objetivo es dejar una imagen raw (es decir virgen por así decirlo) lo mas ajustada posible en sus valores principales, para no tocarla en lo esencial una vez procesada en formato tif.

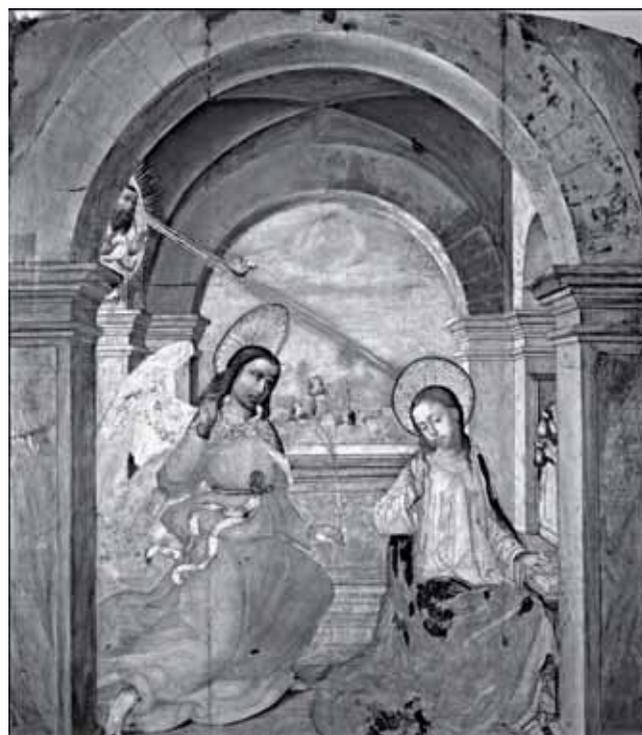


Figura 5. Paolo de San Leocadio: Anunciación.(siglo XV). Iglesia parroquial Vila-Real. (Castellón). Reflectografía infrarroja.

Tratamiento. Retoque y ajuste

Una vez la imagen ha sido procesada o si queremos, revelada, entramos en la siguiente y última fase antes de su archivo, el tratamiento de la misma a través del photoshop. En esta fase corregiremos errores de paralaje, modificaremos si es preciso algunos fondos, eliminaremos las típicas suciedades de los fondos –pisadas, piedrecitas ...– y dejaremos la imagen lista para su utilización en todos los fines requeridos. El criterio en fotografía de arte es que tales retoques sean los mínimos posibles sin que afecten a la integridad de la pieza.

Acabado y archivo

Todas las imágenes se guardan en tres archivos uno en alta a 300 ppi y dimensiones de captura para publicaciones y grandes formatos, otro con el archivo original raw para tener siempre la copia maestra y otro comprimido en jpeg para fines de web etc.

El archivo de imágenes tan enormes y en tan gran cantidad es uno de los problemas con que se enfrenta la fotografía digital y hay un profundo debate acerca de la seguridad y de la duración de los dispositivos de almacenaje. Es un factor que siempre hay que tener en cuenta.



Figura 6. Paolo de San Leocadio: Anunciación.(siglo XV). Iglesia parroquial Vila-Real (Castellón). Fotografía visible.

Gestión de color aplicada a la fotografía de restauración

El concepto de gestión de color es quizás el más importante al referirnos a la fotografía e imagen digital y lo es todavía más en la especialidad que nos ocupa.

Básicamente radica en que todos los elementos o dispositivos que comprenden el llamado flujo de trabajo –cámara, ordenador, monitor, ploters, prensas digitales y offset...– deben mantener los mismos parámetros de color. Es como que todos estos dispositivos hablen el mismo lenguaje colorimétricamente hablando. Esto no se hace de manera automática en cada dispositivo, como mucha gente puede pensar –como hemos pensado todos al hacer funcionar por primera vez nuestra impresora– sino por mediación de los llamados perfiles icc (International color consortium). Solamente gracias a un perfil icc y a la calibración del dispositivo de manera correcta podremos ver de manera bastante exacta (según lo bien hecho que esté el perfil) las imágenes que hemos tomado, ni mejores ni peores. El perfil determina la respuesta colorimétrica del dispositivo. La calibración de los dispositivos se realiza con ayuda de un espec-

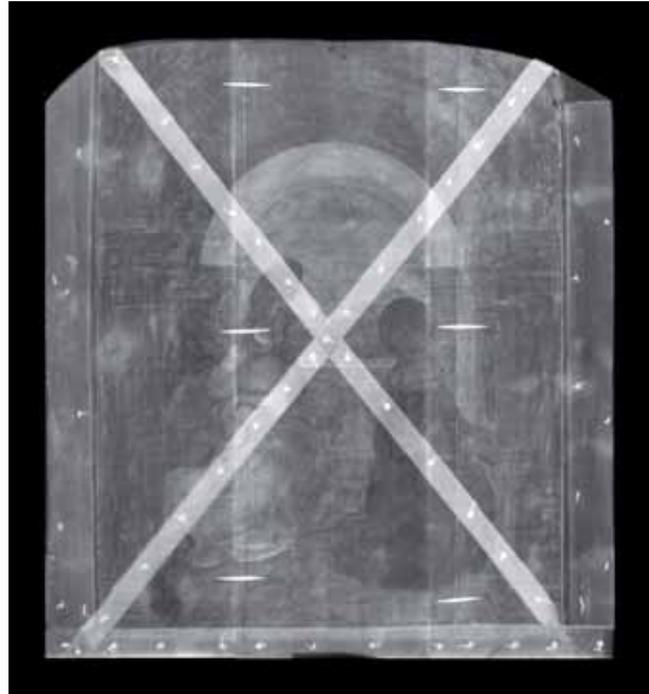


Figura 7. Paolo de San Leocadio: Anunciación.(siglo XV). Iglesia parroquial Vila-Real (Castellón). Rayos X.

trofotómetro asociado a parches de color y softwhares correspondientes. El perfil determina el punto blanco, la gama, el tipo de conversión y la compensación del punto negro.

Ya he comentado antes al hablar de la captura de la imagen que las cámaras digitales llevan un perfil genérico que hace frente con bastante éxito a las diferentes situaciones lumínicas que se presentan en la fotografía en general, desde interiores, exteriores, flash, retratos, deportes etc, etc pero si queremos profundizar y dar una respuesta eficiente a los diferentes circunstancias fotográficas tendremos que configurar la cámara con un perfil, pero este trabajo (realizar perfiles requiere tiempo) será en balde si el monitor, mediante el cual debemos evaluar necesariamente la toma no esta, asimismo, calibrado. Si no es así las imágenes que veremos en el monitor no serán fieles a las originales produciéndose desviaciones importantes que pondrán nuestro trabajo en verdadero peligro ya que cualquier modificación se hará sobre una base errónea.

Este mismo criterio afecta también a los ploters en primer lugar y a las prensas de impresión en segundo.

Los ploters necesitan ser calibrados. Bueno, el ploter normalmente ya viene calibrado pero los papeles no. Si queremos que el papel injet respete los colores, la gama, el punto negro etc. de la imagen tendremos que



Figura 8. Material de difusión preparado para ser utilizado en la feria de Arpa 2010.

elaborar un perfil específico para cada papel o bien acudir a la página web del fabricante y descargar el mismo. Nosotros en el Instituto siempre perfilamos cada papel de manera personalizada ya que el perfil recoge la información del momento y las tintas pueden estar influenciadas por la humedad, temperatura, fecha de fabricación... Para realizar un perfil, el ploter o impresora imprime un parche que es medido con el espectrofotómetro. Una vez leído, envía la información al ordenador que analiza los valores del mencionado parche, corrigiendo las desviaciones encontradas y guardándolas en un archivo. Hemos obtenido entonces un perfil icc. Cuando vayamos a imprimir daremos la orden de incrustar este perfil icc.

Estos criterios rigen también en las prensas de impresión bien sean digitales (mucho más sencillas) u offset que es el sistema actual de impresión editorial. Aquí el procedimiento se complica bastante. El mundo de las artes gráficas es realmente complejo e interesante y dentro de las obligaciones del fotógrafo y del restaurador

ciertamente está el conocerlo ya que una gran parte de su trabajo esta en manos del impresor.

La revolución tecnológica a la que antes he aludido también afecta a este sector. Antes el resultado de un libro en el que aparecían imágenes y por lo tanto color tenía mucho que ver con el ojo y la pericia del operario encargado de las máquinas siendo un proceso totalmente subjetivo. Pasar por la imprenta era sufrir. Las diapositivas se llevaban a la fotomecánica, allí eran escaneadas según criterio del escanista, después filmadas y a continuación se hacían las planchas para la impresión. Era imposible que los colores tuvieran mucho que ver con los originales de la diapositiva.

Actualmente la situación ha cambiado, aunque todavía muchas imprentas trabajan como he descrito antes. Hoy hay una normativa europea que unifica la gestión de color y las características de impresión adaptándose de manera totalmente eficaz a las imágenes digitales (norma ISO europeo). Pero para lograr esto el fotógrafo también debe poner de su parte. El espacio de color RGB con el



Figura 9. Prensa digital y tareas de plegado de trípticos para presentación de obras en los talleres IVCR.

que trabaja una cámara digital es enorme. Ni siquiera la mayoría de los monitores es capaz de recogerla en su totalidad. Pero la imprenta, por sus características, trabaja en un espacio de color mucho más reducido, el CMYK. Por lo tanto las imágenes han de convertirse a este espacio que, aunque normalizado, es mucho más reducido que el original de captura. Y ahí el fotógrafo se la juega. Todo su trabajo dependerá de esta conversión

de RGB a CMYK. Si se hace correctamente y siempre que la imprenta este dentro de norma europea las imágenes estarán bien impresas, sino no.

La tecnología digital actual ha resuelto este problema dotando al fotógrafo de medios para realizar él mismo esta conversión y asegurarse el buen tratamiento de sus imágenes además de facilitar sobremanera el trabajo de la imprenta. Se trata de los llamados rips de conversión y de impresión. Gracias a estos sistemas la imagen es sometida a una serie de tratamientos para adaptarla al espacio CMYK y a las características de impresión dentro de la normativa europea. De este modo la imagen entregada –junto a una prueba física de color– cumplirá con todos los requisitos exigidos para la impresión offset y asegurará una correcta impresión de la misma ya que además, al realizar el fotógrafo este proceso puede modificar cualquier aspecto de la imagen que haya podido verse afectado por esta conversión.

Como vemos gracias a la tecnología digital podemos cerrar el bucle controlando y realizando con nuestro propios medios todo el proceso fotográfico, desde la captura de la imagen hasta llegar a la misma boca de la prensa de impresión.



Figura 10. Trabajo de perfilación de cámara en el plató de fotografía. Obsérvese la carta de colores.



Figura 11. Calibrado del monitor con espectrofotómetro.

Técnicas de iluminación y tratamiento del color en la fotografía digital aplicada a la restauración

Unos breves apuntes sobre la aplicación de las técnicas de iluminación y el tratamiento del color en la fotografía de restauración y conservación.

El registro fiel del color es fundamental en la fotografía de restauración y conservación.

No basta con documentar los desperfectos debidos al mal estado de las obras: grietas, pérdidas, roturas, etc., sino que también debemos hacer un seguimiento del color.

Una vez restaurada la pieza la fotografía deberá mostrar los cambios producidos en el proceso de limpieza de manera fiel.

Finalizada y fotografiada la obra la correcta reproducción de los colores será una de las prioridades, haciendo su seguimiento hasta su reproducción en libros o catálogos.



Figura 12. Impresión injet con plotter calibrado.



Figura 13. Calibración del papel fotográfico con espectrofotómetro de opacos y parches de color.

Así cumpliremos con el mandato de ofrecer la mejor documentación posible, fiel y exacta, apta para estudiar y apreciar la obra en todas sus dimensiones.

Para lograr nuestro propósito debemos contar con una fuente de iluminación que sea constante, igual en todo el proceso y que de una adecuada respuesta a la reproducción del color, aparte de otras consideraciones como es la de ofrecer la potencia necesaria.

Esta fuente de luz es el flash de estudio. En este campo la tecnología ha evolucionado enormemente, haciendo posible el desplazamiento de estos complejos sistemas de iluminación a cualquier lugar, con corriente eléctrica o sin ella.

Con una respuesta correcta a todos los colores es la única capaz de cumplir con los requisitos comentados. Con los accesorios adecuados como son las pantallas difusoras permiten una uniformidad y un caudal lumínico muy importante.



Figura 14. Ajuste de color de las imágenes offset. Pruebas de impresión y pruebas de color son comprobadas con el colorímetro.



Figura 15. Una misma fuente de iluminación para interiores(estudio fotográfico IVCR) y exteriores (Pompeya).

Con la ayuda de una carta de color podemos llevar el seguimiento colorimétrico del proceso, logrando neutralizar la luz de manera perfecta, sin desviaciones cromáticas ni luces parásitas.



Figura 16. Villa Ariadna, Pompeya. Detalle estancia 7.

De esta manera podremos extrapolar los resultados, pues la respuesta al color será la misma en cualquier lugar, sea un taller, una iglesia o un exterior de cualquier lugar. La combinación de rapidez de destello y velocidad de la cámara hacen posible eliminar cualquier luz que perturbe la escena. Así podemos comparar el color de diferentes obras de lugares diferentes.

Por ejemplo, en el campo de la documentación del arte rupestre, debido a las dificultades de acceso unas veces y a la impericia de los fotógrafos e investigadores, profesionales o no, las fotografías son tomadas con luz ambiental que es la luz que tienen estos lugares, generalmente abrigos o cavidades. Como generalmente no se toman las imágenes con la luz directa del sol porque produce muchas sombras y es muy dura, se fotografía cuando ya no da este, es decir con la luz que llamamos rebotada y que viene del exterior. Esta iluminación es de muy baja calidad, llena de dominantes de color y luz parásita. Pero sobre todo es cambiante. A pesar de que consigamos un nivel de calidad de imagen aceptable nunca se podrán extrapolar los resultados conseguidos a otros



Figura 17. Villa Ariadna, Pompeya. Medio plano interior estancia 7.

conjuntos ya que las condiciones lumínicas nunca serán las mismas, dependiendo de las condiciones de humedad, de la estación, de la hora, etc.

Nuevos métodos en la documentación de los procesos de restauración. La conservación preventiva

Tradicionalmente se ha documentado gráficamente la restauración de la obras de arte siguiendo el siguiente patrón :

- Fotografías iniciales (incluyen fotografías del anverso y reverso, generales y detalles, con las principales patologías) tanto con técnicas convencionales como especiales tales como la reflectografía infrarroja, fotografía UV, rayos x, fotografía hiperespectral, etc.
- Fotografías del proceso de restauración (estucado, testigos de limpieza, barnizado, rentelado, etc).
- Fotografías de la obra finalizada.

Esta división es ahora igualmente válida pero debemos plantearnos su modificación a tenor de los avances en las técnicas fotográficas.

Así, debemos introducir el concepto de “fotografía previa a la restauración” diferenciado de las típicas fotografías iniciales presentando el registro de los daños de la obra.

Dentro de este apartado figurarían las imágenes aportadas por las técnicas especiales antes mencionadas y sobre las que no voy a aludir es esta charla.

Como después explicaré en el último capítulo referido al trabajo realizado en Pompeya, el gran avance de las técnicas fotográficas digitales (sobre todo en lo referente a respaldos y sistemas de iluminación en este

caso del que hablamos) aplicados de una manera especial al campo que nos ocupa, nos aporta una información increíblemente rica. Bien por sí misma, bien siendo complementada con las otras técnicas especiales, esta información gráfica nos pone en disposición de considerarla como parte fundamental de lo que llamamos conservación preventiva.

El caudal de información visual es tan imponente que los resultados obtenidos permiten evaluar el estado de conservación real de la obra facilitando enormemente el diagnóstico y la propuesta de conservación o restauración.

Esta aplicación técnica permite la actualización y revisión de los criterios sobre las intervenciones a las que deben ser sometidas las obras o la protección de las mismas, pudiendo ser considerada la obtención de esta documentación como un proyecto con entidad propia, diferenciado de la mera documentación fotográfica.

Un ejemplo práctico de conservación preventiva. Los trabajos de documentación fotográfica de las pinturas murales de Villa Ariadna en Pompeya

70

Lo comentado en el punto anterior tiene su ejemplo práctico en los recientes trabajos de documentación fotográfica llevados a cabo en las estancias 7,17 y 22 de villa Ariadna en Pompeya, cuyos resultados están en fase de estudio en la actualidad.

Después de estudiar la documentación aportada por los restauradores y arqueólogos y valorar tanto la importancia de las pinturas, como las dificultades técnicas y logísticas, se tomó la decisión de trasladar el grueso del material, por otra parte preparado para el trabajo de campo. Este amplio equipo estaba formado en lo que a la fotografía digital convencional especializada se refiere por generadores de flash autónomos y antorchas de estudio con sus respectivos accesorios (pies, pantallas...) respaldos digitales de última generación y ordenadores. Además de la fotografía convencional se realizaron tomas con cámara termográfica a cargo del Dr. Juan Pérez, tema apropiado probablemente para sucesivas charlas.

En los apartados siguientes se describe, a grandes rasgos, el empleo de los medios citados así como el esquema de trabajo de con los mismos.

Iluminación artificial (luz de flash)

Entiendo por iluminación artificial el empleo de fuentes de iluminación que no provengan del sol.

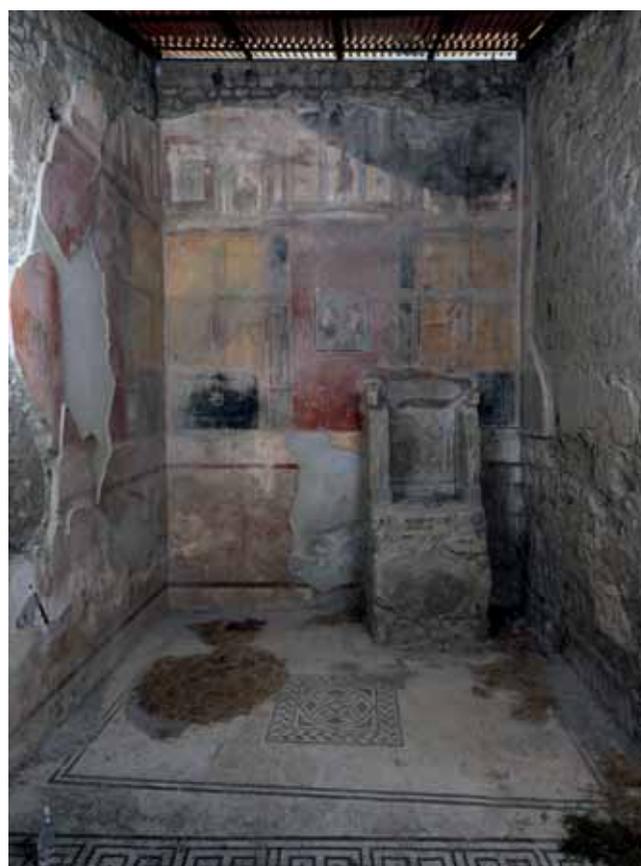


Figura 18. Villa Ariadna, Pompeya. Plano general estancia 14.

Las pinturas murales de villa Ariadna se ubican en estancias abiertas al exterior por uno de sus lados, salvo la 7 con dos amplios vanos, la puerta y una gran ventana, ambos abiertos al exterior. Son de planta cuadrada, faltando la totalidad del muro que da al atrium. Todas están techadas, por lo que las pinturas no reciben –debido a su orientación– una exposición directa del sol. La luz que incide sobre ellas y por lo tanto con la que las vemos, es luz no directa (los profesionales la solemos llamar luz rebotada) procedente de aquello sobre lo que incide el sol, como muros, columnas cielo...

Esta iluminación la podemos considerar como de muy baja calidad, interferida por numerosas fuentes de luz parásitas.

Con esta fuente de luz ambiental el nivel de información visual obtenido es muy bajo y variable.

Lo mismo ocurre con el registro fotográfico. Si lo realizamos con esta luz será muy pobre no obteniendo buenos resultados.

Una pared recibe desde la parte superior a la inferior varios niveles de luz, cada uno de valores y espectro

diferentes. Al mismo tiempo, cada pintura se ve afectada por la contigua muchas veces de colores diferentes produciéndose una manifiesta contaminación cromática.

Finalmente esta fuente de luz ambiental presenta otro problema: es débil, poco potente. Esto afecta por supuesto a la visión directa de nuestros ojos pero sobre todo a la exposición de la cámara que debe prolongarse necesariamente con la consiguiente pérdida de calidad y riesgo de movimiento de la imagen.

Toda esta problemática se evita utilizando la luz de flash cuyo empleo en villa Ariadna voy a analizar a continuación.

Cuando hablamos de flash no nos referimos al dispositivo que colocamos sobre la cámara para realizar nuestras fotos de reportaje o caseras. El uso del flash y la técnica de iluminación que conlleva consiste en la utilización de equipos de estudio autónomos de gran potencia absolutamente protegidos de la radiación UV.

Provistos de las llamadas pantallas difusoras con varios filtros de diferentes materiales, son capaces de producir una potencia lumínica similar a la solar directa pero estable, controlada y difusa. La respuesta espectral es excelente y los colores son reproducidos de una manera totalmente correcta.

Cámaras

El trabajo que antes era realizado con pesadas cámaras de placas ha sido reemplazado por los actuales sistemas de captura digital. El desplazado a Pompeya ha sido una cámara Hasselblad de 6496 x 4872 pxl que obtiene imágenes de 55 x 41 cm a 300 ppi. Como bien saben, una cámara profesional no es solo un dispositivo, sino todo un sistema, consistente en una amplia gama de objetivos,

cartas de colores, trípodes, emisores de onda corta para sincronización de flashes, fotómetros, ordenador portátil, cables, baterías... y por supuesto, el ojo del fotógrafo.

Antes de comenzar el trabajo se hace un estudio de las tomas y una detenida planificación de las mismas. Así, el esquema de trabajo ha consistido en la fotografía exhaustiva de las 3 estancias, comenzando por tomas generales con grandes angulares, siguiendo por secciones de pared completas, a continuación escenas y finalmente tomas macro y de detalle. Todas las tomas han sido efectuadas con luz de flash con pantallas difusoras a una velocidad de obturación de 1/125 y f16 u f11 de diafragma. La disposición de la luz ha procurado ser incidente en ángulo de 45° para lograr que todos los puntos de la escena estuvieran dentro del registro fotográfico. A modo de curiosidad el número de imágenes supera las 700.

Resultados

Como ya he dicho, estamos evaluando los resultados ya que el trabajo se ha realizado en el pasado mes de Setiembre, pero la información obtenida es espectacular. La combinación de respaldos digitales de última generación con su increíble capacidad para captar los más minúsculos detalles, unido a la interpretación del color y las técnicas de iluminación aplicadas, hacen que podamos observar las pinturas con otros ojos, apareciendo detalles y colores primorosos que están ahí pero que antes no hemos podido ver. Todo ello abre un nuevo horizonte en el campo mencionado de la conservación preventiva y en la restauración, sobre todo si la complementamos o yuxtaponemos con otras técnicas tales como la reflectografía infrarroja, multiespectral, termografía, etc.

Técnicas de espectroscopía Raman aplicadas en conservación

Concepción Domingo

Instituto de Estructura de la Materia, CSIC

cdomingo@iem.cfmac.csic.es

73

Resumen

La espectroscopía Raman ha conseguido un puesto relevante entre las técnicas no destructivas de caracterización de materiales utilizadas en los laboratorios de Conservación y Restauración de los más importantes Museos y Bibliotecas del mundo. La relativamente reciente aparición en el mercado de microscopios Raman compactos ha contribuido de modo decisivo a la “popularización” de esta espectroscopía. Dado que una gran parte de los usuarios no son expertos en espectroscopía Raman, resulta conveniente dar un repaso crítico a los diferentes tipos de instrumentación Raman, al objeto de poder optimizar la utilización de la técnica así como su aplicación a las diversas muestras que pueden encontrarse en los laboratorios de Conservación. Asimismo se pasará revista a otras técnicas Raman “no convencionales” que desde hace pocos años se están poniendo a punto en unos cuantos laboratorios de investigación con el objetivo final de que puedan ser incorporadas como técnicas habituales a los trabajos de Conservación.

Palabras clave

Raman, microscopía, SERS, patrimonio cultural.

Abstract

Raman Spectroscopy has reached a relevant position among the non-destructive materials characterization techniques employed in the Conservation and Restoration laboratories of the most important Museums and Libraries all around the world. The relatively recent marketing of compact Raman Microscopes has decisively contributed to the Raman “popularization”. As most of the Raman users are not “true Raman spectroscopists”, it is convenient to critically review the different types of Raman instrumentation commercially available, aiming to optimize the use of the technique as well as its application to the diverse samples which can be found in the Conservation laboratories. In addition, some other “non conventional” Raman techniques which are presently being developed in a few research laboratories will be also reviewed, as the final objective of such new techniques is to be integrated among the habitual tools employed in Conservation.

Keywords

Raman, microscopy, SERS, cultural Heritage.

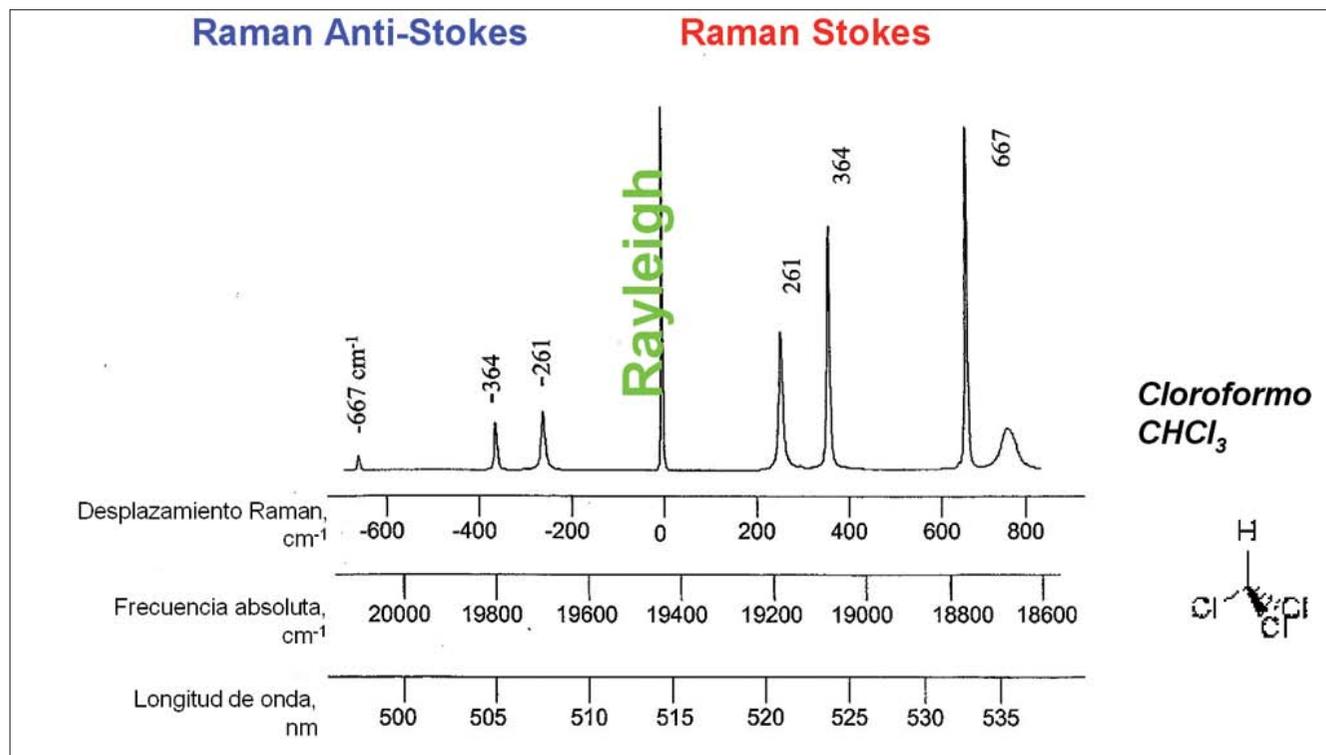


Figura 1. Dispersión elástica (Rayleigh) e inelástica (Raman Stokes y Raman Anti Stokes) del cloroformo líquido, excitando con un láser a 514,5 nm (19436 cm^{-1}). El eje x se muestra en tres escalas diferentes. El llamado "espectro Raman" se corresponde con la dispersión Raman Stokes y se presenta normalmente en cm^{-1} relativos a la frecuencia del láser, es decir, el eje x indica "desplazamiento Raman".

74

Introducción

Cuando la radiación electromagnética interactúa con un medio material tienen lugar procesos de absorción, emisión y dispersión (*scattering*) de la misma. El estudio de la energía absorbida, emitida o dispersada por el medio en función de la longitud de onda de la radiación, y su asignación a transiciones entre niveles de energía del material, constituye el objeto de la espectroscopía. Las transiciones entre niveles de energía vibracionales de las moléculas tienen energías que corresponden a la zona del infrarrojo medio del espectro electromagnético (100-4000 cm^{-1}) y pueden estudiarse a través de la bien conocida "espectroscopía infrarroja de absorción" (Sanz, García y Chercolés, 2010: 44-58). Existe otro tipo de espectroscopía vibracional, la espectroscopía Raman (Agulló-Rueda, 2010: 117-125, McCreery, 2000, Smith y Dent, 2005) que también proporciona información sobre las vibraciones moleculares de frecuencia ν_m a partir del

estudio e interpretación de la radiación electromagnética dispersada *inelásticamente* a frecuencias (números de onda) menores que la radiación incidente ν_0 , precisamente en cantidades que se corresponden con las transiciones permitidas entre niveles vibracionales.

La espectroscopía Raman debe su nombre a Sir C.V. Raman que en 1930 recibió el Premio Nobel de Física por su observación en 1928 del fenómeno de dispersión inelástica de la luz (del sol), que había sido predicho teóricamente en 1923 por A. Smekal. En la figura 1 se muestra el espectro Raman (Raman Stokes, $\nu_0 - \nu_m$) del cloroformo y el Raman Anti Stokes, $\nu_0 + \nu_m$, menos intenso que el Stokes, así como la mucho más intensa dispersión elástica Rayleigh ν_0 , cuando se utiliza la emisión a 514,5 nm (19436 cm^{-1}) de un láser de Ar^+ como fuente de excitación. El efecto Raman es muy débil, de modo que por cada fotón dispersado elásticamente solamente se producen 10^{-6} fotones Stokes. Tal y como se indica en dicha figura, el espectro Raman proporciona información sobre transiciones con energía en el infrarrojo a través de detección en la zona visible (o del infrarrojo próximo) en la que se excitan. Por ejemplo, la vibración molecular del cloroformo de "frecuencia" Raman 667 cm^{-1} se detecta a $(\nu_0 - \nu_m) = 18769 \text{ cm}^{-1}$ (532,8 nm) cuando

¹ En espectroscopía Raman e IR se emplean unidades de "números de onda" en cm^{-1} ($1/\text{Longitud de onda}$) = frecuencia(s)/velocidad de la luz.

se ha excitado con el láser a 514,5 nm. Si no fuera porque es extremadamente débil, podríamos “ver” la emisión Raman verde con nuestros propios ojos.

Los espectros vibracionales son característicos de cada especie molecular y constituyen su “huella dactilar”, pero los espectros infrarrojo y Raman de una molécula no son idénticos ya que son distintas las propiedades físicas de la molécula responsables de la interacción con la radiación (polarizabilidad molecular en el caso del efecto Raman, momento dipolar en la absorción infrarroja). De ahí que las espectroscopías Raman e infrarroja deban considerarse técnicas complementarias. Sin embargo, para detectar las vibraciones moleculares en la zona 100-400 cm^{-1} , zona en la que aparecen muchas vibraciones de compuestos inorgánicos tales como pigmentos minerales, la espectroscopía Raman resulta especialmente indicada, ya que esa zona no es normalmente accesible con los espectrómetros FTIR de infrarrojo medio.

Una de las grandes ventajas de la espectroscopía Raman (y de la infrarroja) es que proporciona información molecular acerca de los materiales a caracterizar, más allá del análisis elemental que proporcionan otras técnicas espectroscópicas de más amplio uso en el campo del patrimonio cultural, tales como la fluorescencia de rayos X o la microscopía SEM-EDX (Bitossi *et al* 2005: 187-228). La espectroscopía Raman se utiliza como técnica no destructiva (incluso *in situ*) en trabajos relacionados con patrimonio histórico para diagnóstico de diferentes materiales que van desde los pigmentos inorgánicos (Clark, 2005: 162-185) hasta los biomateriales (Edwards y Munshi, 2005: 1398-1406), y en objetos artísticos de tan diferente naturaleza como manuscritos, pinturas, textiles, cerámicas, vidrios, esculturas, monumentos, e incluso momias o cañones hundidos (Edwards, 2009: 133-173, Vandenberghe, Edwards y Moens, 2007: 675-686). La información que se obtiene puede resultar decisiva para la datación y autenticación de las obras artísticas, y ayuda a determinar los cambios físicos y/o químicos que han contribuido a su deterioro a través de la identificación de los productos de degradación de los materiales originales.

La aplicación de las técnicas Raman al mundo del arte y la arqueología tiene su origen en los trabajos pioneros de R.J.H. Clark y su grupo en el departamento de Química del University College London donde, a comienzos de 1990s, se empezaron a detectar pigmentos en manuscritos iluminados medievales mediante microscopía Raman (Best *et al* 1992: 66-73, Clark, 1995: 187-196). *His (Clark) interest developed via a chance encounter in the 1990s during which he became aware of the important role that Raman microscopy might play in the arts and heritage*

sector. He was approached by a library- Cheryl Porter (Porter, 1992: 93-97)- asking him if he could establish whether two pigments on a manuscript were azurite or lapis lazuli, an issue that he was able to resolve by Raman microscopy within half an hour: “I called the library back with the answer – that they were both azurite – and they seemed almost incredulous that this issue could be settled so quickly and definitively. Desde entonces se ha incrementado de modo muy considerable el número de grupos que aplican la espectroscopía Raman al diagnóstico de materiales de interés para el patrimonio histórico.

En el siguiente apartado repasaremos el dispositivo experimental para espectroscopía Raman excitada con láser y su evolución histórica que va paralela a algunos de los avances tecnológicos de los últimos 50 años, así como las características genéricas más relevantes de los instrumentos Raman actualmente disponibles en el mercado.

Para terminar se darán algunos ejemplos de aplicación a muestras del patrimonio histórico de otras técnicas Raman “no convencionales”, entre las que se encuentra la espectroscopía SERS (Surface-enhanced Raman Scattering), técnicas novedosas que todavía no son de uso extendido en el campo de la conservación pero que, dadas sus prestaciones, se espera que puedan serlo en un futuro no muy lejano.

Equipo experimental para espectroscopía Raman

Ya se ha dicho que Sir C.V. Raman observó por vez primera en 1928 el efecto que lleva su nombre utilizando la luz del sol como fuente de excitación. El desarrollo de la técnica Raman fue muy lento en las tres décadas siguientes ya que la extrema debilidad de las señales Raman y la falta de una fuente excitatriz suficientemente intensa y monocromática, hacían verdaderamente difícil la obtención de espectros Raman. Eran escasos (y privilegiados) los grupos que disponían de instalaciones Raman adecuadas, en las que se excitaba el efecto con lámparas de mercurio, la emisión se analizaba con voluminosos espectrógrafos que utilizaban prismas (o redes) como elementos dispersivos, y los espectros se registraban en placas fotográficas (durante días) o utilizando tubos fotomultiplicadores (se necesitaban varias horas para registrar un espectro). Mientras tanto, y especialmente con los desarrollos de tecnología en el infrarrojo comenzados durante la Segunda Guerra Mundial, la espectroscopía infrarroja dispersiva iba abriéndose camino en los laboratorios como método de análisis imprescindible, tanto

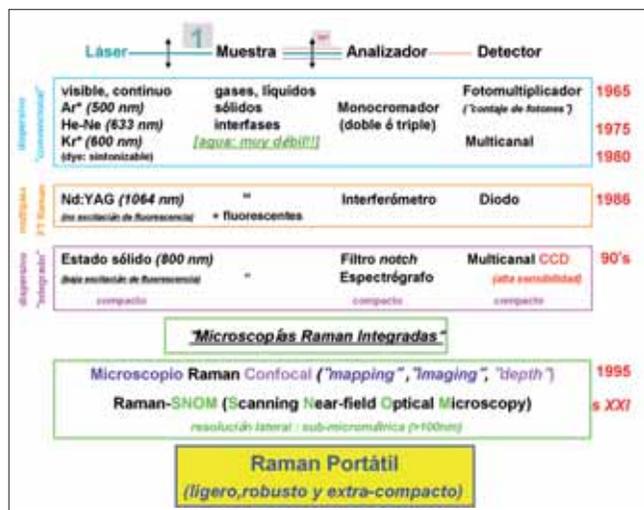


Figura 2. Evolución histórica de los diferentes componentes de una instalación Raman láser.

en los laboratorios de investigación como en las plantas de producción y control de calidad de las industrias.

La invención del láser a comienzos de los años 60 supuso el inicio del renacimiento de la espectroscopía Raman. El láser, con sus propiedades de gran intensidad, monocromaticidad y elevada direccionalidad (entre otras) se iba a convertir en la fuente de excitación idónea para espectroscopía Raman. Los primeros láseres emitían en el visible, región en la que se podían utilizar bastante eficazmente tubos fotomultiplicadores enfriados por efecto Peltier como detectores, que tenían buena sensibilidad (para la época). Como la emisión Rayleigh es 6 órdenes de magnitud más intensa que las señales Raman, es necesario filtrarla para poder observar las débiles emisiones Raman. En aquellos momentos el sistema de filtrado consistía en utilizar dobles ó triples monocromador en montaje aditivo o sustractivo, con alto poder de dispersión, es decir recorrido óptico grande, por lo que ocupaban bastante espacio.

En la figura 2 puede verse un esquema de los diferentes componentes del dispositivo experimental para espectroscopía Raman *excitada con láser* y su evolución temporal.

Por lo que a la espectroscopía infrarroja se refiere, a mediados de los años 70 empiezan a comercializarse instrumentos FTIR (no dispersivos con detección interferométrica) en la zona del infrarrojo lejano que, si bien no fueron de mucha utilidad, si supusieron la entrada en escena de la "técnica FT" en el mundo de la espectroscopía infrarroja, hoy tan extendida para la región del infrarrojo medio.

En cuanto a la microscopía Raman, técnica resultante del acoplamiento de un microscopio óptico a un espectró-

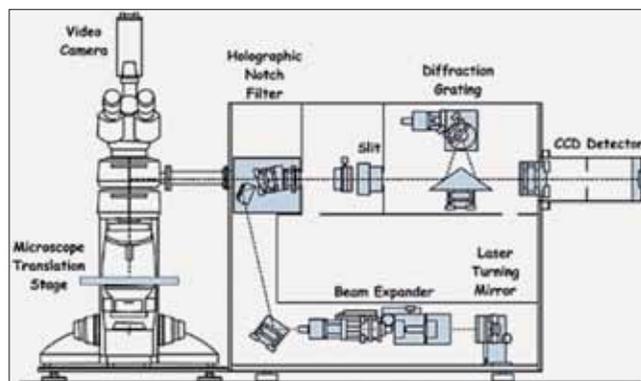


Figura 3. Representación esquemática de un microscopio Raman (Renishaw RM1000). Para que el sistema sea confocal es necesario introducir una apertura adicional que disminuya la profundidad del foco.

metro Raman y que es la más utilizada hoy en día, cabe decir que fue inicialmente desarrollada por investigadores franceses de la Universidad de Lille (Delhaye y Dhamelincourt, 1975: 33-43) a mediados de los 70s, quienes incluso llegaron a poner en el mercado un instrumento (MOLE) a través de su propia *spin-off* (Lirinord) (Dhamelincourt et al 1979: A414). Trabajando con el instrumento de Lille, otro investigador francés del "Centre de Recherche sur la Conservation des Documents Graphiques" de París aplicó por vez primera la microsonda Raman al análisis de pigmentos inorgánicos, tanto puros (Guineau, 1984: 35-41) como en manuscritos y materiales arqueológicos (Guineau, 1984: 471-485). Como *spécialiste de la couleur* que era, estaba asimismo muy interesado en el análisis de pigmentos y colorantes orgánicos y no solamente experimentó la microscopía Raman para su detección (Guineau, 1989: 38-44) sino también la entonces muy novedosa técnica SERS (Guineau y Guichard, 1987: 659-666). Con esta última pudo identificar alizarina, un pigmento orgánico natural reluctantante al ser detectado mediante la técnica Raman convencional.

Aunque a mediados de los años 80 existían algunos microscopios Raman comerciales, su uso era escaso ya que la eficiencia de detección de los espectrómetros Raman de la época era todavía relativamente pobre. A comienzos de los años 90 se incorporan al mercado algunos desarrollos tecnológicos que suponen otro avance gigantesco para la técnica Raman dispersiva. Por una parte se empiezan a utilizar filtros *notch* holográficos que son específicos para cada longitud de onda y que, al eliminar muy eficazmente la emisión Rayleigh, permiten sustituir los grandes monocromadores por un sencillo espectrógrafo de red única. Por otra parte se pasa a emplear cámaras CCD (*Charged Coupled Devices*) bidimensionales con hasta un 80% de eficiencia de

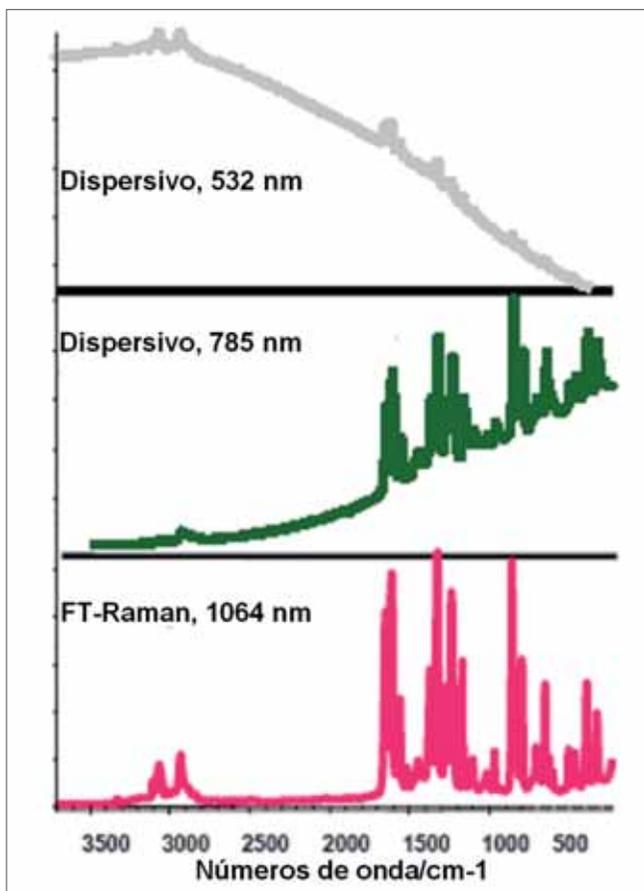


Figura 4. Espectros Raman de una muestra polimérica, obtenidos con un instrumento dispersivo utilizando dos láseres de excitación a distintas longitudes de onda (532 y 785 nm) y un instrumento interferométrico por transformada de Fourier (FT) con láser de excitación a 1064 nm. La emisión de fluorescencia (fondo sobre el que se observan las bandas Raman) que es excitada simultáneamente, varía según la longitud de onda de excitación disminuyendo drásticamente desde el visible (532 nm) hasta el infrarrojo próximo (1064 nm), permitiendo claramente en el último caso la observación del espectro Raman (Imagen adaptada de Thermo Fisher USA).

detección como sistema de detección Raman. La combinación “filtro *notch*-CCD” permite construir instrumentos bastante compactos (fig. 3), de manejo más sencillo y con mucha mayor sensibilidad. La reducción en el tamaño se debe a que: 1) se pueden utilizar láseres refrigerados por aire, mucho más baratos, pequeños y fáciles de operar que los refrigerados por agua que se utilizaban hasta entonces; y 2) los espectrógrafos son mucho más ligeros (y fáciles de alinear). Como consecuencia del aumento de sensibilidad se reduce considerablemente el tiempo de adquisición de los datos, incluso a la escala de segundos. Estos avances permiten el despegue de la microscopía Raman dispersiva como técnica de amplio uso, e incluso hacer microscopía Raman remota empleando fibra óptica. Y se empieza a poder construir “mapas Raman

XY” recogiendo espectros de la superficie de la muestra (algunas micras cuadradas) con resolución espacial de hasta 1 micra (*diffraction limited*), así como “imágenes Raman”, analizando la distribución de intensidad de una determinada señal Raman en cada uno de los puntos de la superficie examinada. La posterior comercialización de la microscopía Raman Confocal permite también realizar análisis de la muestra en profundidad (Z) con resolución espacial de hasta 1 micra. Otros desarrollos más recientes han permitido alcanzar resolución espacial por debajo del límite de difracción, acoplado una sonda Raman con fibra óptica a un microscopio de fuerza atómica (AFM) en lo que se conoce como Raman-SNOM (*Scanning Near-field Optical Microscopy* (Smith y Dent, 2005)). De momento es una técnica muy complicada y difícil.

Con la llegada del siglo XXI la instrumentación Raman comercial se amplía de manera muy importante con la producción de instrumentos “portátiles”, ligeros, robustos y extra-compactos, que pueden llegar a tener las dimensiones de una mano y cuya aplicabilidad veremos más adelante.

La espectroscopía Raman presenta claras ventajas como técnica de diagnóstico molecular: es no destructiva y requiere muy poca cantidad de muestra (algunas micras cuadradas pueden ser suficientes). Además no es necesario realizar preparación alguna de la muestra para llevar a cabo el análisis. Su intrínseca baja sensibilidad debido a la poca eficiencia del efecto Raman, es parcialmente superada con el empleo de la microscopía. Pero no hay que olvidar una limitación muy importante de la espectroscopía Raman: la fluorescencia de las muestras. La emisión fluorescente se excita a la vez que el efecto Raman y se manifiesta como una señal de fondo muy ancha y mucho más intensa que las señales Raman, lo que puede impedir completamente la observación de estas últimas. Mientras que el espectro Raman es siempre el mismo –excepto cuando hay Resonancia Raman– independientemente de la longitud de onda de excitación, la emisión de fluorescencia depende de la excitación, por lo que una manera de eliminar, o al menos disminuir, la temible fluorescencia que compite con el Raman es variar dicha excitación. Se puede hacer de dos maneras: a) utilizar láseres con emisión en el ultravioleta (~300 nm) con lo que la fluorescencia se desplaza hacia longitudes de onda mayores que la dispersión Raman y no se solapan y b) utilizar emisión láser en el infrarrojo próximo (1064 nm) donde no hay prácticamente excitación de la fluorescencia. La opción a) se usa muy poco dada la mayor complejidad experimental y la facilidad con la que muchas muestras se degradan al ser irradiadas con

un láser UV. La opción b) es la que se viene aplicando desde mediados de los 80s, utilizando detección interferométrica y posterior tratamiento del interferograma mediante la transformación de Fourier (FT), que es lo que se conoce como técnica FT-Raman (Edwards, de Oliveira y Nesbitt, 2003: 82-87). La figura 4 ilustra un caso práctico de espectro Raman obtenido con excitación láser a tres longitudes de onda distintas.

No hay que olvidar que la intensidad de un espectro Raman depende también de la sección eficaz (*Raman cross section*) intrínseca de cada molécula, de manera que hay moléculas como el azufre S_8 y algunos pigmentos inorgánicos que dan espectros Raman muy intensos, mientras que otras, como las proteínas, dan espectros débiles. El agua es un caso extremo entre las moléculas con espectro Raman débil. Es por esto que la espectroscopía Raman se emplea para obtener información vibracional de especies en disolución acuosa, ya que el agua no interfiere en la medida. Es exactamente lo opuesto a lo que ocurre en espectroscopía infrarroja, ya que al ser el agua un gran absorbente en dicha región espectral, impide observar las bandas de absorción de cualquier especie disuelta. Como curiosidad cabe decir que tras la incorporación del láser a la espectroscopía Raman, el mayor campo de aplicación de esta técnica fue el estudio de moléculas de interés biológico que han de ser estudiadas en disolución acuosa, y cuyo estudio vibracional no podía llevarse a cabo en infrarrojo por el hecho ya mencionado.

Aspectos prácticos de la instrumentación Raman

En la actualidad existen bastantes casas comerciales que fabrican y distribuyen instrumentación Raman con prestaciones similares para cada una de las gamas, si bien no todas ellas disponen de todas las gamas. Algunas (pocas) comercializan tanto instrumentos dispersivos como interferométricos (FT-Raman). Y entre las que empezaron únicamente con instrumentación portátil muy compacta sin microscopio, algunas han incorporado ya la microscopía y fabrican también instrumentos de una gama más alta. Otras fabrican únicamente instrumentos muy pequeños, como la palma de la mano. Pasamos a dar unas indicaciones generales de cada una de las gamas y tipos.

Instrumentos Raman dispersivos

Todos los instrumentos Raman dispersivos incluyen un láser, una red (que se mueve o no) y un detector CCD.

La instrumentación de la “gama superior” –la de mayor precio y más versátil– se emplea fundamentalmente, aunque no exclusivamente, en laboratorios de investigación. Se habla de “microscopios Raman confocales” que están preparados para poder trabajar con varios láseres de excitación, desde el UV (láser He-Cd a 325 nm) hasta el infrarrojo próximo (diodo a 830 nm). Lo habitual es tener 2-3 láseres entre los siguientes: 532 nm (Nd: YAG doblado), 514 nm (gas Ar⁺), 633 nm (gas He-Ne) y 785 nm (diodo). Disponen de sistema automatizado de cambio de láseres, filtros *notch*, red de difracción y alineación óptica. Pueden incorporar accesorios físicos, electrónicos y de software para adquisición rápida y tratamiento posterior de mapas e imágenes Raman. Se puede trabajar con objetivos de magnificación 5X, 10X, 20X, 50X y 100X en versiones normal y “larga distancia”. Los objetivos que tienen mayor apertura numérica, y por lo tanto un sistema de colección de la emisión Raman más eficaz son los de 50X y 100X. Hay también objetivos de inmersión con los que se puede mejorar la eficiencia de colección. Algunos instrumentos tienen un accesorio para poder trabajar en “macro” que permite emplear mayores volúmenes de muestra obviando la posible inhomogeneidad de la misma. No obstante, conviene recordar que los instrumentos de esta gama están optimizados para trabajar en “micro”, y que en configuración “macro” son menos eficientes. Como detector emplean CCDs con tecnología de Si, refrigerados por efecto Peltier, que presentan alta sensibilidad y rendimiento cuántico entre 400 y 900 nm y que, por lo tanto, resultan indicados para detección de espectros Raman excitados con láseres de longitud de onda menor de 800 nm. En particular y como detalle práctico, la notable caída de sensibilidad de estos detectores que se observa en la zona de desplazamientos Raman mayores de 2000 cm^{-1} cuando se utiliza un láser a 785 nm, impide en algunas ocasiones la detección de bandas en la zona de 3000 cm^{-1} , a menos que las vibraciones moleculares correspondientes tengan una sección eficaz muy alta.

A estos instrumentos dispersivos se les puede acoplar una fibra óptica para realizar medidas remotas de muestras de difícil acceso (se pueden emplear fibras de varios metros de longitud). En esos casos hay que tener en cuenta que la fibra aumenta mucho la señal de fondo (luz difusa no deseada) y se requieren muy buenos filtros para eliminarla. Además se necesitan láseres con mayor potencia debido a que la fibra absorbe parte de la luz láser. Se siguen produciendo desarrollos en el campo de las fibras ópticas que, sin duda, serán rápidamente incorporados a la instrumentación Raman con fibra.

En la “gama media” se encuentran instrumentos aún más compactos en los que, a un único microscopio óptico no confocal, se le pueden incorporar diferentes módulos, uno para cada láser de excitación, que incluyen láser, filtro y red. El cambio de un módulo a otro es muy sencillo. Llevan un detector CCD, refrigerado o no. Existe algún instrumento dispersivo comercial de esta gama con excitación a 1064 nm que utiliza detectores multicanal basados en nuevas arquitecturas con fotocátodo de InGaAs y tecnología CCD, especialmente adecuados porque tienen un alto rendimiento cuántico entre 950 y 1600 nm. Se trata de la misma tecnología de las cámaras de visión en infrarrojo de gran interés militar y por ello el empleo de esta tecnología es aún restringido y requiere permisos especiales de utilización. Son de esperar innovaciones en este campo transferidas de la investigación militar.

Los microscopios Raman de esta gama son menos versátiles que los de la gama superior pero son más baratos y tienen muy buenas prestaciones.

En esta gama se encuentran también otros instrumentos Raman sin microscopio que son muy indicados para laboratorios de análisis. La medida Raman se hace “en directo” o a través de una fibra óptica. Suelen incorporar únicamente un láser. En este sentido conviene decir que es muy recomendable disponer siempre de dos láseres, uno con emisión en el visible (532 o 514 nm) y otro en el infrarrojo próximo (785 nm). La razón es que, al ser la señal Raman proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia absoluta, los espectros Raman son más intensos cuando se excitan a mayor frecuencia (532 o 514 nm). La parte negativa es que también la fluorescencia es más intensa cuando se excita a esas frecuencias y puede haber casos en los que sea imposible obtener espectros Raman. En esos casos se recurre a la excitación con el otro láser a 785 nm que supone una situación de compromiso: espectros menos intensos pero mucha menor (o nula) fluorescencia como se ilustra en la figura 4. Para un laboratorio de análisis al que llegan muestras muy diversas, y en el caso de no poder tener más que un láser de excitación, es recomendable optar por el de 785 nm. Es posible que se requiera algo más de tiempo para obtener unos buenos espectros (en cualquier caso estamos hablando de pocos minutos) pero garantizamos su aplicabilidad a un mayor número de muestras puesto que es bastante probable que una gran parte presenten fluorescencia elevada.

En todos los instrumentos de las gamas superior y media, los espectros se obtienen mediante un barrido en frecuencia, es decir, moviendo la red de difracción. El rango espectral suele extenderse de 100 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} . Algunas casas comerciales amplían este rango hasta

50 cm^{-1} de forma estándar y otras hasta 10 cm^{-1} , en este último caso con un accesorio que incluye filtros especiales. La resolución espectral puede variarse cambiando la apertura de la rendija de entrada al espectrógrafo.

Dentro de la gama media hay instrumentos que se denominan a sí mismos *Portable Raman Spectrometers* (“transportables”), con dimensiones que rondan los 60 cm X 40 cm X 40 cm y peso de unos 40 kg. Evidentemente se pueden transportar pero no son los de esta dimensiones y peso los que consideraremos “portátiles”.

En la “gama inferior” (sin que esta denominación signifique menosprecio alguno, aunque sí “menos precio”) colocaremos a los instrumentos llamados “portátiles”. Consideramos como tal los instrumentos ligeros (entre 3 y 13 kg de peso), que son robustos y extra-compactos. No tienen partes móviles. Llevan una red de difracción fija por lo que todo el espectro se colecta a la vez y, por lo tanto, en un tiempo aún más corto (segundos). En general el rango espectral es menor que en las gamas superior y media, cubriendo siempre la zona 200-2000 cm^{-1} con una resolución espectral fija no inferior a 6-8 cm^{-1} . La mayor parte de los Raman portátiles miden a través de fibra óptica, aunque los hay con muy buenas prestaciones (dentro de su gama) que miden de modo directo. El láser habitual en estos instrumentos es el de 785 nm y llevan un detector CCD que puede ir refrigerado o no. Algunos modelos funcionan con batería recargable de varias horas de autonomía por lo que no requieren conexión a la red eléctrica o a un grupo electrógeno. A uno de estos portátiles se le puede acoplar un accesorio bastante básico de microscopía con cámara de vídeo. El ordenador de control, con la pantalla de visualización del espectro, va generalmente aparte. Estos instrumentos están especialmente indicados para “trabajos de campo” como son algunos de los relacionados con patrimonio cultural, especialmente si se trata de detectar compuestos inorgánicos. Permiten un análisis rápido de los materiales (siempre que no aparezca una gran señal de fluorescencia), proporcionando información *in situ* que ayuda a decidir en el momento acerca de las partes del objeto artístico en que sería necesario tomar muestra para llevar a cabo un análisis más detallado en el laboratorio. Con la utilización de instrumentación “portátil” se limita la toma de muestras.

Y aún más pequeños, compactos y ligeros son los llamados Raman *handheld* (cabén en una mano). Se emplean para identificación muy rápida (1-10 segundos) de compuestos químicos, fundamentalmente en aplicaciones de tipo forense relacionadas con asuntos policiales y de seguridad, por ejemplo, detección de explosivos,

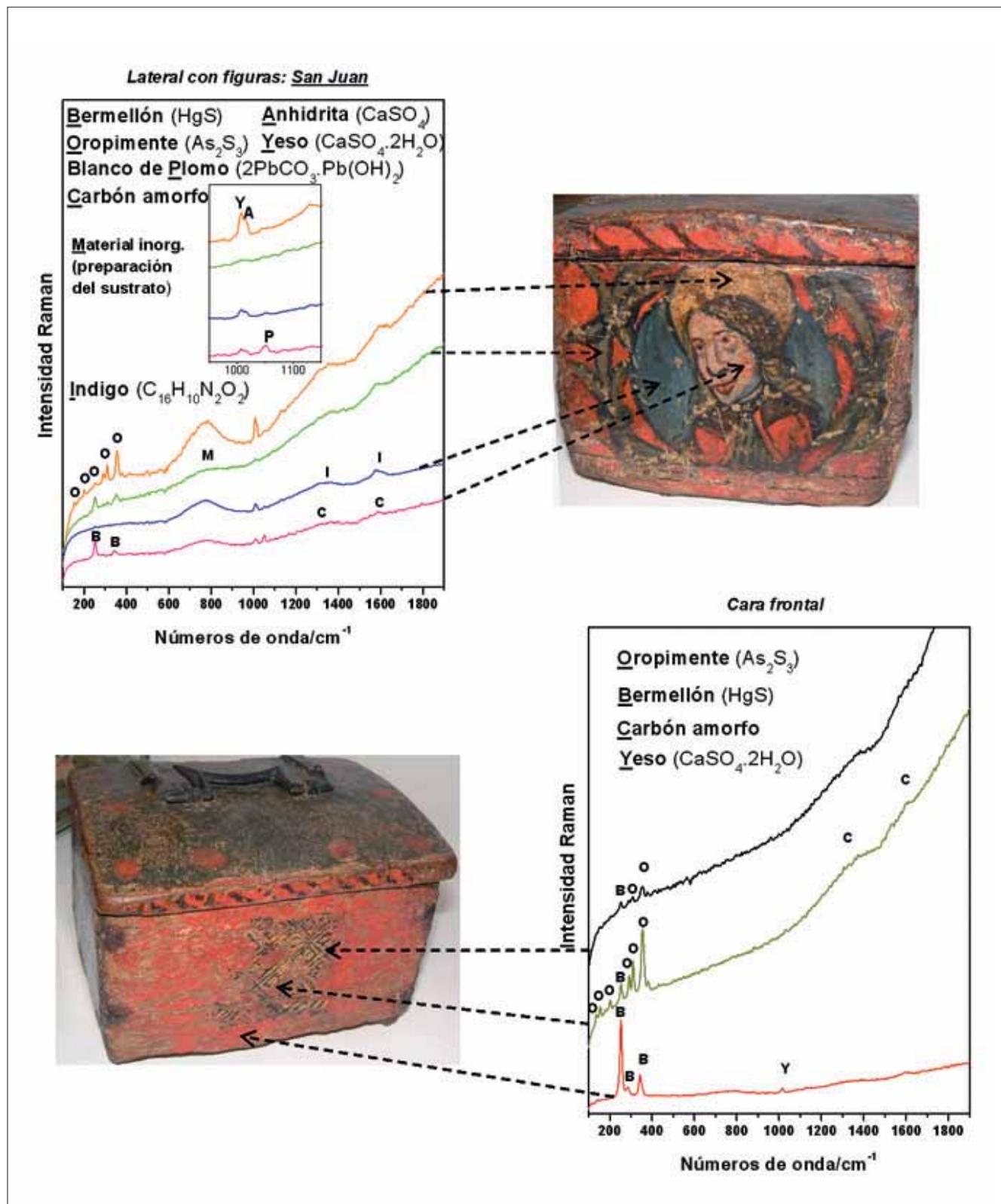


Figura 5. Espectros Raman de los diferentes pigmentos inorgánicos detectados en la decoración de una arqueta española de madera de finales del siglo XIV.

drogas y similares. El operador ni siquiera ve el espectro. El instrumento funciona comparando el espectro obtenido con bases de datos de espectros Raman incluidas en el software del propio instrumento y da como resultado el/los nombre/s de los compuestos más probables que se lee en la pequeña pantalla del instrumento. El rango espectral y la resolución espectral son análogos ó inferiores a los de los que hemos denominado “gama inferior”.

Instrumentos Raman interferométricos (FT-Raman)

Los instrumentos Raman que utilizan un láser de estado sólido de Nd:YAG con emisión a 1064 nm como fuente de excitación para tratar de eliminar la excitación de la fluorescencia, no pueden utilizar CCDs con tecnología de Si como detectores porque estos tienen poca sensibilidad por encima de 900 nm. Además la intensidad Raman es menor que cuando se excita en el visible, dada la dependencia de la intensidad con la cuarta potencia de la frecuencia absoluta (9800 cm⁻¹ para 1064; 19436 cm⁻¹ para 514 nm). Por ello se utiliza un interferómetro (como en FTIR) como analizador, para así poder acumular espectros y paliar la baja intensidad, y un detector de Ge enfriado con nitrógeno líquido, aunque también pueden emplearse detectores de InGaAs. Se pueden utilizar potencias del láser más elevadas que cuando se emplean láseres visibles pero hay que tener en cuenta que las muestras absorben la radiación infrarroja y se calientan. Como consecuencia de dicho calentamiento puede aparecer en el espectro una emisión de “cuerpo negro” con máximo alrededor de 3000 cm⁻¹ (Stokes) que puede llegar a impedir la observación de las bandas Raman. La muestra puede llegar a destruirse por calentamiento. Cuando se tienen muestras que pueden absorber bastante en el infrarrojo (por ejemplo, muestras oscuras) resulta conveniente emplear potencias de láser muy bajas aunque sea necesario acumular un mayor número de espectros (con el consecuente aumento del tiempo de adquisición) para obtener una buena relación señal/ruido. Como consecuencia de la velocidad de respuesta del detector de Ge, los tiempos de adquisición de espectros FT-Raman son más largos que en el caso de los instrumentos dispersivos. A los FT-Raman se les puede acoplar un microscopio si bien hay que tener en cuenta que la elevada densidad de energía en el foco puede degradar térmicamente la muestra aún más fácilmente. Y no olvidar que en los espectros FT-Raman suelen aparecer unas señales débiles entre 2100 y 2500 cm⁻¹ que corresponden a bandas de absorción del agua atmosférica y que no deben ser atribuidas a la muestra que se esté analizando.

Algunos casos estudiados

Como ilustración de espectros Raman de objetos del patrimonio cultural obtenidos en nuestro laboratorio del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC, en la figura 5 puede verse una arqueta española de madera decorada que tenía varias capas pictóricas que era necesario caracterizar. Según la documentación de origen la arqueta era de los siglos XIV-XV. Eliminada la suciedad de una de las caras, apareció una pintura diferente, realizada en un solo color con una decoración geométrica de tipo mudéjarizante representando a los costados a San Juan y a la Virgen. La historiadora encargada del tema supuso que el frente original debería llevar una imagen eucarística, aunque por fotos antiguas observó una decoración distinta, meramente geométrica que podría ser una tercera capa aplicada en época reciente. Para caracterizar los materiales empleamos la espectroscopía Raman. Los espectros que se muestran se obtuvieron con un FT-Raman, utilizando entre 10 y 100 mW de potencia de un láser a 1064 nm, sin que en ningún caso se observara deterioro de la zona (menor de 2 mm²) de la arqueta donde incidió el láser. De los resultados de los análisis Raman y de los estudios estilísticos se concluyó que sin duda era de finales del siglo XIV, presentaba pigmentos puros utilizados en esa época y se había empleado una finísima capa de yeso como imprimación.

En la figura 6 se presentan los espectros Raman de la decoración de una cerámica procedente de la ciudad arqueológica de El Tajín, obtenidos con un Raman portátil de la que hemos llamado “gama inferior” y con un FT-Raman. Tanto en este caso, como en el de la figura 5, no fue posible obtener espectros Raman con el microscopio Raman confocal de la “gama superior” disponible en nuestro laboratorio, ya que incluso con el láser de 785 nm la fluorescencia los ocultaba por completo.

Otras técnicas de espectroscopía Raman “no convencionales”

Técnicas de microscopía Raman

Los microscopios Raman permiten realizar otro tipo de medidas Raman además de la obtención de espectros de la muestra correspondiente. La muestra se coloca en un dispositivo motorizado bajo el objetivo del microscopio que permite desplazamientos controlados de la misma en las direcciones X, Y y Z. Si el microscopio es confocal incluye

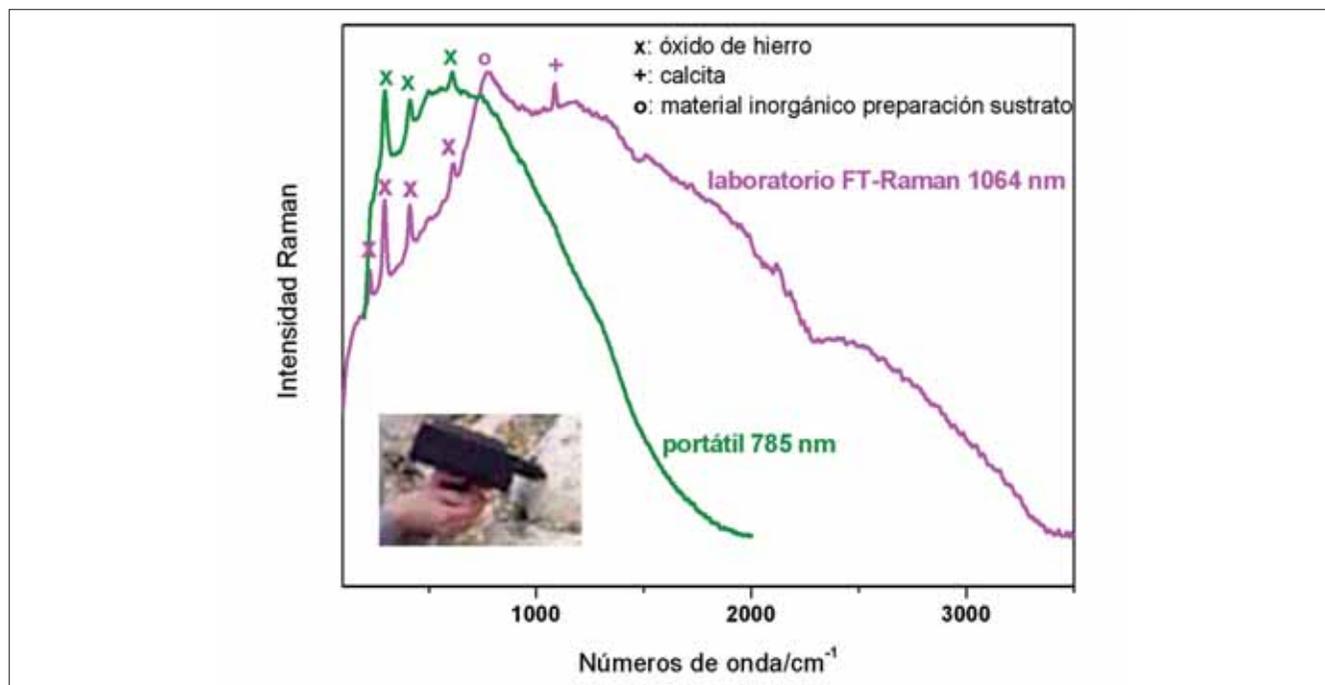


Figura 6. Espectros Raman de la decoración de una cerámica proveniente de la ciudad arqueológica de El Tajín (México) obtenida con un instrumento portátil, como el de la fotografía y con un FT-Raman. Dados los distintos rangos espectrales de los instrumentos, en el espectro correspondiente al portátil no se observa la banda de menor frecuencia del óxido de hierro Fe_2O_3 detectado, aunque ello no supone un problema para la identificación de dicho pigmento.

82

una apertura muy pequeña (*pinhole*) en su plano focal que bloquea cualquier emisión proveniente de la muestra que no esté muy focalizada en el plano de la apertura. Con este sistema se puede cambiar el foco en la dirección Z, es decir, se pueden obtener espectros Raman “hacia el interior de la muestra” sin necesidad de hacer secciones de la misma. Se puede “penetrar” unas cuantas micras en la muestra de modo no destructivo. No obstante, hay que tener en cuenta que para medir “en modo confocal” además de tener que utilizar la apertura mencionada, se trabaja con la rendija de entrada al espectrógrafo bastante cerrada y se iluminan únicamente unos pocos píxeles de la CCD. Todo ello reduce muchísimo la cantidad de luz que llega al detector, por tanto, la técnica confocal solamente es de verdadera utilidad para bandas Raman muy intensas.

En la figura 7 se presentan espectros Raman “confocales” (C) de un calibre tomado de una de las vidrieras de la Catedral de Ávila durante su proceso de restauración. De las medidas realizadas cada 2 micras, se concluyó que la capa superficial externa (a) es rica en carbonato cálcico producto de la corrosión y tiene unas 10 micras de espesor. A esa profundidad solamente está presente el óxido de hierro Fe_2O_3 (b) propio de la grisalla, mientras que a 16 micras de profundidad (c) aparece únicamente el espectro del vidrio. (Murcia-Mascaros

et al. 2004: 525-530). Estos datos fueron de utilidad para los restauradores que pudieron saber con bastante exactitud el espesor de la capa de corrosión que debía ser retirada sin estropear la grisalla. Tanto el carbonato cálcico como el óxido de hierro tienen espectros Raman muy intensos y por eso pudo emplearse de modo eficaz la técnica confocal.

Para ilustrar la posibilidad de construir mapas Raman (*Raman mapping*), como representación de la distribución espacial de la intensidad de una banda Raman concreta, tenemos también un ejemplo realizado en el mismo calibre de la figura 7. En la parte inferior de (M) se puede ver la imagen óptica de la muestra con el objetivo 50X y los mapas que indican la distribución de carbonato cálcico y óxido de hierro en la superficie del calibre, a lo largo de la línea de 34 micras señalada en las micrografías. La distribución de productos (color rojo indica mayor intensidad que color verde) que se obtiene siguiendo la intensidad de las bandas de 1085 cm^{-1} (carbonato cálcico) y 292 cm^{-1} (óxido de hierro) y que puede verse en la parte superior de (M) se correlaciona muy bien con la parte blanca y oscura de las micrografías. Para la construcción de estos mapas se emplearon más de 2 horas de tiempo de adquisición de espectros. En la actualidad se dispone de métodos más rápidos de

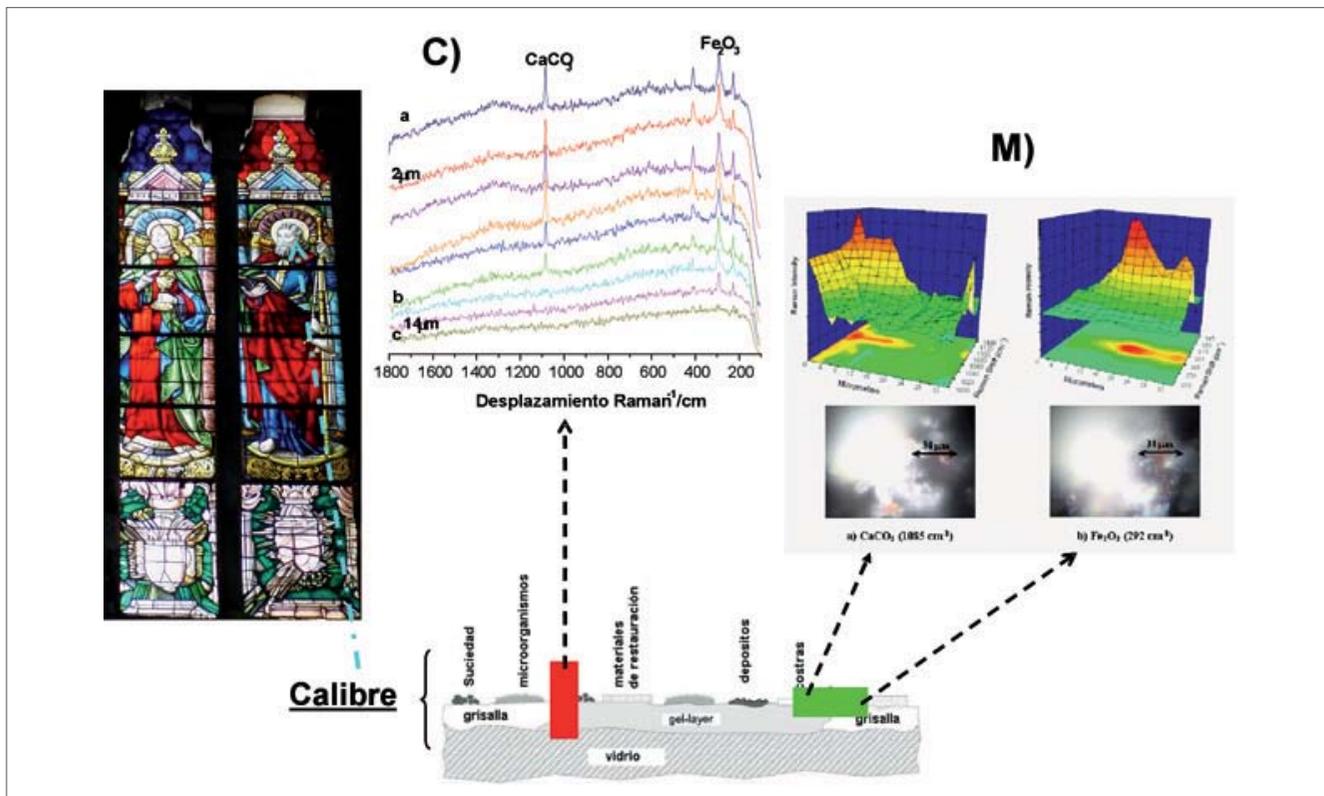


Figura 7. Izquierda: Vidriera de San Juan y Santiago Apóstoles (c.a. 1500), Arnao de Flandes (siglo XVI), Capilla Mayor lado sur de la Catedral de Ávila. Estado actual tras la restauración de Alfonso Muñoz y Carlos Muñoz de Pablos (Vetraria Muñoz de Pablos S.L., 2003). Abajo: Representación esquemática de los materiales que componen actualmente los calibres de una vidriera. C) Espectros Raman Confocal desde la superficie del vidrio hasta 16 micras de profundidad. Se estimó el grosor de la capa de carbonato cálcico producto de la corrosión. M) Mapas Raman en una línea de 34 micras en la superficie. Los mapas muestran directamente (a) carbonato cálcico de la costra, que se forma sobre (b) hematita de la grisalla (Fotografía de la vidriera: Alfonso Muñoz).

83

adquisición, por lo que para construir los mismos mapas bastaría con unos minutos.

La técnica de “Raman mapping” se ha aplicado únicamente en seis casos relacionados con obras de arte. La última de las publicaciones que acaba de aparecer es muy interesante y abre camino a progresos importantes (Ropret *et al.* 2010: 1172-1177).

En la técnica de imagen Raman (*Raman imaging*) la cámara CCD se emplea como “cámara fotográfica” a la que únicamente llega luz de la frecuencia correspondiente a una banda Raman, tras haber colocado los filtros oportunos. Es la única luz que atraviesa el monocromador que, en este caso, no tiene la misión de actuar como elemento dispersivo. Se toma la imagen de la zona enfocada con el objetivo del microscopio para cada frecuencia Raman. Es una técnica muy prometedora que, en un plazo corto, puede llegar a ser imprescindible para caracterización molecular de muestras no homogéneas. Otras técnicas de análisis están también incorporando posibilidades de imagen a sus instrumentos, dada la demanda de este tipo de datos, junto con la disponibilidad de CCDs con altísima sensibilidad.

Surface-enhanced Raman Scattering (SERS)

Ya hemos dicho que la forma más habitual de reducir e incluso eliminar la fluorescencia que puede llegar a ocultar los espectros Raman, es desplazar la excitación hacia el infrarrojo próximo. Cuando se emplea un láser a 1064 nm, la espectroscopía FT-Raman es la técnica experimental de elección. Cuando no se dispone de dicha instrumentación se pueden aplicar otros métodos para eliminar la fluorescencia, métodos que se encuentran descritos en la bibliografía si bien su empleo, hasta el momento, no es en modo alguno rutinario. El fundamento de los métodos propuestos reside en obtener espectros a dos excitaciones muy próximas (el espectro Raman será el mismo en los dos casos pero la emisión de fluorescencia será distinta) y llevar a cabo tratamientos matemáticos de los espectros. Los dos métodos desarrollados se denominan SERDS (*Shift-excitation Raman difference spectroscopy*) and SSRS (*Subtracted shifted Raman spectroscopy*) (Osticioli, Zoppi y Castellucci, 2006: 974-980) y se han aplicado a pinturas relacionadas con el patrimonio cultural. Utilizando estos

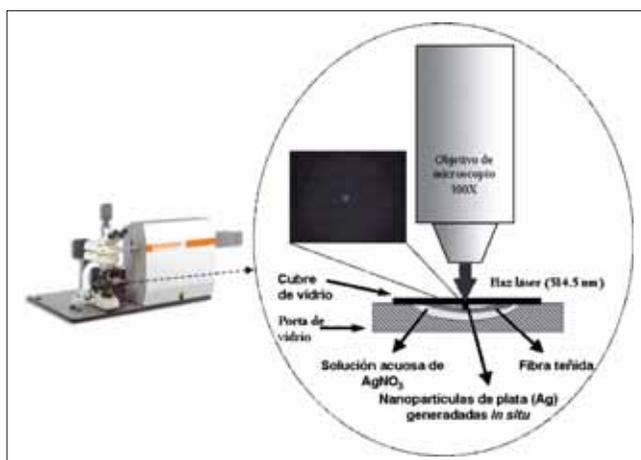


Figura 8. Microscopio Raman y esquema experimental de la producción de nanopartículas de plata mediante fotoreducción con láser (514 nm) de una disolución de nitrato de plata en la que se sumerge la fibra teñida. El mismo láser se utiliza posteriormente en el experimento SERS. En el cuadrado negro: micrografía correspondiente a la imagen visible a través del objetivo, en la que se aprecia el punto brillante correspondiente a las nanopartículas de plata formadas.

métodos se han podido obtener espectros Raman de buena calidad excitando a 532 nm muestras con bastante fluorescencia como son lacas y colorantes orgánicos (Rosi *et al.* 2010: 452-458) cuya detección supone un verdadero reto en el campo de la conservación.

Existe otra técnica Raman conocida como *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)* (espectroscopía Raman intensificada por superficies metálicas nanoestructuradas) (Fleischmann, Hendra y McQuillan, 1974: 163-166) que tiene casi 37 años y que puede superar los dos inconvenientes de la espectroscopía Raman, a saber, su baja intensidad y la competencia de la fluorescencia. El fundamento de la técnica SERS reside en la excitación resonante de los plasmones de determinados metales con dimensiones nanométricas por el láser que se emplea para excitar el efecto Raman. Se produce una gran intensificación del campo electromagnético en las proximidades de dichos metales y si la muestra cuyo espectro Raman (SERS) queremos detectar se encuentra en esas "proximidades", su espectro Raman se intensifica varios órdenes de magnitud y la fluorescencia se "atenúa" (*quenching*). Se trata pues de una técnica de alta sensibilidad que puede detectar cantidades muy pequeñas incluso de muestras que tengan una fluorescencia intrínseca muy intensa, y que son muy difíciles (o imposibles) de detectar mediante Raman convencional. Este es el caso de los pigmentos y colorantes orgánicos naturales (PCON). Nuestro grupo

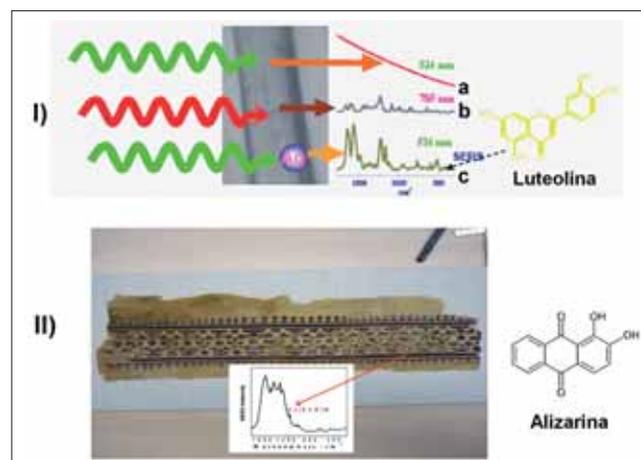


Figura 9. I) Micrografía de una fibra de seda teñida con gualda. Espectro Raman de la misma con: a) excitación a 514 nm: solo se detecta fluorescencia. b) excitación a 785 nm: el espectro que se observa corresponde a la seda de la fibra. c) Espectro SERS de la fibra con excitación a 514 nm sobre nanopartículas de plata (Ag) producidas por fotoreducción (514 nm) en la fibra: el espectro observado se corresponde con el espectro SERS del flavonoide luteolina de la gualda. II) Tejido copto de lana y lino, siglos VI-VIII, procedente de una excavación arqueológica en Egipto. (Colección del Museo de Artes Decorativas, Madrid, N° Inventario MTIB36403). El espectro SERS correspondiente a la zona indicada indica la existencia de la antraquinona alizarina.

de investigación ha sido pionero en la aplicación de la técnica SERS a la caracterización de las dos familias más importantes de pigmentos orgánicos naturales, las antraquinonas (Cañamares *et al.* 2004: 921-927, Cañamares *et al.* 2006: 161-167) y los flavonoides (Jurasekova *et al.* 2006: 1239-1241).

Desde 2004 se vienen publicando algunos resultados de aplicación sistemática de la espectroscopía SERS al estudio y caracterización de PCON y algunos de los desarrollos llevados a cabo en el laboratorio se han podido transferir de modo eficaz a la detección de varios de ellos en objetos artísticos pertenecientes a colecciones de renombrados museos (Brosseau *et al.* 2009: 7443-7447, Leona, 2009: 14757-14762, Wustholz *et al.* 2009: 7350-7359). Han sido varias las estrategias llevadas a cabo en los últimos siete años en nuestro grupo de investigación de Madrid, y en otros 2-3 grupos en USA, hasta conseguir que la técnica SERS pueda considerarse una técnica micro-destructiva, con posibilidades de ser aplicada in situ y con una sensibilidad que, al menos en estudios de laboratorio, se aproxima bastante a la de los métodos cromatográficos habitualmente utilizados para detección de PCON. Más aún, en dos aproximaciones distintas publicadas recientemente (Brosseau *et al.* 2009: 3056-3062, Jurasekova *et al.* 2008: 1309-1312,

Jurasekova *et al.* 2010: 1165-171) se ha demostrado que el análisis mediante SERS de materiales coloreados con PCON presenta la importante ventaja adicional de que no requiere que la muestra sea sometida a tratamientos químicos previos tales como los procedimientos usuales de hidrólisis y extracción que son necesarios para los análisis por cromatografía. En las introducciones de (Jurasekova *et al.* 2010: 1165-171) y (Domingo *et al.* 2010: 197-230) puede encontrarse toda la bibliografía referente a la aplicación de la espectroscopía SERS a la detección de PCON.

Como ilustración de los trabajos que hemos llevado a cabo en nuestro grupo en este tema, en la figura 8 puede verse un esquema del método de producción de nanopartículas de plata “sobre el textil teñido” puesto a punto por nosotros (Jurasekova *et al.* 2008: 169-181) y que nos ha permitido la detección de PCON en las fibras, sin hidrólisis ni extracción del colorante. En la figura 9 se muestran algunos de nuestros resultados: detección de la antraquinona alizarina en un tejido copto de los siglos VI-VIII procedente de una excavación arqueológica en Egipto, y del flavonoide luteolina en una fibra patrón de seda teñida con gualda siguiendo recetas originales centroeuropeas de los siglos XVII y XVIII.

Es tal el interés despertado por los últimos resultados de la espectroscopía SERS en detección de PON, que algunos “titulares” un poco sensacionalistas la presentan como la técnica que “está permitiendo a los conservadores re-escribir secciones de la historia del arte” y que “potencialmente puede cambiar la comprensión de la historia humana” (Mukhopadhyay, 2010: 44-47). Conviene no quedarse en los titulares y, celebrando los éxitos alcanzados hasta el momento y mirando con relativo optimismo al futuro, ser conscientes de las limitaciones de la técnica, que las tiene, y de que estamos todavía lejos de que sea una realidad su utilización de modo rutinario (afortunadamente, en el mismo artículo (Mukhopadhyay, 2010: 44-47) también se habla de estas limitaciones). Hay que seguir investigando y mejorando los procedimientos, porque queda mucho camino por recorrer si se quiere que, realmente, la espectroscopía SERS sea una técnica de amplia utilización en los museos, bibliotecas e instituciones semejantes relacionadas con el patrimonio cultural. Y, en cualquier caso, no se trata de que sea “la panacea” que desplaza a las demás técnicas, sino una técnica más que puede colaborar con el resto de manera eficaz para desvelar la historia de las obras del patrimonio cultural y proporcionar datos para su mejor restauración y conservación.

Resumen y conclusiones

Tras haber repasado la evolución de las técnicas experimentales de la espectroscopía Raman, así como algunas de sus aplicaciones en el campo de la conservación del patrimonio cultural, podemos concluir que es una técnica que presenta grandes ventajas para llevar a cabo el diagnóstico molecular de los materiales utilizados en las obras de arte, y que puede contribuir a determinar su estado de conservación al ser capaz de detectar también los productos de degradación de los materiales originales. Es una técnica no destructiva y no invasiva, que puede aplicarse *in situ* con instrumentos portátiles. También se ha mencionado el principal inconveniente que es la posible aparición de una muy intensa emisión de fluorescencia que es excitada a la vez que el efecto Raman, y que puede llegar a impedir la observación de los espectros Raman. Se han descrito algunas soluciones a este problema. En este sentido hay que decir que la “calidad Raman” de la muestra (no fluorescencia y alta sección eficaz Raman) es decisiva a la hora de llegar a obtener espectros Raman de alta calidad. Los nuevos desarrollos (microscopía Raman confocal, imagen Raman, espectroscopía SERS) amplían el campo de aplicaciones de las técnicas Raman al campo de la conservación del patrimonio cultural. Para finalizar, merece la pena mencionar la existencia del “Infrared and Raman Users Group”² y recomendar visitar su página web (www.irug.org) en la que se puede encontrar mucha información de interés.

Agradecimientos

Se agradece al MICINN (proyectos FIS2007-63065 y CONSOLIDER CSD2007-0058/TCP) y a la Comunidad de Madrid (MICROSERES II - S2009/TIC1476) por la financiación concedida.

² “IRUG is an independent not-for-profit corporation of individuals who use infrared and Raman spectroscopy for the study of the world’s cultural heritage. Originating in the United States in 1993, the Group facilitates the development and distribution of reliable reference spectra and spectral standards for the art conservation and historic preservation communities. IRUG also encourages the professional development of its participants through biennial conferences where spectroscopic information is exchanged and papers presented”.

Bibliografía

- AGULLÓ-RUEDA, F. (2010): “Espectroscopía Raman”, en EGIDO, M. D. y CALDERÓN, T. (eds.) *La Ciencia y el Arte. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*, IPHE, Ministerio de Cultura de España, Madrid, pp.117-125. <http://www.calameo.com/read/00007533584c6b757a9fb>
- BEST, S. P.; CLARK, R. J. H.; DANIELS, M. A. M., y WITHNALL, R. (1992): “Nondestructive Pigment Analysis of Artifacts by Raman Microscopy”, *Endeavour*, 16, pp. 66-73.
- BITOSI, G.; GIORGI, R.; MAURO, M.; SALVADORI, B., y DEI, L. (2005): “Spectroscopic techniques in Cultural Heritage Conservation: A Survey”, *Applied Spectroscopy Reviews*, 40, pp. 187-228.
- BROSSEAU, C. L.; GAMBARDELLA, A.; CASADIO, F.; GRZYWACZ, C. M.; WOUTERS, J., y VAN DUYN, R. P. (2009): “Ad-hoc Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Methodologies for the Detection of Artist Dyestuffs: Thin Layer Chromatography-Surface Enhanced Raman Spectroscopy and in Situ On the Fiber Analysis”, *Analytical Chemistry*, 81, pp. 3056-3062.
- BROSSEAU, C. L.; RAYNER, K. S.; CASADIO, F.; GRZYWACZ, C. M., y DUYN, R. P. (2009): “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: A Direct Method to Identify Colorants in Various Artist Media”, *Analytical Chemistry*, 81, pp. 7443-7447.
- CAÑAMARES, M. V.; GARCIA-RAMOS, J. V.; DOMINGO, C., y SANCHEZ-CORTES, S. (2004): “Surface-enhanced Raman scattering study of the adsorption of the anthraquinone pigment alizarin on Ag nanoparticles”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, pp. 921-927.
- CAÑAMARES, M. V.; GARCIA-RAMOS, J. V.; DOMINGO, C., y SANCHEZ-CORTES, S. (2006): “Surface-enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid”, *Vibrational Spectroscopy*, 40, pp. 161-167.
- CLARK, R. J. H. (1995): “Raman Microscopy - Application to the Identification of Pigments on Medieval Manuscripts”, *Chemical Society Reviews*, 24, pp. 187-196.
- CLARK, R. J. H. (2005): “Raman microscopy in the identification of pigments on artwork”, *Scientific Examination of Art*, National Academies, Washington, D. C. , pp.162-185.
- DELHAYE, M., y DHAMELINCOURT, P. (1975): “Raman Microprobe and microscope with laser excitation”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 3, pp. 33-43.
- DHAMELINCOURT, P.; WALLART, F.; LECLERCQ, M.; NGUYEN, A. T., y LANDON, D. O. (1979): “Laser Raman Molecular Microprobe (MOLE)”, *Analytical Chemistry* 51, pp. 414.
- DOMINGO, C.; CAÑAMARES, M. V.; JURASEKOVA, Z.; DEL PUERTO, E.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S., y GARCÍA-RAMOS, J. V. (2010): “Aplicaciones de la espectroscopía SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) a la detección de pigmentos orgánicos naturales en objetos del Patrimonio Cultural”, en SEVILLA, P. (Ed.) *Plasmónica: detección sobre nanoestructuras metálicas*, Sociedad Española de Óptica, Madrid, pp.197-230.
- EDWARDS, H. G. M. (2009): “Raman Spectroscopy in Art and Archaeology: A New Light on Historical Mysteries”, en LAANE, J. (Ed.) *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, pp. 133-173.
- EDWARDS, H. G. M.; DE OLIVEIRA, L. F. C., y NESBITT, M. (2003): “Fourier-transform Raman characterization of brazilwood trees and substitutes”, *Analyst* 128, pp. 82-87.
- EDWARDS, H. G. M., y MUNSHI, T. (2005): “Diagnostic Raman spectroscopy for the forensic detection of biomaterials and the preservation of cultural heritage”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, pp. 1398-1406.
- FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J., y MCQUILLAN, A. J. (1974): “Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode”, *Chemical Physics Letters*, 26, pp. 163-166.
- GUINEAU, B. (1984): “Analyse non destructive des pigments par microsonde Raman laser: exemples de l'azurite et de la malachite”, *Studies in Conservation*, 29, pp. 35-41.
- GUINEAU, B. (1984): «Microanalysis of painted manuscripts and of coloured archaeological materials by Raman laser microprobe», *Journal of Forensic Sciences*, 29, pp. 471-485.
- GUINEAU, B. (1989): “Non-destructive analysis of organic pigments and dyes using Raman microprobe, microfluorometer or absorption microspectrophotometer”, *Studies in Conservation*, 34, pp.38-44.

- GUINEAU, B., y GUICHARD, V. (1987): "Identification des colorants organiques naturels par microspectrometrie Raman de resonance et par effect Raman exalte de surface (S.E.R.S.)", *ICOM Committee for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Sydney, Australia, pp. 659-666.
- JURASEKOVA, Z.; CAÑAMARES, M. V.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; DOMINGO, C., y GARCÍA-RAMOS, J. V. (2008): «Aplicaciones de la espectroscopía Raman intensificada por superficies metálicas nanoestructuradas (SERS) a la determinación de pigmentos y tintes orgánicos de interés en el Patrimonio Cultural», en SÁIZ, C. y ROGERIO, M. A. (eds.) *La Investigación sobre Patrimonio Cultural*, Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural, Sevilla, pp. 169-181.
- JURASEKOVA, Z.; DOMINGO, C.; GARCIA-RAMOS, J. V., y SANCHEZ-CORTES, S. (2008): «In situ detection of flavonoids in weld-dyed wool and silk textiles by surface-enhanced Raman scattering», *Journal of Raman Spectroscopy*, 39, pp. 1309-1312.
- JURASEKOVA, Z.; GARCIA-RAMOS, J. V.; DOMINGO, C., y SANCHEZ-CORTES, S. (2006): "Surface-enhanced Raman scattering of flavonoids", *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, pp. 1239-1241.
- JURASEKOVA, Z.; PUERTO, E. D.; BRUNO, G.; GARCÍA-RAMOS, J. V.; SANCHEZ-CORTES, S., y DOMINGO, C. (2010): "Extractionless non-hydrolysis surface-enhanced Raman spectroscopic detection of historical mordant dyes on textile fibers", *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, pp. 1165-1171.
- LEONA, M. (2009): "Microanalysis of organic pigments and glazes in polychrome works of art by surface-enhanced resonance Raman scattering", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106, pp.14757-14762.
- MCCREERY, R. L. (2000): *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- MUKHOPADHYAY, R. (2010): "The art of Raman", *Chemistry World*, 7, pp. 44-47.
- MURCIA-MASCAROS, S.; DOMINGO, C.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S.; GARCÍA-RAMOS, J. V., y MUÑOZ-RUIZ, A. (2004): "Mapping and Confocal MicroRaman Spectroscopy: Non-Invasive Analysis of weathered stained glass windows", *34th International Symposium on Archaeometry*, Institución «Fernando el Católico», Zaragoza, pp. 525-530. http://ifc.dpz.es/recursos/publicaciones/26/10/_ebook.pdf.
- OSTICOLI, I.; ZOPPI, A., y CASTELLUCCI, E. M. (2006): "Fluorescence and Raman spectra on painting materials: reconstruction of spectra with mathematical methods", *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, pp. 974-980.
- PORTER, C. (1992): "Laser Raman Spectroscopy: A Tool for Non-Destructive Pigment Analysis of Manuscripts", *The Paper Conservator*, 16, pp. 93-97.
- ROPRET, P.; MILIANI, C.; CENTENO, S. A.; TAVZES, Č., y ROSI, F. (2010): "Advances in Raman mapping of works of art", *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, pp. 1172-1177.
- ROSI, F.; PAOLANTONI, M.; CLEMENTI, C.; DOHERTY, B.; MILIANI, C.; BRUNETTI, B. G., y SGAMELLOTTI, A. (2010): "Subtracted shifted Raman spectroscopy of organic dyes and lakes", *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, pp. 452-458.
- SANZ, E.; GARCÍA, M. A., y CHERCOLÉS, R. (2010): "Métodos analíticos desarrollados en el IPCE para el estudio de bienes culturales basados en la Espectroscopia de Infrarrojos por Transformada de Fourier y Técnicas Cromatográficas", en DEL EGIDO, M. y JUANES, D. (eds.) *La Ciencia y el Arte II. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*, Ministerio de Cultura de España, Madrid, pp. 44-58. <http://www.calameo.com/read/00007533568c114003629>
- SMITH, W. E., y DENT, G. (2005): *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK.
- VANDENABEELE, P.; EDWARDS, H. G. M., y MOENS, L. (2007): "A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology", *Chemical Reviews*, 107, pp. 675-686.
- WUSTHOLZ, K. L.; BROSSEAU, C. L.; CASADIO, F., y VAN DUYN, R. P. (2009): "Surface-enhanced Raman spectroscopy of dyes: from single molecules to the artists' canvas", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, pp. 7350-7359.

Técnicas para la detección de elementos metálicos en estructuras pétreas

Rafael Fort

Instituto de Geociencias (CSIC-UCM)
rafort@geo.ucm.es

Mónica Álvarez de Buergo

Instituto de Geociencias (CSIC-UCM)
monica.alvarez@csic.es

Resumen

La presencia de elementos metálicos en las estructuras de los paramentos del patrimonio construido realizados en piedra natural es un hecho frecuente. El empleo de grapas y vástagos para dar consistencia y estabilidad al conjunto de la construcción o para ensamblar elementos decorativos o funcionales a las fachadas de catedrales, monasterios, acueductos, puentes, etc., era ya una técnica utilizada desde la antigüedad. Estos elementos metálicos, principalmente de hierro, que en algunos casos se emplomaban, eran eficaces para alcanzar los requisitos que buscaban los arquitectos e ingenieros de la época. Con el paso del tiempo, estos metales que ensamblaban los sillares y piezas de piedra están generando daños en los materiales por incompatibilidades durante el proceso de envejecimiento; por ello es importante la localización de estos elementos en el interior de las estructuras, ya que no suelen estar a la vista, para entender algunas patologías que aparecen en las piedras de construcción, y así establecer las posibles intervenciones de conservación. Se requiere por tanto de técnicas que permitan detectar su presencia en el interior de las estructuras de piedra. La capacidad y resolución de las técnicas que se utilizan para este fin es diferente (magnetometría, ultrasonidos, georradar, etc.), siendo necesario, en general, aumentar la capacidad de penetración y resolución de los equipos para obtener los datos de la localización exacta de dichos elementos metálicos en los monumentos.

Palabras clave

Técnicas no destructivas, ultrasonidos, magnetometría, georradar, grapas.

Abstract

The presence of metallic elements in the walls structures of the natural stone built heritage is a common fact. The use of cramps and rods to provide consistency and stability to the whole construction or to assemble ornamental or functional elements of the cathedrals, monasteries, aqueducts, bridges, etc, façades was a common technique used since the Antiquity. These metallic elements, mainly iron-made, which were plumb-filled in some cases, were efficient to meet the requirements the architects and engineers looked for along history. In the course of time, these metals used for ashlars and elements assembling are provoking damage to the materials due to incompatibility during the ageing process; therefore, it is important to locate these elements in the interior of the structures, cause they are not often visible, to understand some pathologies that suffer building stones, and thus, to establish possible conservation interventions. We need techniques to detect their presence inside the stone structures. The resolution and capacity of the techniques used to accomplish this aim is different (magnetometry, ultrasonics, georradar, etc.); in general it is necessary to increase the penetration and resolution capacity of the equipments to obtain the data to exactly locate such metallic elements inside the monuments.



Figura 1. Grapas vistas de hierro y de acero inoxidable para la unión de sillares de parapetos de granito (Catedral de Toledo). Fotografía: Rafael Fort.

Keywords

Non-destructive-technique, ultrasonics, magnetometry, georradar, cramps.

Introducción

90

En las obras de arquitectura realizadas con piedra natural se utilizaban elementos metálicos de unión (grapas y otros elementos) que aseguraban la unión y estabilidad de los sillares, el ensamblaje de elementos decorativos, la unión de los tambores de columnas, o la sujeción de aplacados de piedra para el revestimiento de fachadas, entre otras funciones.

Cuando los elementos a unir eran sillares de una misma hilada, el elemento metálico de unión se denominan grapa o rampón; éstos estaban formados por una pieza de metal, normalmente de hierro, cuyos dos extremos doblados se introducían en los bloques de piedra para atarlos entre sí. Si lo que se unía eran sillares o bloques de piedra superpuestos (pertenecientes a diferentes hiladas, o las diferentes piezas de una columna, etc.), los elementos metálicos de unión se denominaban espigas o clavijas, que no son más que vástagos o barras de metal de diferente grosor que suelen tener los terminales de forma puntiaguda. En el cajeadado del tambor de la columna era frecuente colocar una cuña de madera, que se interponía entre el vástago de hierro y el plomo (Ortega, 1998). La mayoría de estos elementos metálicos están ocultos en el interior de la estructura del monumento y son difíciles de localizar, a no ser que generen daños en los materiales que se observen en su exterior e indiquen su presencia. También es frecuente encon-

trar grapas uniendo piezas de balaustradas, parapetos, etc., que se encuentran a la vista o recubiertas con una fina capa de mortero. Los anclajes de metales se utilizan también para la realización de aplacados de piezas de piedra de un valor ornamental mayor que el soporte. Igualmente se utilizan placas de metales, principalmente de plomo, para el asentamiento de piezas, como es el fuste y la basa de las columnas; y cuñas de madera y de metales para el asentamiento de sillares.

La morfología y características dimensionales de estas grapas y espigas son muy variadas, pero se pueden diferenciar, atendiendo a su sección, en: *cola de milano*, *doble gamma*, *T* y *Pi*. Existen formas mixtas en doble cruz, “T” con gamma, “T” y cola de milano, doble “T” torcida, “Y”, etc. (Ginoiüves y Martín, 1985). Dichos elementos pueden estar confeccionados con distintos materiales tales como madera, plomo, hierro, bronce, hierro-plomo, etc. (fig. 1).

Uso de grapas y su historia

El uso de grapas en construcción se remonta a la civilización egipcia, época tebana, en donde se utilizaba la madera en forma de cola de milano, como se puede constatar en los monumentos Medinet-Abú o en Abydós (Choisy, 1899) así como en los de Luxor, Edfú y Templo de KomOmbo. En esta época también se utilizaban ensamblajes de los bloques con piezas de piedra más dura como aparecen en la cultura cretense, en el palacio de Knossos y en el Tesoro de Atreo, en la época Micénica (Duran, 1990). Es la construcción griega la que introduce, a partir del siglo VI a. C., el uso de las grapas o anclajes metálicos para unir bloques consecutivos como los arquiteabes del templo de Artemis en Corfú (600-585 a. C.), y en la Acrópolis de Atenas. En esta época se utilizaban grapas en forma de *Pi*, y a partir del siglo V a. C. se usan con forma de *T* o *H*.

Normalmente, para el ensamblaje se realizaba un cajeadado de la pieza de piedra en donde se introducía la pieza metálica; posteriormente se rellenaba el espacio entre la piedra y el hierro con plomo fundido que permitía un perfecto acoplamiento entre el hierro y la piedra. Esto permitía absorber tensiones y sobre todo protegía al hierro frente a la corrosión que pudiera proporcionarle el agua que se infiltrase por las juntas entre sillares (Ortega, 1990).

En la construcción de monumentos romanos el uso de grapas no está generalizado, al igual que ocurre en otras culturas, utilizándose espigas para el ensamblaje de las piezas de las columnas. No es hasta el siglo II a. C. cuando se utilizan las grapas de una forma más generalizada, tal

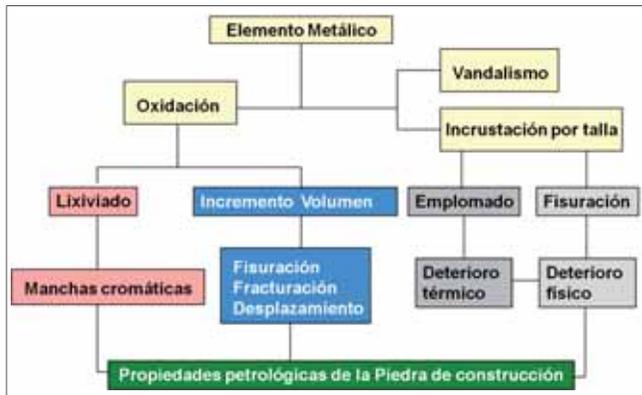


Figura 2. Daños que generan las grapas y vástagos metálicos sobre la piedra.

y como aparecen en el Coliseo de Roma, aunque parece que su uso comenzó a decrecer después de la época de Augusto (Durán, 1990). Vitruvio, en el siglo I a.C., indica en su obra de los *Diez libros de Arquitectura*, el interés constructivo y la técnica de ensamblaje de sillares por medio de grapas emplomadas, en parte recogiendo la técnica heredada de la cultura griega. Una característica de las grapas romanas es que se incorporan no sólo las de hierro sino también las de cobre y bronce; en estos casos no se suelen utilizar emplomados.

La técnica de engarce de elementos pétreos se lleva a cabo en la mayoría de las culturas y en los monumentos de la península ibérica. El uso de grapas se da desde la época ibérica (siglo VI a. C.), como por ejemplo en el monumento de Pozo Moro (Almagro Gorbea, 1983) habiéndose encontrado grapas de plomo procedentes de los túmulos de El Cigarralejo, Muía en Murcia (Cuadrado, 1984). En época romana uno de los ejemplos es el puente de Alcántara (Cáceres), estando las grapas constituidas por un alma de madera con forma de cola de milano y revestidas con plomo; o el teatro romano de Mérida y el faro de Hércules en A Coruña, entre otros muchos.

El uso de las grapas se extiende a todos los períodos posteriores, como se aprecia en catedrales románicas y góticas. En estas construcciones las grapas eran de hierro embutidas en plomo. En los siglos XIX y XX se ha utilizado azufre para embutir los anclajes metálicos (Pérez, Navarro y Sánchez, 2008). El uso de estos elementos metálicos de ensamblaje de elementos pétreos continúa hasta nuestros tiempos, con actuaciones para la consolidación estructural o ensamblajes o sujeción de elementos arquitectónicos, pero ya en estos casos se utilizan elementos de acero inoxidable, titanio y barras de fibra de vidrio como las actuaciones realizadas recientemente en el acueducto de Segovia, catedral de Toledo, etc. (fig. 1).

Daños generados por las grapas

La utilización de grapas y espigas para la construcción de edificios y obras civiles ha sido una necesidad constructiva utilizando para ello los materiales disponibles en cada época. La presencia de estos elementos metálicos, en muchos casos embutidos dentro de la propia obra, ensamblando las piezas de sillería o elementos ornamentales o funcionales del edificio, lleva consigo, con el paso del tiempo, unos deterioros en el edificio que pueden llegar a generar un riesgo para su preservación.

Los agentes de deterioro que actúan sobre el monumento pueden favorecer dicho proceso ante la presencia de ciertos elementos metálicos que interactúan con el medio ambiente acelerando el proceso de deterioro. Es conocido que uno de los aspectos importantes en obra nueva, como en las obras de restauración, es la selección de los materiales a utilizar procurando que sean idóneos para la finalidad a la que se van a destinar, debiendo primar la estabilidad de la obra antes que su propia estética. Por ello es necesario buscar materiales que sean compatibles entre sí (Fort, 2006). No hay que olvidar que en cualquier obra existe una gran variedad de materiales que interactúan entre sí y pueden generar efectos secundarios importantes en los materiales si no son compatibles. Además de la idoneidad, es necesario que estos materiales tengan la calidad necesaria para ser colocados en la obra y que esta calidad se mantenga con el paso del tiempo, para que su durabilidad o resistencia a los procesos de alteración con el paso del tiempo sea elevada. Son las grapas de hierro las que más daño pueden producir en la piedra y en la construcción en su conjunto. Son diferentes los tipos de patologías que se pueden observar y los procesos que las motivan, siendo siempre la presencia de agua la que generará más daños. Por este motivo uno de los métodos era dotar a la grapa de un emplomado entre ella y la piedra para disminuir la entrada de agua, y si ésta llegaba a la grapa, el plomo disminuía los daños que podía generar en la piedra. Son varias las patologías que pueden aparecer en la piedra por la presencia de metales que están relacionadas principalmente con su oxidación (fig. 2).

Fisuración y fragmentación

El hierro, al estar expuesto a los agentes atmosféricos, sobre todo al agua y al aire húmedo, se oxida transformándose a óxidos hidratados (goethita y lepidocrocita). La lepidocrocita (FeOOH) suele observarse al microscopio electrónico con morfología de rosetas, normalmente

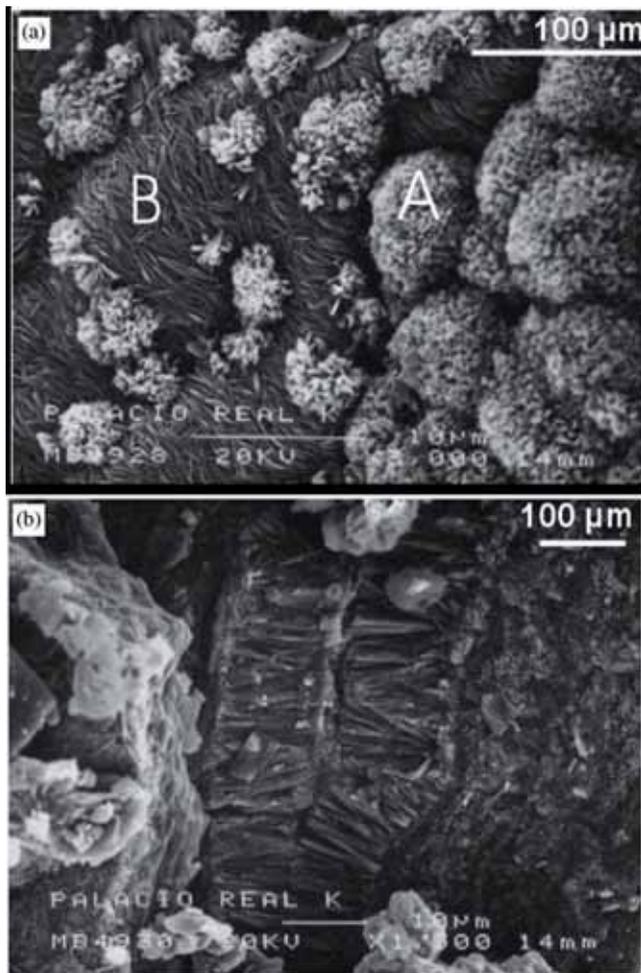


Figura 3. Lepidocrocita (a) y Goethita (b) en hierros oxidados del Palacio Real de Madrid. Microscopía electrónica de Barrido. Fuente: Fort *et al.* 2004.

en las zonas más expuestas a la humedad que derivan en una mayor corrosión del hierro. La goethita se suele presentar con morfologías más aciculares (fig. 3). La transformación del hierro a hidróxidos de hierro genera aumento de volumen de las piezas de hierro cercanas al 83% en volumen; el aumento es proporcional al tamaño de su celda cristalina, con los valores más altos registrados en el eje cristalográfico b_0 (Fort *et al.* 2004). Este aumento de volumen genera tensiones en el interior de la piedra en donde las grapas y espigas están ensambladas. El incremento de volumen puede generar presiones de 147 - 196 MPa (Billings, 1972), superiores a la resistencia de algunas rocas, por lo que se puede decir que muchas de estas rocas sufrirán el proceso de fisuración y fragmentación por la oxidación de las grapas de hierro (fig. 4). Las tensiones y presiones resultantes pueden igualmente desplazar sillares que, junto a su fractura-



Figura 4. Fisuras por oxidación de elementos metálicos en areniscas de San Sebastián. Fotografía: Rafael Fort.



Figura 5. Pérdida de fragmentos en sillares del Erecteión en la Acrópolis de Atenas. Fotografía: Rafael Fort.



Figura 6. Deterioro por grapas de hierro en el Palacio de Riofrío (Segovia). Fotografía: Rafael Fort.



Figura 7. Migración de óxidos de hierro procedente de una grapa de hierro ensamblado en granito. Fotografía: Rafael Fort

ción, pueden provocar desprendimientos y caídas con importantes daños, no sólo al patrimonio material sino sobre todo con riesgo de daños a las personas. Son frecuentes las pérdidas de las esquinas de los sillares por esta causa (fig. 5 y 6).

Cuanto mayor sea la porosidad de la roca y su capacidad de absorción de agua, así como mayor sea el tamaño de los cristales y granos minerales de la roca, menor será su resistencia a fracturarse. Si, además, estos materiales están alterados, lo que suele generar un aumento de porosidad, tenderán a sufrir más fácilmente los procesos de fisuración y fracturación.

Un factor que favorece la fisuración de estas rocas por la presencia de las grapas es el deterioro que sufre la piedra durante su proceso de inserción, ya que previamente se requiere de un cajado mediante percusión que produce una microfisuración en la roca. Posteriormente, si se realiza el emplomado en caliente, se genera un

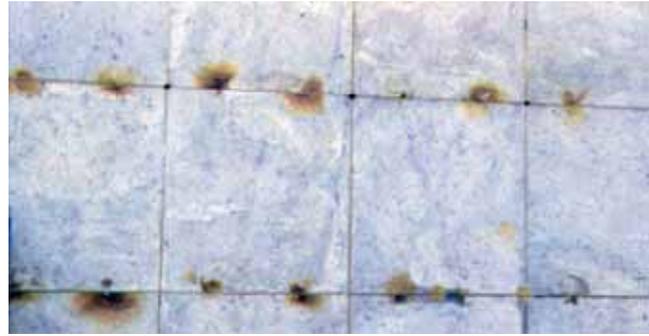


Figura 8. Manchas de óxidos de hierro en aplacados de mármol por los soportes metálicos. Fotografía: Rafael Fort.

aumento de temperatura en los bordes de la hendidura, lo cual favorece el deterioro y fisuración de estas zonas. El plomo funde a 328 °C, pero seguramente al verterlo su temperatura es mucho mayor para evitar su solidificación durante el proceso de enfriamiento en los conductos que distribuyen el plomo líquido a la hendidura. Cuando se utiliza azufre, aunque los daños por contraste térmico son menores, ya que el azufre funde a 119 °C, sus daños son mayores ya que éste reacciona con los componentes de la roca y del mortero generando degradaciones muy importantes tanto en la piedra como en la grapa de hierro (Pérez, Navarro y Sánchez, 2008).

La situación de los anclajes en el sillar también puede condicionar la fragmentación de la piedra. Cuando dichas grapas no están centradas o se encuentran muy cerca de bordes o vértices de los sillares, el proceso de fracturación y desprendimiento de fragmentos es más fácil. Igualmente si las cargas en el sillar no están centradas puede también favorecer estas roturas de esquinas del sillar si existen cuñas de piedra, madera o de hierro para asentar el sillar. Por este motivo la rotura no afecta a todos los sillares que están grapados, sino a aquellos que por su distribución de cargas descompensadas favorecen la rotura.

Por lo tanto el proceso de rotura de sillares de piedra está condicionado por los factores ambientales, las características petrológicas del material, sus propiedades petrofísicas, las técnicas de inserción de la grapa, su situación dentro del sillar y de las cargas en el diseño arquitectónico.

Manchas o alteraciones cromáticas en la piedra

Durante el proceso de oxidación del hierro parte de los nuevos compuestos formados tienden a migrar en forma de hidróxidos férricos o bicarbonatos a través del sistema

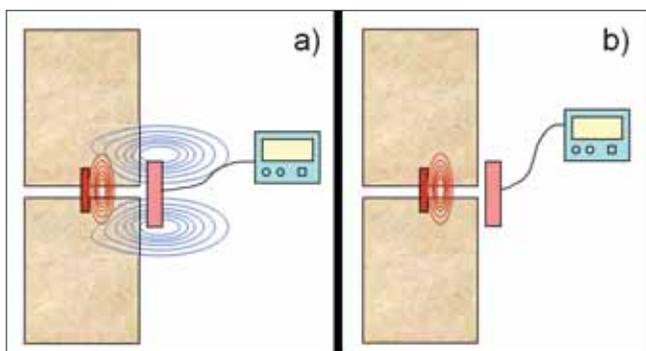


Figura 9. Detección de metales por detectores magnéticos (a) FVL (b) PI.

de poros de la piedra, lo que suele provocar manchas o alteraciones cromáticas de tonos rojizos y marrones alrededor del elemento metálico (fig. 7). Si el lixiviado del hierro es muy importante, o la porosidad de la piedra permite su migración hasta la superficie del sillar o de la placa de piedra, suele generar un daño estético importante en la fachada (fig. 8).

Vandalismo

La presencia de elementos metálicos en el interior de las estructuras arquitectónicas utilizados para hacer más sólidas las construcciones, al tener un valor económico elevado, y sobre todo en ciertas épocas históricas, generó que los habitantes de la zona intentaran extraerlos, rompiendo los elementos, para proveerse del metal (plomo, bronce, etc.). Al igual que los monumentos han sido canteras de suministro de piedra ya tallada a otras construcciones, también constituyeron minas de las que se extraían las grapas y vástagos para ser fundidos y reutilizados.

Técnicas de detección

La detección de metales en elementos pétreos es una tarea sencilla en los laboratorios y talleres de restauración en donde existen técnicas, como son los Rayos X, que proporcionan muy buenos resultados. Pero el problema es que estos equipos no son portátiles, no permiten analizar grandes volúmenes y no pueden normalmente utilizarse en paramentos de edificios.

Por este motivo es necesario utilizar otras técnicas que, con menor resolución, puedan detectar la presencia de metales en el interior de la piedra, siendo algunas de las más importantes la magnetometría, la prospección mediante ondas de ultrasonidos, el georradar y la termografía de infrarrojos

Magnetometría

Un detector de anomalías magnéticas (Magnetic Anomaly Detector - MAD) es un equipo sensible a la presencia de objetos metálicos que es capaz de detectar pequeñas variaciones en el campo magnético. Sus principios físicos de funcionamiento están basados en la conductividad de los metales. Un detector de metales consiste en un oscilador que genera una corriente alterna que pasa a través de una bobina produciendo un campo magnético. El detector crea un campo electromagnético que penetra en la tierra o en el paramento de piedra hasta una profundidad determinada, dependiendo de la técnica utilizada. Si ese campo se ve influenciado por la presencia de algún metal, el detector nota esa alteración emitiendo una señal sonora o luminosa.

Los metales son buenos conductores de la electricidad y se comportan de forma diferente ante un campo magnético (Cañadillas, 2001; Lynch, D., 2010). Los metales ferromagnéticos son atraídos por un imán: el hierro, el cobalto, el cinc, el acero y el níquel. También poseen esta propiedad algunos minerales como la magnetita, la goethita, y la hematites, entre otros. Los metales diamagnéticos son los que son repelidos por el campo magnético, como le ocurre al oro, bismuto, cobre, bronce, azufre, plomo, etc. Los metales paramagnéticos sufren la atracción pero con una intensidad menor como les ocurre al aluminio, al titanio y al wolframio.

Los equipos que se utilizan para la detección de metales mediante magnetometría se basan en la inducción magnética cuyos principios se descubrieron en las primeras décadas del siglo XIX. Las investigaciones realizadas por AG. Bell a finales de dicho siglo sentaron las bases para el desarrollo de los detectores de metales. La Segunda Guerra Mundial mostró la importancia de estas técnicas para la detección de minas. Desde entonces se han ido perfeccionando, pudiendo discriminar entre los diferentes tipos de metales e incrementando la profundidad de detección.

Existen diferentes detectores según sus características. Los más sencillos generan ondas continuas a través de una corriente alterna de una bobina fija con una frecuencia y amplitud determinada. La presencia de un metal dentro del campo electromagnético generado es detectado por la inducción de pequeñas corrientes eléctricas en la superficie del objeto que da lugar a un nuevo campo electromagnético denominado secundario (GCES) lo que genera un desequilibrio en el voltaje de la bobina. Otra forma que utilizan estos equipos para detectar la presencia de metales es analizar la pérdida de la simetría

del campo electromagnético, ya que la presencia de un metal dentro de este campo produce una redistribución de las líneas de fuerza que se concentran en la superficie del metal detectado favorecido por su conductividad eléctrica (fig. 9a). Los equipos detectan la presencia de metales al inducir éstos una disminución de la fuerza del campo electromagnético generado por la bobina y provocando con ello una emisión acústica.

Detectores de Baja Frecuencia VLF (Very Low Frequency)

Utilizan una bobina transmisora externa (Transmisor) y una bobina receptora interior (Receptor). El transmisor produce un campo electromagnético que induce corrientes de Foucault en el objeto metálico, y crea otro campo que es recogido por la bobina receptora que funciona como una antena para recoger y amplificar las señales que provienen del metal que está en el interior del suelo o de la piedra. El consumo es de unos 40 miliamperios/hora lo que le permite una autonomía de unas 70 horas.

Estos equipos tienen una buena sensibilidad y capacidad para discriminar el tipo de metal detectado. Esta discriminación se realiza mediante un fenómeno conocido como “desplazamiento de fase” que es la diferencia en tiempo entre la frecuencia de la bobina del transmisor y la frecuencia del objeto. Así un objeto que presenta alta resistencia al paso de la corriente eléctrica se detectará rápidamente ya que la corriente deja de fluir de una forma inmediata. Estos detectores examinan la cantidad de desplazamiento de fase usando demoduladores de fase, y lo compara con el valor del metal. El detector lo notifica con un tono audible o un indicador visual indicando en qué rango de metales puede estar el objeto. La profundidad de detección depende de las características petrofísicas de la piedra y de la conductividad que presenta el metal, siendo generalmente del orden de 25 centímetros. Esta técnica tiene como inconveniente que está afectada por mineralizaciones naturales del soporte y por la presencia de humedad, pudiendo emitir falsas señales.

Detectores de Multifrecuencia BBS (Broad Band Spectrum)

Se basa en el empleo de dos bobinas conectadas a un oscilador utilizando hasta 17 frecuencias entre 1,5 y 100 KHz. Cuando la bobina emisora pasa por encima del metal éste genera corrientes parásitas en el objeto que crean otro campo que interfiere con la señal del detector modificando su frecuencia y siendo registrada por el equipo por medio de señales acústicas o

luminosas. Estos detectores son los más sencillos y económicos, pero son poco sensibles; no suelen tener muchos problemas con el ruido de mineralizaciones de la piedra y permiten una mayor penetración de detección ya que puede seleccionarse la frecuencia que proporciona mejores resultados.

Detectores de Frecuencia de Barrido, BFO

El fundamento se basa en dos bobinas que oscilan en la misma frecuencia y detectan la variación de la inductancia al acercarse a un objeto metálico. Las bobinas están conectadas a un oscilador para generar las ondas de radio de una frecuencia de 100 KHz con objeto de detectar la pequeña variación que produce. Este sistema, desarrollado a mitad del siglo xx, tiene un escaso uso actualmente.

Detectores por Inducción de Pulso PI (Pulse Induction)

Estos equipos tienen un funcionamiento muy diferente a los detectores VLF, BBS y BFO, al utilizar una sola bobina para transmitir y recibir el campo electromagnético. Envían pulsos potentes y cortos de corriente que generan un breve campo magnético que induce corriente en la bobina cuando se acaba el pulso. Esta corriente se llama pulso reflejado y es muy corto, de unos treinta microsegundos de duración. Otro pulso es enviado y el proceso se repite. Como mínimo se realizan unos 100 pulsos por segundo. Si el detector de metales está encima de un objeto, el pulso crea un campo magnético opuesto en el objeto. Cuando el pulso del campo magnético emitido cesa, se capta el pulso reflejado del campo magnético del objeto, ya que dicho pulso reflejado tarda en desaparecer completamente. El efecto es como captar el eco o el rebote de la onda electromagnética de alta frecuencia emitida a impulsos por el equipo que es reflejada por el objeto metálico detectado (fig. 9b). Este efecto se manifiesta en el equipo produciendo una señal acústica y/o luminosa. Esta tecnología necesita una mayor energía ya que consume entre 160 y 200 miliamperios/h, lo que lo obliga a contar con pilas más potentes que los VLF y tienen por ello una menor autonomía. Una ventaja de estos equipos es que no les afecta la mineralización del terreno o del material ni la sal marina, pero no son capaces de diferenciar el tipo de metal que genera la señal. Estas señales electromagnéticas penetran profundamente en el suelo o en el material pudiendo detectar metales hasta una profundidad de unos 70 cm dependiendo de las características de la piedra.



Figura 10. Nódulos metálicos naturales en arenisca que provoca falsa detección de grapas. Fotografía: Rafael Fort.

Los detectores de anomalías magnéticas (VLF, BBS, BFO y PI), al basarse en la conductividad, hace que no todo tipo de metales se puedan localizar, ni tampoco anclajes a base de barras o varillas de otro tipo de material, como fibra de vidrio o similar, éstos no se detectarían. Cuando la pieza está oxidada los geles de hierro se difunden alrededor de la piedra lo que hace que sea más fácil su detección al aproximarse estos geles de hierro a la superficie. Esto favorece, en el caso de monumentos, la detección de los elementos de hierro oxidados, pero ofreciendo un error en relación a la profundidad a la que se encuentra realmente la grapa o vástago.

La intensidad de la señal puede estar modificada por la presencia de plomo+grapa de hierro, es decir, la señal se ve alterada con respecto a si se tratase de un único metal.

Aunque muchos de los detectores permiten corregir o hacer un balance de tierra, esto no es efectivo en sillares cuando existen concreciones naturales de hierro en los sillares, que son frecuentes en algunos materiales como las areniscas (fig. 10).

Existen detectores que discriminan el tipo de metal que localizan, no emitiendo señal cuando no es un elemento seleccionado para la prospección. En el caso de estudios en monumentos es aconsejable que el equipo que se utilice sea capaz de detectar todo tipo de elementos metálicos y que nos permita posteriormente la identificación del tipo de metal detectado. Muchos equipos poseen una discriminación ajustable que permite identificar el tipo de metal, mediante un dispositivo de filtros llamado Notch, o bien ajustarlo a partir del valor deseado de discriminación.

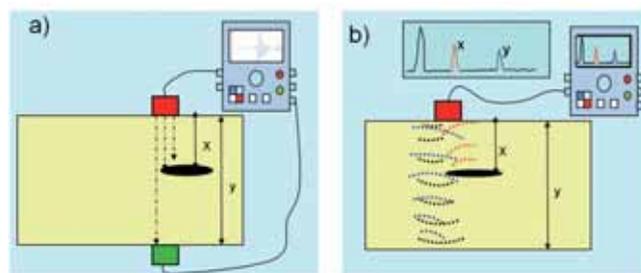


Figura 11. Metodología en transmisión-recepción directa (a) y en impulso-eco (b).

Prospección de ultrasonidos

El análisis de la forma en que se propagan los ultrasonidos a través de los materiales proporciona mucha información sobre su calidad y estado de conservación. Esta técnica es muy utilizada en el diagnóstico de metales por su muy buena respuesta, así como en hormigones, maderas, cerámicas, etc. El uso de esta técnica en la piedra es más complejo. Esto es debido a que la piedra es un material natural, no homogéneo, con importantes variaciones texturales y mineralógicas, que tiene importantes discontinuidades naturales (planos de estratificación, pizarrosidad, fisuras, etc.) que dificultan la transmisión de las ondas. Por este motivo, su uso es más complicado a la hora de interpretar los resultados, siendo necesario conocer muy bien cuáles son las características petrográficas (textura, estructura, mineralogía) y petrofísicas (porosidad, tamaño de los poros, compacidad, densidad, etc.) para poder realizar un diagnóstico acertado.

La aplicación de los ultrasonidos en la conservación de los materiales del patrimonio permite definir las propiedades petrofísicas de los materiales, como son su índice de calidad, el índice de alteración, la resistencia mecánica, el índice de anisotropía, etc., con lo que pueden detectar la presencia de discontinuidades y de elementos extraños en el interior de la piedra (Fort, 2008). Por lo tanto, la técnica puede permitir detectar en el interior de la piedra zonas con cambios en la propagación de los ultrasonidos localizando oquedades y elementos metálicos en su interior. El análisis se basa en que el movimiento de una onda ultrasónica es modificada por la presencia de discontinuidades o cuerpos con propiedades físicas diferentes a las de la piedra en que se propaga.

Esta técnica puede ser válida para la localización de vástagos de metal que se utilizan para ensamblar los diferentes elementos de las columnas o de los elementos decorativos en las fachadas de los edificios (esculturas, balaustradas, copones, florones, etc.). La localización de grapas utilizadas para el atado de sillares es más compleja

Metal	Vp m.s-1	Roca	Vp m.s-1
Aluminio	6300	Basalto	4500-6500
Titanio	5900	Cuarcita	5000-6500
Acero	5752	Caliza	2500-6000
Cobre	4700	Mármol	3500-6000
Latón	4700	Pizarra	3500-5500
Hierro	4600	Granito	3000-5000
Cinc	4200	Arenisca	1400-4000
Bronce	3500		
Plomo	1260		

Tabla 1. Velocidad de propagación de ultrasonidos en algunos metales y rocas.

ya que entre los sillares estos elementos pueden encontrarse lo que se denomina *a bueso*, sin mortero de rejun-tado, o presentar morteros de junta, lo que dificulta la detección ya que al existir diferentes materiales (piedra, morteros, huecos y metal), la señal estará afectada por cada uno de ellos.

La piedra, y los vástagos y grapas metálicas u otros materiales no pétreos (madera, fibra de vidrio, etc.), tienen un comportamiento diferente ante la propagación de ultrasonidos. Esto es debido a que los metales suelen tener una mayor densidad que la piedra y por tanto una mayor velocidad de propagación de ultrasonidos. En la tabla 1 se muestran las propiedades físicas de los diferentes materiales. Esto nos indica que metales que tengan velocidades de propagación de ultrasonidos similares a la del sillar de piedra no se podrán detectar. Cuanto mayor sea la diferencia de las propiedades físicas entre la piedra y el metal a detectar más fácil será su localización. Pero hay que tener presente que si el elemento está oxidado sus propiedades físicas cambian, disminuyendo su densidad y la velocidad de propagación de ultrasonidos (V_p). Esto mismo ocurre con las propiedades petrofísicas de los diferentes tipos de rocas que tienden a disminuir su velocidad con la alteración.

Este comportamiento de los ultrasonidos está influenciado por la composición mineralógica de los componentes de la roca, su densidad y compacidad, textura y porosidad. Todos estos factores están presentes en la roca y están relacionados entre sí. Es muy importante tener presente todos estos factores, junto con el grado de deterioro de los sillares, de una forma conjunta, para una interpretación adecuada de la señal de ultrasonidos. También hay que considerar las condiciones medio ambientales en que se realizan las medidas, ya que éstas influyen en la respuesta de los ultrasonidos. Así, la presencia de humedad en la roca genera un incremento de la V_p (al pasar los poros

del material de estar rellenos de aire a estar ocupados por agua), y el aumento de la temperatura una disminución.

También, como se ha indicado, las grapas pueden estar revestidas con plomo por lo que las ondas sufrirán alteraciones también por la presencia de este metal. Hay que indicar que la zona del ensamblaje del metal en la piedra puede estar fisurada por la acción de labra de la oquedad para insertar el metal, o si está oxidado el elemento ha podido generar fisuras en la zona lo que provocará una disminución de la velocidad de propagación de ultrasonidos o la modificación de otros parámetros de las ondas que son recogidas en el osciloscopio. Por todo ello, en la detección de metales utilizando la técnica de ultrasonidos es muy importante realizar una planificación de la campaña de prospección, determinando el método de medida, el espaciado de la malla de muestreo, los transductores a utilizar, tanto frecuencia como dimensiones, y definir los parámetros ultrasónicos a medir. Los datos a obtener no son solo de la velocidad de propagación de los ultrasonidos, sino que la utilización de otros parámetros como es la amplitud máxima de cada evento, la energía del evento, atenuación de la señal, etc., son datos importantes que pueden dar información sobre las características del material. Hay que recordar que transductores de altas frecuencias generan ondas de baja longitud de onda (λ) permitiendo una alta discriminación de la señal y una mayor sensibilidad, pero con una alta atenuación y por lo tanto una menor penetración en el interior del material (Fort, 2008; Martínez, 2008).

Las medidas se pueden realizar por medio de tres técnicas: transmisión-recepción, pulso-eco, e impulso-eco. En el primero se utilizan dos transductores, uno emisor de las ondas o impulsos ultrasónicos y otro el receptor de dichas ondas, midiendo el tiempo que tarda en llegar la onda emitida al receptor (fig. 11a). Los transductores pueden colocarse de diferente manera a la hora de realizar las medidas:

- Método directo: los transductores se colocan en la superficie de dos caras opuestas del elemento a medir.
- Transmisión semindirecta o en esquina: los transductores se colocan en caras perpendiculares del elemento.
- Transmisión indirecta, en superficie o transparencia: los dos transductores se colocan sobre la misma cara del elemento.

El Pulso-Eco emplea un único transductor que actúa tanto de emisor como de receptor. La aplicación de esta técnica en el patrimonio es extensa, ya que en la mayoría de casos no es posible acceder a dos caras opuestas y

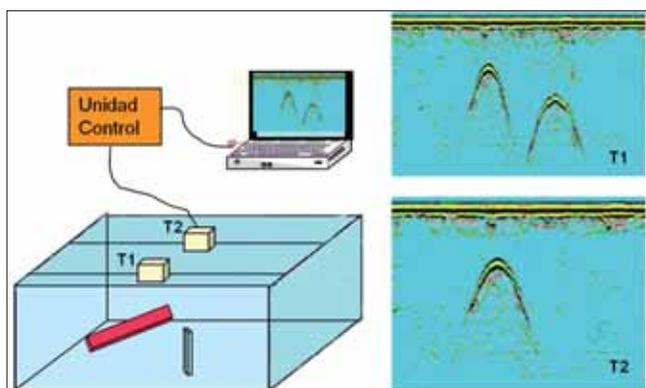


Figura 12. Método de detección por medio del georradar (GPR).

paralelas de un elemento constructivo. Se emiten pulsos de ultrasonido y se esperan reflexiones en las superficies internas o posteriores. En el osciloscopio aparecen ecos de fondo para cada reflexión. Esta técnica, que es muy útil en materiales del patrimonio, tiene como desventaja que no presenta una buena resolución para discontinuidades muy cercanas a la superficie de la pieza o elemento (fig.11b).

Con la técnica de impacto-eco la onda incidente se genera mediante un impacto mecánico en lugar del transductor-emisor y ésta es registrada por un transductor receptor. Los resultados obtenidos presentan una gran dispersión, ya que es más complejo controlar los parámetros que afectan a la propagación de las ondas a través del material y su resolución ante defectos de la piedra. Otra desventaja respecto a los métodos anteriores es que es necesario realizar un impacto mecánico en la superficie de la piedra, no siempre bien controlado, que puede generar algún daño en el punto del impacto.

La resolución de la técnica de ultrasonidos, para la detección de un objeto metálico u otro volumen, como las grietas, depende de la longitud de onda que se transmite a través de la piedra. Esta longitud de onda, en el método de impulso-eco, tiene que ser menor que la dimensión del objeto para que éste pueda ser detectado. Igualmente cuanto mayor sea la profundidad a la que se encuentre el elemento, de mayor tamaño tiene que ser su superficie para que pueda ser localizado. Sansalone y Carino, 1986, indican que la detección de un elemento de un tamaño "d" a una profundidad determinada (t) es posible si $d/t > 0,3$. Esto hace que la localización de grapas, que suelen tener un tamaño (perpendicularmente a la superficie del sillar desde la fachada) de unos 2 centímetros sólo sea posible para profundidades inferiores a unos 7-10 centímetros. Por ello esta técnica presenta muchas limitaciones frente a la localización de grapas de atado de sillares.

Para la localización de elementos metálicos en un paramento, en donde no se puede acceder a los dos lados del muro, la técnica más adecuada es la del pulso-eco, mientras que para elementos en donde es accesible en toda su superficie como son las columnas, esculturas, elementos decorativos, etc., además del método pulso-eco, se puede utilizar el método transmisión-recepción directa.

Técnicas Georradar (GPR – Ground Penetrating Radar)

Esta técnica tiene un gran campo de actuación en la conservación del patrimonio ya que se emplea en arqueología para la localización de estructuras verticales y horizontales, así como la detección de huecos correspondientes a aljibes, fosas de enterramientos, conducciones antiguas de agua, etc.

En la conservación del patrimonio arquitectónico es utilizada para la localización de espacios vacíos en murallas y cimentaciones en los que es necesario proceder a su consolidación interna; para la identificación de la morfología de la sección de muros de múltiples hojas de piedra y/o ladrillo; así como para la localización de rellenos de tierra en muros y determinación de sus espesores. Permite también proporcionar datos para la localización de humedades, así como la valoración de la eficacia de actuaciones realizadas para la conservación del patrimonio como es la inyección de consolidantes. Igualmente es posible determinar la presencia de madera, metales, etc., en el interior de estructuras.

El georradar se basa en la emisión de impulsos electromagnéticos de muy corta duración (entre 0.6 y 10 ns) en la banda de frecuencias de UHF-VHF (normalmente entre 100 MHz y 1.5 GHz) (Moorman, 2001).

Estas ondas electromagnéticas sufren reflexiones que se propagan en un medio según:

- La conductividad eléctrica o la inversa de la resistividad.
- La constante dieléctrica, que es la permitividad del medio al paso de un impulso Electromagnético. Esta constante es función de la conductividad eléctrica y del espesor de material atravesado.
- La velocidad de propagación de una onda electromagnética depende del material atravesado y de la frecuencia de la señal emitida.
- El coeficiente de atenuación: la señal sufre pérdida de energía al atravesar el medio por el que se propaga. La unidad de medida es dB/m. La atenuación aumenta con el contenido en agua, la conductividad eléctrica, la dispersión producida por una composición heterogénea, y el contenido en elementos metálicos.

Un parámetro importante, al igual que ocurría con los ultrasonidos, es la frecuencia que se utiliza. Se utilizan antenas emisoras y receptoras de distintas frecuencias. Antenas de baja frecuencia (<100 Mhz) tienen mayores capacidades de penetración máxima (≥ 10 m) pero menor resolución, por lo que es necesario que los objetos tengan un gran tamaño. La presencia de agua o de soluciones salinas en el interior de las piedras aumenta la conductividad eléctrica, lo cual afecta a la capacidad de localización de los elementos metálicos, por lo que hay que utilizar frecuencias del orden de 500 MHz. Si los paramentos tienen pequeño espesor hay que utilizar antenas de 1GHz con lo que se obtiene una mayor resolución.

Las medidas se pueden realizar por el método de reflexión, si las antenas están en el mismo plano o superficie de la fachada, o si las condiciones lo permiten, por el método de trans-iluminación, en donde las antenas se ubican en caras contrarias de la fachada. Este método es muy interesante para determinar el espesor del muro y el método constructivo y localizar tanto huecos del relleno del muro como la presencia de elementos metálicos.

Es muy importante para lograr una buena resolución, penetración y una adecuada relación señal/ruido, planificar adecuadamente la campaña de prospección definiendo la frecuencia de las antenas, su separación y orientación, el intervalo de muestreo tanto en espacio como en tiempo, etc., así como conocer las propiedades del soporte pétreo y su capacidad de atenuación.

Las antenas más adecuadas para la prospección de metales en paramentos son de alta frecuencia, superiores a 800 MHz y hasta 1,5 MHz. Con ellas se obtiene una buena resolución y una suficiente capacidad de penetración en la mayoría de los materiales pétreos. Además, estas antenas tienen un tamaño y peso reducido. Así, las antenas de 1 GHz pueden tener unas dimensiones de 0,24 x 0,16 x 0,12 cm y un peso de 2,6 kg, lo que permite una fácil manipulación, permitiendo una profundidad de 0,05– 2 metros y una resolución de unos 2 cm.

Ejemplos de actuación

Aunque las técnicas de magnetometría y de ultrasonidos tienen una serie de limitaciones de uso se puede indicar que pueden ser muy útiles para poder establecer las causas de deterioro de los materiales y establecer las pautas a seguir en la restauración y conservación del patrimonio arquitectónico y monumental. También son

técnicas muy útiles para actuaciones que impliquen un traslado de elementos y de los cuales se requiera conocer las características constructivas y de ensamblaje de cada uno de sus elementos.

Se van a relatar a continuación dos actuaciones realizadas por el grupo de Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio del Instituto de Geología Económica/ Instituto de Geociencias (CSIC- UCM).

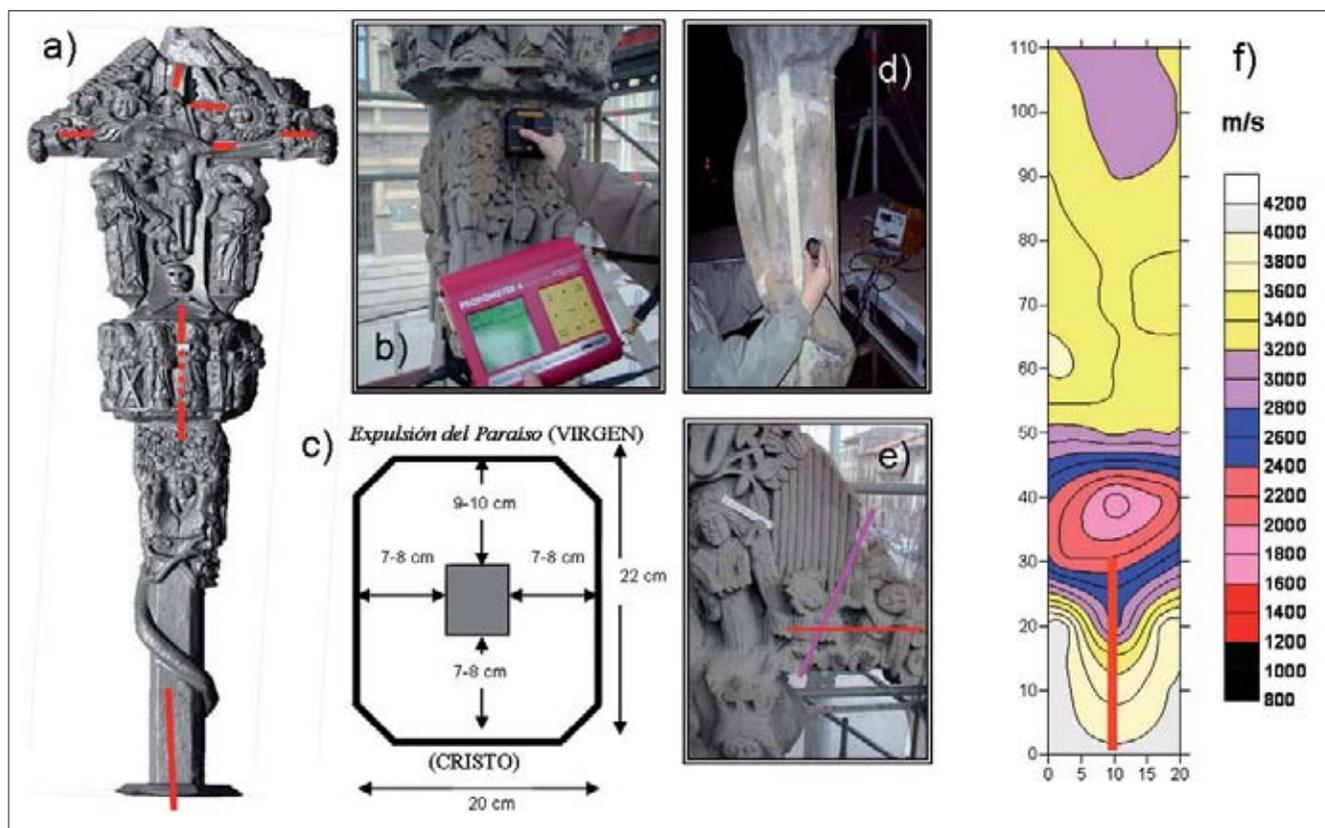
Traslado de la Cruz de Durango (Durango, Vizcaya)

Se trata de un crucero gótico de finales del siglo xv conocido popularmente en Durango como cruz de *Kurutziaga*, que está esculpido en piedra arenisca. La cruz (fig. 13a), apoyada sobre una base añadida en época posterior de configuración octogonal, está dividida en tres cuerpos que representan diferentes escenas bíblicas y mide 4,30 metros de altura.

La Cruz siempre ha estado ubicada al lado de la puerta del humilladero de la Vera Cruz, y así permaneció durante prácticamente 5 siglos hasta que en el siglo pasado se trasladó a la acera opuesta. En el año 2008 fue trasladada al interior de la ermita de la Veracruz o Kurutzen Santo que se ha rehabilitado recientemente como museo y en donde tendrá unas mejores condiciones de conservación. Este crucero fue declarado Bien Cultural Calificado, con la categoría de Monumento (Ley 7/1990, de 3 de julio, del Patrimonio Cultural Vasco, Consejo de Gobierno Vasco).

Para llevar a cabo este traslado fue necesario realizar una serie de estudios previos para analizar el grado de deterioro y patologías existentes que pudieran poner en riesgo la integridad del monumento durante su traslado. Era importante conocer cómo estaban ensambladas las diferentes piezas en que se subdividía la cruz. Por ello, uno de los objetivos de este estudio previo era la detección y localización de elementos metálicos.

Se utilizó un equipo magnetométrico Profometer 4 Rebar Locator y un equipo de prospección de ultrasonidos Pundit, ambos equipos portátiles. Esto nos ha permitido comparar los resultados que se obtienen con ambas técnicas. En la magnetometría se han utilizado dos sondas, la *depth probe*, para la localización de estructuras metálicas a profundidades que llegan a unos 20-25 cm de profundidad (fig. 13b) y el *spot probe*, que define con mayor precisión la presencia de elementos metálicos, aunque hasta una profundidad de unos 8 centímetros. Las medidas de ultrasonidos se han realizado mediante la técnica indirecta, es decir,



100

Figura 13. Detección de metales en el crucero de Durango. Fotografías: Rafael Fort.

los dos transductores (emisor y receptor) colocados en un mismo plano, y mediante la técnica directa, en caras opuestas. Dos tipos de transductores han sido empleados: los de frecuencia 1 MHz y un diámetro de contacto de 10 mm para las medidas directas (fig. 13d), y otros de 0,5 MHz de frecuencia y 30 mm de superficie de contacto, para medidas indirectas. En la zona de fuste, tambor y parte inferior del cuerpo superior de la cruz la malla de medida utilizada fue de aproximadamente 10 x 10 cm. En la parte superior de la cruz, desde la altura del cristo-virgen hasta el vértice superior, la malla de muestreo fue más cerrada (5 x 5 cm).

Prospección magnetométrica: detección de elementos metálicos

La prospección magnetométrica ha permitido localizar un vástago metálico vertical en el núcleo del fuste, cuya misión fue probablemente la unión del fuste con el pedestal que lo soporta. Este anclaje vertical en forma de barra, seguramente tiene una sección cuadrada de alrededor de 4 centímetros de lado. La barra se encontraría a una profundidad con respecto a

la superficie de la pieza próxima a los 7-8 centímetros en la cara del Cristo y las laterales (Norte, Este, Sur). Por el contrario, en la cara de la Virgen (Oeste), parece que la barra se encuentra a mayor profundidad de la superficie, a unos 9-10 centímetros en la unión con el pedestal (fig 13c).

La barra metálica detectada en el núcleo del fuste seguramente penetra en la pieza del pedestal para favorecer el anclaje y estabilidad de la Cruz, pero su detección no ha podido determinarse ya que, al ser el pedestal un elemento de mayor envergadura, el equipo no es capaz de llegar a tal profundidad desde la superficie. Sin embargo, sí se ha podido constatar que el elemento metálico vertical posiblemente llegue hasta, al menos, la parte decorativa del fuste.

En el núcleo de esta parte decorativa parece que sí existe barra de unión, y únicamente aparece en la unión con el grupo escultórico de apóstoles del tambor. Esta barra penetra en el fuste entre 14 y 18 centímetros. El grosor de la barra es el mismo que el de la barra que unía el pedestal con el fuste, y se encuentra a una profundidad con respecto a la superficie de la piedra de unos 15 centímetros.

La unión entre el tambor y la pieza de la cruz se realiza también con una barra metálica similar a las utilizadas para la unión del fuste tanto con el pedestal como con el tambor. Esta barra penetra en la pieza superior unos 15 centímetros; se presupone que dicha barra penetra otro tanto en la pieza inferior perteneciente al tambor de los apóstoles. No se puede descartar que esta barra atraviese la pieza en toda su longitud y llegue hasta el fuste. Parece que la barra en la pieza de la cruz, parte superior del crucero (Virgen y Cristo), no está en el mismo núcleo, sino algo desplazada hacia la cara con motivos de la virgen (cara Oeste), ya que en esta cara se detecta el elemento metálico a una menor profundidad.

Debió de existir otra barra metálica en la cúspide de la cruz, ya que se aprecia una pérdida de una cuarta pieza, ahora ausente, probablemente al haberse roto la pieza de piedra en la que se encontraba ensamblada. Esta hipótesis parte del hecho de la existencia de una hendidura en dicho punto que podría corresponder a la zona de incrustación de la barra. Al lado de esta hendidura existe otra que podría corresponder a un doble anclaje de la pieza. El tamaño de esta barra metálica sería menor, con una sección cuadrada de unos 2 centímetros y con acabado en punta, según se aprecia en la muesca que ha quedado en la piedra.

En la pieza superior se detectan otros elementos metálicos que deben de corresponder a intervenciones de restauración que ha sufrido la pieza en diferentes épocas.

En ambos brazos de la cruz se aprecia una barra metálica que une los extremos de los brazos que han sufrido una rotura y que en alguna intervención se recompusieron con la introducción de estas barras. En el brazo sur de la cruz la señal ha sido mucho más clara e indicativa de la presencia de un elemento metálico que en el brazo norte. Puede apreciarse en la figura 13a, cómo el elemento metálico del brazo derecho de la cruz en la cara del Cristo se encuentra más cercano al extremo de la cruz, ya que este elemento se detecta entre 7 y 13 centímetros, mientras que en el otro brazo de la cruz aparece aproximadamente a 16 centímetros del extremo. El grosor y el tipo de elemento metálico no se ha podido definir, pero seguramente estará constituido por una o más varillas de reducida sección. Sí que parece que la barra de unión del extremo derecho de la cruz presenta una inclinación de penetración encontrándose más somero en la cara del Cristo.

También en esta cara de la pieza superior se detecta la presencia de otros elementos metálicos que corresponden seguramente a intervenciones de restauración de elementos deteriorados –fisurados y/o fragmentados–. Así, en el brazo izquierdo del Cristo se manifiesta la presencia

de un pequeño anclaje metálico que se localiza a escasa profundidad de la superficie de la piedra (inferior a 5 centímetros) (fig. 13e).

En el frente en donde se encuentra representado el Cristo aparece, en la parte superior, otro anclaje metálico, que presenta una disposición vertical (fig. 13a) y que también se detecta en la cara posterior en donde se representa la Virgen. La profundidad de este elemento metálico es de unos 5-6 centímetros desde la superficie en la cara correspondiente a la cruz.

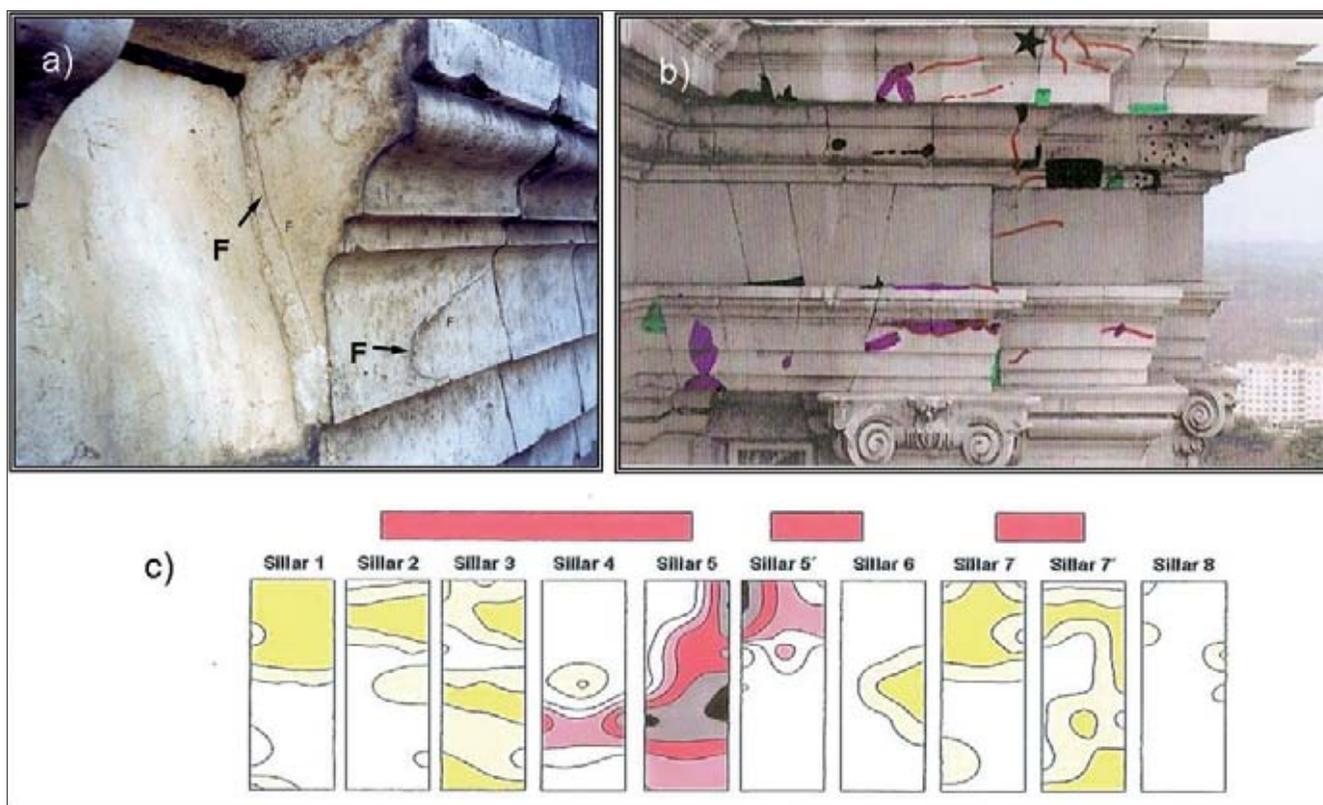
Prospección ultrasónica

Con respecto a la prospección ultrasónica, ésta se ha llevado a cabo mediante el método transmisión-recepción indirecta, ya que la ornamentación de gran parte de la cruz hace prácticamente imposible la utilización del método directo, por este motivo el método directo ha sido empleado únicamente en el fuste, dado su morfología y geometría más regular. La técnica indirecta no ha sido capaz de determinar la presencia de los elementos metálicos localizados por magnetometría.

Los valores de velocidad de propagación de ultrasonidos obtenidos nos indican que la piedra utilizada para la construcción del crucero es de buena calidad, ya que el valor medio obtenido en el fuste es de 3431 ± 659 m/s. Los valores que se obtienen en piedra arenisca suelen estar comprendidos entre 1400 y 4000 m/s, dependiendo fundamentalmente del tipo de arenisca y de su estado de conservación.

La representación gráfica de las isolíneas de velocidad medidas de forma directa en el fuste se muestra en la figura 13f. La presencia de vástagos de hierro tendría que generar un aumento de la velocidad de propagación de los ultrasonidos, ya que este parámetro, en el hierro, suele ser superior a 5000 m/s. Las razones por las que la presencia de este elemento metálico, detectado mediante magnetometría, no genera este incremento de la velocidad en la prospección ultrasónica, podrían deberse a que la barra se hubiera colocado en el orificio perforado a tal fin de manera que exista una cámara de aire entre el elemento metálico y la pared interna del hueco, o que se encuentre revestido de plomo, cuya velocidad (1290 m/s) es inferior a la de la piedra (4000 m/s), que es la causante de una disminución u deflacción de las isolíneas en la zona central del fuste (fig. 13f).

Atendiendo a los resultados obtenidos por medio de esta técnica, se podría decir que el vástago que existe en el núcleo del fuste llega hasta unos 25 centímetros de profundidad.



102 **Figura 14.** Localización de grapas por detector PI y de las fisuras en la fachada norte del palacio Real de Madrid. Fotografías: Rafael Fort.

Prospección magnetométrica y ultrasónica en el Palacio Real de Madrid

A principios del año 2000 se produjo la caída de un sillar del arquitrabe de la esquina Este de la fachada Sur del Palacio Real de Madrid, en la plaza de la Armería. Este sillar estaba situado sobre una columna adosada, cayendo el bloque desde una altura de más de 25 metros. La pieza desprendida tenía unas medidas aproximadas de 50 x 40 x 50 cm, con un peso cercano a los 300 kg.

La cornisa está constituida por dos hiladas de sillares, el superior de una anchura de 55 centímetros y la inferior de 60 centímetros. El friso mide unos 90 centímetros y el arquitrabe 82 centímetros. Ambos están realizados con una sola hilada de sillares. El friso está construido con granito, mientras que la cornisa y el arquitrabe han sido realizados con Caliza de Colmenar de Oreja con unas características petrológicas de muy buena calidad (Fort, Mingarro y López de Azcona, 1996). La caída de este sillar está asociada a la presencia de una pletina de hierro que zuncha los sillares que constituyen el arquitrabe del palacio; este elemento metálico ha sufrido un proceso de oxidación, dado que en dicha zona la ausencia de mortero

de rejunto y distribución de aguas ha favorecido la entrada de agua. Esta oxidación ha generado un aumento de volumen del hierro que ha transmitido presiones localizadas que han provocado a su vez la fisuración de la piedra a nivel del elemento metálico, generando un plano de fractura casi paralelo al plano de la fachada de aproximadamente de 80° (fig. 14 a).

Constatado el hecho de que la presencia de los elementos metálicos era uno de los causantes de la caída del bloque, se realizó una inspección de todo el entablamento del Palacio Real, en todas las fachadas del edificio, utilizando la técnica de magnetometría para la localización de los elementos de hierro, y por otro lado la prospección de ultrasonidos para detectar zonas de fisuración internas de la piedra no visibles y que marcaran las pautas a seguir en la intervención de restauración que se acometió desde el año 2002 al 2004. Dicha inspección se realizó mediante una grúa móvil.

La prospección magnetométrica se realizó con un magnetómetro Profometer 4 Rebar Locator, utilizando sondas *spot probe*, que localizan elementos metálicos situados hasta unos 8 centímetros de profundidad, y sondas *depth probe*, para la localización de estructuras

metálicas a profundidades que llegan a unos 20-25 cm de profundidad. La prospección ultrasónica se ha realizado con transductores de 64 KHz de frecuencia con malla de muestreo de 15 x 15 cm y con el método de transmisión-recepción indirecta, realizando en cada sillar del orden de 40 medidas.

Los resultados de la Prospección Magnetométrica han permitido determinar dónde aparecen los elementos metálicos (pletinas y grapas), y, a veces, las zonas de solape. En la fig. 14 b se muestra un paramento del arquitrabe de la fachada norte del Palacio Real en donde se ha realizado la prospección magnetométrica y ultrasónica. En el diagrama de isolíneas de velocidad de propagación ultrasonidos (fig. 14c), los tonos rojos y negros indican zonas de baja velocidad que implica presencia de fisuras. El rectángulo superior de esta figura 14c muestra la ubicación de las grapas de hierro. En algunos puntos en los que se han podido visualizar dichas pletinas, se midió la dimensión de las mismas, de sección prismática, siendo ésta de 55-65 mm de anchura y 15-20 mm de grosor.

Estas pletinas suelen estar localizadas a una profundidad de unos 3-5 centímetros de la fachada, por debajo del friso y en una caja realizada en la piedra caliza del arquitrabe. En algunas zonas en donde están solapadas las pletinas de hierro, la profundidad dentro de la fachada alcanza los 8-10 centímetros. El cajeadado no se observa en todas las zonas en donde existen las pletinas. La presencia del zunchado del arquitrabe no es en toda la fachada, o no se ha detectado, o de estar se localizarían a una mayor profundidad (>40 cm). Se han podido localizar intervenciones de zunchado de las piezas colocado en alguna intervención posterior, puesto que sus dimensiones no se corresponden al del resto de la fachada al tener estas pletinas anchuras de 5 y 7 centímetros.

En algunos puntos correspondientes a las zonas abovedadas del arquitrabe se ha podido detectar la presencia de vigas de hierro de un grosor del orden de 9 centímetros, que se encuentran a unos 70 centímetros de profundidad por encima del arquitrabe, así como la presencia de dos barras o ángulos de hierro por delante de la viga anterior, con disposición vertical y que atraviesan el arquitrabe.

La prospección de la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas en cada uno de los sillares del arquitrabe ha permitido detectar fisuras internas de los sillares que no eran visibles desde el exterior. Las principales fisuras se localizan en las zonas en donde se realiza el acoplamiento de la grapa en la piedra (fig. 14). Esta técnica ha permitido localizar los sillares del arquitrabe que presentaban riesgos de caída y por lo tanto ha posibilitado

planificar la actuación de consolidación estructural de estos elementos por medio de microcosidos (Soria,2005).

Conclusiones

El uso de técnicas de detección de metales permite la localización de elementos metálicos, siendo el método de Pulso inductivo el que proporciona mejores resultados, ya que la profundidad de detección puede alcanzar los 70 centímetros en las mejores condiciones de detección, pudiendo definir con escaso error la profundidad a la que se encuentra el elemento. La técnica de ultrasonidos es más efectiva cuando se realiza la prospección con el método de transmisión-recepción directa, pero es el método Impulso-eco, el que mejores resultados puede ofrecer, pudiendo definir más exactamente la profundidad a la que se encuentra la pieza, aunque la detección puede estar limitada a profundidades de unos diez centímetros, siendo mucho más eficaz para la detección de fisuras. La técnica que mejores resultados puede proporcionar es la del GPR (georradar), cuando se utilizan antenas de alta frecuencia, superior a 1GHz, ya que presenta una buena resolución y una profundidad de penetración próxima a 1-2 metros. Además, puede utilizarse el método retro-iluminado para la inspección de rellenos de muros y su ensamblaje.

Para el uso de GPR y para la realización de la prospección de ultrasonidos es necesario realizar un diseño adecuado de la campaña de prospección en donde se establezcan los parámetros a medir y los métodos a aplicar, lo que implica disponer de personal cualificado y con capacidad para la interpretación de los resultados que se van obteniendo a lo largo de la prospección.

Es necesario seguir investigando sobre estas técnicas para mejorar las condiciones de medida y los equipos, para aumentar su capacidad de penetración y de resolución, siendo inevitable, cuando se realiza una planificación de las prospecciones, el comenzar con técnicas más sencillas como la detección por Inducción de Pulso PI y posteriormente por georradar. Los ultrasonidos, aunque pueden indicar la presencia de elementos metálicos, se requiere que éstos tengan un tamaño importante, pudiendo quedar sus resultados camuflados por la presencia de otros factores de deterioro de la piedra como es la presencia de fisuras. Esta técnica es muy útil para localizar las fisuras que generan los elementos metálicos en la piedra y permitir con ello intervenir de forma bien planificada en el elemento dañado, evitando que el proceso de deterioro se incremente con el riesgo de caída de elementos.

Agradecimientos: A los programas Geomateriales (S2009/MAT-1629) y CONSOLIDER-TCP (CSD2007-0058), y a la financiación del grupo de investigación de la UCM: Alteración y Conservación de los materiales pétreos del Patrimonio (ref. 921349). Se quiere agradecer las facilidades dadas por Patrimonio Nacional para la realización de los trabajos llevados a cabo en el Palacio Real de Madrid; así como a la empresa SIT Transportes Internacionales, y al ayuntamiento de Durango por el apoyo para realizar los trabajos en el Crucero de *Kurutziaga*.

Bibliografía

ALMAGRO, M. (1983): "Pozo Moro. El monumento orientalizante, su contexto socio-cultural y sus paralelos en la arquitectura funeraria ibérica", *Madrid Mitteilungen*, 24, Madrid, pp. 177-293.

BILLINGS, M. P. (1972): *Structural geology*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

CAÑADILLAS, F. (2001): "Aspectos básicos sobre detectores de metal, Hispania". *Revista de la Asociación de detectoaficionados Cordoba-Al Andalus*, 2, pp. 15-19.

DOBINSON, C., y DENISON, S. (1995): *Metal detecting and archaeology in England*, English Heritage y Council for British Archaeology, Londres.

CHOISY, A. (1899): *Histoire de l'Architecture* Bibliotheque de l'Image Gauthier – Villars París.

CUADRADO, E. (1984): "Restos monumentales funerarios de "El Cigarralejo" (Muña, Murcia)", *Trabajos de Prehistoria*, 41, pp. 252-270.

DURAN, R. M. (1990): "Sobre el opus quadratum del teatro romano de Mérida y las grapas de sujeción". *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología*, 17, pp. 91-120.

FORT, R.; MINGARRO, F., y LOPEZ DE AZCONA, M.C. (1996): "Petrología de los materiales de construcción del Palacio Real de Madrid", *Geogaceta*, 20, pp.1236-1239.

FORT, R.; ALVAREZ DE BUERGO, M.; MINGARRO, F., y LOPEZ DE AZCONA, M.C. (2004): "Stone decay in XVIII century monuments due to iron corrosion. The royal palace, Madrid (Spain)", *Building and environment*, 39, pp. 357-364.

FORT, R. (2006): "Utilización de la Piedra Natural en Restauración". García del Cura, M.A., Cañaveras, J.C. (ed), *Utilización de rocas y minerales industriales*. Seminario de la Sociedad Española de Mineralogía, Vol. 2, pp. 155-182. Ed. Universidad de Alicante.

FORT, R. (2008): "Aplicación de la Técnica de propagación de ondas ultrasónicas en el patrimonio pétreo." En: *Durabilidad y conservación de materiales tradicionales naturales del patrimonio arquitectónico*. Ed. Instituto Tecnológico de Rocas Ornamentales y Materiales de Construcción (INTROMAC). Junta de Extremadura, pp. 107-133.

GINOÛVES, R., y MARTIN, R. (1985): *Dictionnaire méthodique de l'architecture grecque et romaine. I. Matériaux, techniques de construction, techniques et formes du décor*. Atenas-Roma.

LYNCH, D. (2010): A brief History of metal detectors, <http://www.metal-detect.com/dethist.doc> (consulta realizada 10/11/2010).

MARTÍNEZ, J. (2008): *Influencia de la alteración sobre las propiedades mecánicas de calizas, dolomías y mármoles. Evaluación mediante estimadores no destructivos* (ultrasonidos). Tesis doctoral. Universidad de Alicante.

MOORMAN, B. J. (2001): Ground-penetrating radar applications in paleolimnology. Last, W.M.; Smol, J.P. (eds.). *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Physical and Chemical Techniques*. Kluwer Academic Publishers, Boston, pp. 23-47.

ORTEGA, F. (1998): *Historia de la Construcción*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria., Servicio de Publicaciones.

PÉREZ, P.; NAVARRO, J. V., y SÁNCHEZ, A. (2008): "Incidencia del empleo de morteros de azufre en edificios del siglo XIX: daños producidos en la valla perimetral de la Biblioteca Nacional" *Bienes Culturales*, 8, "Ciencias aplicadas al Patrimonio", pp.167-179.

SANSALONE, M., y CARINO, N.J., (1986): "Impact-Echo: A Method for Flaw Detection in Concrete Using Transient Stress Waves" *NBSIR 86-3452*, National Bureau of Standards.

SORIA, E. (2005): "Las fachadas del Palacio Real". *Restauración y Rehabilitación (R&R)*, pp. 30-37.

Aplicaciones de la microscopía electrónica de barrido al estudio de los vidrios arqueológicos: las teselas vítreas de los mosaicos de la villa romana de Noheda (Cuenca)

José V. Navarro

Instituto del Patrimonio Cultural de España

vicente.navarro@mcu.es

Resumen

Se exponen las posibilidades analíticas que ofrece la microscopía electrónica de barrido, acoplada con un sistema de microanálisis mediante espectrometría de dispersión de energías de rayos X en el estudio de los vidrios arqueológicos. El material estudiado corresponde a un conjunto de teselas de vidrio procedentes de los mosaicos de la Villa romana de Noheda (Cuenca). Los resultados analíticos se ajustan al patrón común de vidrios romanos de silicato sódico-cálcico, con elevado contenido en sodio (vidrios de cuarzo y natrón) y muy bajos contenidos en potasio y magnesio que, en su mayor parte, pueden ser englobados dentro del grupo HIMT. Los análisis realizados se han centrado en el estudio del vidrio matriz y en las diversas partículas opacificantes y/o pigmentantes utilizadas.

Palabras clave

Vidrio romano, mosaicos romanos, SEM-EDX, Noheda.

Abstract

The aim of this paper is to explain the analytical possibilities of the scanning electron microscopy (SEM) equipped with a energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) in the

study of archaeological glasses. It has been studied a set of mosaic glass tesserae from the archaeological site of "Roman Villa of Noheda" (Cuenca, Spain). The analytical results correspond to the chemical composition of the roman glasses silica sand-natron based, showing high sodium content and low levels of potassium and magnesium. According to his calcium and aluminium contents the glasses could be included in the HIMT group. The study has been focused on the characterization of the vitreous matrix and the colouring and opacifying particles.

Keywords

Roman glass, roman mosaic, SEM-EDX, Noheda.

Introducción

La villa romana de Noheda se encuentra situada a 16 Km al noroeste de Cuenca, en la localidad de Noheda, pedanía de Villar de Domingo García. La existencia del yacimiento arqueológico es conocida desde los años 60, habiendo adquirido gran relevancia a raíz de las excavaciones realizadas a partir del año 2005 en las que se pone al descubierto parte de las construcciones residenciales ('pars urbana') de un complejo rural ('fundus') que, a partir de los hallazgos numismáticos, es datado en el

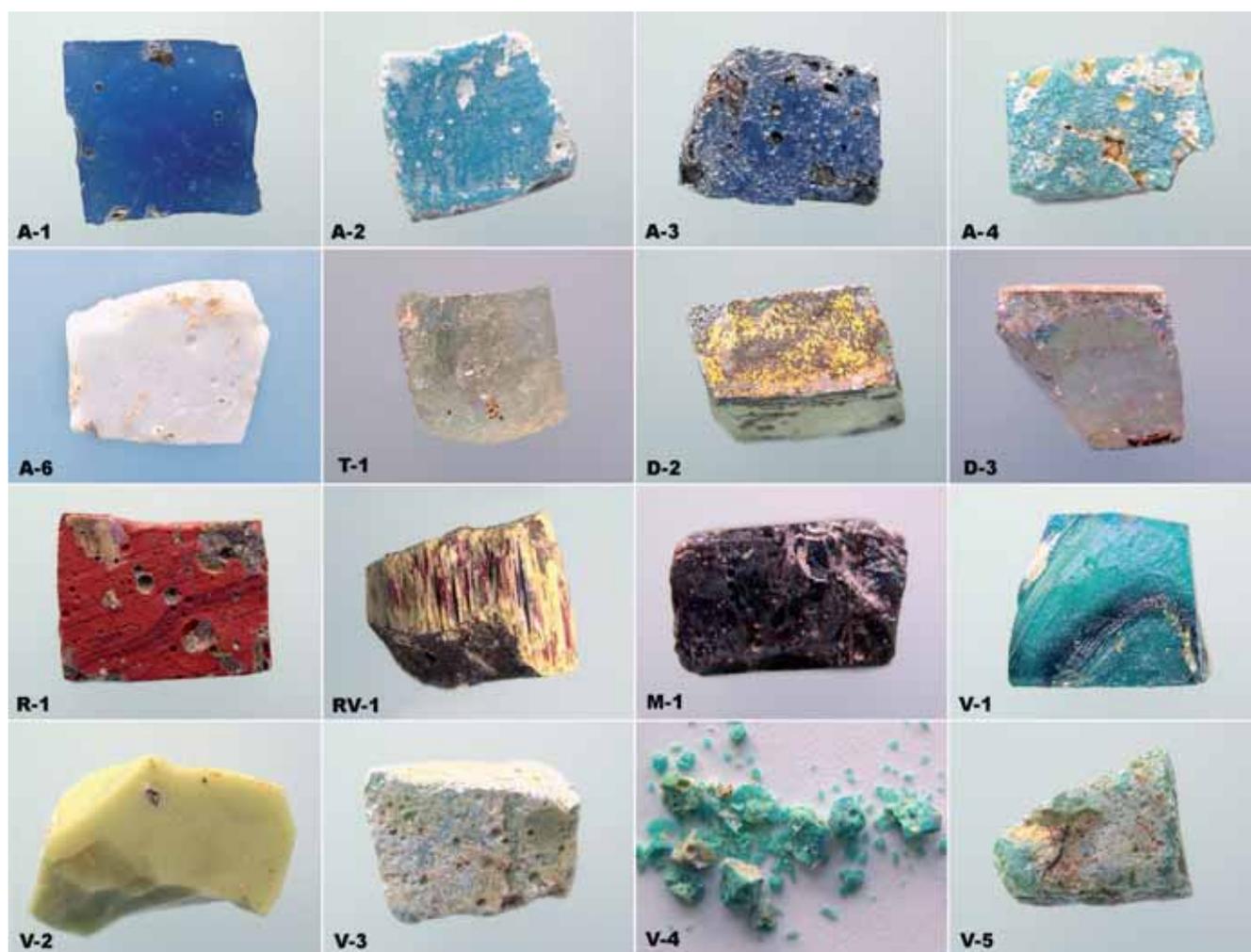


Figura 1. Detalles de algunas de las teselas estudiadas. Los colores que presentan muchas de ellas están afectados por su grado de alteración superficial.

siglo IV d. C. (Valero, 2010). El yacimiento fue declarado Bien de Interés Cultural según resolución publicada en el BOE nº 166 de 10/7/2008.

Dentro de las zonas excavadas se localizan tres estancias ricamente pavimentadas con mosaicos entre las que destaca una sala trícara que aparece cubierta por un único mosaico de excepcional calidad que ocupa 247 de los 288 m² de la superficie total de la sala. La decoración de los mosaicos se desarrolla en forma de motivos geométricos y florales en las exedras que se conservan y en un rico conjunto de escenas (cortejo dionisiaco, pasajes de la vida de Paris, Pélope e Hipodamia, actuación de mimos, pantomimas, escenas marinas) que se articulan en torno a una fuente central en la sala principal (Valero, 2010). En otras dos salas anexas se localizan sendos mosaicos, de 24 y 20 m², con motivos florales y geométricos y variable estado de conservación; por último en los derrumbes de

una cuarta sala se han localizado numerosas teselas que pertenecerían a un mosaico desaparecido.

El material analizado fue remitido en el año 2008 al Laboratorio de Análisis de Materiales del IPCE por D. José Luis Rodríguez, restaurador de este centro. Además de las teselas vítreas sobre las que se centra este artículo se estudiaron diversas teselas elaboradas con material cerámico, piedra caliza de procedencia local y un fragmento de mármol (Navarro, 2009), todos ellos procedentes de zonas de arrastres producidos por las labores agrícolas sobre el yacimiento. Con anterioridad, los laboratorios del IPCE habían participado en la realización de diversos análisis de muestras de los morteros de asiento de las teselas y de las pinturas murales de la sala trícara (Navarro, 2007). Los análisis realizados se enmarcan dentro del convenio suscrito por el Gobierno de Castilla-La Mancha y el IPCE.

A1	Teselas de vidrio azul oscuro transparente.
A2	Tesela de vidrio opaco de color azul turquesa pálido.
A3	Tesela de vidrio de color azul oscuro, transparente.
A4	Tesela de vidrio opaco de color azul turquesa pálido.
A5	Tesela de vidrio azul oscuro, opacificado por el elevado número de burbujas que presenta.
A6	Tesela de vidrio opaco de color blanco-azulado.
V1	Tesela de vidrio transparente, de color verde que gradúa a verde-azulado.
V2	Tesela de vidrio opaco de color verde-amarillento pálido.
V3	Tesela de vidrio opaco de color verde azulado muy pálido.
V4	Tesela de vidrio opaco de color verde azulado totalmente fragmentada
V5	Tesela de vidrio opaco de color verde turquesa pálido.
V6	Conjunto de teselas de vidrio transparente, de color verde oscuro y alteración ocre violáceo superficial.
R1	Tesela de vidrio opaco de color rojo oscuro, con estructura bandeada.
RV1	Tesela con núcleo de vidrio opaco rojo y alteración exterior de color verde-amarillento pálido con estructura fibrosa.
M1	Tesela de vidrio opaco de color marrón-violáceo negro.
T1	Tesela de vidrio transparente.
D1	Tesela de vidrio transparente con lámina de oro.
D2	Esquirla de vidrio transparente con restos de lámina de oro.
D3	Tesela de vidrio transparente con lámina de oro.

Tabla 1. Descripción de las teselas estudiadas.

Descripción de los materiales estudiados

Las teselas utilizadas para la realización de los análisis fueron recogidas en las primeras campañas de excavación y proceden de los arrastres de material producidos por antiguas labores agrícolas realizadas sobre el yacimiento. Aunque su procedencia es indefinida, por sus características (vidrios coloreadas, teselas con lámina de oro,...), pueden ser asignadas a zonas perdidas de las vestiduras de los personajes.

Para su estudio, han sido clasificadas mediante una estimación visual de su color con ayuda de tablas Pantone, aunque, en algunos casos, la asignación del mismo puede resultar ambigua al estar afectado por parámetros tales como el grado de transparencia, espesor, bandeados, presencia de burbujas, estado de alteración, etc. Entre algunas de las teselas (A2, A4, V3 y V5) existen diferencias de color que se mueven entre términos muy

próximos: azules verdosos pálidos o verdes azulados pálidos (azules y verdes ‘turquesas’) que han demostrado ser muy similares en su composición. En cualquiera de los casos, la asignación a uno u otro color se ha realizado tras eliminar la capa exterior de alteración y acceder al núcleo inalterado de las mismas.

Además de los citados colores azules y verdes turquesas se han estudiado vidrios de color azul oscuro, azules y verdes transparentes, blancos, rojos, amarillos, violáceos oscuros y vidrios transparentes o con intercalación de láminas de oro (fig. 1, tabla 1).

Técnicas de estudio y preparación de muestras

La técnica analítica utilizada en el estudio de las teselas ha sido la microscopía electrónica de barrido, acoplada

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl-	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	Sb ₂ O ₃	PbO
A1	17,02	0,68	2,28	67,99	0,61	0,78	0,62	6,63	0,11	0,32	0,79	0,01		2,15	
A2	21,04	0,52	2,06	65,89	0,34	1,06	0,29	2,94	0,18		0,46		2,36	2,85	
A3	18,06	0,61	2,28	68,96	0,40	1,16	0,48	6,30	0,19	0,75	0,81	nc			
A4	18,97	0,86	2,24	67,40	0,70	1,21	0,51	5,02		-	0,64		1,63	1,02	
A5	18,55	0,67	2,08	68,94	0,30	1,24	0,47	6,16		0,70	0,88	nc			
A6	15,57	0,62	3,11	67,01	0,51	0,53	0,72	5,42		0,32	0,53			5,65	
V1	17,51	0,87	2,38	65,15	0,44	1,11	0,74	6,14	0,11		0,78		4,77		
V2	15,86	0,11	0,54	56,26		1,13	0,36	5,88			0,38		0,46	1,66	17,82
V3	19,29	0,48	1,98	69,50	0,40	1,22	0,54	4,84		0,12	0,62		1,01		
V4	20,52	0,80	2,28	64,98	0,51	1,50	0,50	3,99	0,31		0,99		3,61		
V5	19,48	0,81	2,90	69,47	0,57	1,31	0,49	3,84	0,23		1,15		2,08	2,68	
V6	17,78	0,76	2,33	67,46	0,22	1,17	0,58	6,22	0,11	1,22	1,91		0,24		
R1	17,05	0,82	2,25	65,47		1,01	0,80	6,55		0,76	2,32		1,19		1,48
RV1	14,56	1,70	1,94	56,48		1,02	1,60	5,92		0,46	2,08		1,47		12,07
D1	18,03	0,74	2,23	69,19	0,30	1,17	0,46	6,20	0,12	1,06	0,50				
	18,02	0,70	2,43	69,42	0,33	1,18	0,46	5,97	0,08	0,80	0,61				
D3	18,83	0,50	1,90	70,86	0,29	1,26	0,64	5,02		0,12	0,59				
	19,13	0,51	2,01	70,02	0,61	1,29	0,57	5,13		0,15	0,57				
M1	18,18	0,75	2,53	67,61	0,35	1,04	0,60	6,32		0,88	1,45		0,28		

Tabla 2. Resumen de resultados analíticos de las teselas vítreas.

con un sistema de microanálisis mediante espectrometría de dispersión de energías de rayos X (SEM-EDX), técnica que aúna las posibilidades de obtener información textural y composicional a partir de volúmenes mínimos de material, siendo especialmente útil para el estudio de las microestructuras de los vidrios.

El equipo utilizado ha sido un microscopio JEOL JSM 5800 acoplado con un espectrómetro Oxford Link Pentafet, con un umbral de detección de elementos $Z > 4$, y una resolución espectral de 138 eV, utilizando en todos los casos una tensión de aceleración de 20 kV. Los resultados obtenidos en algunas de las teselas han sido posteriormente revisados utilizando un microscopio Hitachi VP-SEM S-3400 acoplado con un espectrómetro Bruker X-Flash SDD de mayor resolución espectral (127 eV).

Con objeto de eliminar los problemas derivados de la alteración superficial de los vidrios, en particular la fuerte desalcalinización que presentaban muchas de las teselas, éstas han sido incluidas en resina y rebajadas

mediante pulido hasta alcanzar su núcleo inalterado. Los posibles residuos de la alúmina utilizada en el pulido final de las probetas han sido eliminados mediante inmersión en etanol en baño de ultrasonidos. El estudio de la mismas y la selección de los puntos de análisis se ha realizado tomando como referencia la información facilitada por las imágenes de contraste composicional obtenidas mediante la señal de electrones retrodispersados (imágenes BSE). Aunque este tipo de imágenes ofrece menor resolución que las imágenes de electrones secundarios convencionales (imágenes SE), el brillo y contraste de las mismas guarda una estrecha relación con el número atómico de los elementos que componen la muestra y las distintas fases existentes se presentan con distinta intensidad, constituyendo una herramienta muy eficaz para identificar zonas con diferente composición (infundidos, segregaciones, inclusiones, alteraciones,...). En todos los casos se ha aplicado un sombreado conductor obtenido mediante evaporación de hilo de carbono.

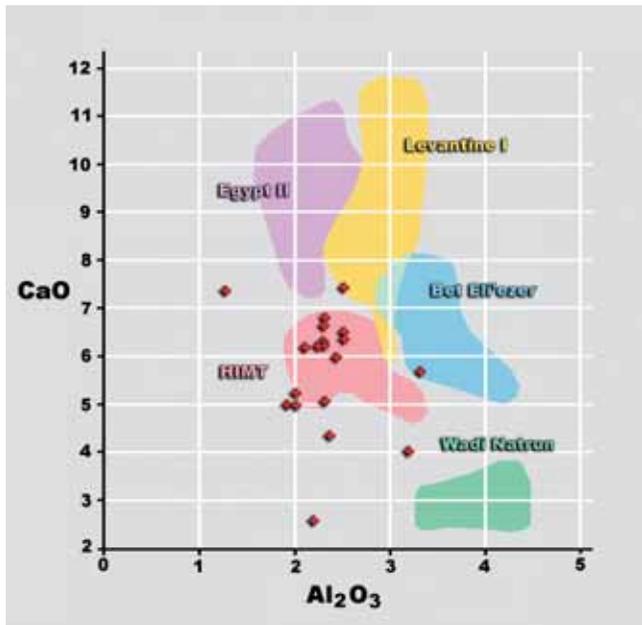


Figura 2. Diagrama CaO-Al₂O₃ donde se reflejan los centros primarios de producción de vidrio del Mediterráneo oriental entre los siglos IV-IX d. C. (modificado de Freestone) y la posición que ocupan los vidrios de las teselas de Noheda.

La rutina analítica seguida en todas las teselas ha sido:

- Análisis general de la tesela.
- Análisis de la fase continua (libre de segregaciones, inclusiones,...) del vidrio. En los casos donde la alta densidad de partículas opacificantes o pigmentantes ha dificultado la correcta identificación de la composición de la fase continua, sólo se ha realizado un análisis general de la misma (fase continua + segregaciones).
- Análisis de partículas pigmentantes y/o opacificantes, infundidos,...
- Análisis de vidrios alterados.

Resultados

Análisis generales

La totalidad de las teselas vítreas estudiadas han sido elaboradas utilizando un vidrio de silicato sódico-cálcico cuyos contenidos en Na₂O y CaO oscilan, respectivamente, entre 14,7-20,5 % y 3,8-6,8. De esta composición general se aparta ligeramente, por su carácter de vidrio sódico con bajo contenido en calcio, la tesela azul A2 (CaO: 2,6%) y las teselas V2 y RV1 que han sido elaboradas con vidrios plúmbicos sódico-cálcicos.

Los bajos contenidos en K₂O (0,3-0,8 %) y MgO (0,5-0,7 %) detectados permiten caracterizarlos como vidrios de sílice-natrón, característicos del mundo romano y del entorno del Mediterráneo durante casi un milenio, donde perduran hasta, aproximadamente, el año 850 d. C. En contraposición a los vidrios de sílice y natrón se encuentran aquellos en los que los álcalis son obtenidos a partir de cenizas sódicas procedentes de combustión de plantas (K₂O+MgO>2%) (Sayre *et al.* 1960); dentro de esta última categoría se incluiría la tesela RV1.

Los modelos utilizados en los estudios arqueológicos y arqueométricos de materiales como las cerámicas, en los que se relacionan composiciones y tipologías con determinados horizontes culturales y/o centros de producción, pueden ser válidos para los estudios de los vidrios medievales, en los que los óxidos alcalinos proceden del lavado de cenizas, aportando impurezas y elementos traza asociados que pueden ser característicos de una procedencia geográfica precisa, pero no lo son para el estudio de los vidrios romanos. La fabricación del vidrio romano se articulaba en torno a un pequeño número de centros de producción primaria, ubicados en el Mediterráneo oriental (Egipto, Palestina) y geográficamente próximos a los yacimientos históricos de natrón, desde donde se distribuían a un amplio número de talleres de producción final en los que el vidrio primario era refundido, dándose color y forma final a las piezas.

Este modelo productivo hace que las composiciones de los vidrios primarios sean muy uniformes por permanecer estables durante varios siglos las formulaciones romanas, siendo escasa la información que puede obtenerse del tratamiento estadístico de los elementos mayoritarios.

La solución a este problema puede proceder del estudio de los elementos minoritarios y trazas presentes en la composición. Si se parte de la premisa del empleo de natrón (y sus minerales asociados)¹ como fuente única del sodio presente en el vidrio, la procedencia de la arena utilizada por un determinado centro productor primario queda reflejada por la presencia de determinados elementos menores (aluminio, calcio, potasio, magnesio, hierro, titanio,...) relacionables con las impurezas mine-

¹ El natrón -Na₂CO₃·10H₂O- suele aparecer acompañado por un cortejo de minerales, de origen igualmente evaporítico, entre los que puede citarse la trona -Na₃H(CO₃)₂·2H₂O-, nahcolita -NaHCO₃-, natrita -Na₂CO₃-, termonatrita -Na₂CO₃·H₂O-, así como diversas fases sulfatadas, cloruradas, etc. En la acepción arqueológica del término natrón se incluyen todos estos minerales acompañantes.

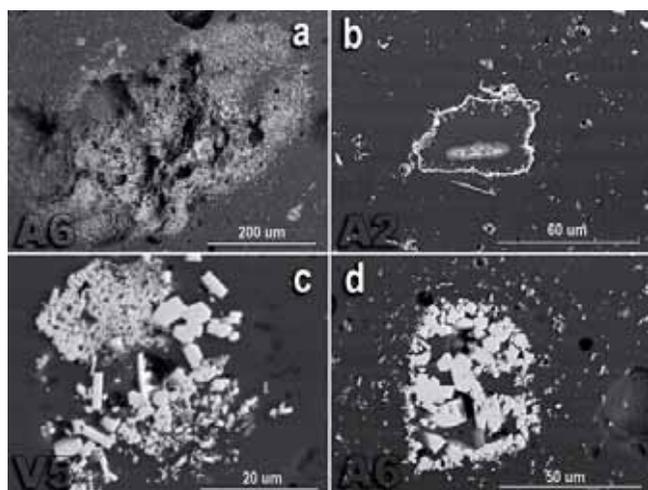


Figura 3. Microestructuras del antimoniato cálcico en distintas teselas opacificadas con este compuesto.

rales presentes en las arenas silíceas utilizadas. Entre las mismas hay que señalar el carbonato cálcico (calcita, aragonito) como fuente de calcio, los feldespatos como fuente de aluminio, calcio, sodio y potasio o las arcillas como fuente de aluminio, potasio, magnesio, sodio, además de un variado cortejo de minerales pesados (magnetita, ilmenita, turmalina, granate, circón, estauroilita, monacitas,...), algunos de los cuales, por su carácter refractario o colorante, pueden inhabilitar su empleo en formulaciones de vidrio. Dado que la naturaleza de estos minerales acompañantes está directamente relacionada con el área geológica fuente, el estudio de los elementos traza en el vidrio constituye una vía directa para obtener información sobre la procedencia de la arena utilizada y posibles mezclas por reciclado de vidrio (Aerts, 2003).

Los diagramas donde se interrelacionan los contenidos en Al_2O_3 y CaO de la matriz de los vidrios han permitido determinar una serie de centros de producción primaria principales (Freestone, 2005) denominados como Wadi Natron, Levantino I y II, Egipto I y II, Beli Eli'ezzer, HIMT,... cuyos contenidos respectivos en alúmina y cal presentan pautas bien definidas (fig. 2).

Las relaciones $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ obtenidas en los análisis de las teselas de Noheda (fig. 2) se proyectan, de forma mayoritaria, sobre la zona del diagrama correspondiente al vidrio procedente del centro de producción denominado HIMT (en inglés, acrónimo de High Iron, Manganese and Titanium content) (Freestone, 2005). Este grupo está ampliamente representado en los vidrios romanos del Mediterráneo occidental de los siglos IV y V d. C., datación coincidente con la fase monumental de la Villa de Noheda (siglo IV d. C.). Dentro de la asignación general a este

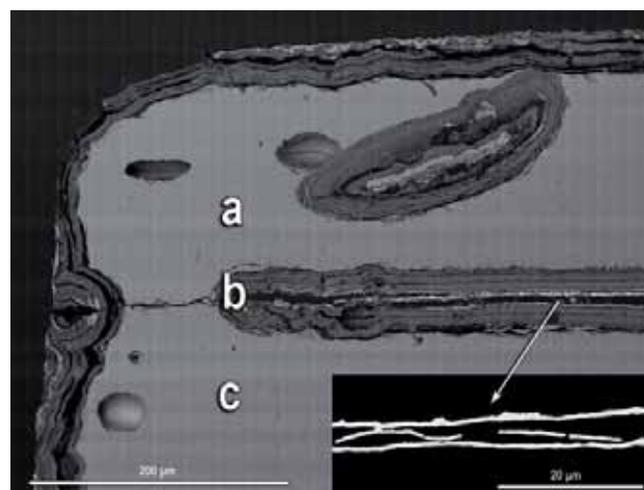


Figura 4. Imagen BSE de detalle de la sección pulida de la tesela con lámina de oro D1, donde se ha señalado la cubierta de vidrio (a), de 0,2 mm de espesor, la lámina de oro intercalada (b) y el vidrio de la base de la tesela (c). Obsérvese la alteración superficial y su penetración a través de la lámina de oro, así como la deformación producida en las burbujas por el estiramiento del vidrio.

grupo se observa un subgrupo, en el que se concentran la mayor parte de las teselas de colores azules y verdes turquesas y una de las teselas con lámina de oro, cuyos contenidos en calcio (CaO : 4-5%) son inferiores a los del grupo principal (CaO : 6-7%).

Existen, por último, algunas teselas cuya composición se aleja de las pautas generales y cuyo elemento común es su contenido elevado de material opacificante:

Tesela V2, de color amarillo-verdoso opaco, elaborada con un vidrio plúmbico (PbO : 17,8 %) y opacificada con antimoniatos de plomo y calcio. Presenta bajos contenidos en aluminio (Al_2O_3 : 0,7-1,01 %).

Tesela A2, de color azul turquesa pálido, opacificada con antimoniato de calcio. Presenta los contenidos de calcio más bajos del todo el grupo analizado (CaO : 2,9 %).

Tesela RV, de color rojo y amarillo verdoso opaco. Presenta morfologías de alteración muy peculiares que afectan, de forma preferente al vidrio amarillo. Los análisis, realizados sobre zonas del vidrio rojo inalterado, detectan contenidos en potasio y magnesio ($\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}$: 3,30 %) sensiblemente superiores al del resto de las teselas, sugiriendo que ha sido elaborada utilizando cenizas de plantas como fuente de sodio en lugar de natrón.

Opacificantes utilizados

El antimoniato de calcio ocupa un lugar preferente entre los opacificantes utilizados en los vidrios antiguos, siendo obtenido a partir de la adición de estibina (Sb_2S_3) tostada.

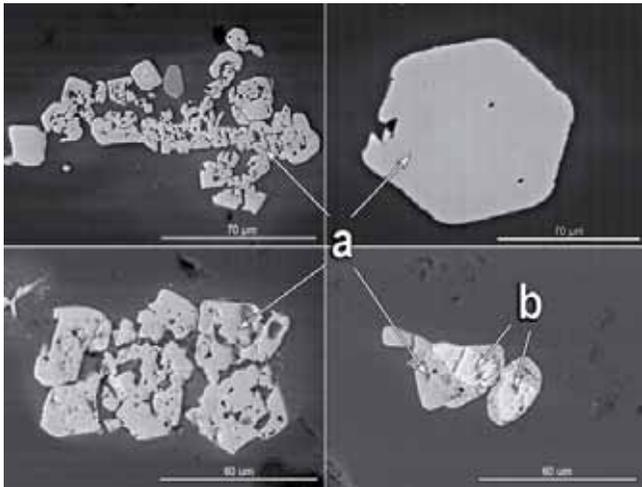


Figura 5. Cristales y agregados de cristales de óxidos de aluminio, hierro, cobalto y níquel (a) presentes en las teselas A3 y A5 que, en algunos casos, se disponen en torno a un núcleo formado por óxidos de hierro, cobalto y níquel (b).

Su empleo en los vidrios romanos comienza a declinar en el siglo V, fecha en que, en algunas zonas, comienza a ser sustituido por óxido de estaño (Lahlil *et al.* 2008 y 2010). Los mayores porcentajes de antimonio cálcico se detectan en la tesela A6 en la que, en ausencia de cationes metálicos cromóforos, se desarrolla un color blanco azulado opaco. También ha sido utilizado en la mayor parte de las teselas que desarrollan colores azules y verdes ‘turquesas’ donde, en función de su contenido, se produce una gradación en el grado de opacificación y en el color final obtenido.

En las teselas examinadas el antimonio de calcio se presenta, de forma preferente, como partículas submicrométricas aisladas y regularmente dispersas en la matriz del vidrio, siendo asimismo frecuente la formación de agregados de partículas y glomero-cristales de varias decenas de micras de tamaño, constituidos por agregados de cristales idiomorfos o subidiomorfos (fig. 3, 8, 9 y 10). Ocasionalmente se han identificado cristales individuales de antimonio sódico.

El segundo de los opacificantes más utilizado en la antigüedad y presente en las teselas de Noheda es el antimonio de plomo², compuesto responsable del color amarillo opaco de la tesela V2. La forma de presentación de este compuesto es muy similar a la del antimonio de calcio, apareciendo como partículas dispersas, cristales aislados o glomero-cristales, no siendo infrecuente

² El antimonio de plomo es más conocido dentro de los pigmentos empleados en pintura como ‘Amarillo de Nápoles’.

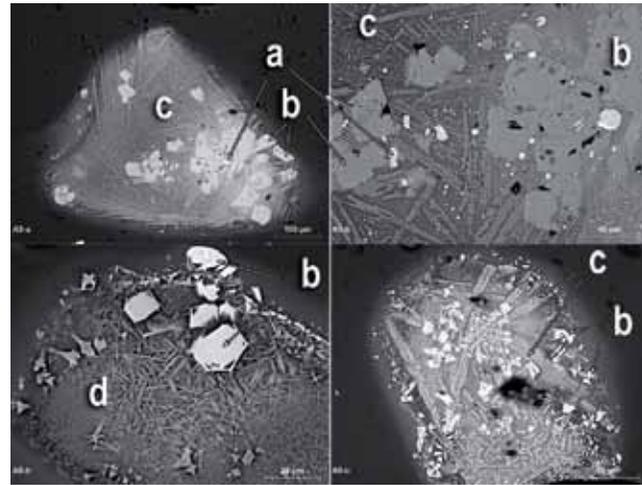


Figura 6. Diversos detalles de granos infundidos de origen metalúrgico, presentes en las teselas A3 y A5, donde se han señalado: granos y partículas submicrométricas de plomo y cobre (a), cristales de óxidos de aluminio, hierro, cobalto y níquel (b) y el enrejado de cristales esqueléticos de silicatos de magnesio, hierro y cobalto (c). Obsérvese la desvitrificación total (d) que afecta a la matriz que rodea a los cristales en el detalle del vértice inferior izquierdo.

encontrarlo asociado a cristales de óxido de estaño en torno a los cuales tiene lugar su nucleación (fig. 13).

Según se ha señalado anteriormente, a partir del siglo V d. C. el antimonio cálcico es sustituido como opacificante por el óxido de estaño. Este es el compuesto detectado en los análisis de la tesela V1, elaborada con un vidrio transparente, de color verde-azulado, que presenta un bandeo composicional en el que, en los niveles más opacos, aparecen pequeñas concentraciones de óxido de estaño (fig. 7).

Un último tipo de opacificante, de especial interés, por las dificultades inherentes a su producción, reservada posiblemente a talleres muy especializados, lo encontramos en la tesela R1, donde el intenso color rojo opaco desarrollado lo genera una fina dispersión de partículas de óxido cuproso y/o cobre metálico, en una matriz de vidrio plúmbico, bajo condiciones reductoras controladas (Ahmed, 1981; Fernández Navarro, 1991; Arletti, 2006; Gedzeviciutė, 2009).

Teselas transparentes y/o con lámina de oro

Englobamos dentro de este grupo la tesela transparente T1 y las teselas con lámina de oro intercalada D1, D2 y D3. En las teselas D1 y D3 los análisis se han realizado tanto en el vidrio de la tesela de base como en la *cartellina* (lámina de vidrio de cubierta); la tesela D2, en la que la cartellina se había perdido, ha sido utilizada únicamente para el estudio de la lámina de oro.



Figura 7. Imagen BSE general de la tesela de color verde transparente V1, donde se observa un bandeo composicional difuso y la presencia de partículas de óxido de estaño que se concentran en los niveles enriquecidos en cobre.

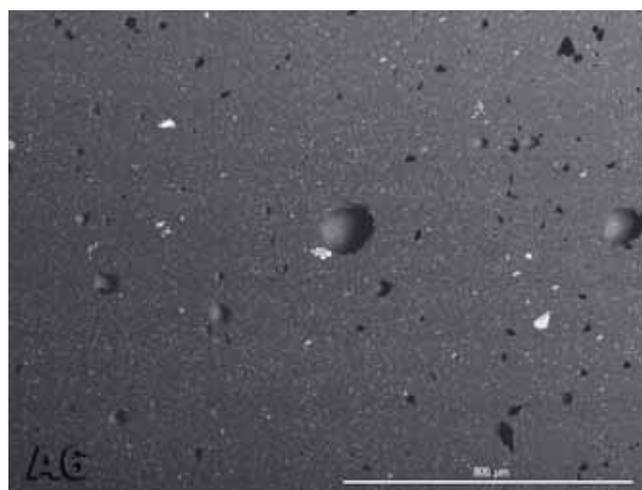


Figura 8. Imagen BSE con baja magnificación de la superficie pulida de la tesela de vidrio blanco A6 donde se observa el elevado número de partículas opacificantes de antimonato de calcio.

Los resultados analíticos no ofrecen sorpresas tratándose de vidrios de silicato sódico-cálcico, carentes de partículas opacificantes, cuyos contenidos en óxidos de hierro son inferiores a los del resto de las teselas. Entre ellas presentan ciertas diferencias composicionales que hacen que no constituyan un grupo homogéneo. Destacan, en particular, los contenidos de óxido de manganeso (superiores a los de hierro) detectados en la cartellina de la tesela D1, circunstancia que se interpreta como una adición intencionada con fines decolorantes, mientras que en la tesela D3 los contenidos de este elemento pueden ser considerados como impurezas naturales. Esta última tesela difiere de la anterior, además, por sus inferiores contenidos de calcio, siendo asignada al subgrupo con bajo contenido en este elemento.

El oro intercalado en las teselas presenta una estructura multilaminar, con espesores medios de lámina que oscilan entre 0,6-0,7 µm, presentándose discontinuas y superpuestas (fig. 4). Los microanálisis EDX puntuales realizados sobre las láminas identifican una aleación $Au_{98,6}-Ag_{1,4}$. Ha podido constatarse cómo la superficie de discontinuidad constituida por la lámina de oro entre el vidrio de base y la cubierta constituye una vía preferente para el desarrollo de la alteración del vidrio.

Teselas de vidrio translúcido coloreado

Dentro de este grupo se incluyen las teselas azules A1, A3 y A5 y las teselas de color verde azulado V1 y verde oscuro V6. No se ha considerado en esta clasificación el distinto

grado de opacificación generado por el elevado grado de burbujas presentes en algunas de las teselas citadas.

Tesela A1

La tesela A1 representa a un grupo de teselas elaboradas con un vidrio azul oscuro transparente que, en su conjunto, muestran un color muy homogéneo con escasas alteraciones superficiales que se manifiestan en forma de manchas nacaradas con brillo irisado, así como pequeñas segregaciones constituidas por un vidrio menos coloreado. En la matriz del vidrio se observan inclusiones de partículas blanquecinas difusas y escaso contenido en burbujas de gas atrapado.

En el análisis general de la tesela estudiada se identifica un vidrio de silicato sódico-cálcico, con una discreta presencia de partículas opacificantes de antimonato de calcio, siendo, asimismo, escasas las burbujas de gas ocluido, factores ambos que contribuyen a su transparencia. Los cationes metálicos identificados corresponden a pequeñas proporciones de hierro y manganeso y posibles trazas de cobalto, por lo que el color desarrollado debe asignarse a la presencia de estos elementos. En ausencia de cobalto el color azul pálido puede haber sido desarrollado por iones ferrosos en horno reductor.

Teselas A3 y A5

Ambas teselas presentan un color azul oscuro intenso que pierde totalmente la translucidez como consecuencia de

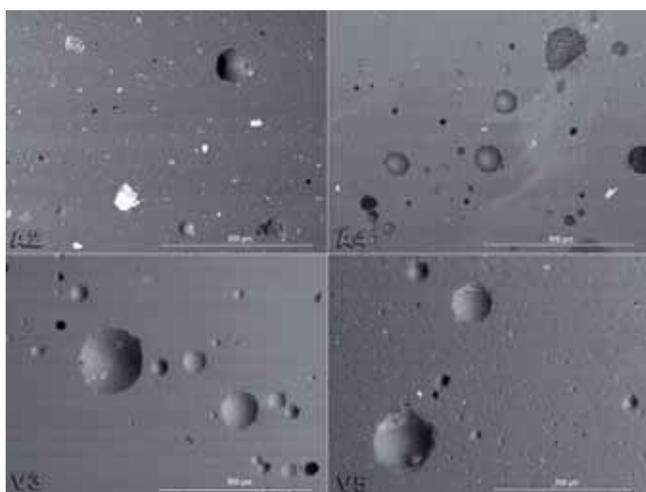


Figura 9. Imágenes BSE, obtenidas con baja magnificación, de las teselas de color azul turquesa A2, A4 y verde turquesa V3 y V5, donde se observa la diferente densidad de partículas opacificantes de antimonio de calcio, muy alta en A2, alta en V5, moderada en A4 y ausentes en V3.

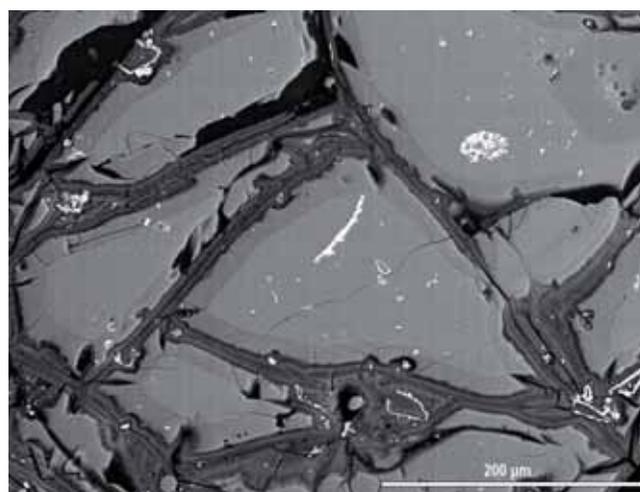


Figura 10. Imagen BSE de detalle del estado de microfisuración que presenta los restos, fragmentados en origen, de la tesela V4, observándose núcleos inalterados de un vidrio opacificado con antimonio de calcio, una aureola de descalcificación en cada fragmento y pérdida total del resto de los cationes en las superficies de fisura.

la elevada densidad de burbujas que presentan, debiendo destacarse la factura grosera de la A5. En los dos casos el análisis de la fase continua del vidrio, que se encuentra libre de partículas opacificantes, presenta un bajo contenido en óxidos metálicos (Fe_2O_3 : 0,8-0,9%, MnO : 0,7 %, Cu : trazas) debiendo asignarse el color desarrollado a la presencia de partículas y agregados de glomero-cristales en cuya composición se identifican óxidos de aluminio, hierro, cobalto y níquel (fig. 5).

Estas teselas presentan, además, como rasgo característico común, diversos granos de hasta 500 μm de tamaño, constituidos por un enrejado de cristales esqueléticos de silicatos de magnesio, hierro y cobalto, junto con los que aparecen numerosas inclusiones finas de cobre metal y plomo (con pequeñas proporciones de cobalto y níquel) y grandes cristales de óxidos de aluminio, hierro, cobalto y níquel en una matriz de vidrio plúmbico, sódico-cálcico, con elevado contenido en hierro. En otras ocasiones, los óxidos aparecen en una matriz totalmente desvitrificada (fig. 6). Este tipo de granos y, en particular, el enrejado de cristales esqueléticos citados, son característicos de vidrios o escorias de origen metalúrgico, relacionándose en nuestro caso con granos infundidos de material incorporado al vidrio base para producir el color.

Teselas V1 y V6

La tesela V1 ha sido elaborada con un vidrio transparente, de color verde intenso, con estructura bandeada, que muestra suaves gradaciones de color hacia tonos verde

azulados. La composición identificada corresponde a un vidrio de silicato sódico-cálcico, en el que el cobre es el elemento responsable del desarrollo del color; este elemento aparece en porcentajes variables (CuO : 3,77-5,77) en función de la zona analizada, como consecuencia de la estructura bandeada interna.

El opacificante identificado en esta tesela corresponde a óxido de estaño. Las partículas del mismo presentan una distribución heterogénea, ligadas exclusivamente a algunos de los niveles de bandeo composicional más opacos que presenta la tesela, visibles tanto a escala microscópica como a simple vista (fig. 7). La presencia de óxido de estaño constituye un rasgo diacrónico ya que, según se ha señalado con anterioridad, este tipo de opacificante comienza a utilizarse, como sustituto del antimonio de calcio, a partir del siglo v d. C.

En esta misma tesela se ha detectado un grano de forma ovoidal, de 100 μm de longitud, formado por un agregado de granos de óxido de cobre, cuyos espacios intergranulares aparecen ocupados por óxido de estaño.

La tesela V6 representa a un grupo de teselas que aparecen adheridas sobre soporte de mortero original. Ha sido elaborada con un vidrio transparente de color verde oscuro que desarrolla color ocre-violáceo por alteración superficial. Se caracterizan por presentar una factura grosera así como por la abundancia de burbujas y oquedades de desarrollo planolineal. El vidrio presenta en estas teselas gran homogeneidad, sin presencia de partículas opacificantes, aunque con un elevado contenido en burbujas. La única segregación identificada corresponde

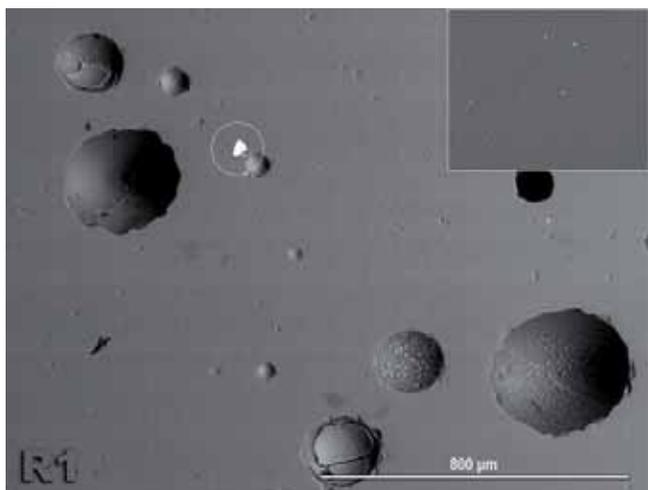


Figura 11. Imagen BSE general y detalle del vidrio de la tesela de color rojo opaco R1, donde aparece una dispersión de partículas de cobre y/o óxido de cobre. Se ha remarcado con un círculo una partícula gruesa de sulfuro de cobre.

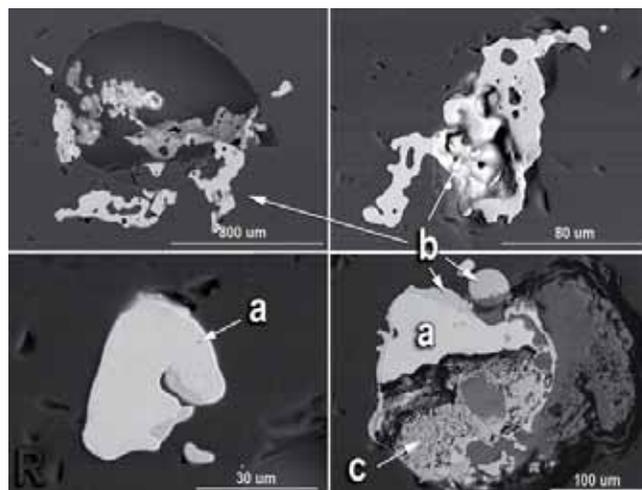


Figura 12. Detalles de partículas con formas ameboides de cobre (a), sulfuro de cobre (b) y óxido de cobre (c) en la tesela roja R1.

a un grano infundido de cuarzo de 0,4 mm de tamaño. En el análisis general realizado se identifica un vidrio de silicato sódico-cálcico, con pequeñas proporciones de hierro y manganeso y trazas de cobre.

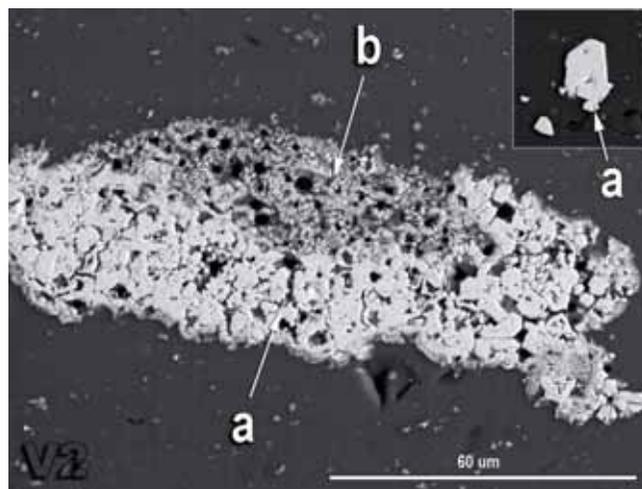


Figura 13. Detalle de un cristal aislado y un agregado de cristales de antimonio de plomo (a), parcialmente rodeado por óxido de estaño (b) en la tesela de color amarillo opaco V2. En la matriz del vidrio se observan partículas finas de antimonio de calcio.

114

Teselas de vidrios opacos

Tesela A6

El color blanco-azulado de la tesela A6 se genera como consecuencia de la alta densidad de partículas opacificantes de antimonio de calcio sobre un vidrio base transparente en el que los posibles elementos metálicos cromóforos están representados por un bajo contenido de óxido de hierro (Fe_2O_3 : 0,53 %). Las partículas de antimonio se presentan homogéneamente dispersas en el vidrio, observándose algunos glomero-cristales de hasta 60 μm y zonas de concentración preferente de partículas, con bordes difusos, de hasta 530 μm de tamaño (fig. 8). Es remarcable el bajo grado de alteración superficial de esta tesela.

Teselas A2, A4, V3, V4 y V5

La característica común a todas las teselas incluidas en este grupo es la coloración turquesa producida por iones Cu^{2+} , obteniéndose una gama de tonos que, en función del contenido de cobre y del porcentaje de antimonio de calcio utilizado en su opacificación, oscila entre azules verdosos pálidos (A2, A4) y verdes azulados pálidos (V3, V4, V5). En

todas ellas se observa un elevado número de burbujas que contribuyen, igualmente, a la pérdida de transparencia.

El porcentaje de antimonio cálcico varía notablemente entre unas teselas y otras, desde valores máximos en la tesela A2, donde se observa una total opacificación, a valores mínimos en la tesela V3, donde no se ha utilizado opacificante (fig. 9). Las microestructuras que presentan los cristales son similares a las descritas con anterioridad: cristales individuales, agregados de cristales y predominio de partículas dispersas en la matriz.

La tesela A2 ha sido elaborada con un vidrio opaco de color azul turquesa que desarrolla una capa de alteración de color blanco y brillo nacarado en superficie y

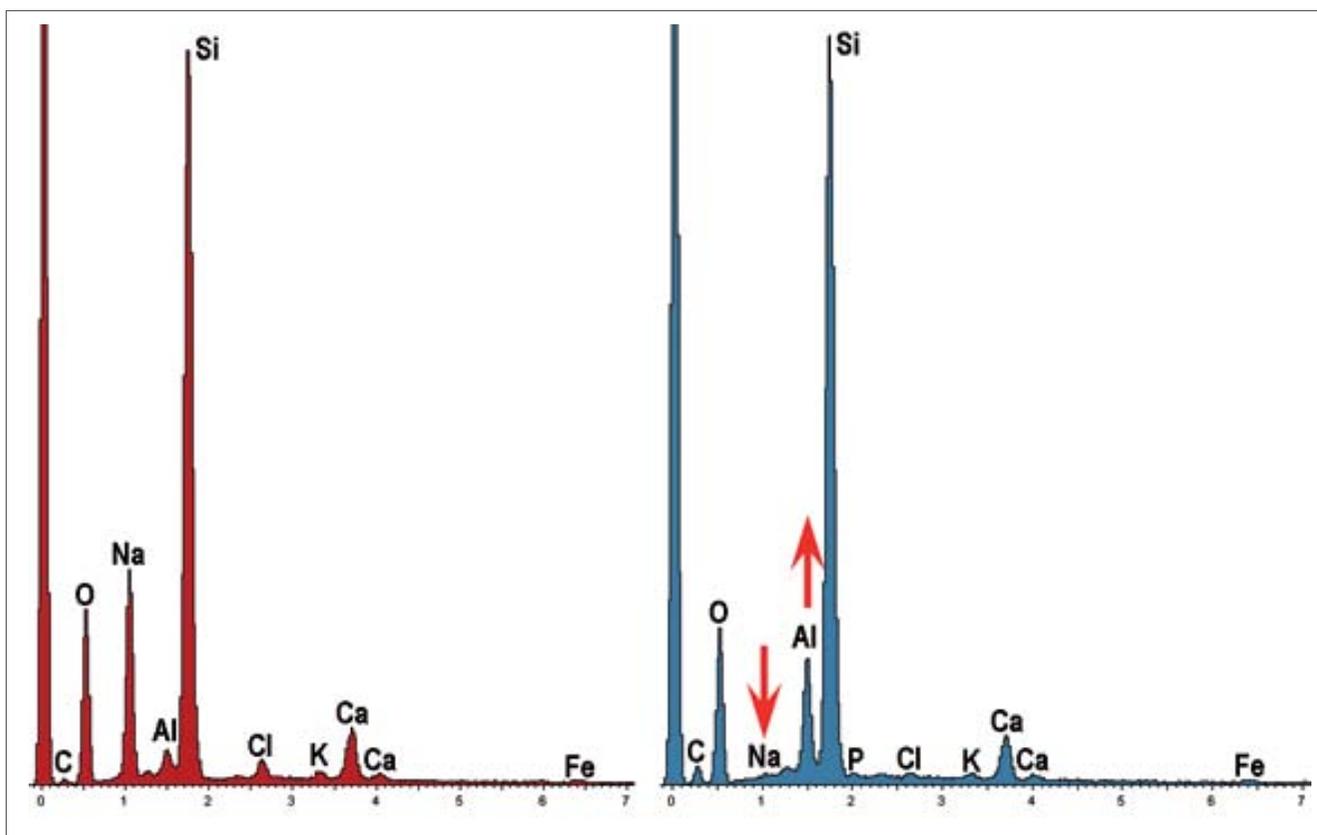


Figura 14. Análisis EDX característicos de una zona inalterado (izquierda) y alterada (derecha) de los vidrios de las teselas, observándose la pérdida total o casi total de sodio, pérdida parcial de calcio y el consecuente enriquecimiento en silicio y aluminio.

115

en el interior de alguna de las frecuentes burbujas que presenta. En el análisis general de la misma se identifica un vidrio silicatado sódico, moderadamente cálcico (el contenido en CaO es sensiblemente inferior al del resto de las teselas analizadas), en el que se observan numerosas inclusiones microscópicas de partículas de opacificante de antimoniato de calcio que, en algunos casos, pueden alcanzar varias decenas de micras de tamaño. Los análisis realizados sobre estas partículas identifican, además de antimonio, una elevada proporción de silicio y sodio. Algunas de las partículas de opacificante de mayor tamaño presentan formas residuales, con texturas esqueléticas, identificándose pequeñas proporciones de estaño en su composición.

La tesela A4 ha sido elaborada con un vidrio opaco de color azul turquesa pálido que se encuentra afectado por una capa de alteración de color blanco y brillo nacarado que se desarrolla en superficie y en las numerosas burbujas que presenta. Los análisis realizados sobre el vidrio identifican una composición silicatada sódico-cálcica. En las imágenes BSE obtenidas se observa la presencia de un bandeo difuso asignable a pequeñas variaciones

composicionales. El cobre, y pequeñas proporciones de hierro, son los cationes responsables del desarrollo del color. El opacificante utilizado es antimoniato de calcio, el cual se encuentra irregularmente distribuido en el vidrio, apareciendo, en muchas ocasiones, en forma de granos que definen aureolas en torno a zonas de vidrio segregado en las que también aparecen partículas de óxido de estaño. En alguno de los análisis realizados sobre las partículas de opacificante el compuesto identificado ha sido antimoniato sódico. Se ha detectado, asimismo, un grano infundido y microfisurado de cuarzo de 0,9 mm de diámetro medio.

La tesela V3 presenta color verde-azulado muy pálido y alta densidad de burbujas así como alteración superficial de color blanco y brillo nacarado. Sus características son similares a las de la tesela A-4. En los análisis realizados se identifica un vidrio de silicato sódico-cálcico, en el que los elementos responsables del color son pequeñas proporciones de hierro y cobre. La opacificación del vidrio se consigue por la alta densidad de burbujas existentes, careciendo de partículas opacificantes. En el análisis de la única partícula analizada se ha identificado un núcleo de óxido de hierro rodeado por silicato sódico-cálcico-

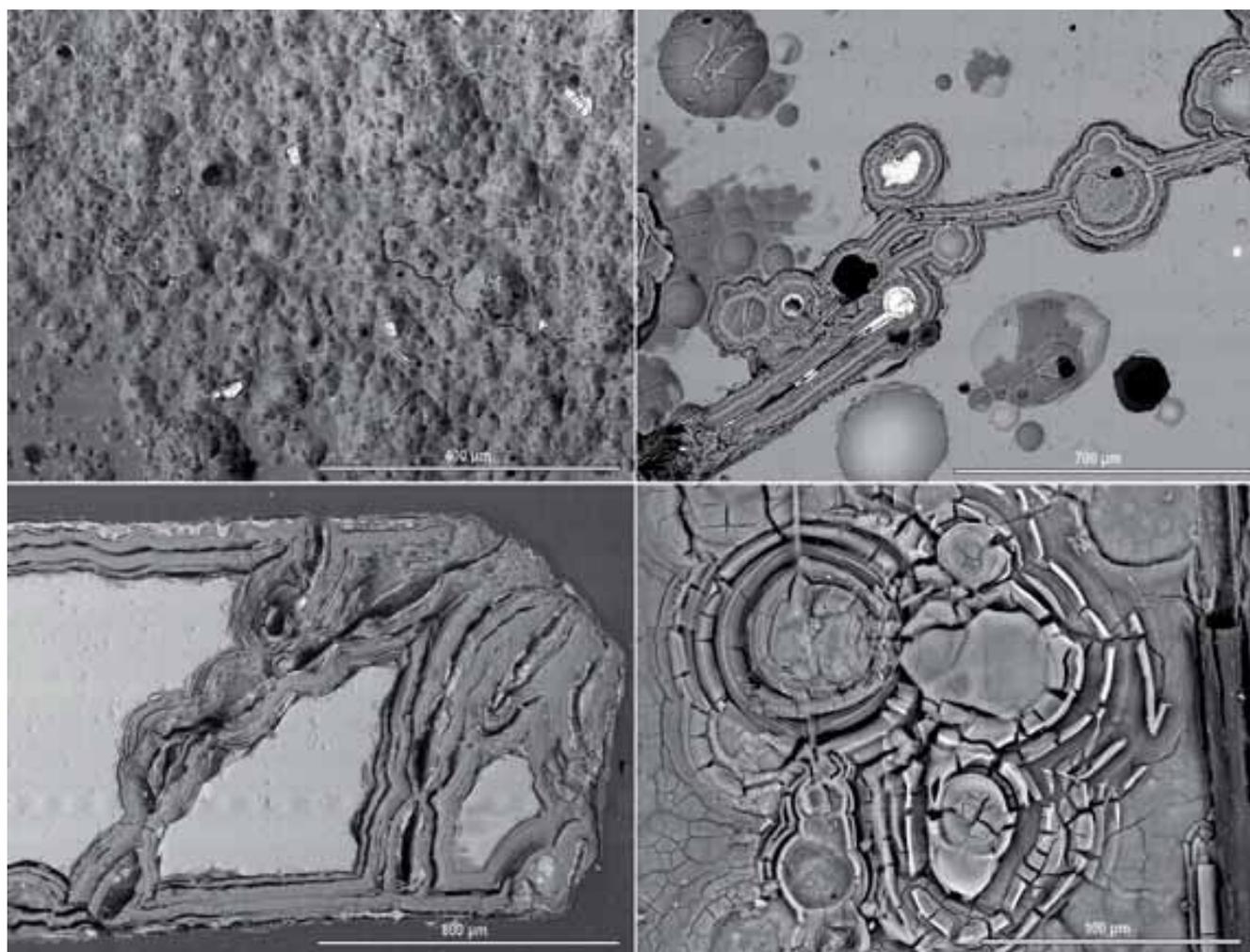


Figura 15. Morfologías de alteración del vidrio en distintas teselas mostrando diferentes pautas según el tipo de zona afectada (superficies, burbujas, fisuras,...).

férrico. De forma dispersa también aparecen en esta tesela algunos granos microscópicos de cuarzo infundido no asimilados por el vidrio.

La tesela V-4 corresponde a un vidrio de color verde-azulado que se encuentra totalmente fracturado, presentándose como un conjunto de esquirlas milimétricas. La esquirla seleccionada para estudio muestra, a su vez, una red muy densa de microfisuras interiores a través de la cual se desarrollan los procesos de alteración. El vidrio original, analizado en el núcleo de una de las múltiples subpartículas de la esquirla seleccionada, tiene una composición silicatada sódica-cálcica, siendo su contenido en cobre el responsable del desarrollo del color. Son abundantes las partículas opacificantes de antimoniato de calcio, las cuales, durante el proceso de deterioro, tienden a concentrarse en el material de relleno interfacial (fig. 10).

La tesela V5 corresponde a un vidrio opaco, de color verde turquesa pálido, que presenta alta densidad de burbujas y color blanco con brillo nacarado por alteración superficial. En su análisis se identifica un vidrio de silicato sódico-cálcico, opacificado con antimoniato de calcio. El hierro y cobre son los elementos responsables del desarrollo del color.

Teselas R1 y M1

Según se ha señalado anteriormente, el intenso color rojo desarrollado en la tesela R1 es consecuencia de la presencia de una fina dispersión de partículas microscópicas de cobre y/u óxido de cobre en el vidrio base (fig. 11) desarrolladas en ambiente reductor controlado. Dado el pequeño tamaño de partícula los análisis mediante MEB-EDX son problemáticos ya que la información que

se obtiene está afectada por la composición del vidrio que las rodea, detectándose anomalías en el contenido de cobre con respecto al vidrio matriz pero no es posible discernir si se trata de cobre metal o cuprita. Como contrapartida, se han identificado algunas partículas de mayor tamaño, con formas ameboideas características que suelen desarrollarse en el entorno de las burbujas del vidrio en cuyo análisis se detecta sulfuro de cobre³ en la mayor parte de los casos y cobre metal en alguno de ellos (fig. 12). Se ha identificado, asimismo, un grano complejo en cuyo núcleo aparece cobre metal, rodeado por una aureola de sulfuro y óxido de cobre.

A pesar de no presentar color rojo intenso, la tesela M1 guarda una estrecha relación con la anterior, habiendo sido elaborada con un vidrio opaco, homogéneo, de color marrón-violáceo muy oscuro con algún bandeado rojo muy fino. Su análisis general es el de un vidrio de silicato sódico-cálcico en el que el manganeso, hierro y cobre son los elementos responsables del desarrollo del color. En el examen detallado del vidrio se observa la presencia de una dispersión de partículas microscópicas en cuya composición aparecen anomalías en los contenidos de azufre y cobre (al igual que en el caso anterior, debido al pequeño tamaño de partícula, los análisis reflejan tanto la composición de la partícula como del vidrio que la rodea). En concordancia con este dato hay que señalar la presencia frecuente de granos esféricos en cuyo análisis se identifica sulfuro de cobre y, en uno de ellos, un núcleo de cobre metal con antimonio y pequeñas proporciones de arsénico.

Tesela V2

La tesela V2, es única en sus características dentro del conjunto examinado, destacando por su color amarillo verdoso pálido y su bajo grado de alteración superficial. Los resultados analíticos se apartan, igualmente, de los obtenidos en el resto de las teselas, identificándose un vidrio plúmbico, de silicato sódico-cálcico, con pequeñas proporciones de hierro y cobre.

El contenido de partículas opacificantes es elevado, identificándose distintos tipos. Las más abundantes corresponden a partículas microscópicas de antimoniato de calcio, dispersas en la matriz o formando glomero-cristales de hasta 30 µm de tamaño. Aparecen, asimismo,

cristales aislados y glomero-cristales en cuyo análisis se identifica antimoniato de plomo (responsable del desarrollo del color), asociados, en ocasiones a óxido de estaño, pudiendo actuar el óxido de estaño, por su menor solubilidad en el vidrio, como agente promotor de la nucleación (fig. 13).

Alteraciones

Los procesos de alteración están presentes, con mayor o menor intensidad, en todas las teselas, siendo su característica más significativa la fuerte desalcalinización del vidrio base que conlleva la pérdida total o casi total del contenido en sodio y parte del calcio; los análisis generales de estas zonas muestran el consiguiente enriquecimiento en el resto de los elementos, en particular en silicio y aluminio (fig. 14). Exteriormente las teselas se rodean de una costra multilaminar que las opacifica y confiere un brillo nacarado en algunos casos mientras que en otros las costras formadas presentan intercalaciones de láminas enriquecidas en manganeso, hierro, plomo y otros elementos confiriéndolas un color ocre o violáceo opaco (fig. 15).

Conclusiones

Las teselas estudiadas responden al patrón común de los vidrios romanos elaborados a partir de arena silíceo y natrón, presentando un alto contenido en sodio y bajos porcentajes de potasio y magnesio que, en su mayor parte pueden ser asignados al centro de producción HIMT. Las teselas que no se ajustan a este patrón general son aquellas que presentan mayores porcentajes de opacificante.

El opacificante utilizado en la mayor parte de las teselas ha sido el antimoniato de calcio. Partículas con esta composición han sido identificadas en las teselas A2, A4, A6, V2, V4 y V5; en la tesela transparente A1 también se identifica una discreta presencia de este compuesto. La tesela V2 presenta, además de antimoniato cálcico, antimoniato de plomo. El óxido de estaño es el opacificante identificado en alguno de los niveles opacos de la tesela transparente V1. Los vidrios de las teselas V3 y V6 carecen de partículas opacificantes, aunque la opacificación se consigue como consecuencia del elevado número de burbujas de gas ocluido que presentan.

En la evaluación del desarrollo del color encontramos las siguientes situaciones:

³ En los análisis realizados sobre teselas opacas rojas similares procedentes de la Villa romana de Azuara se detectan, igualmente, glóbulos de sulfuro de cobre (Navarro, 2009).

- Vidrios transparentes, utilizados en las teselas con lámina de oro, sin opacificantes y con baja densidad de burbujas. Ocasionalmente presentan adiciones intencionadas de óxido de manganeso con fines decolorantes. El oro intercalado en alguna de las teselas presenta estructura multilaminar; las láminas utilizadas tienen espesores medio de 0,6-0,7 μm , presentándose discontinuas y superpuestas.
- El color blanco-azulado de la tesela A-6 se genera como consecuencia de la alta densidad de partículas opacificantes de antimonio de calcio sobre un vidrio base transparente.
- El cobre es el elemento responsable del desarrollo del color en los vidrios azules y verdes 'turquesas' (A2, A4, A5, V3 y V5), así como en la tesela V1 (verde-azul transparente), mientras que los colores azules oscuros desarrollados en las teselas A3 y A5 son consecuencia de la presencia de partículas de óxidos de aluminio, hierro, cobalto y níquel. En la tesela A1, de color azul oscuro transparente, los elementos cromóforos identificados han sido hierro y pequeñas proporciones de manganeso, acompañados por trazas de cobalto.
- El color amarillo-verdoso de la tesela V2 debe atribuirse a la presencia de antimonio de plomo en un vidrio plúmbico opacificado con antimonio cálcico.
- El color rojo intenso desarrollado en la tesela R1 es consecuencia de la existencia de una dispersión de partículas submicrométricas de cobre/óxido de cobre en el vidrio base, detectándose partículas de mayor tamaño de sulfuro de cobre y cobre metal rodeadas por aureolas de óxido y sulfuro de cobre. En la tesela M1 (vidrio opaco de color marrón-violáceo muy oscuro) también se identifica una fina dispersión de partículas de cobre, granos de sulfuro de cobre y algunas partículas de cobre con pequeñas proporciones de antimonio y arsénico y aureolas de sulfuro de cobre.

Bibliografía

AERTS, A.; VELDE, B.; JANSSENS, K., y DIJKMAN, W. (2003): "Change in silica sources in roman and Post-roman glass", *Spectrochimica Acta Part B* 58, pp. 659-667.

AHMED, A. A., y ASHOUR, G. M. (1981): "Effect of heat treatment on the crystallisation of cuprous oxide in glass", *Glass Technology* 22, pp. 24-33.

ARLETTI, R., DALCONI, M. C.; QUARTIERI, S.; TRISCARI, M., y VEZZALINI, G. (2006): "Roman coloured and opaque glass: a chemical and spectroscopic study". *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 83, pp. 239-245.

DAVISON, S. (2003): *Conservation and restoration of Glass*, Butterworth Heinemann, New York.

FERNÁNDEZ NAVARRO, J. M. ^a (1991): *El vidrio*, CSIC, Madrid.

FREESTONE, I. C. (2005): "The provenance of ancient glass through compositional analysis", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 852, Materials Research Society.

GEDZEVICIUTE, V.; WELTER, N.; SCHÜSSLER, U., y WEISS, C. (2009): "Chemical composition and colouring agents of Roman mosaic and millefiori glass, studied by electron microprobe analysis and Raman microspectrometry". *Archaeological and Anthropological Sciences*, 1, pp. 15-29.

LAHLIL, S.; BIRON, I.; GALOISI, I., y MORIN, G. (2008): "Rediscovering ancient glass technologies through the examination of opacifier crystals", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 92, pp.191-116.

LAHLIL, S.; BIRON, I.; COTTE, M., y SUSINI, J. (2010): "New insight on the in situ crystallization of calcium antimoniate opacified glass during the roman period", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 100, pp. 683-692.

NAVARRO GASCÓN, J. V. (2007): "Análisis del mortero de la decoración mural de la sala tricora de la Villa romana de Noheda". *Informe interno IPCE*, N° reg. 22456.

NAVARRO GASCÓN, J. V. (2007): "Análisis del mortero de la capa de agarre de las teselas de la sala tricora de la Villa romana de Noheda". *IPCE. Informe interno*. n. ° reg. 22456.

NAVARRO GASCÓN, J. V. (2009): "Análisis de teselas de vidrio, cerámica y piedra de los mosaicos de la villa romana de Noheda". *Informe interno IPCE*. N° reg. 23379.

NAVARRO GASCÓN, J. V. (2009): "Análisis de teselas vítreas del mosaico de la Villa romana de Azuara", *Informe interno IPCE*.

NAVARRO, J. E., y NEGRE MEDALL, F. (1985): "Tecnología cerámica. Vol V. Esmaltes cerámicos", Instituto de Tecnología Cerámica.

RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, J. L. (2009): "Intervenciones de conservación y restauración en los mosaicos de Nohedá". *Informes y trabajos*, 2, IPCE, Madrid.

SAYRE, E.V., y SMITH, R.W. (1961): "Compositional categories of ancient glass", *Science*, 133, pp. 1824-1826.

VALERO TÉVAR, M. A. (2010): "La Villa romana de Nohedá: avance de los últimos resultados". *Informes sobre Patrimonio Histórico de Castilla-La Mancha*, 1. <http://informes.patrimoniohistoricoclm.es/patrimonio.html> (2010).

Estudios forenses en restos arqueológicos

José Antonio Sánchez

Escuela de Medicina Legal. Facultad de Medicina
Universidad Complutense de Madrid
jsanchez@med.ucm.es

Resumen

El estudio de los restos óseos puede enfocarse desde la antropología forense, desde la arqueología forense y desde la paleopatología, disciplinas que tratan de dar respuesta a los problemas que pueden plantearse desde la justicia o desde la arqueología. En este trabajo definimos cada una de estas disciplinas, establecemos el campo de actuación y las relaciones que existen entre ellas. También hacemos una revisión de sus orígenes y evolución, tanto a nivel internacional como en España, comentando los principales autores que han impulsado su desarrollo y finalmente señalamos las operaciones básicas que deben realizarse tanto en la recogida de restos óseos sobre el terreno, como su estudio en laboratorio, incidiendo en aquellos aspectos que pueden aportar una mayor información desde el punto de vista arqueológico.

Palabras clave

Antropología Forense, Paleopatología, Arqueología Forense, Historia, restos óseos.

Abstract

The study of the bony remains can be focused from the forensic anthropology, forensic archaeology or from

paleopathology, disciplines that try to give response to the problems that may arise from justice or from archaeology. In this paper, we define each of these disciplines, and we establish the field of action and relationships between them. We also do a review of its origins and evolution, both internationally and in Spain, discussing the main authors who have promoted their development and finally point out the basic operations to be performed both in the collection of skeletal remains on the ground, as their study laboratory, focusing on those aspects that can provide better information from the archaeological point of view.

Keywords

Forensic Anthropology, Paleopathology, Forensic Archaeology, History, bone remains.

Introducción

Cuando estudiamos unos restos óseos podemos hacerlo con dos finalidades distintas: judicial o histórica, y en este segundo caso la finalidad puede ser un estudio poblacional o un estudio de la enfermedad en el pasado. Ello da lugar que surjan diversas disciplinas y denominaciones que entroncan con el estudio de los restos óseos y que conviene delimitar y conocer.

Nos adentramos en la significación de cada una de estas materias:

Antropología Forense. Contamos con varias definiciones de las que incluiremos la de Krogman e Iscan (1986) *la reconstrucción de la biografía biológica antemortem, incluyendo el intento de reconstrucción de la forma de vida de la víctima hasta el momento de su muerte* y la de Reverte Coma (1991) la Antropología Forense tiene como fines: *el estudio de los restos óseos esqueléticos con objeto de llegar a la identificación personal, averiguar la causa de la muerte, la edad, raza, sexo, estatura del sujeto, marcas profesionales, antiguas lesiones óseas, estudio de la cavidad bucal, y todo cuanto sea posible siempre para proporcionar información a los investigadores policiales para que puedan llegar a la identificación del sujeto.* Incluye también el estudio del sujeto vivo y sus características biotipológicas así como su posible relación con los hechos delictivos.

Arqueología Forense. *Aquella parte de las ciencias forenses que trata de reconstruir la biografía biológica de un individuo anterior a su fallecimiento, incluyendo un intento de reconstrucción de lo ocurrido hasta el momento de producirse la muerte.*

Paleopatología. *Ciencia que estudia las huellas dejadas por la enfermedad en los restos de seres vivos, entre ellos el hombre.*

Cada una de estos términos tiene una finalidad diferente, pero tienen de común el compartir el material objeto de estudio y la metodología.

En el caso de la Antropología Forense el material de estudio generalmente son los restos óseos, el método de estudio, cualquiera técnica que pueda aportar información sobre la identidad y causa de la muerte de la persona a la que pertenecieron esos restos óseos. El objetivo identificar y si se puede establecer la causa de la muerte de esa persona. La petición de este estudio parte de un juzgado.

Si se trata de la Arqueología Forense el material de estudio es el mismo, los restos óseos, en este caso antiguos, no actuales. La metodología prácticamente es la misma que usamos para el estudio de un caso judicial (de antropología forense), todas aquellas técnicas que puedan proporcionarnos información acerca del o de los individuos, sus enfermedades, forma de vida, etc. El objetivo en este caso es diferente. No nos preocupa la persecución del delito sino el conocer los avatares de esa persona en el pasado o las enfermedades que padeció o los problemas de subsistencia, etc. No tiene por tanto un interés judicial, sino un interés histórico.

En cuanto a la paleopatología, la definición nos dice que estudia las huellas dejadas por la enfermedad en los restos de seres vivos, entre ellos el hombre. Con esta definición la paleopatología parece alejarse del contexto de la Antropología Forense o de la Arqueología Forense, ya que el propósito único es conocer a través de las huellas que quedan en los huesos las enfermedades, en nuestro caso del hombre. No es exactamente así, pues ocurre que cuando estudiamos un caso actual (antropológico forense) debemos examinar si existen huellas de enfermedades, tratamientos, intervenciones quirúrgicas etc., que pueden sernos de gran ayuda para establecer la identidad del fallecido. Si estudiamos un caso antiguo (arqueológico forense), vamos a tratar de conocer las enfermedades, y en este caso más de poblaciones enteras que de individuos particulares, que padecieron esas personas y por tanto tenemos que hacer uso de nuestros conocimientos en paleopatología. Ahora nos queda plantearnos, que de acuerdo con lo dicho la paleopatología estaría incluida como disciplina dentro de la Antropología Forense y de la Arqueología Forense, pero que como tiene su propia metodología para el estudio que se propone, podríamos considerar que se trata de una rama de conocimiento aparte de las dos anteriores. También en este caso creemos que no es así. Cuando tratamos de establecer si existe o no una enfermedad, si existe alguna alteración en los huesos que examinamos, no podemos sacarlos de su contexto. La enfermedad ocurre en un niño, en un adulto, en un viejo. No es lo mismo que los restos sean de niños o de adultos, pues ciertas enfermedades como sabemos se dan en niños y no en adultos, o al contrario. Por tanto antes debemos hacer un análisis antropológico o arqueológico forense de los restos para conocer si corresponden a un niño o a un adulto. Existen ciertas alteraciones en el hueso, llamadas tafonómicas, es decir producidas por agentes externos a él como pueden ser raíces, piedras, agua, u otros elementos, que pueden generar unas alteraciones similares a las que producen ciertas enfermedades en el hueso. Debemos conocer esas alteraciones para no equivocarnos en nuestro diagnóstico. En definitiva para poder realizar un buen trabajo como paleopatólogo se debe tener una buena formación en el campo de la Antropología o Arqueología Forense.

Hemos de establecer, por tanto, que cuando hablamos del estudio de restos óseos, estamos haciendo referencia a estudios de Antropología Forense, de Arqueología Forense o de Paleopatología. También debemos establecer que los profesionales que se dedican a estas disciplinas deben participar en un conocimiento común acerca de ellas.

Evolución

Antropología Forense. Los acontecimientos que van a influir en la aparición de la Antropología Forense tal como la conocemos hoy, hay que buscarlos en la segunda guerra mundial, en la que se genera una demanda de estudios por parte de los científicos para identificar los soldados fallecidos tanto en Europa como en el Pacífico y cuyos cuerpos no se recuperaron en un primer momento. En 1947, la Armada de Estados Unidos abrió el primer Laboratorio Central de Identificación en Hawái, siendo el Dr. Charles Snow de la Universidad de Kentucky el encargado como Antropólogo físico de las tareas de identificación. En esta tarea también colabora el Dr. Mildred Trotter, profesor de Anatomía de la Universidad de Washington. Como Snow también él se interesa por la identificación de los militares fallecidos pero usando su experiencia como anatomista.

Durante la guerra de Corea, vuelven a emplearse antropólogos físicos para la identificación de los fallecidos, siendo de notar los trabajos desarrollados por T. Dale Stewart, Thomas W. Mackern, Ellis Kerley y Charles P. Warren. Los trabajos que publican a partir de estas actuaciones siguen vigentes en la actualidad.

Desde el punto de vista del estudio de los restos entre científicos civiles, no pertenecientes al Laboratorio Central de Identificación, se encontraba con anterioridad al año 1971 Wilton Marion Krogman, que pertenecía a la Sección de Antropología de la Academia Americana de Ciencias Forenses, organización que agrupa a los especialistas forenses. En 1972 se organiza la Sección de Antropología Física que agrupa a los especialistas que se dedican a la Antropología Forense en Estados Unidos.

En el caso de España la Antropología Forense ha constituido un capítulo importante dentro del contenido de las disciplinas médico-legales. Su relación histórica con la Medicina Legal ha sido recogida por Sánchez y Sanz (1991), que realizan una revisión a través del análisis de los temarios de oposición al Cuerpo Nacional de Médicos Forenses desde el año 1950. En este trabajo concluyen que los casos que en estos momentos se incluyen como antropológico-forenses fueron estudiados dentro de los casos forenses por el médico forense que tenía cierta formación en antropología como lo demuestran los temarios que debían conocer para acceder al cargo.

A partir de la década de los años 1980-90, empieza a constituirse y va tomando cuerpo básicamente en Madrid en la Cátedra y Escuela de Medicina Legal un laboratorio dedicado al estudio de la Antropología Forense y

la Paleopatología, del que es impulsor el profesor José Manuel Reverte Coma. Con posterioridad aparecen otros laboratorios que van a ocuparse también de la formación de profesionales de la Medicina Legal y Forense en Antropología Forense, como son los laboratorios de Granada, de Zaragoza y País Vasco, o el del Instituto Anatómico Forense de Madrid, entre otros.

En el año 1985 se promulga la Ley Orgánica del Poder Judicial que consagra la figura de los Institutos de Medicina Legal. Estos Institutos se diseñan como el lugar común de trabajo de los Médicos Forenses y los Departamentos de Medicina Legal para resolver los problemas que plantea la Administración de Justicia, y sería en ellos en donde se deben desenvolver los estudios relativos a la Antropología Forense. En la actualidad se han conformado ya casi todos los Institutos de Medicina Legal y se está en proceso de establecer las áreas de capacitación y estudio para las diferentes parcelas de la Medicina Legal y Forense, entre ellas la Antropología Forense.

Paleopatología. La paleopatología tiene sus orígenes en Sir Mac Armand Ruffer que en 1913 hace uso de esta palabra para designar el estudio de procesos patológicos, enfermedades y lesiones que sufrieron el hombre y los animales prehistóricos. Posteriormente se unen una serie de investigadores que continúan en esta misma dirección tales como Moodie, Pales, Ackernet, Brothwell, Sandison, etc.

En España hay dos autores precursores de esta disciplina en nuestro país, se trata del profesor Campillo Valero, médico neurocirujano que ha ejercido su profesión a lo largo de su vida en Barcelona, donde además impartía clases como profesor en el área de Historia de la Medicina y el profesor Reverte Coma, que ha sido profesor de Medicina Legal y director del Laboratorio de Antropología Forense y Paleopatología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Madrid hasta hace algunos años.

Hay que señalar que los anteriores autores durante mucho tiempo dedicaron su esfuerzo a trabajar en esta disciplina siendo los únicos representantes en foros internacionales sobre la materia.

En el año 1986 se celebra en Madrid el VI Congreso Internacional de la Asociación Europea de Paleopatología, hecho que constituye un hito y un punto de inflexión en cuanto a la actividad en paleopatología en nuestro país. En efecto, tras la finalización del congreso al que habían asistido profesionales de distintas procedencias tanto geográficas como ocupacionales, se decidió

crear la Asociación Española de Paleopatología que vio su luz poco tiempo después. Desde ese momento y hasta la actualidad esta Asociación ha acogido en su seno investigadores de diversas procedencias: médicos, arqueólogos, biólogos, historiadores, etc. Este hecho de poder realizar trabajos multi e interdisciplinarios ha llevado a un grado de desarrollo que podemos calificar de excelente en cuanto a la producción de trabajos científicos en la materia. En la actualidad esta Asociación convoca reuniones anuales de sus socios y congresos bianuales donde se discuten los trabajos y problemáticas actuales de la disciplina.

Arqueología Forense. Este término es de muy reciente aparición y como comentábamos hace referencia a la aplicación de los conocimientos de las ciencias forenses a la reconstrucción de la vida de un individuo ya fallecido. Tiene su aplicación en las excavaciones arqueológicas, en las que se van a extraer datos de la historia de una población además de por los objetos, construcciones, y restos materiales, también por el estudio de los restos óseos o momificados de sus habitantes.

Tanto en Estados Unidos como en los países de Sudamérica, se está extendiendo este término para designar los estudios en los que intervienen arqueólogos y antropólogos forenses. También se denominan así a los arqueólogos con conocimientos de Antropología Forense.

En nuestro país no acaba de introducirse y se continúa hablando de Antropólogos (que pueden proceder del área de la antropología física o del área de la medicina forense) o de estudios paleopatológicos. En ambos casos como señalaba anteriormente se trata en la mayoría de los casos de los mismos profesionales, que tienen conocimientos tanto de antropología forense como de paleopatología. También y a consecuencia de los cursos de divulgación sobre “Antropología para Arqueólogos” que se están impartiendo en algunas universidades españolas están incorporándose a estos estudios profesionales que proceden del campo de la arqueología, circunstancia esta de gran importancia, dado que van a ser ellos los primeros que van a tener contacto con las necrópolis que aparezcan en excavaciones.

Tras este recorrido creo que solo queda por comentar que otro de los cometidos de estos “equipos de antropólogos”, como señalábamos al principio pueden tener y tienen además otros cometidos como son los estudios de fosas comunes, desaparecidos, identificación de víctimas de guerra o atentados.

Problemática general del estudio de restos óseos en arqueología

De esta problemática se han ocupado diferentes autores entre otros Reverte (1986), Campillo (2001 y 2003), señalando que para proceder al estudio antropológico y paleopatológico de unos restos se han de seguir los siguientes pasos:

- Recepción del material. Comprobándose si los restos son humanos o animales, sobretodo cuando nos encontramos con huesos fragmentados. A continuación anotaremos:
 - a. Yacimiento de donde procede.
 - b. Lugar geográfico.
 - c. Tipo de inhumación.
 - d. Periodo a que pertenece.
 - e. Ajuar de acompañamiento.
 - f. Posición en que se encontraban los restos.
 - g. Si las hay, fotografías de la tumba y de los restos *in situ*.
 - h. Posibilidad de factores tafonómicos.
 - i. Técnica de inhumación empleada.
 - j. Acciones a las que han sido sometidos los restos (limpieza, lavado, etc.).
 - k. Siglas con que se han marcado.
 - l. Otros datos.
- Limpieza del material. Antes de realizarse deberá tenerse en cuenta la textura del hueso y el tipo de material térreo al que está asociado.
- Identificación de los huesos. Cuando se trata de los restos mezclados de varios esqueletos es fundamental identificar su número y procurar recomponer los individuos en lo que sea posible, aunque en ocasiones no se consiga una identificación segura y solamente podamos determinar el número de individuos. Para ello debemos tener unos buenos conocimientos de anatomía humana, tanto para conocer la posición por planos de los huesos del cuerpo, como para poder identificar fragmentos óseos y recomponer huesos completos o parte de ellos.
- Conservación. Los huesos deben guardarse en lugares secos, a poder ser en cajas de madera o de cartón que estén ventiladas. Cuando se considere necesario realizar estudios microscópicos o paleobioquímicos es preferible extraer las muestras antes de consolidar los huesos.
- Examen de los restos óseos:
 - a. Estudio antropológico. Ante un esqueleto completo o casi completo, consideramos imprescindible efectuar un estudio antropológico siguiendo una

- metodología clásica, procediendo a una antropometría así como a los correspondientes índices, que junto con los caracteres descriptivos, nos permitirá valorar, a partir del esqueleto, la estructura corporal del individuo en vida, su probable tipología y sexo. Tampoco renunciaremos al examen antropológico cuando los restos osteológicos de que dispongamos sean escasos e incluso cuando se trate de un solo hueso, y en ocasiones de un fragmento.
- b. Determinación de la edad. La determinación de la edad de un individuo resulta básica en cualquier estudio paleopatológico, dada la mayor incidencia de determinadas noxas en relación con ella.
 - c. Determinación del sexo. Determinar el sexo de un esqueleto en paleopatología es tan importante como determinar la edad, pues determinadas enfermedades tienen preferencia por uno de los dos, incluso la localización topográfica de las lesiones puede ser distinta.
 - d. Determinación de la estatura. En función de la longitud de los huesos largos, sobretodo de las extremidades inferiores se puede valorar la estatura.
 - e. Primera hipótesis diagnóstica. El estudio paleopatológico comienza por establecer una hipótesis diagnóstica generalmente al examinar por primera vez los restos esqueléticos en estudio. Cuando el que lo realiza es un buen conocedor de la anatomía osteológica, en seguida ve las anomalías osteológicas, descartando que se pueda tratar de una variabilidad anatómica.
 - f. Exámenes complementarios de aplicación a los estudios paleopatológicos
 - g. Técnicas radiográficas. Incluyendo radiografía convencional, planografía, ortopantomografía, tomografía computarizada, radiografía digital, resonancia magnética nuclear, etc.
 - h. Microscopía. Tanto convencional como microscopía electrónica, de barrido, etc.

- i. Otras técnicas. Patogeografía (estudio del habitat, del paleoclima, y de la ubicación geográfica de los yacimientos), Palinología, etc.

Como epígrafe a esta conferencia incluimos una serie de imágenes sobre restos óseos con traumatismos, infecciones y otras patologías o alteraciones que nos pueden proporcionar información acerca de la vida de las personas y como señalábamos antes las poblaciones de donde proceden. Imágenes 1 a 11. Las imágenes corresponden todas a contextos arqueológicos y se encuentran en el Museo de Antropología Médica, Forense, Paleopatología y Criminalística "Prof. Reverte Coma", de la Escuela de Medicina Legal de la Universidad Complutense de Madrid.

Bibliografía

- CAMPILLO, D. (2001): *Introducción a la Paleopatología*, Ediciones Bellaterra, Barcelona.
- CAMPILLO, D. (2003): "Historia de la Paleopatología", en *Paleopatología, la enfermedad no escrita*, Editorial Masson, Barcelona.
- KROGMAN, M. W., y ISCAN, M. Y. (1986): *The Human Skeleton in Forensic Sciences*, Charles C. Thomas, Springfield (USA).
- REVERTE, J. M. (1981): *Antropología Médica I*, Editorial Rueda, Madrid.
- REVERTE, J. M. (1991): *Antropología Forense*, Ministerio de Justicia, Madrid.
- SÁNCHEZ, J. A., y SANZ, C (1991): "Antropología Forense. Revisión Histórica y sus relaciones con la Antropología Biológica", *Nuevas Perspectivas en Antropología*, Granada, pp. 893-896.



Figura 1. Fémur humano con osteomielitis. Obsérvese en la extremidad inferior dos perforaciones que corresponden a la cloaca de desagüe de los detritus de la infección de la medular ósea (osteomielitis). Probablemente fue la causa de la muerte.



Figura 2. Sífilis terciaria en un cráneo. Obsérvese las marcas de los gomas sífilíticos en la calota craneal.



Figura 3. Deformación craneal intencionada. Es una deformación cultural que se conseguía aplicando una compresión al cráneo desde el nacimiento hasta aproximadamente los 3 años, para conseguir una forma determinada.



Figura 4. Espina bífida. Consiste en una alteración en el cierre del canal raquídeo. Dependiendo de las vertebras a las que afecte puede no manifestarse, tener alteraciones leves o graves como la parálisis de miembros inferiores.



Figura 5. Espondilitis anquilopoyética. Enfermedad autoinmune con fusión de las vertebras, que afecta sobre todo a varones. El grado de afectación de esta pieza es total.



Figura 6. Tibia pagética. Enfermedad que consiste en una alteración del tejido óseo con neoformación anormal. No se conoce exactamente la causa que la produce.



Figura 9. Traumatismo en fémur con unión del mismo en mala posición. Lo que indica supervivencia de la persona que lo padeció y posteriores alteraciones en la deambulación.



Figura 7. Alteración tafonómica. Coloración verde de húmero debido a contacto con mineral o material de cobre. También se puede observar una momificación parcial de tejidos blandos.



Figura 10. Fractura de clavícula con fusión igualmente en posición incorrecta. Las alteraciones en la extremidad afectada debieron ser manifiestas.



Figura 8. Alteración tafonómica en un cráneo que presenta una coloración negra, debido al contacto mantenido durante tiempo con una tierra volcánica, que le ha transferido ese color.



Figura 11. Sección del fémur izquierdo en su porción proximal. Obsérvese las alteraciones osteofíticas que existen en su extremidad inferior. Esto nos indica, por un lado supervivencia y por otro que esta persona tuvo que utilizar una prótesis, que hizo que aparecieran las espículas (osteofitos) que aparecen en la extremidad inferior.

Peculiaridades del estudio y control del biodeterioro en cuevas con arte rupestre

Irene Arroyo

Instituto del Patrimonio Cultural de España
irene.arroyo@mcu.es

M.ª Isabel Sarró

Centro Nacional de Investigación sobre Evolución Humana (CENIEH)
misabel.sarro@cenieh.es

Julia Montero

Instituto del Patrimonio Cultural de España
julia.montero@mcu.es

Resumen

La conservación de las cuevas con arte rupestre ha de plantearse desde el estudio y comprensión de todos los procesos naturales que han dado lugar a su formación y de las interferencias posteriores, tanto antrópicas como cambios climáticos, etc. En el presente trabajo se incluyen los factores de biodeterioro que suponen la alteración de los soportes con perjuicio para el arte parietal. Se esboza también las diferencias existentes entre las alteraciones de las cuevas y otros soportes pétreos y las técnicas de estudio y de control utilizadas para paliar dentro de lo posible los efectos negativos que los seres vivos producen sobre el arte rupestre.

Palabras clave

Biodeterioro, conservación, cueva, arte rupestre y control.

Abstract

The conservation of rock art into caves must be approached from a multidisciplinary point of view, trying to understand the natural processes that have led to its formation and subsequent interference, caused by anthropogenic and climatic changes, etc. In this paper we include factors involving the rock alteration and the

biodeterioration in the parietal art. It also outlines the differences between the alterations into the caves and other environments and the techniques used to studying, control and mitigate, as far as possible the negative effects that living things produce on rock art.

Keywords

Biodeterioration, Conservation, Cave, Rock art and control.

Introducción

Las cuevas con arte rupestre ha sido desde hace años objeto de estudios multidisciplinares para tratar de conservarlas, pero las peculiaridades de este estudio son mayores, si cabe, en el caso de la evaluación y control de los procesos de biodeterioro ya que las condiciones ambientales y microclimáticas en las cuevas son ideales para el desarrollo de multitud de microorganismos, que pueden utilizar los pigmentos y degradar y hacer desaparecer la roca soporte donde se asientan las diferentes manifestaciones artísticas. Ello ha obligado a desarrollar una serie de protocolos analíticos que permitan tener un conocimiento del comportamiento de los seres vivos dentro de las cavidades y por ende, sobre los bienes patrimoniales presentes en ellas. Las peculiaridades de



Figura 1. Crecimiento de plantas favorecido por la introducción de luz artificial en una cueva. Fotografía: Isabel Sarró.

estas manifestaciones culturales propician que el estudio de sus alteraciones y sobre todo de los posibles tratamientos a aplicar, adquieran características diferentes de los utilizados en otros soportes pétreos.

Antecedentes

El estudio del arte rupestre comienza a finales del siglo XIX con el descubrimiento de la cueva de Altamira por Marcelino Sanz de Sautuola pero adquiere una importancia relevante en el siglo XX con los trabajos de Henri Breuil en 1902, Obermaier y Alcalde del Río y Lorenzo Sierra entre otros, destacando los trabajos de Juan Cabré, 1907. Más avanzado el siglo XX muchos son los autores que publican estudios multidisciplinarios para la conservación del arte parietal y por supuesto el interés se prolonga en el siglo XXI. Pronto se comprueba la importancia de los análisis de contaminación microbiana, sobre todo cuando las cuevas se adecuan para las visitas y se puede observar como en los puntos de iluminación aparecen algas e incluso musgos y hepáticas, cuando no plantas superiores (fig. 1). No serán estos los únicos, cuando posteriormente se realizan análisis más profundos el desarrollo de hongos y bacterias, además de otros, se hace patente. La explicación es bien sencilla, las cuevas tienen unas condiciones ambientales muy peculiares que constituyen un caldo de cultivo con unos parámetros medioambientales, ideales, que permiten el desarrollo de todos ellos, pero además pueden detectarse roedores, quirópteros y por supuesto, insectos. Se puede decir sin temor a equivocarse que las cuevas son ecosistemas normalmente equilibrados y con unas características especiales.

Peculiaridades de las cuevas con arte rupestre

Teniendo en cuenta que las cavidades a las que se hace alusión en este artículo son todas de origen cárstico, sus peculiaridades derivan del propio soporte, de las técnicas artísticas empleadas (pinturas y grabados) y de las características climáticas que soportan.

El soporte, teniendo en cuenta que estamos hablando de cuevas con arte rupestre paleolítico, es de naturaleza sedimentaria caliza dentro de un sistema cárstico. Este tipo de sistema se caracteriza por un drenaje subterráneo y escasez de corrientes superficiales lo que da lugar a diversas formaciones entre ellas las cuevas. Para la formación de estas concurren una serie de procesos geológicos, químicos, físicos y biológicos que por supuesto van a influir de la misma manera sobre el arte parietal incluido en ellas. Las cuevas que se ha tenido la posibilidad de estudiar han sido sobre todo varias de la cornisa Cantábrica además de la de Maltravieso en Cáceres (Arroyo, 1977: 131-139), Gáldar en Canarias y los Casares en Guadalajara.

Los sistemas cársticos son muy frecuentes en zonas húmedas de todo tipo sobre terrenos carbonatados pero también se encuentran en zonas áridas, ya que en todos los casos son el resultado de procesos de disolución subterránea. Por medio de estas acciones se forman las cavidades, pero además por medio de otros procesos naturales cuentan con numerosas estructuras como estalagmitas y estalagmitas, coladas, pisolitas (conocidas como perlas de las cavernas), columnas, moonmilk etc., y adicionalmente dentro de algunas de ellas encontramos que han sido pintadas por el hombre (fig. 2). Los espeleotemas generalmente están formados por calcita pura pero pueden contener hierro, cobre o manganeso o también restos de barro lo que proporciona diversas coloraciones a las rocas. Un caso muy curioso de estas formaciones lo constituyen los moonmilk (fig. 3). Es un término que proviene de una cavidad cárstica situada en Suiza que se denomina Caverna de la leche de luna y que contienen en su interior unos depósitos no consolidados de color muy blanco y que son de calcita microcristalina dispuesta en capas de un milímetro de espesor, (Fischer, 1993:56-58). Se encuentra en varias cavidades de la península Ibérica con unas características comunes (Durán *et al.* 2001:43-46), como la presencia de espeleotemas característicos de microflujos con agua a presión. Se han encontrado en la cueva de Altamira y también en la de Maltravieso como sabemos por estudios muy recientes. Existen varios tipos de moonmilk y parece por trabajos

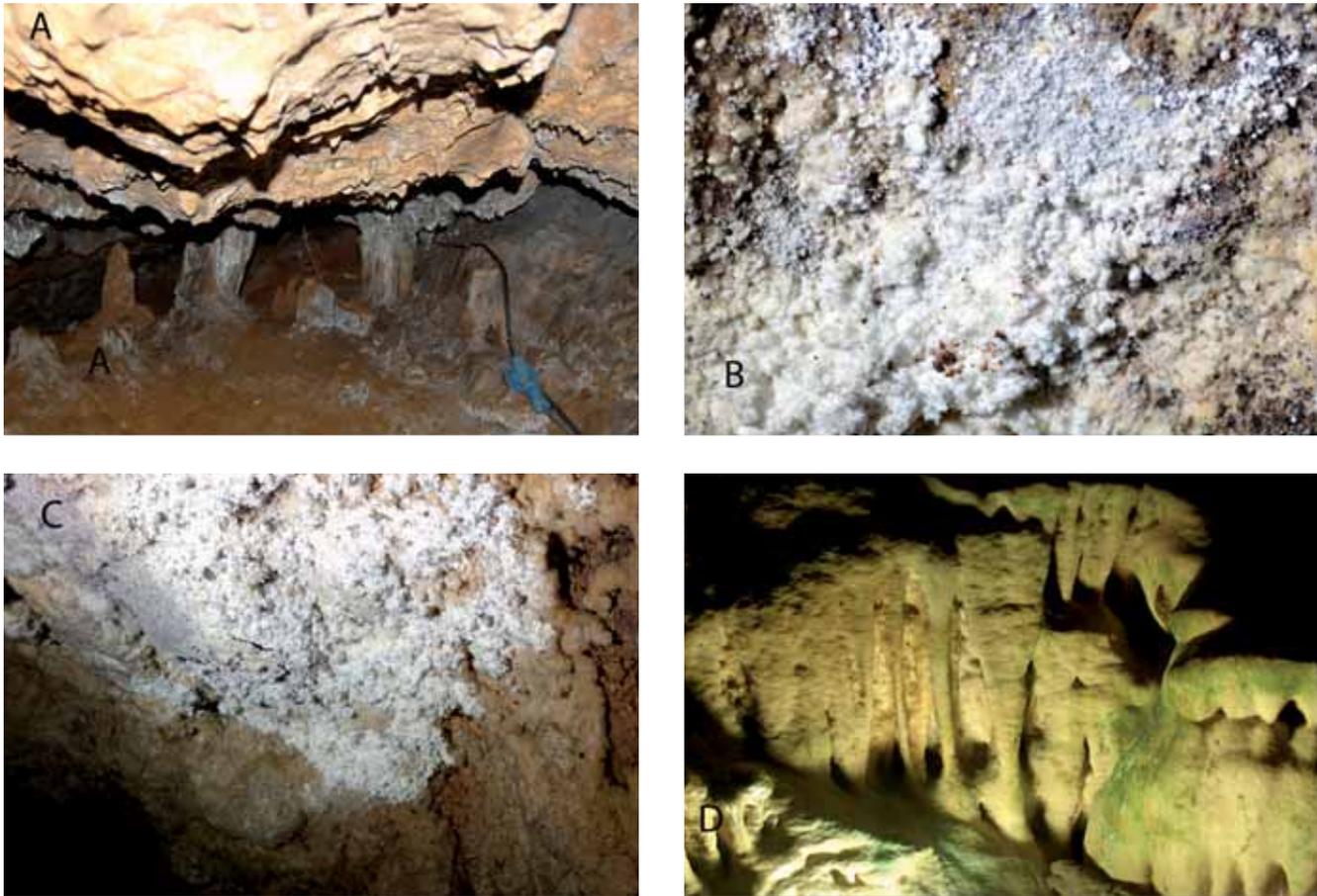


Figura 2. Diferentes espeleotemas en cuevas con arte rupestre. Columnas, estalactitas y moonmilk. Fotografía: Juan A. Herráez, Isabel Sarró e Hipólito Collado.

realizados en la cueva de Altamira que pudieran tener un origen bacteriano (Cuezva, 2003:145-147).

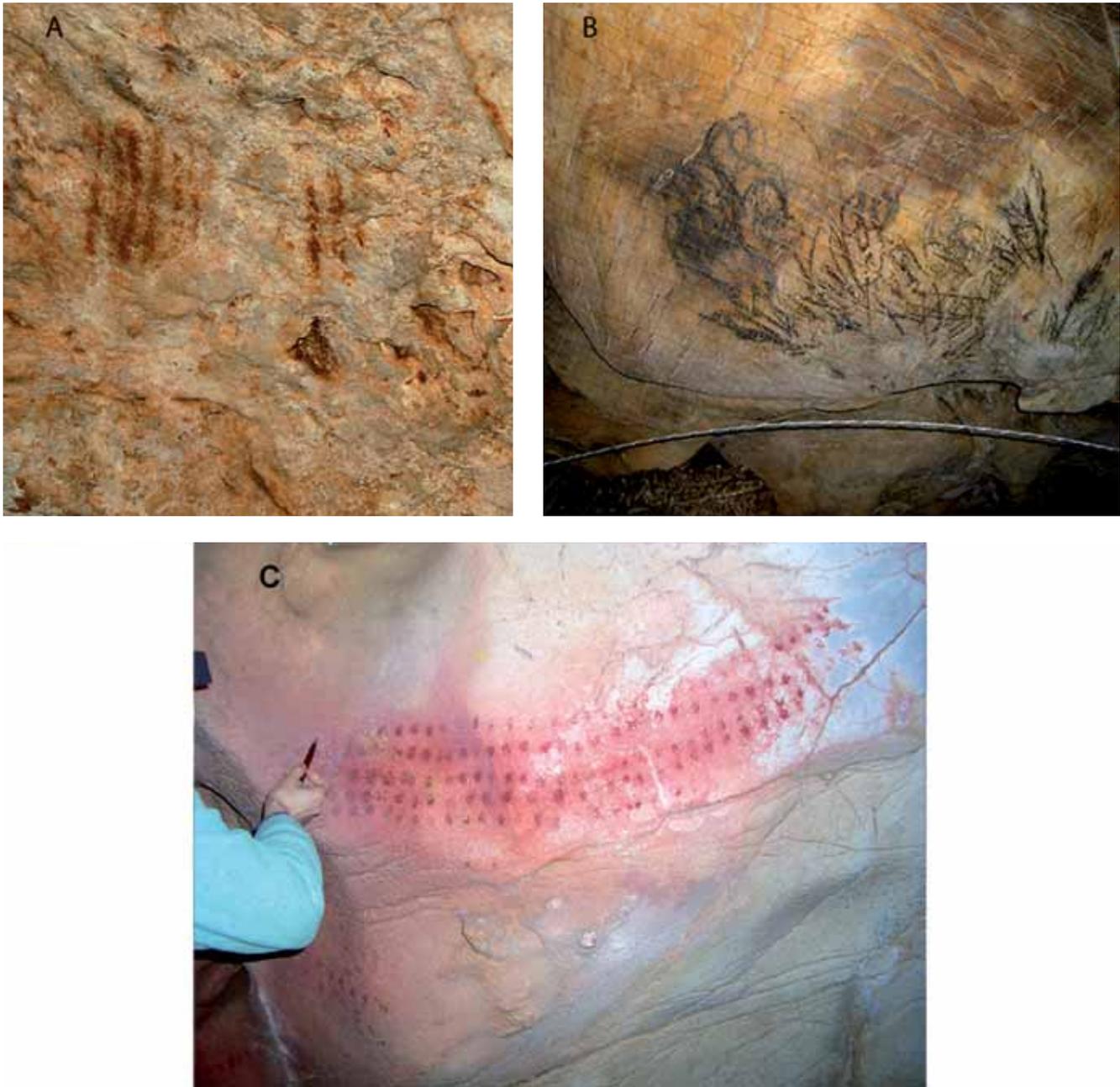
La técnica pictórica utilizada en el arte rupestre es muy sencilla los pigmentos son minerales y no utilizan aglutinantes, tan sólo empleaban agua para diluir los pigmentos y conseguir una mayor penetración de los mismos en la matriz rocosa. Normalmente se aplicaban con la mano o bien se ayudaban de algún tipo de tampón fabricado con vegetales o pieles. Entre los pigmentos utilizaban el carbón vegetal para los contornos y el relleno lo realizaban con ocre conseguido de óxidos de hierro en polvo, cuando se trataba de pinturas policromas, aunque también se empleaban esos pigmentos individualmente e incluso se combinaban las diferentes técnicas de pintura con la técnica de grabado (fig. 3).

En cuanto a los parámetros ambientales, las cuevas, tienen unas variaciones muy pequeñas lo que les confiere unas características muy estables respecto a humedad y temperatura. Sin embargo, debido a diferentes causas como la explotación turística o incluso cambios climáticos

en el entorno, estas pueden sufrir variaciones que influyen en los contaminantes biológicos y evidentemente en las capas pictóricas contenidas en ellas por lo que es indispensable el conocimiento profundo de esas condiciones ambientales naturales y su mantenimiento, ya que ello ha permitido su conservación a través de tantos siglos (fig. 4).

Análisis del biodeterioro

Conocemos como biodeterioro el conjunto de alteraciones producidas por los agentes biológicos sobre los materiales, que suponen la degradación y destrucción de los mismos. También podríamos definirlo como cambios no deseados en las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los materiales, producidas por los organismos vivos. En cualquier caso, sea cual sea la definición que adoptemos, es indiscutible que los seres vivos influyen de manera muy directa en la destrucción de los bienes culturales bajo determinadas condiciones.



132

Figura 3. Diferentes tipos de pinturas rupestres en las cuevas de Maltravieso (Cáceres), Chufín y Las Monedas (Cantabria). Fotografía: Juan A. Herráez e Isabel Sarró.

Cuando se inicia un proyecto de biodeterioro en cualquier monumento hay que contar con los datos proporcionados por las demás disciplinas como condiciones ambientales, características del soporte, estado del edificio, filtraciones etc., y por supuesto, hay que tener en cuenta las condiciones circundantes, se analizan flora y fauna, es decir, flora vascular, briofitos, líquenes, helechos y aves, mamíferos, insectos, además de los microorga-

nismos. En el interior de una cueva muchos de estos grupos de organismos no se encuentran habitualmente, sólo insectos y excepcionalmente algunos mamíferos (roedores y quirópteros), pero en cambio cobran especial importancia los microorganismos porque tienen todos los elementos que ellos necesitan, humedad, temperatura estable y elementos nutritivos. Además, ocasionalmente también luz -introducida artificialmente- lo que favo-



Figura 4. Puntos de goteo en la cueva de Maltravieso (Cáceres). Fotografía: Juan A. Herráez.

recerá el desarrollo de organismos fotosintéticos que de otro modo no encontraríamos en cavidades, que se desarrollarán junto a otros organismos que no la necesitan como los mohos y levaduras y multitud de bacterias heterótrofas (Somavilla, Khayyat, Arroyo. 1978: 103-109), (Arroyo, 1996: 601-608). Por lo dicho anteriormente en el estudio del biodeterioro en cuevas con arte rupestre hay que estudiar no solamente el entorno hipogeo, sino también el externo, es decir cubierta vegetal, proximidad de actividades antrópicas como cultivos agrícolas, edificaciones (fig. 5) y por supuesto y como más importante régimen de visitas. La experiencia nos demuestra que la actividad humana de cualquier tipo ha influido y condicionado la conservación del arte rupestre ya que antes del descubrimiento de las cuevas debido a sus condiciones ambientales muy estables han permitido la conservación de estas manifestaciones a lo largo del tiempo hasta nuestros días. La intromisión del hombre

tanto para adecuar las cuevas a las visitas como con las excavaciones arqueológicas (fig. 6), entre otras actividades, hacen variar las condiciones ambientales lo que ha favorecido que se produzcan fenómenos de biodeterioro propiciados por estas actuaciones. También se ha visto favorecido el biodeterioro con la introducción de materiales ajenos a la cueva que han servido incluso de soporte nutritivo para algunos grupos de seres vivos o que han favorecido el desarrollo de otros como los sistemas de iluminación.

Metodología empleada en cuevas para evaluación del biodeterioro

En general en las cuevas con arte rupestre visitables o no, los análisis deben seguir los siguientes pasos:

- Toma de muestras en cuatro épocas del año que coinciden con los periodos estacionales: primavera, verano, otoño e invierno.
- Estudio del agua de infiltración.
- Estudio del aire.
- Estudio de las paredes y suelo.
- Estudio del entorno exterior.

133

Toma de muestras

La toma de muestras en las cuevas tiene dos vertientes en cuanto a la metodología por un lado en el estudio de la contaminación microbiana del entorno de los paneles pintados, que en este caso cobra una especial importancia,

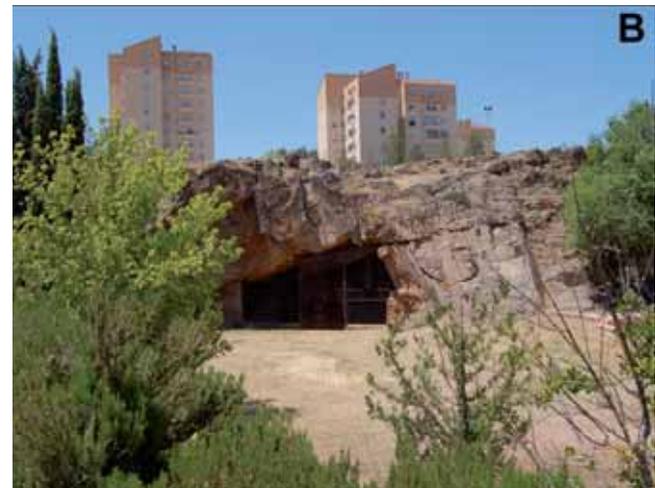


Figura 5. Diferentes cuevas en distintos ambientes, rural (Altamira) y urbano (Maltravieso). Fotografía: José Vicente Navarro y Juan A. Herráez.



Figura 6. Excavación en el interior de la cueva de Maltravieso (Cáceres).
Fotografía: Juan A. Herraéz.



Figura 7. Diferentes sistemas de toma de muestras para evaluación de contaminantes microbianos en cuevas. Fotografía: Julia Montero.

134

y es muy fácil porque no se ve comprometida la obra y se puede tomar por raspado aplicando la normativa existente para los estudios de microbiología del suelo. En las zonas próximas a los paneles se pueden obtener muestras mediante placas de contacto Rodac con medios selectivos, y cuando la contaminación llega a los paneles pintados la única forma es mediante torundas o palillos muy finos tratando de coger solo los contaminantes y depositándolos en tubos eppendorff para después analizarlos por biología molecular. Es decir, que el tipo de soporte condiciona de una manera singular y más que en otras obras el tipo de analítica que se puede utilizar (fig. 7).

Por supuesto que la toma de muestras se realizará siempre en los sectores predeterminados con el fin de poder estudiar la posible variabilidad estacional.

Posteriormente se procede al estudio del grado de contaminación de las muestras. Esto puede realizarse por varios métodos: como recuento directo en placa, método del número más probable o bien recuento total para lo que necesitaríamos el microscopio de epifluorescencia y “tinción” de las muestras mediante fluorocromos que

tiñen el ADN de las células o sus paredes celulares o ciertas estructuras, pudiéndose distinguir entre células activas y no activas, gram positivas y negativas e incluso entre células vivas y muertas. Este tipo de recuentos es muy importante porque no todos los microorganismos que nos vamos a encontrar en las cuevas son cultivables por lo tanto los otros métodos solo cuentan una fracción pequeña de ellos. Si lo que interesa son grupos determinados de microorganismos también se pueden emplear sondas de ADN marcadas con fluorocromos y mediante una técnica denominada FISH (Hibridación *in situ* con sondas fluorescentes), combinada con microscopía de epifluorescencia nos permite simultáneamente discernir grupos de organismos (por ejemplo, sulfatoreductoras y gammaproteobacterias) y realizar recuentos de microorganismos totales y por grupos en una muestra.

Además de los recuentos de microorganismos después hay que hacer la identificación de estos, que de la misma manera que antes, puede hacerse por varios métodos, pero en general consiste en la extracción de ADN de las colonias aisladas o de muestras ambientales, realización de la amplificación del extracto por PCR o RT-PCR, DGGE, clonación y secuenciación del fragmento amplificado e identificación empleando bases de datos públicas (fig. 8).

Para el aislamiento de microorganismos se pueden emplear cultivos en medios especiales enriquecidos, o sin cultivo previo mediante técnicas de PCR con identi-

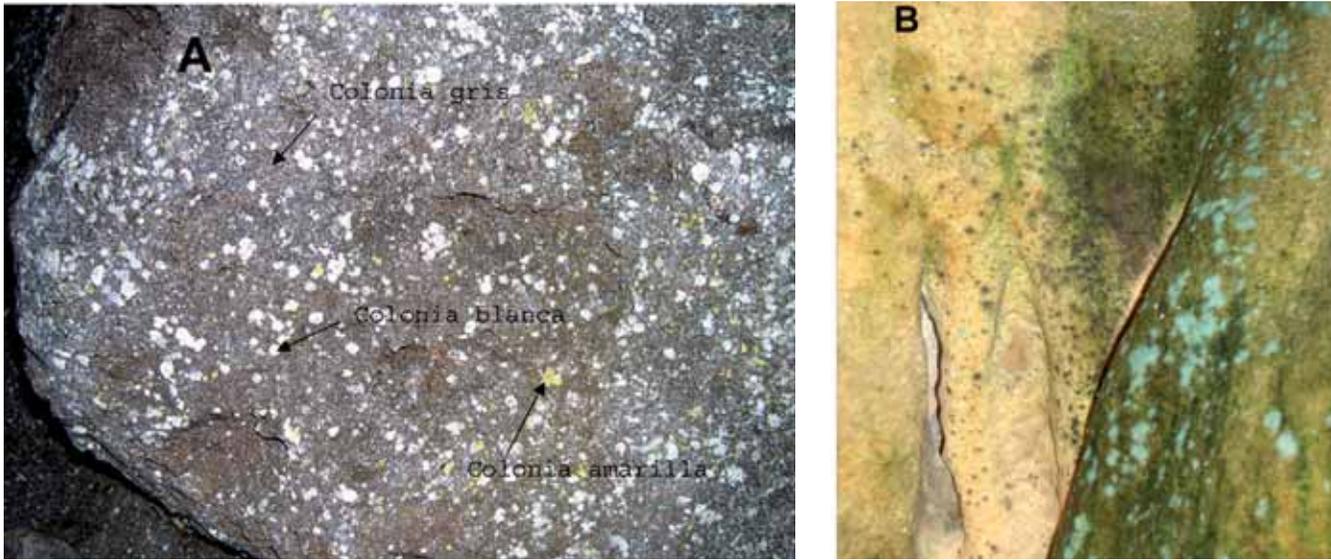


Figura 8. Contaminación microbiana en cuevas: a) cueva de Hornos de La Peña (Cantabria) y b) Cueva de Las Monedas (Cantabria). Fotografía: Isabel Sarró.

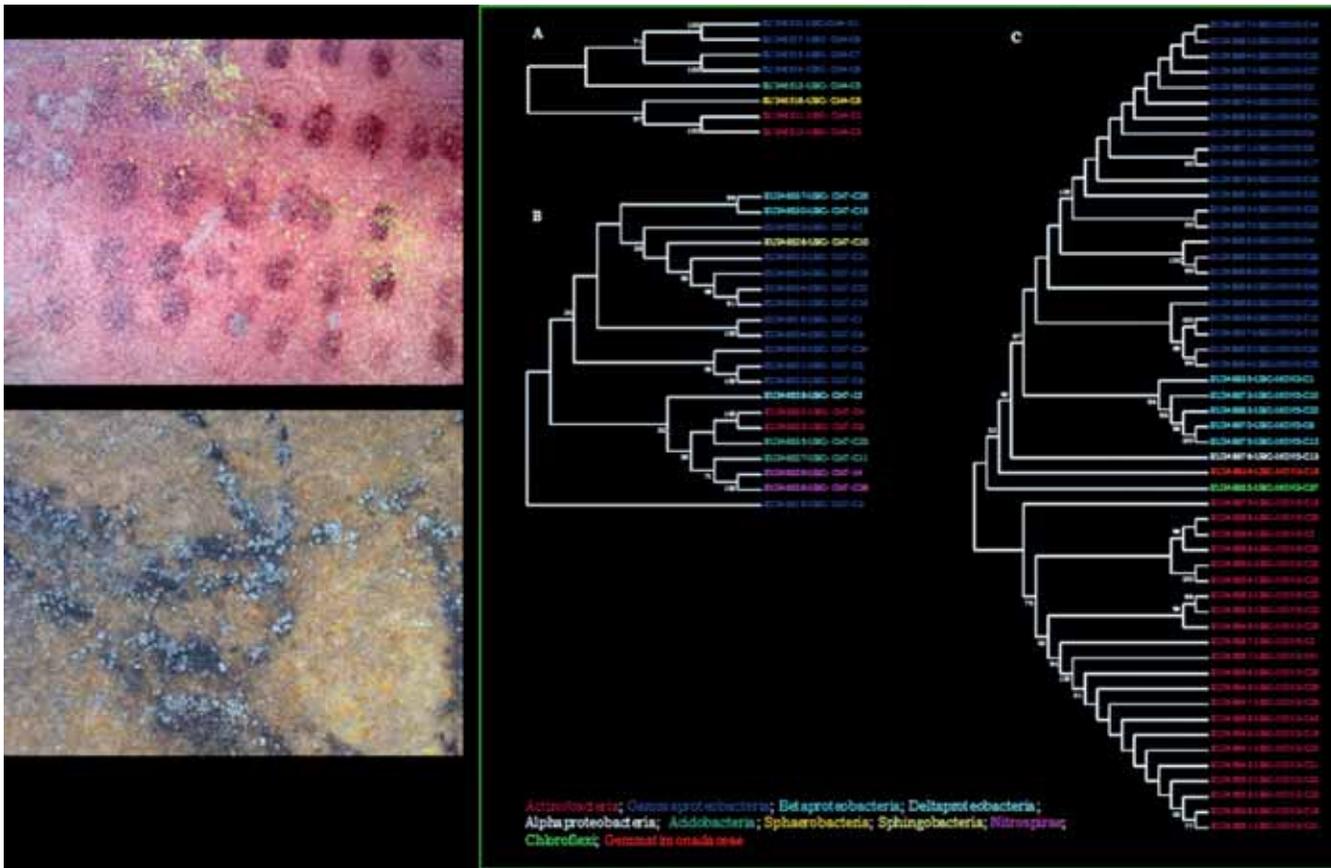


Figura 9. Árboles genealógicos obtenidos por PCR para identificación de bacterias contaminantes en las cuevas de Chufín y Las Monedas (Cantabria). Fotografía: Isabel Sarró.



Figura 10. Microorganismos contaminantes de las pinturas de la cueva de Chufín (Cantabria) observados al microscopio electrónico de barrido (SEM). Fotografía: Isabel Sarró.



Figura 11. Tratamiento biocida utilizado sobre grabados con biodeterioro de la cueva de Chufín (Cantabria). Fotografía: Isabel Sarró.

136

ficación de especies mediante aislamiento y replicación del ADN, o empleando técnicas de clonación de microorganismos, lo que nos dará una idea de la población ambiental. A su vez al emplear técnicas independientes de cultivo la diversidad de microorganismo observada es mucho mayor que si se emplean técnicas dependientes de cultivo. Asimismo también podemos aplicar diferentes tipos de PCR, en función de si nos interesa saber los microorganismos que componen la comunidad microbiana total o si lo que queremos es saber aquellos de la comunidad que realmente están activos, y por tanto pueden ser los responsables directos de procesos de biodeterioro, para ello se emplean técnicas de RT-PCR. La DGGE nos proporcionará la huella genética de la población microbiana o nos permitirá discernir entre diferentes clones u organismos dentro de una población (fig. 9).

Todas estas técnicas no son excluyentes, si no todo lo contrario, son complementarias y así han de ser vistas

cuando se abordan los estudios de biodeterioro, ya que todas aportan datos que nos conducen a un conocimiento muy amplio de la contaminación microbiana y de la biodiversidad de los microorganismos dentro de las cuevas.

Las técnicas de imagen son fundamentales, antes comentábamos la importancia de los análisis por microscopía de epifluorescencia y de la microscopía óptica tradicional a lo que hay que sumar los análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM). Con esta técnica se consiguen datos muy interesantes sobre la disposición de las colonias de microorganismos tanto de las paredes pintadas como de las desnudas y la relación de la biopelícula con el soporte pétreo, por lo que puede ser muy útil para la elección del tipo de limpieza a utilizar si fuese necesario. Las micrografías realizadas muestran además de la presencia de bacterias y otros microorganismos restos orgánicos depositados por estos como exopolímeros en asociación con partículas minerales y en numerosos trabajos se ha relacionado la presencia de microorganismos con la formación de precipitados minerales y formación de cristales, en un proceso denominado biomineralización (fig.10).

Control del biodeterioro en cuevas con arte rupestre

Sin lugar a dudas nos encontramos con el problema más grave y más difícil para la conservación del arte rupestre sobre todo en los paneles pintados dado que aquí no se pueden controlar ni variar las condiciones ambientales porque de alguna manera son las que han permitido la conservación del arte parietal. Sólo el control de la iluminación puede ser eficaz para los organismos fotosintéticos pero su eliminación total no

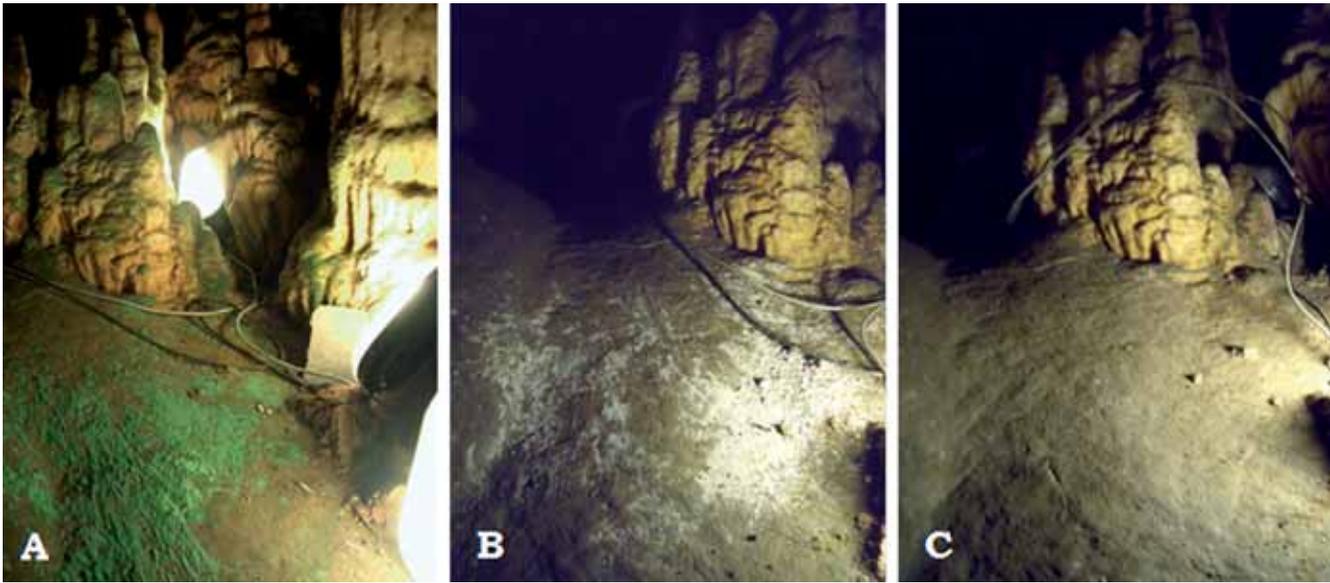


Figura 12. Control de los contaminantes biológicos fotosintéticos eliminado la fuente de iluminación en la cueva de Las Monedas (Cantabria). Fotografía: Isabel Sarró.

siempre es posible teniendo en cuenta que muchas de las cavidades son visitables lo que obliga a mantener sistemas de iluminación aunque no sean permanentes.

Mientras en los bienes muebles o en espacios cerrados se puede controlar el desarrollo de los microorganismos mediante control de ciertos parámetros como la humedad, temperatura, macro y micronutrientes, pH, etc. en las cuevas no puede hacerse porque no deben variarse sus condiciones naturales ya que un aumento o disminución de la temperatura, por ejemplo, puede conducir a una alteración que puede favorecer el desarrollo de los microorganismos.

Por otra parte la utilización de biocidas aunque posible y eficaz en términos puntuales no es recomendable de un manera generalizada por las características de las cuevas, dependerá su utilización del tipo de microorganismos que se necesite eliminar, de su desarrollo y ubicación de las colonias, si es encima de los paneles o no, de la proximidad a la puerta para asegurarse de una mínima ventilación, además hay que tener en cuenta que no hay biocidas que tengan un espectro tan amplio como para acabar con todos los microorganismos ya que se trataría de productos muy tóxicos que evidentemente perjudicarían al ser humano gravemente y si son solubles en agua pueden acabar en las corrientes pluviales algo indeseable porque son altamente contaminantes en algunos casos.

Existen algunas experiencias realizadas en algunas cuevas, como por ejemplo en la de Chufín, donde se

aplicó un tratamiento de limpieza químico y mecánico para la limpieza de los grabados de la entrada de la cueva, que están expuestos a luz natural (fig. 11).

Otro ejemplo de tratamiento con biocidas en cavidades y posterior limpieza mecánica de la superficie fue realizado en la cueva de El Pendo, en el panel principal de las pinturas.

También se han empleado en otras cavidades como en Las Monedas y El Castillo para eliminar vegetación relacionada con puntos de luz, en espera de la modificación del sistema de iluminación de estas cavidades. En estos casos la aplicación en la luces fue secuencial, en momentos de mayor aireación de la cavidad y empleando muy bajas concentraciones de biocida, seguido de la eliminación de los restos orgánicos residuales de cada punto de luz tratado. Asimismo se llevó a cabo de forma simultánea el apagado de un gran número de luces con el fin de minimizar el desarrollo de organismos fotosintéticos con unos resultados inigualables, a medio plazo, en efectividad a cualquier otro tratamiento con productos químicos.

De lo anteriormente expuesto, se concluye que el principal problema observado en el interior de las cavidades en relación con las pinturas se debe a la presencia de colonias de microorganismos, que pueden estar dispersas por todas las paredes incluidas las pintadas y sobre las mismas pinturas. El gran desarrollo de estos organismos se debe en gran medida a la elevada humedad relativa y a la condensación sobre las paredes que sufren las cavidades derivadas de la propia naturaleza del sistema

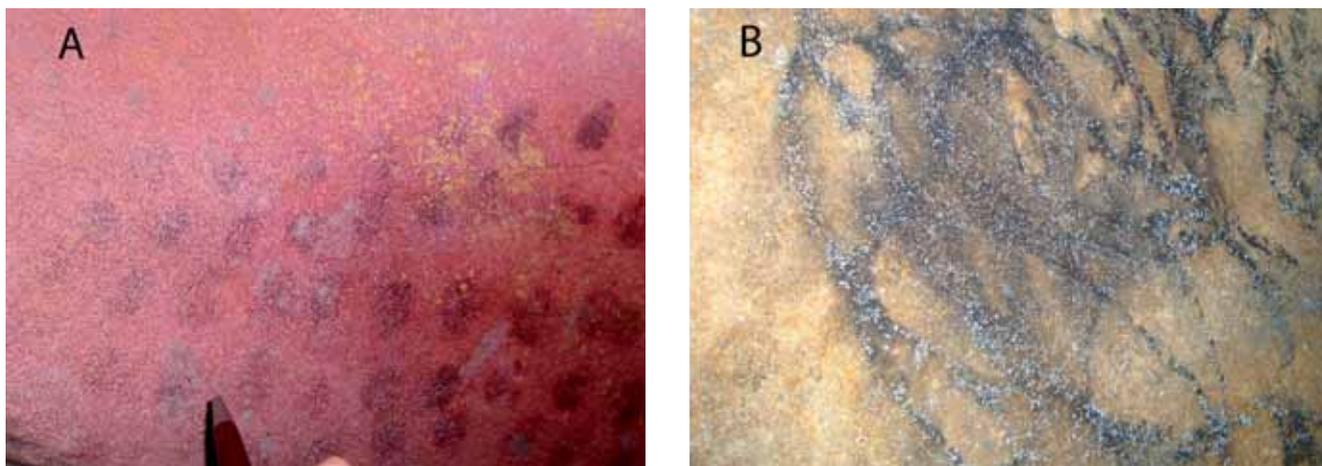


Figura 13. Pinturas rupestres colonizadas por distintos microorganismos en cuevas de Cantabria. Fotografía: Isabel Sarró.

cárstico, en algunos casos como la de Chufín, además está al lado de una presa y tiene en su interior un lago. Otro de los problemas y esté más grave y a la vez fácil de controlar es el derivado de la instalación de iluminación artificial en el interior de las cuevas (fig. 12), ya que se introduce un elemento alóctono que favorece el desarrollo de los únicos organismos que con seguridad no se encontrarían en el interior de una cueva, los fotosintéticos. El desarrollo de planes de iluminación pormenorizados con uso de luz fría en todos los casos (análisis de filtros de lámpara, de intensidad, etc.), y la minimización de los puntos de luz en las cavidades, reduciéndolos al máximo posible e incluso sólo realizando iluminación de las cavidades por luz portátil reduciría en gran medida cuando no por completo el problema del desarrollo de microorganismos fotosintéticos y plantas en las cuevas y la necesidad de aplicar tratamientos de limpieza con biocida, que deben ser contemplados en todos los casos como un tratamiento de rescate y evitarlos siempre que sea posible.

Las recomendaciones para el control de las poblaciones, ya instaladas en las cavidades en general, son difíciles de efectuar, ya que hay que llevar a cabo estudios muy completos.

En el caso de las colonias presentes en la cueva de Las Monedas (fig. 13), y debido a la gran cantidad de actinomicetos presentes en las pinturas, desaconsejan su eliminación mecánica, ya que los análisis por microscopía y en colonias próximas a las pinturas demuestran una íntima relación entre soporte y colonia por lo que sería imposible retirar estas colonias sin llevarse el pigmento de carbón empleado para realizar las pinturas. La aplicación de biocidas en este caso tampoco es aconsejable por dos motivos: uno es por lo impre-

decible del tratamiento una vez aplicado y dos es que una vez muertas las colonias por el biocida sería muy difícil retirarlas, por lo que el problema de biodeterioro seguiría estando presente.

En el caso de las colonias que se desarrollan sobre las pinturas de Chufín), los análisis muestran una baja cantidad de actinomicetos, y los análisis por microscopía demuestran poca relación entre la colonia y el soporte, lo que podría sugerir un posible tratamiento basado en métodos de limpieza mecánica, eso sí, siempre que previamente se hiciese un ensayo sobre zona sin pinturas para ver si por el método elegido (por ejemplo, palillos de naranjo, o de fibra de vidrio blanda) hay alguna alteración del soporte al realizar la limpieza.

En cualquier caso y de forma general, si se realiza tratamiento físico y posteriormente al mismo se observase la recolonización rápida se podría aplicar algún método biocida para el control del desarrollo de esporas que quedarán en la superficie de la pintura. En el caso de aplicar biocida previamente a la retirada de las colonias debe tenerse en cuenta que posteriormente al tratamiento se debieran retirar todos los restos orgánicos de los microorganismos muertos para evitar así una rápida recolonización de la zona por los microorganismos que estaban presentes e incluso por otros que pudiesen ser más agresivos para las pinturas y el soporte.

En todos los casos el método para retirar los microorganismos y el biocida a emplear, así como la técnica de aplicación no debe producir reacciones, variaciones o efectos en los parámetros microambientales de la cavidad, sobre la composición del soporte ni por supuesto de los pigmentos.

En cualquier caso sería deseable llevar a cabo ensayos en zonas de las cavidades libres de pigmentos en la

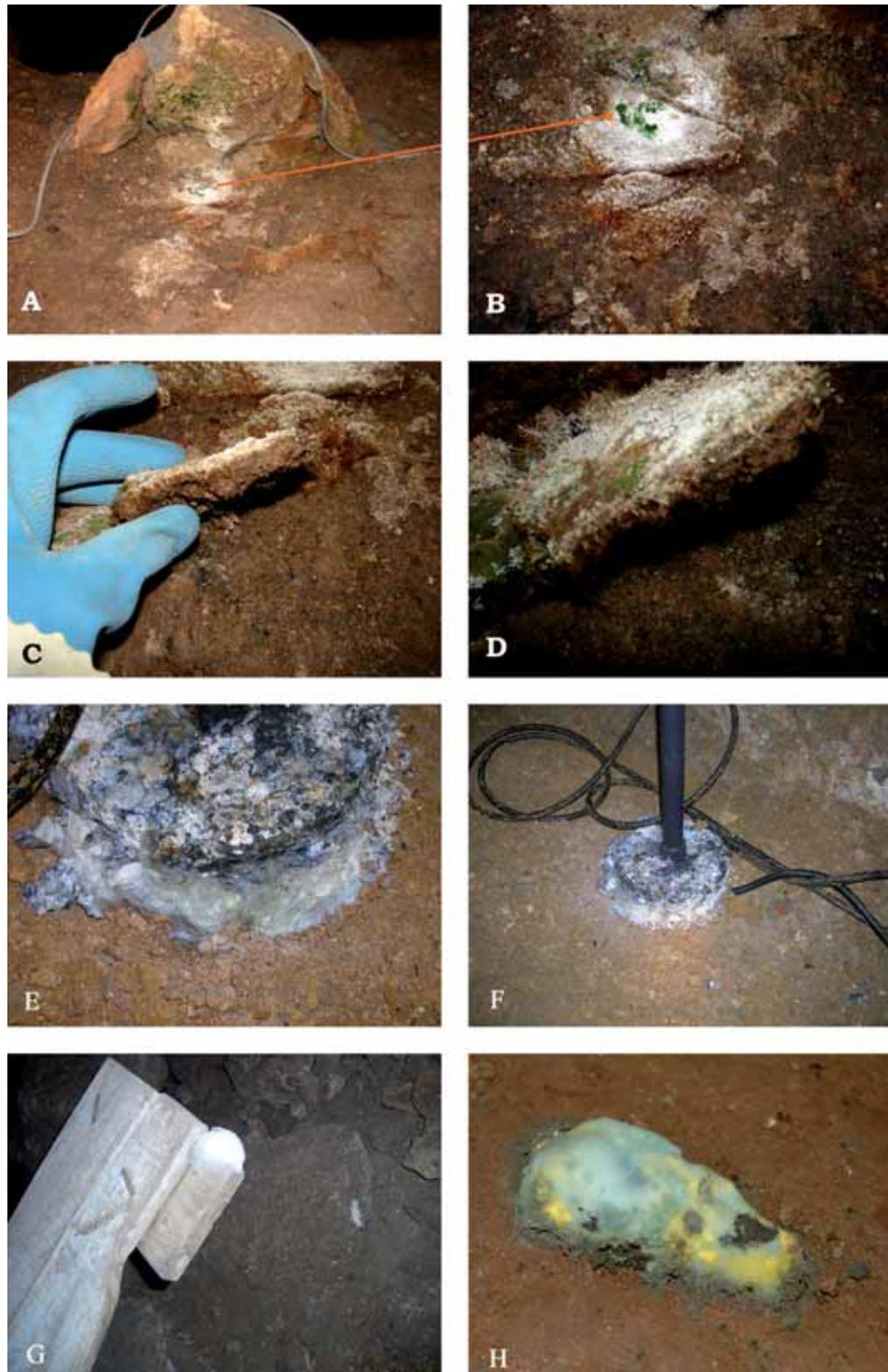


Figura 14. Diferentes materiales introducidos en las cuevas de diversa naturaleza, mostrando la colonización por microorganismos. A, B, C y D Cueva de El Castillo (Cantabria). E y F restos de la antigua iluminación de Altamira (Cantabria). G madera en la cueva del Pendo (Cantabria) y H excremento de gato cueva de Maltravieso (Cáceres). Fotografías: Isabel Sarró, José Vicente Navarro y Juan A. Herráez.

que existe desarrollo de colonias de microorganismos y con testigos de la misma roca soporte coloreada con el mismo tipo de pigmento utilizado en las pinturas rupestres (óxidos de hierro en general), aplicando los biocidas que se vayan a usar. Esto se justifica por la elevada humedad de las cavidades de manera que se pueda efectuar el tratamiento en la época más favorable para que el biocida tenga el mayor efecto a menor dosis.

La aplicación de un biocida nunca debe hacerse con papetas y es preferible su aplicación por nebulización (como en el caso de la cueva de El Pendo, mencionada anteriormente) en diferentes fases o aplicación directa con hisopos de fibra de vidrio en zonas puntuales de alta densidad de microorganismos.

Por último se debería realizar un continuo control y monitorización del desarrollo de las biopelículas microbianas en las zonas tratadas y no tratadas de las cavidades para prevenir y detectar en sus fases iniciales invasiones de microorganismos. Para ello sería recomendable un seguimiento fotográfico periódico (mensual) de las pinturas que ya están colonizadas y de las que se decida aplicar cualquier método de limpieza y aquellas que aparecen limpias, para determinar la dinámica de las poblaciones microbianas y la posible aparición, tras la aplicación de los métodos de limpieza (mecánicos o biocidas), de otros microorganismos no detectados en este estudio.

En cualquier caso la limpieza y eliminación de biopelículas en ambientes subterráneos es compleja y en muchos casos no evita que las comunidades microbianas reinfecten las paredes en pocos meses.

Es absolutamente necesario limpiar todos los restos ajenos a las cuevas que son fuentes de contaminación y mantener los materiales de monitoreo e iluminación también muy limpios para que no añadan contaminantes indeseables en las cuevas (fig. 14).

Todos los procesos de limpieza deben ser llevados a cabo por restauradores profesionales, con experiencia en limpieza de arte rupestre, y siempre bajo la supervisión de un arqueólogo especialista en este tipo de arte.

Bibliografía

ALCALDE DEL RIO, H.; BREUIL, H., y SIERRA, L. (1911): *Les cavernes de la Région Cantabrique (Espagne)*, A.Chéne, Mónaco.

ANDRIEUX, C. (1981): "Climatologie souterraine". *Monuments historiques* 18, pp. 49-53.

ANDRIEUX, C. (1988): "Influence de l'homme sur l'environnement climatique souterrain". *Actes des Journées Félix Tombre* 1, pp. 96-122.

ARROYO, G.; ARROYO, I., y ARROYO E. (1997): "Microbiological análisis of Maltravieso Cave (Cáceres), Spain", *International Biodegradation and Biodeterioration* 40 (2-4), pp. 131-139.

ARROYO, I., y ARROYO, G. (1996): "Annual microbiological analysis of Altamira cave (Santillana del Mar), Spain". *8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone* (J. Riederer ed.), pp. 601-608.

BORSATO, A., *et al.* (2000): "Calcite moonmilk: cristal morphology and environment of formation in caves in the Italian Alps", *Journal of Sedimentological Research* 70, pp. 1179-1190.

BRUNET, J.; VOUVÉ, J., y MALAURENT, PH. (1997): "De Lascaux a la grotte Chauvet. Comment Conserver l'art pariétal". *L'Archéologue*, 33, pp. 41-45.

CABRERA GARRIDO, J. M. (1981): "Conservación de la Cueva de Altamira: sugerencias para un programa de trabajo". *Altamira Symposium*. Ministerio de Cultura. Madrid, pp. 621-641.

CAÑAVERAS, J. C., *et al.* (1999): "Microbial communities associated with hydromagnesite and needlefiber aragonite deposits in a karstic cave (Altamira, northern Spain)". *Geomicrobiology Journal* 16, pp. 9-25.

CAÑAVERAS, J. C., *et al.* (2001): "Microorganisms and microbially induced fabrics in cave walls", *Geomicrobiology Journal* 18 (3), pp. 223-240.

CENDRERO, A. (1981): "Influencia de la composición de la roca soporte en el deterioro de las pinturas de Altamira", *Altamira Symposium*, Ministerio de Cultura, Madrid, pp. 579-580. CIGNA, A. A. (1993): "Environmental management of tourist caves". *Environmental Geology* 21(3), pp. 173-180.

CUEZVA, S., *et al.* (2003): "Origen bacteriano de espeleotemas tipo moonmilk en ambiente kárstico (cueva de Altamira, Cantabria, España)", *Estudios Geológicos* 59, pp. 145-157.

DURÁN, J. J.; LÓPEZ-MARTINEZ, J.; MARTÍN DE VIDALES, J. L., y CASAS, J. (2001): "El moonmilk, un depósito endokárstico singular. Presencia en cavidades españolas", *Geogaceta* 29, pp. 43-46.

- FERNÁNDEZ, P. L., *et al.* (1986): "Natural ventilation of the paintings room in the Altamira cave", *Nature* 321 (6070), pp. 586-588.
- FERNÁNDEZ, P. L.; QUINDÓS, L. S.; SOTO, J., y VILLAR, E. (1986): "Measurement and specification of the colors of the polychromatic roof of the Altamira cave", *Color Research and Application* 11 (1), pp. 43-46.
- FERNÁNDEZ, P. L.; QUINDÓS, L. S.; SOTO, J., y VILLAR, E. (1986): "Radiation exposure levels in Altamira cave". *Health Physics* 46(2), pp. 445-447.
- GARCÍA DIEZ, M., y EGUIZABAL, J. (2003): *La cueva de Covalanas. El grafismo rupestre y la definición de territorios gráficos en el paleolítico cantábrico*, Gobierno de Cantabria, Santander.
- FISCHER, S. G., y LERMAN, L. S. (1983): "DNA fragments differing by single basepair substitutions are separated in denaturing gradient gels: Correspondence with melting theory", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 8(6):1579-1583
- GARCÍA, M., *et al.* (2004): "Proyecto de estudio de impacto de las visitas en las condiciones naturales de las cavidades con arte rupestre paleolítico: Estudio comparativo de las cavidades de Covalanas y La Haza" (Ramales de la Victoria, Cantabria). *Altamira LXVI*, pp. 283-301.
- GONZÁLEZ DE LOS REYES, C.; BARBES, C., y HARDISSON, C. (1984): "Estudio de la flora microbiana de la cueva de Altamira", *Revista de Biología de la Universidad de Oviedo* 2, pp.41-50.
- GONZÁLEZ LUQUE, C. (2003): "Estudio sectorial para un proyecto de parque regional en la zona arqueológica natural de las cuevas de El Pendo y Los Covachas del Peñajorao (Cantabria, España)". *Sautuola* 9, pp. 517-547.
- GONZALEZ, J. M.; LAIZ, L., y SAIZ-JIMENEZ C. (2003): "Classifying bacterial isolates from hypogean environments: Application of a novel fluorimetric method for the estimation of G +C mol % content in microorganisms by thermal denaturation temperature". *Molecular Biology and Cultural Heritage* (C. Saiz-Jimenez, ed.). Swets&Zeitlinger. Lisse. The Netherlands, pp. 47-54.
- GROTH, I., *et al.* (1999): "Microbial communities associated to hydromagnesite and needle-fiber aragonite deposits in karstic cave (Altamira, Spain)", *Geomicrobiology Journal* 16, pp. 9-25.
- GROTH, I., *et al.* (1999): "Actinomycetes in karstic caves of northern Spain (Altamira and Tito Bustillo)", *Journal of Microbiological Methods* 36 (1-2), pp. 115-122.
- GUTNER, C., *et al.* (2000): "Comparative analyses of the bacterial diversity on two different biodeteriorated wall paintings by DGGE and 16S rDNA sequence analysis", *International Biodegradation and Biodeterioration* 46, pp. 229-239.
- LAIZ, L.; GONZÁLEZ, J.M., y SAIZ-JIMENEZ, C. (2003): "Microbial communities in caves: ecology, physiology and effects on paleolithic paintings". *Art, Biology and Conservation: Biodeterioration of works of art*, New York: The Metropolitan Museum of Art, pp. 210-225.
- LAIZ, L., *et al.* (1999): "Microbiological study of the dripping waters in Altamira cave (Santillana del Mar, Spain)", *Journal of Microbiological Methods* 36, pp. 129-138.
- LAIZ, L., *et al.* (2000): "Bacteria isolated from the rocks supporting prehistoric paintings in two shelters from Sierra de Cazorla, Jaen, Spain", *Aerobiología* 16, pp.119-124.
- LEÓN, J. (1971): "Sobre la protección de las pinturas de la Cueva de Altamira". *Cuadernos de Espeleología*, 5-6, pp. 161-168.
- LIÑÁN, C., *et al.* (2001): "Consideraciones acerca de la influencia de CO₂ en la hidroquímica de las aguas de goteo de la Cueva de Nerja (provincia de Málaga)", *V Congreso Geológico de España. Geotemas* 1 (3), pp. 341-344.
- LLANOS, A., y GARCÍA LÁZARO, F. (1981): "Levantamiento fotogramétrico del techo de la Sala de Pinturas de la Cueva de Altamira", *Altamira Symposium*, Ministerio de Cultura, Madrid, pp. 519-520.
- MANGIN, A. D'HULST, D. (1995): "Fréquentation des grottes touristiques et conservation. Méthode d'approche pour en étudier les effets et proposer une réglementation". *Simposio Internazionale Grotte Turistiche e Monitoraggio Ambientale*, Bossea, Italia, pp. 117-145.

MARTÍN, W., *et al.* (1995): "Análisis de la influencia antrópica sobre la gruta de las Maravillas, Aracena, España. Resultados preliminares", en *Fagundo, J.R, Pulido Bosch, A., Rodríguez, J.E. y Morell, I. (Eds.) El karst y los acuíferos kársticos. Ejemplos y métodos de estudio*, Cuba, pp. 279-290.

MUÑOZ, E. (1996): "Las cuevas con arte rupestre de urgente cierre en la comunidad autónoma de Cantabria". *Memorias A. C.D.P.S. 1993-1995*, pp. 57-61.

PIETSCH, E. (1964): *Altamira y la prehistoria de la tecnología química*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.

PINZA, C., *et al.* (1999): "Radon exposures in the caves of Tenerife (Canary Islands)". *Radiation Protection Dosimetry* 82 (3), pp. 219-224.

PLAZA, L. (1981): "La medida y especificación del color en las pinturas rupestres como dato de control de su conservación. Control durante un año en las pinturas de Altamira". *Altamira Symposium*, Ministerio de Cultura, Madrid, pp. 581-593.

PULIDO, A., *et al.* (1997): "Human impact in a tourist karstic cave (Aracena, Spain)". *Environmental Geology* 31, pp. 142-149.

RIVALTA, V. M., *et al.* (2005): "Microbiological communities in associated with rock art walls", *International Biodeterioration and Biodegradation Congress*, IBBS-13.

SÁNCHEZ MORAL, S., *et al.* (1997): "Hydrogeochemical characterization of Tito Bustillo (northern Spain)", *Proceeding 12th International Congress Speleology. Neuchâtel*, 2, pp. 103-108.

SÁNCHEZ MORAL, S. (1999): "Inorganic deterioration affecting the Altamira Cave, N Spain: quantitative approach to wall-corrosion (solutional etching) processes induced by visitors", *Science of the Total Environment* 243/244, pp. 67-84.

SÁNCHEZ MORAL, S., *et al.* (2002): "Monitorización en continuo de parámetros medioambientales en sistemas kársticos someros. Aplicación a la conservación del arte prehistórico (Cueva de Altamira, España)", *Biodeterioro de Monumentos de Iberoamérica*, RTXV-E CYTED, Sevilla, pp. 109-123.

SÁNCHEZ MORAL, S., *et al.* (2003): "Biomining of different crystalline phases by bacteria isolated from catacombs", *Molecular Biology and Cultural Heritage*, Swets&Zeitlinger, Lisse, The Netherlands, pp. 179-186.

SCHABEREITER, C., *et al.* (2003): "Acidobacteria in Paleolithic caves", *Molecular Biology and Cultural Heritage* (C. Sáiz Jimenez ed), pp. 15-21.

SWETS & ZEITLINGER, L., *et al.* (2002a): "Altamira cave Paleolithic paintings harbour unknown bacterial communities", *FEMS Microbiology Letters* 211 (1), pp. 7-11.

SCHABEREITER, C., *et al.* (2002b): "Phylogenetic 16S rRNA analysis reveals the presence of complex and partly unknown bacterial communities in Tito Bustillo cave, Spain, and on its Paleolithic paintings", *Environmental Microbiology* 4, pp. 392-200.

SOLER, V. (1993): "La concentración de radón como índice de renovación del aire en cavidades subterráneas: primeros resultados de las cuevas de Nerja y Candamo", *La protección y conservación del arte rupestre paleolítico*, Consejería de Educación, Cultura, Deportes y Juventud del Principado de Asturias, Oviedo, pp. 91-94.

SOLER, V., *et al.* (1999): "Microenvironmental monitoring system at Altamira cave (northern Spain)", *2nd International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin* (A. Guarino, A. Ferrari eds.), Paris, pp. 304.

SOMAVILLA, J. F.; KHAYYAT, N., y ARROYO, V. (1978): "A comparative study of the microorganisms present in Altamira and La Pasiega caves", *International Biodeterioration Bulletin* 14 (4), pp. 103-109.

VALLE, F. J.; MOYA, J. S., y CENDRERO, A. (1978): "Estudio de la roca soporte de las pinturas rupestres de la cueva de Altamira". *Zephyrus XXVIII-XXIX*, pp. 5-15.

VALLE, F. J.; MOYA, J. S., y CENDRERO, A. (1979): "Montmorillonite: a cause of deterioration of rock art paintings at Altamira cave", *MASCA Journal* 1 (2), pp. 36-38.

VILLAR, E. (1979): "Proyecto científico técnico encaminado a la conservación de las pinturas de Altamira", *Centro de Investigación y Museo de Altamira. Monografías* 5, Ministerio de Cultura, Madrid.

- VILLAR, E. (1983): "Estudio físico-químicos sobre la cueva de Altamira", *Centro de Investigación y Museo de Altamira. Monografías 9*, Ministerio de Cultura, Madrid.
- VILLAR, E. (1986): "Propagación de la onda térmica anual a través de discontinuidades de aire subterráneas", *Anales de Física, serie B*, 82, pp. 132-142.
- VILLAR, E., *et al.* (1984): "Cueva de Altamira. Estudios físico-químicos de la Sala de Policromos. Influencia de la presencia humana y criterios de conservación", *Centro de Investigación y Museo de Altamira. Monografías 11*, Ministerio de Cultura, Madrid.
- VILLAR, E., *et al.* (1984): "Ambient temperature variations in the hall of paintings of Altamira Cave due to the presence of visitors", *Cave Science 11* (2), pp. 99-104.
- VILLAR, E., *et al.* (1985): "Natural evolution of percolation water in Altamira Cave". *Cave Science 12* (1), pp. 21-24.
- VILLAR, E., *et al.* (1984): "Influencia de la presencia de personas sobre los procesos de deterioro de las pinturas de Altamira". *Criterios de Conservación. Monografía del C.I.M. de Altamira n°11*, Ministerio de Cultura, Madrid, pp. 95-110.
- VILLAR, E., *et al.* (1993): "Las medidas cromáticas como índice de deterioro de las pinturas rupestres. Trabajos realizados en las cuevas de Cantabria", *La protección y conservación del arte rupestre paleolítico* (J. Fortea ed.), Consejería de Educación, Cultura, Deportes y Juventud del Principado de Asturias, Oviedo, pp. 109-114.
- VILLAR, E., *et al.* (1986): "Caracterización cromática de pinturas rupestres en cueva de Cantabria", *Óptica pura y Aplicada* 19, 3, pp. 205-215.
- VILLAR, E., *et al.* (1986): "Influence of visitors on carbon dioxide concentrations in Altamira Cave", *Cave Science 13* (1), pp. 21-24.
- VILLAR, E., *et al.* (1993): "Importancia de la ventilación natural en la conservación de las pinturas prehistóricas de recintos hipogeos. Tiempos de recuperación", *La protección y conservación del arte rupestre paleolítico* (J. Fortea ed.), Consejería de Educación, Cultura, Deportes y Juventud del Principado de Asturias, Oviedo, pp. 29-34.
- VILLAR, E., *et al.* (1983): "Temperature of rock art surfaces in Altamira cave (Spain)". *Cave Science 10* (3), pp. 165-170.
- VILLAR, E., *et al.* (1984): "Air temperatures and air interchanges at Altamira Cave (Spain)", *Cave Science 11* (2), pp. 92-98.
- VILLAR, E., *et al.* (1985): "Natural temporal evolution of the CO₂ content in the air of the "Painting Chamber" at Altamira cave", *National Speleological Society Bulletin* 47 (1), pp.12-16.

Proyectos y aplicaciones

Los códices mayas. El Códice Trocortesiano del Museo de América de Madrid

Andrés Serrano

Servicio de Conservación y Restauración de Patrimonio Bibliográfico, Documental y obra Gráfica.
Instituto del Patrimonio cultural de España
andres.serrano@mcu.es

Elena González

Área de laboratorios. Instituto del Patrimonio Cultural de España
elena.gonzalez@mcu.es

Carmen Martín de Hijas

Área de laboratorios. Instituto del Patrimonio Cultural de España
carmen.martin@mcu.es

Marián del Egido

Área de laboratorios. Instituto del Patrimonio Cultural de España
mariandelegido@mcu.es

Pedro Pablo Pérez

Área de laboratorios. Instituto del Patrimonio Cultural de España
pedro.perez@mcu.es

Juan Antonio Herráez

Área de laboratorios. Instituto del Patrimonio Cultural de España
juan.herraez@mcu.es

Guillermo Enríquez de Salamanca

Área de laboratorios. Instituto del Patrimonio Cultural de España
guillermo.enriquez@mcu.es

María Teresa Gil

Área de laboratorios. Instituto del Patrimonio Cultural de España
conservacion.preventiva@mcu.es



Figura 1. Zona del desarrollo del pueblo Maya.

Resumen

El trabajo recoge:

- Proceso de fabricación y algunas de las materias primas utilizadas en la fabricación de los códices mayas.
- Montaje existente en el Museo de América hasta el año 1981.
- Extracción del códice de la vitrina y estado de conservación del mismo.
- Estudio y tratamiento de consolidación aplicado a la obra en el citado año.
- Descripción de la vitrina actual.
- Análisis de materiales.
- Análisis de los dos últimos montajes.
- Primeras impresiones sobre el estado actual del códice.

Palabras clave

Maya, Amate, vitrina.

Abstract

This work includes:

- The process of manufacture of some raw materials used in the making of Maya codices.
- The assembly existing in the Museum of America up to 1981.
- The taking out of the codex from the glass cabinet and the conditions of preservation of it.
- The study and treatment of consolidation applied to this work in 1981.
- The description of the actual glass cabinet.
- The analysis of the materials.
- The analysis of the last two assemblies.
- The first impressions of the actual codex conditions.



Figura 2. Imágenes del Códice de Dresden, Códice de París, Códice Trocortesianoy Códice Grolier.

Keywords

Maya, Amate, glass cabinet.

Introducción

Los códices mayas son muy característicos por su formato y estructura, constituidos con un soporte de fibra vegetal recubierto por ambas caras con estuco e iluminados con pictogramas y plegados en forma de biombo.

De todos los códices Mayas que se escribieron quedan cuatro, la causa de su desaparición fue principalmente la quema de los códices por orden de los misioneros, por considerarlos peligrosos. Los escondidos por los mayas desaparecieron como consecuencia del medio ambiente de la zona.

En Mesoamérica hay una gran tradición de escritura antigua indígena y se cree que en esta zona había códices hace más de 1000 años.

No se sabe cuando aparecieron los códices pero sí que en el periodo Clásico Temprano (300-600 d. C.) se utilizaban, ya que se han encontrado en tumbas en Belice, Guatemala y Honduras.

¿Por qué no se han conservado los códices encontrados en las tumbas? El soporte de los códices, por lo general, son fibras vegetales, pieles de animales y tejidos de algodón en telar de cintura y con las condiciones ambientales que se suelen presentar en el subsuelo de estas zonas, se ha descompuesto, y los arqueólogos sólo han encontrado finos estratos de cal con pigmentos que al descubrir las tumbas se han desmoronado.

Los cuatro códices mayas

Códice de Dresden. Llamado “Codex Dresden” y “Codex Dresdensis”. Se conserva en la Sächsische Landesbibliothek, la biblioteca estatal de Dresde en Alemania. Formado por 39 hojas continuas pintadas por ambas caras con un tamaño de 20,5 por 9 centímetros, y con una longitud

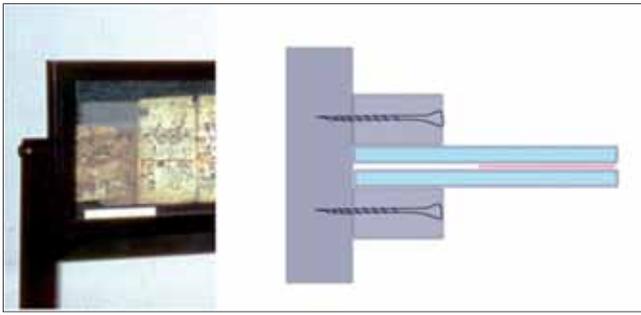


Figura 3. Soporte con eje giratorio para poder ver por las dos caras el códice y sección de la estructura del marco de la vitrina.



Figura 4. Antigua vitrina del Museo de América para la exhibición del Tro, una de las partes del códice. La vitrina gira sobre los dos ejes de los extremos, el giro de la obra es de 360°.

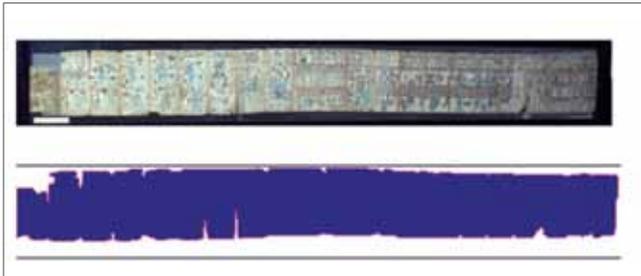


Figura 5. Imagen y esquema de la deformación que se ha producido en el códice como consecuencia de la presión de la obra en determinados puntos y que han permitido que ésta se descuelgue y se deforme.



Figura 7. Aspecto general de la superficie del códice, con zonas perdidas, grietas y pequeñas exfoliaciones.



Figura 6. Las zonas altas de la superficie del códice aparecen satinadas por la presión y la fricción de los cristales del montaje.

total de 3,5 metros. Fue vendido a la librería real de la corte de Sajonia en Dresde, en 1739.

Se piensa que es copia de uno más antiguo, encontrándose signos distintos de los días que corresponden a distintas épocas. Perteneciente al periodo Postclásico Tardío, seguramente del siglo XIII.

Su contenido es muy rico, describe veinte maneras de computar el tiempo, de medir las primaveras, de prevenir

la llegada de las lluvias, advertir los tiempos de sequías, señalar tempestades, inundaciones o huracanes, tablas astronómicas y un calendario milenarista hasta el 2012.

Códice de París. Conocido como “Codex Paris”, “Códice Maya-Tzental”, “Codex Peresianus” y “Codex Pérez”. Se conserva en la Biblioteca Nacional de París, Datado entre los siglos XIII y XV, consta de once hojas iluminadas por ambas caras, dos de ellas han perdido casi por completo la grafía y ocho solo mantienen iluminada la zona central. Se conserva en el interior de una caja con tapa de cristal con precinto. Trata sobre cuestiones rituales, correspondiente a los dioses y sus ceremonias, profecías, calendario de ceremonias y un zodiaco dividido en 364.

Códice de Madrid. Recibe nombres como Codex Madrid, Codex Tro-Cortesianus, Codex Cortesianus y Codex Troano. No hay unanimidad en cuanto a la fecha de ejecución según las distintas opiniones puede encon-



Figura 8. Aspecto de las fibras en las zonas de pliegue. Sorprende el tamaño de las fibras, apreciándose la inestabilidad de muchas partículas de estuco con pigmentos.



Figura 9. Desprendimiento de pigmentos por fallo del aglutinante. Pérdida del soporte por manipulación.



Figura 10. Fragmento de la página 5, donde podemos apreciar manchas de distinta intensidad. Antes y después del tratamiento de limpieza.

trarse entre el siglo XIV y XVI. Realizado en papel amate, aunque hay investigaciones para determinar exactamente la planta del soporte. Según algunos estudios está realizado por no menos de ocho artistas.

Códice Grolier, descubierto en México en 1965, el Dr. Sáenz vio estos fragmentos de 11 páginas junto a otras reliquias en la sierra de Chiapas dejando a Michael Coe mostrarlos en el Club Grolier de Nueva York, de ahí su nombre. Hay algunas opiniones que sospechan que es una falsificación.



Figura 11. Alteraciones de la página 108, que presenta una mancha casi circular que con el paso del tiempo se ha oscurecido. Aspecto de la página una vez eliminada la mancha.

El Códice Trocortesiano o Códice de Madrid

Hoy día se encuentra en el Museo de América en Madrid; tiene 56 páginas pintadas por las dos caras, cada una en un sentido distinto. Dividido en dos partes el Códice Troano y el Códice Cortesano. Ambas fueron reunidas en 1888, pudieron llegar a España, como parte del Quinto Real correspondiente a la Corona. En la primera carta de relación, Cortés describe: “Más dos libros de los que acá tienen los indios”. López de Gómara en su crónica describe que “pusieron también con estas cosas algunos libros de figuras por letras, que usan los mexicanos, cogidos como paños, escritos por todas partes. Unos eran de algodón y engrudo, y otros de hojas de metl, que sirven de papel; cosa harto de ver. Pero como no los entendieron, no los estimaron.” Cuando se envió la primera carta, la expedición de Cortés ya había tenido intercambios con los mayas en la isla de Cozumel, y con los mayas chontales después de la batalla de Centla.

Contiene calendario, horóscopos y tablas astrológicas con temas diversos como las enfermedades, las cosechas, los ritos para provocar la lluvia, recogida de la miel y la caza del venado. Era consultado por los sacerdotes para predecir el futuro, y establecer los días adecuados para emprender determinadas actividades como tejer o cazar. Se cree que fue realizado a finales del siglo XV y que puede provenir de la parte occidental de la península del Yucatán.

Estado de conservación

Montaje del Museo de América hasta el año 1980

Montado por separado en dos vitrinas, situadas en una sala, una enfrente de la otra. Las vitrinas estaban construidas con cuadradillo de hierro de 4cm con doble marco



Figura 12. Detalles de la vitrina, la estructura giratoria de acero inoxidable con registro de humedad y temperatura y la cubierta de tejido engomado para protegerlo de la luz.

que sujetaba los cristales, el segundo cuadradillo estaba sujeto al primero por medio de unos tornillos, en los extremos del rectángulo había unos ejes que permitía que estos girasen sobre sí mismos.

La obra sólo estaba sujeta dentro de la vitrina por la presión de los cristales, manteniendo en todo su perímetro unos márgenes de unos tres centímetros entre la pieza y los límites de la vitrina. La presión ha podido provocar el satinado y craquelado del estuco y los pigmentos, al no ser regular la superficie de la obra y dada su longitud tuvieron que hacer dos empalmes uno en el centro y otro en la última página, lo que ha originando la deformación actual.

Si realizamos un examen del documento, podemos observar alteraciones tanto en el soporte como en los distintos elementos que lo forman. El soporte vegetal está fibroso y deshidratado y ha perdido parte de los elementos que ejercían de aglutinante, originando pérdida de cohesión entre las fibras y entre éstas y el estuco; así mismo, hay pigmentos que se han desprendiendo en algunas zonas por falta del poder adhesivo de los aglutinantes (se aprecia sobre todo en el relleno de las tinajas), a esto ha contribuido también la manipulación de la obra.

La planitud de la obra presentaba deformaciones en algunos puntos, seguramente por el montaje y por las vicisitudes que la obra ha pasado a lo largo de su historia. Hay que tener en cuenta que el códice se ha conservado la mayor parte de su historia plegado que es su forma original de conservación.

La pieza presenta algunas manchas, cabe destacar manchas de humedad en la parte superior de las páginas 2, 3, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, y de la página 108.

Pero las manchas de las páginas 5 y 108 eran las que al museo le preocupaban más y nos pidieron que eliminásemos por dificultar la lectura de las imágenes con claridad.

Tratamiento del códice en 1981

Lo más importante para la conservación del códice era localizar un consolidante que nos permitiese mantener

unidos los distintos sustratos de la obra. Nos pusimos a buscar elementos que nos pudieran servir y al final construimos maquetas sobre las que probamos Paraloid B72 en acetona, Hidroxipropilcelulosa en alcohol y en Cloruro de Metileno. Las pruebas nos dieron como resultado que los dos primeros elementos dejaban una película transparente que afectaba a la textura y a la reflexión de la luz alterando los colores, sin embargo el tercer compuesto si se utilizaba a bajas concentraciones y una vez seco conseguía consolidar el conjunto de la obra sin alterar la apariencia estética ni la reflexión de la luz. Se consolidó todo el conjunto con varias capas de este producto que hasta hoy han mantenido el códice coaccionado.

Consolidantes estudiados

- Paraloid B72 en acetona.
- Hidroxipropilcelulosa en alcohol.
- Hidroxipropilcelulosa en Cloruro de Metileno.

De los tres productos que estudiamos pudimos comprobar que los dos primeros no eran adecuados para esta pieza, el paraloid B72 altera la textura y la reflexión de la luz, porque aunque se aplicase en concentraciones muy bajas formaba capa, dando al objeto un aspecto como si se hubiese barnizado. La Hidroxipropilcelulosa en alcohol aunque el resultado era mucho más natural, siempre dejaba una película que afectaba a la reflexión de la luz, subiendo mucho los tonos de los colores, aunque lo aplicábamos a concentraciones muy bajas. La Hidroxipropilcelulosa en Cloruro de Metileno fue la preparación que nos sorprendió, porque a unas concentraciones del 3% permitía dos o tres capas sin que se apreciase ninguna alteración de la textura o reflexión de la luz sobre los colores, lo que nos permitió, tras unas cuantas maquetas y pruebas de envejecimiento, adoptarlo para el tratamiento de consolidación de la pieza.

La consolidación se realizó a pincel hoja a hoja, insistiendo en las zonas más afectadas y de mayor peligro de desprenderse.

En ese momento el museo nos pidió que el códice se entregase plegado para poder guardarlo en la caja fuerte ya que no disponía de la cámara acorazada que hoy tiene. Por lo tanto desde el año 1982, que se terminó la restauración del códice, hasta que se adquirió la actual vitrina, cada vez que se quería mostrar o realizar algún estudio era preciso desplegarlo con el consiguiente deterioro para la obra.



Figura 13. Microfotografía de una muestra del color pardo. Se puede observar la capa de tierras con óxidos de hierro y trazas de negro de huesos sobre una capa de calcita.

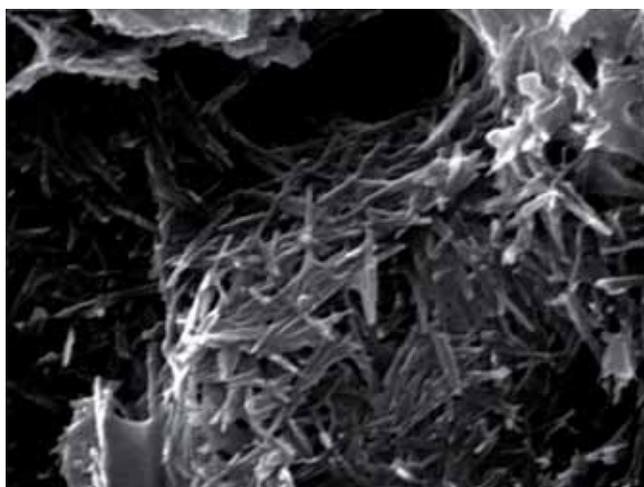


Figura 15. Análisis morfológico del material arcilloso de la muestra azul.

Vitrina de conservación para el códice en la cámara del Museo de América

El museo encargó una vitrina de conservación para el códice, que pareció una magnífica solución en un primer momento, pero pasados unos años el museo solicita al IPCE la revisión del estado de conservación del códice y tras una primera evaluación, se deduce que es preciso sustituirla y estudiar los materiales constitutivos de la obra.

Análisis de materiales del Códice Trocortésiano del Museo de América de Madrid

En el marco de los proyectos interdisciplinares que requiere la conservación de bienes culturales, el estu-

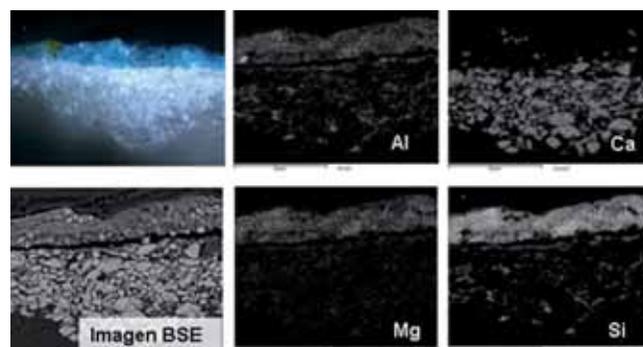


Figura 14. Mapa de distribución de elementos de la muestra azul.

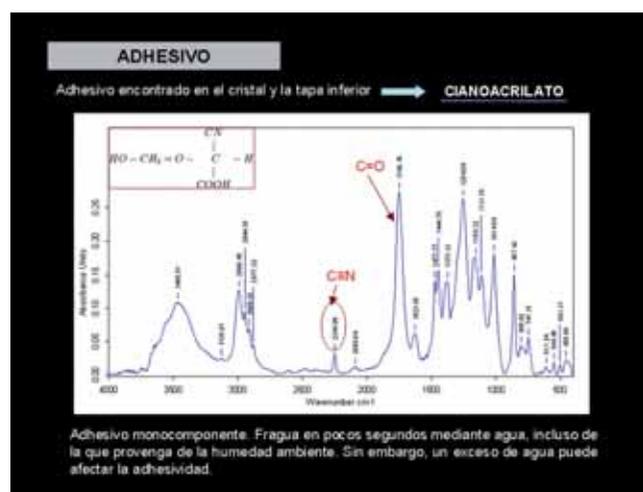


Figura 16. Análisis del adhesivo encontrado en el cristal de la vitrina actual.

dio analítico ofrece un más profundo conocimiento de los materiales, técnicas utilizadas, tratamientos y alteraciones. De este modo, no sólo ofrece un aumento del conocimiento material de los bienes culturales, sino que aporta información relevante sobre los mecanismos de alteración a los conservadores científicos y a los restauradores, que deben tomar decisiones respecto a la intervención con el mayor aval científico posible.

Estas intervenciones, en el caso que nos ocupa, han tenido, en el pasado y en la actualidad, una mirada a una respetuosa intervención presente y una mejor conservación futura. Y ello, a pesar de las dificultades respecto a la delicadeza de los materiales, la fragilidad del soporte, la dificultad de manipulación debida a la composición material, las degradaciones sufridas con el tiempo y los efectos imposibles de predecir. En estos momentos, resulta imprescindible su correcta restauración para mejorar su conservación y permitir su estudio y exposición pública.



Figura 17. Imagen de la colocación del sensor Hanwell de Humedad Relativa y temperatura dentro de la vitrina.

Las ciencias analíticas se emplean con el objetivo de caracterizar los materiales y las características físicas de las obras de arte con fines varios: determinar la técnica artística de ejecución del autor, su autenticación, atribución, localización geográfica e histórica etc. El análisis científico del bien cultural permite, realizar el estudio de las alteraciones y/o degradaciones, así como la justificación de sus posibles causas, siendo de gran ayuda a la hora de establecer las propuestas más idóneas para su posible conservación o restauración. Los análisis presentan ciertas particularidades debidas, principalmente, a la complejidad de los materiales involucrados, conjunto que constituye la matriz característica de las muestras. Cualquier modificación o degradación de los materiales del bien cultural puede alterar su valor artístico. Por ello, la toma de muestra debe ser realizada por personal especializado, extrayendo la cantidad mínima necesaria y reutilizable, siempre manteniendo un alto valor representativo y en zonas que no afecten la integridad de la obra.

La Sección de Análisis de Materiales del IPCE sigue una rigurosa metodología a la hora de abordar el estudio de una obra, comenzando con un estudio exhaustivo de toda su superficie, siempre apoyado por las características de la obra y las alteraciones que ésta pueda presentar. La elección de la técnica analítica depende de la naturaleza de la muestra y de la información que se desea obtener.

Metodología y técnicas de análisis

- Estudio morfológico. Las micromuestras se incluyen en una resina incolora y transparente que a continuación se corta y se lija hasta obtener una sección transversal

bien definida. Las secciones estratigráficas transversales pulimentadas de las muestras se observan con un microscopio óptico Olympus BX51, provisto de luz reflejada y polarizada e iluminación UV.

- Identificación de los componentes inorgánicos. Microscopía electrónica de barrido – microanálisis por dispersión de rayos X (SEM-EDX). La muestra analizada corresponde a la sección estratigráfica analizada mediante microscopía óptica. Con esta técnica, una vez obtenidas las imágenes de contraste composicional generadas a partir de la señal de electrones retrodispersados, se obtiene una información composicional mediante el microanálisis elemental por dispersión de energías de rayos X. El equipo es un microscopio electrónico de barrido Jeol-5800 que lleva acoplado un espectrómetro de rayos X Oxford Link Pentafet.
- Determinación genérica de morteros, pigmentos, aglutinantes, recubrimientos y adhesivos-Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier FTIR. Esta técnica permite identificar compuestos orgánicos de estructura molecular muy variada, algunos materiales inorgánicos (como sulfatos y carbonatos) y la naturaleza de soportes como papeles, pergaminos etc. El equipo es un Bruker –Equinox 55 utilizando el experimento bancada que consiste en una pastilla dispersada en bromuro potásico.

Resultados y discusión

Este códice se encuentra dentro de una vitrina de cristal donde se hallaron restos de un adhesivo que resultó ser cianoacrilato, un adhesivo monocomponente que fragua en pocos segundos en presencia de agua, incluso de aquella que provenga de la humedad ambiente.

El Códice Trocortesiano de Madrid, como los otros códices mayas conocidos, está confeccionado mediante un procedimiento de fabricación similar al del papiro egipcio, que consiste en una larga tira de fibra vegetal cortada en rectángulo, estucada, alisada y plegada en forma de biombo. Las hojas están escritas por ambas caras.

Sobre el soporte vegetal existe una capa de preparación de calcita donde se encuentran los pigmentos. En el caso de los pardos su composición es de tierras con óxidos de hierro, existiendo en el caso del tono más oscuro, trazas de negro de huesos (fig 13). La diferencia de gama responde a una mezcla natural de tierras que generalmente está asociada a sílice, calcita y arcillas de distintos tipos, lo cual genera una amplia variedad cromática que se obtiene al procesar dichos minerales.

Los negros están realizados a partir de negro carbón, pigmento que se obtiene a partir de la combustión de madera y mezclando el hollín resultante con algún tipo de arcilla blanca. En estudios posteriores se han identificado trazas de negro de huesos en este color.

El análisis composicional elemental de la capa pictórica azul (fig. 14), nos indica la presencia del silicio como elemento principal y del aluminio, magnesio y calcio en menores proporciones. El sodio, azufre, cloro, potasio y hierro se encuentran a nivel de trazas. Estos datos parecen indicar, en lo concerniente a la parte inorgánica, la presencia de un material silicatado mezclado con menores contenidos de calcita, probablemente procedente del sustrato. El material silicatado (con toda probabilidad una arcilla), a diferencia de otras muestras estudiadas, es de naturaleza magnésica y no potásica.

Las arcillas magnésicas más frecuentes, aparte de las esmectitas, son la paligorskita y la sepiolita, arcillas de hábito fibroso muy característico, cuya microtextura es singular y muy diferente a la del resto de las arcillas. El análisis morfológico detallado mediante microscopía electrónica de barrido nos confirma que el material arcilloso considerado está compuesto por microfibras cortas con longitudes en torno a 1-2 μm y espesores en torno a 0,10-0,20 μm (fig.15).

Los datos anteriores indican indudablemente la existencia de paligorskita, una arcilla utilizada en la preparación del azul maya. En el caso del azul no se ha podido determinar con exactitud el colorante orgánico, pero sí que éste está mezclado con una arcilla fundamentalmente magnésica denominada paligorskita con la que, según la bibliografía, se realizaba el pigmento conocido como azul maya.

Estudio del departamento de conservación preventiva del IPCE

En cuanto a la conservación de la pieza y su relación con el contenedor, la vitrina, la sección de conservación preventiva ha realizado un estudio de los factores de riesgo apoyándose en un estudio microclimático.

Se hicieron recomendaciones con anterioridad al estudio microclimático quedando reflejados en sendos informes¹, que concluyeron en la necesidad de incidir en

el mejor conocimiento de cómo funcionaba microclimáticamente la vitrina, y qué incidencia tenía en el Códice.

Así el 5 de junio de 2009 se colocaron dos *data logger* Hanwell (fig. 17), uno en la sala en donde se encuentra la vitrina del Códice y otro en el interior de la propia vitrina y se sustituyeron el 20 de mayo de 2010 por otros de iguales características. Por lo tanto, se dispuso de un ciclo anual para poder evaluar las condiciones climáticas (humedad relativa y temperatura) tanto de la sala como del interior de la vitrina.

Además, se pudo estudiar la estabilidad microclimática de la sala en relación a los datos exteriores del Museo de América, ya que el Instituto del Patrimonio Cultural de España tiene un sistema de seguimiento ambiental con registro de datos del ambiente exterior, que perfectamente son extrapolables al Museo de América, con muy ligeras variaciones.

Las tablas de oscilaciones anuales de humedad relativa y temperatura representaban claramente que la sala es un lugar estable en relación a las condiciones microclimáticas exteriores y que, además, se ve mejorada en el interior de la vitrina (a su vez protegida por una funda).

Por lo tanto, la sala y la vitrina son bastante estables en su ciclo diario y anual. Se puede observar en el gráfico anual como la humedad relativa dentro de la vitrina se encuentra estabilizada en todo el ciclo, teniendo como media un 44% de HR. En cuanto a la temperatura, se puede ver que se encuentra más afectada con la temperatura de la sala y del exterior teniendo de media 20° C² (fig. 18 y 19).

Dejando de lado algunas leves particularidades microclimáticas, que se suponen debidas a circunstancias excepcionales de visita, limpieza, ventilación, y teniendo en cuenta las características materiales del Códice y su estado de conservación, se realizó un análisis de las oscilaciones (medias y absolutas) así como de los valores máximos y mínimos, que junto a la caracterización de los valores promedio (44% HR, 20°C) se han deducido como referencias válidas para el control de las condiciones de conservación de la obra³ (fig. 20 y 21).

² El acero, material de constitución de la vitrina, es muy conductor, y aunque no influye demasiado en la HR, sí influye en la T.

³ Los datos medios en lo concerniente a las oscilaciones en un ciclo anual, en el interior de la vitrina, son:
- Oscilación absoluta diaria: 2% y 1,7°C.
- Oscilación media de las medias mensuales: 5% HR y 9,9 °C.
- Oscilación entre valores medios máximos y mínimos mensuales: 10%HR y 10,9°C.
- Oscilación absoluta anual: 11% HR y 10,9°C.

¹ Jhf-0708 "Asesoramiento sobre medidas de conservación preventiva para el Códice Trocortésiano del Museo de América" y cp- 0926 "Observaciones en la apertura de la vitrina del Códice Trocortésiano del Museo de América".

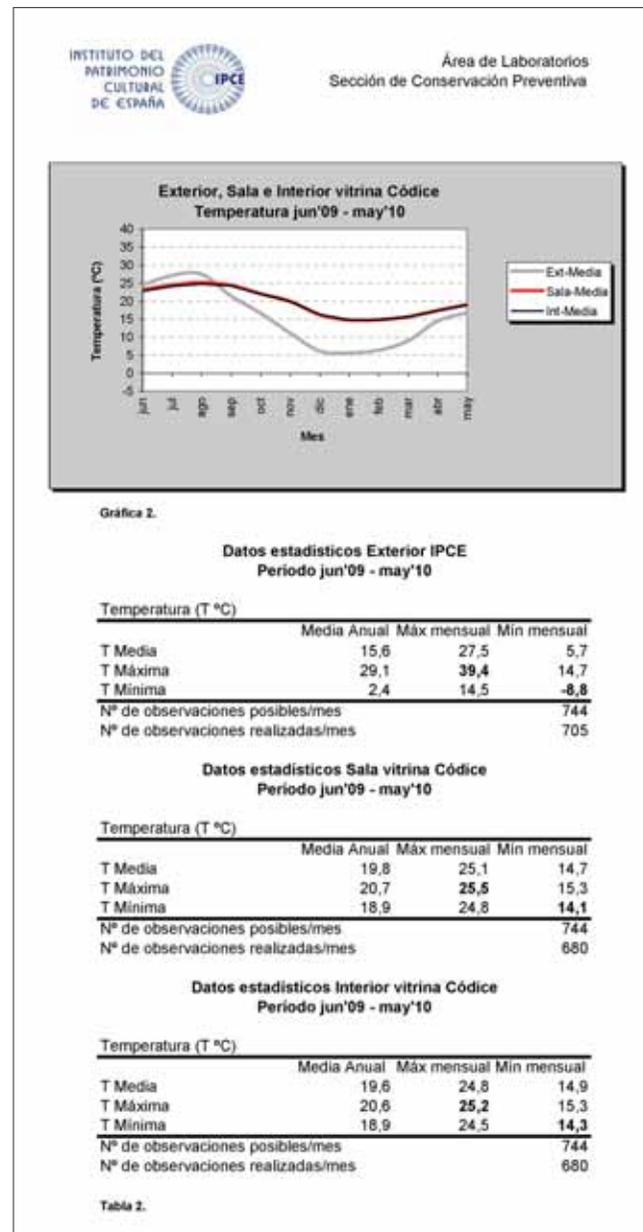
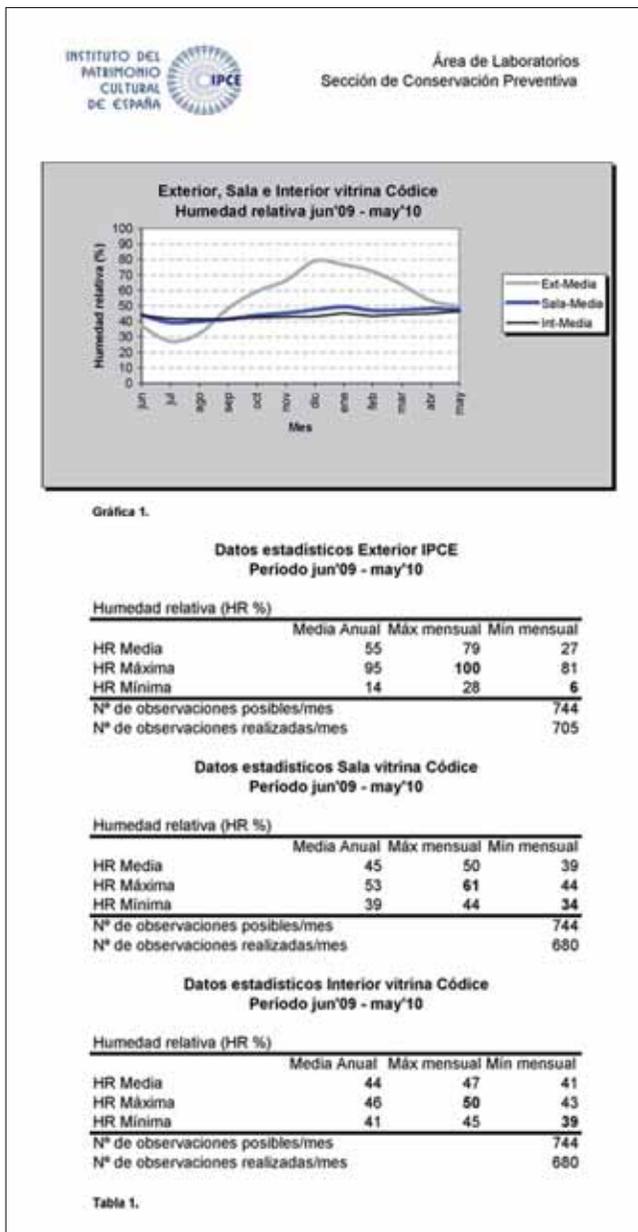


Figura 18 y 19. Datos extraídos del Estudio microclimático anual conjunto de Humedad Relativa y Temperatura, de junio de 2009 a mayo de 2010, del ambiente exterior, de la sala y del interior de la vitrina en la que está depositado el Códice Trocortesiano.

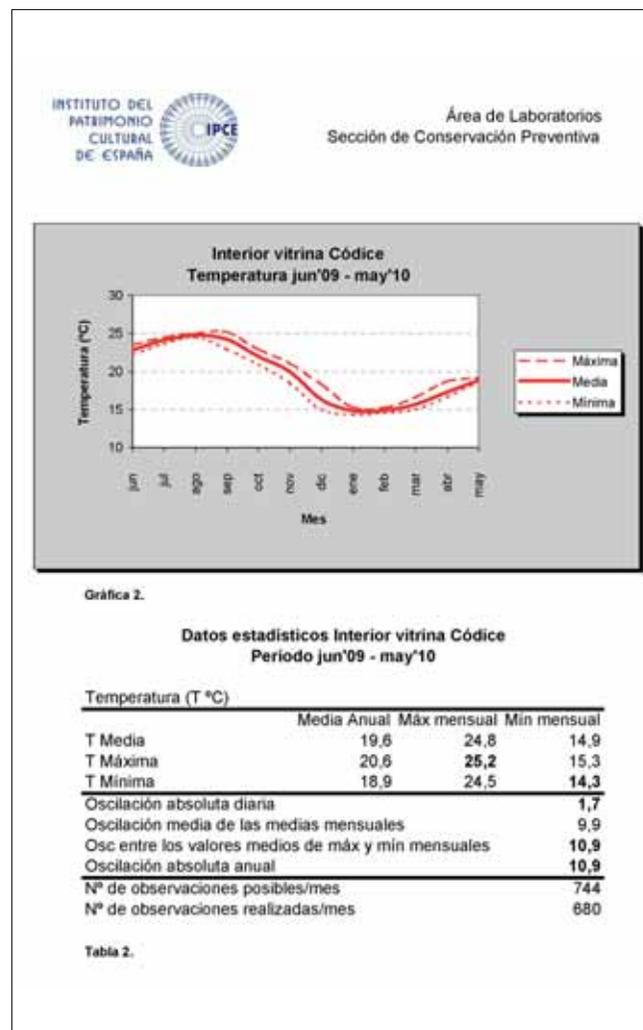
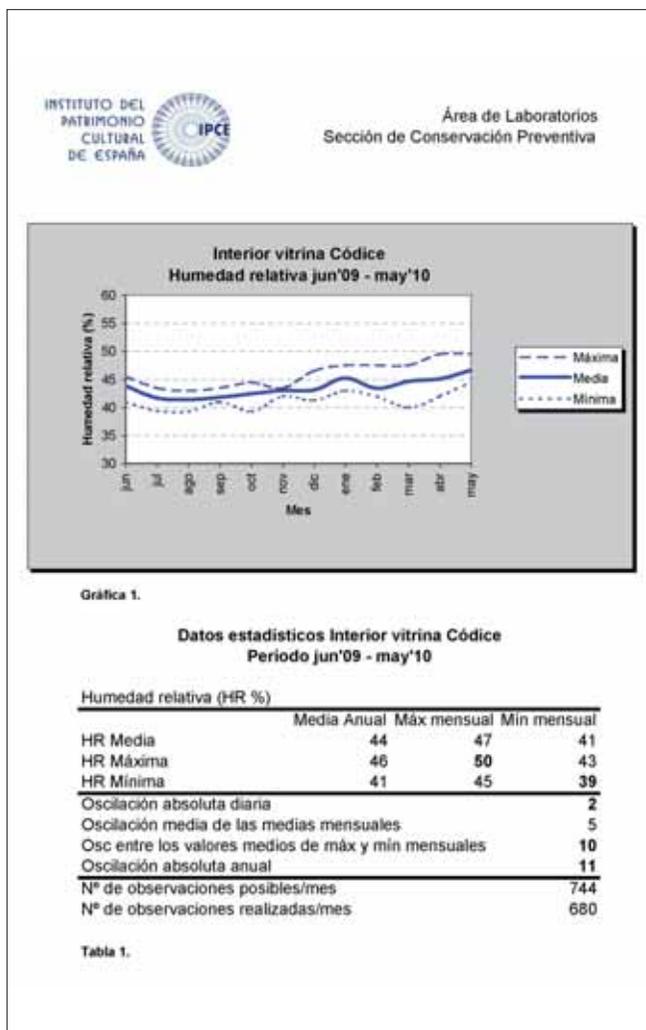
Valorando estos datos como aceptables pero considerando a su vez la fragilidad de la obra, y la recomendación en lo posible de mejora en la estabilidad de las condiciones ambientales para la conservación del Códice en el interior de la vitrina, se recomendó la mejora de la estanqueidad de la caja expositora y la introducción de art-sorb en la vitrina para una mejor estabilización de las condiciones.

Tanto la modificación así como su posible cambio debería tener en cuenta, según el análisis de riesgos (apoyado por el estudio microclimático) realizado por

la sección de conservación preventiva con la ayuda de Andrés Serrano, restaurador del centro:

Limitación del movimiento del Códice:

- Consolidación previa de las uniones de las hojas del Códice si así se considera, para evitar deformaciones.
- Material inerte que limite el movimiento del Códice en su contorno.
- Proximidad entre los vidrios para evitar deformaciones en la obra en caso de alteraciones de la HR.



Figuras 20 y 21. Datos extraídos del *Estudio microclimático anual individual de Humedad Relativa y Temperatura*, de junio de 2009 a mayo de 2010, del interior de la vitrina en la que está depositado el Códice Trocortesiano.

Caja expositora:

- Estudio de los materiales y construcción de la caja expositora según las dimensiones del Códice para evitar el pando de la misma.
- Vidrios laminados y con filtro de radiación UV.
- Soporte de la caja expositora con altura adecuada para la observación en horizontal de la exposición del Códice.
- Sistema de espejos que posibilite la observación de la cara posterior del Códice, ya que la vitrina debe mantenerse fija, impidiendo que el expositor gire para evitar daños físicos.
- Sellado de todo el interior de la vitrina y juntas dobles de la vitrina garantizando la estanqueidad (no utilizar neopreno).

- Posibilidad de apertura de la vitrina en caso de emergencia por personal del Museo que previamente habrá recibido las instrucciones oportunas.
- Seguimiento y control de las condiciones ambientales:
- Sistema de estabilización de humedad con Art-Sorb, con distribución adecuada en la vitrina y accesibilidad para el mantenimiento.
 - Sistema de registro continuo de las condiciones ambientales tanto del interior de la vitrina como de la sala mediante el sistema de seguimiento ambiental por radiofrecuencia del museo, o con data loggers autónomos.
 - Mediciones puntuales de la iluminancia en la sala.
 - Funda de protección o sistema de oscurecimiento similar al actual para evitar la incidencia de la iluminación cuando no se requiera acceder al Códice.

Además de estas recomendaciones, se dieron otras en relación de los posibles riesgos derivados del traslado, ya sea para la modificación de la vitrina como para su posible restauración⁴.

Conclusión

Después de 29 años del tratamiento de restauración del códice, hemos podido comprobar que la eliminación de las manchas no ha producido ningún tipo de reacción adversa y que el consolidante ha funcionado perfectamente para la sujeción del estuco al soporte de fibras y de los pigmentos al estuco, así como no se aprecian cambios ni en la superficie ni en los pigmentos de la obra.

⁴ Las recomendaciones dadas fueron :

1. En cuanto a condiciones ambientales y según lo estudiado, el espacio que acoge de manera temporal el bien cultural deberá tener las condiciones recomendadas en el estudio de condiciones ambientales, tanto en humedad relativa y temperatura como en iluminancia y radiación UV. En el movimiento de la pieza se deberá tener en cuenta estas condiciones e intentará aproximarse a los valores recomendados. Durante la estancia será necesario el seguimiento y control, de las condiciones ambientales de manera permanente para así tener un adecuado conocimiento del estado de conservación de la pieza.
2. El movimiento deberá estar planificado y gestionado previamente considerando determinados aspectos :
 - a) Se deberán tomar todas las medidas necesarias frente a la manipulación que eviten el deterioro del bien cultural por daños físicos. Se recomienda la utilización de un panel rígido que evite cualquier alteración de la posición actual del Códice. No se aconseja su plegado.
 - b) Se deberán planificar las rutas del movimiento teniendo en cuenta: dimensiones, obstáculos, posibles vibraciones y personal especializado necesario para su movimiento y control.
 - c) Se deberá poner en conocimiento del personal de seguridad encargado.
 - d) Condiciones ambientales. Se deberán evitar condiciones ambientales extremas durante su traslado.
3. El espacio de acogida debe ser un espacio seguro frente a robos y actos vandálicos, riesgos de inundación y de incendio. Se deberá controlar las condiciones ambientales y la limpieza de la sala para evitar problemas de biodeterioro. El mobiliario y su instalación en el espacio, para su restauración o depósito deberá cumplir con todas las medidas ya comentadas.

Por lo que estimamos que el tratamiento realizado ha cumplido todas las expectativas esperadas.

En este momento el IPCE y el Museo de América están realizando un proyecto para el estudio de los materiales constitutivos y estructura del códice, así como de su estado de conservación, comprobando la cohesión de los distintos componentes y realizando la consolidación de las zonas debilitadas. Además de un proyecto expositivo completo a corto plazo.

Bibliografía

COOKSEY, C. (2001): "The synthesis and properties of 6-Bromoindigo: Indigo Blue or Tyrian Purple? The effect of physical state on the colours of Indigo and Bromoindigo", en : Jo K(ed.), *Dyes in History and Archaeology* 16/17, pp. 97-104, Archetype Publications Ltd., London.

GARCÍA, M. A.; CHÉRCOLES, R., y SANZ, E. (2010): *La Ciencia y el Arte II*, Instituto del Patrimonio Cultural de España, Ministerio de Cultura, Madrid.

KROUSTALLIS, S., (2008): *Diccionario de materias y técnicas (I. Materias). Tesouro para la descripción y catalogación de bienes culturales*, Colección Domus, Museos Estatales, Ministerio de Cultura, Madrid.

OVARLEZ, S.; CHAZE, A. M.; FRANÇOISE GIULIERIE, F., y DELAMARE, F. (2005) : "Indigo chemisorption in sepiolite. Application to Maya Blue formation", *C.R.Chimie* 9, pp. 1243-1248.

SANCHEZ DEL RIO, M.; MARTINETTO, P.; REYES-VALERIO, C.; DOORHÉE, E., y SUAREZ, M. (2006): "Synthesis and Acid-resistance of the Maya Blue Pigment", *Archaeometry* 48, pp. 115-130.

VAZQUEZ DE ÁGREDOS, M. ^a L. (2007): "Los colores y las técnicas de la pintura mural maya". *Anales del Museo de América* 15, Madrid, pp. 55-66.

Una imagen subyacente en el retrato de Jovellanos de Goya

Clara González-Fanjul

Museo de Bellas Artes de Asturias
clarafanjul@yahoo.es

Araceli Gabaldón

Instituto del Patrimonio Cultural de España
aragabaldon@yahoo.es

Tamara Alba

Facultad de Bellas Artes
Universidad Complutense de Madrid
tamarafanjul@gmail.com

Resumen

Este trabajo se ha centrado en el estudio de la radiografía del primer retrato que Goya hizo de Gaspar Melchor de Jovellanos con motivo de su nombramiento en el Consejo de Órdenes en 1780.

La aplicación de los rayos X a esta pintura ha permitido conocer detalladamente el estado de conservación en el que se encuentra el conjunto, así como la manera en la que el pintor creó el retrato.

Sin embargo, la aportación más destacada de esta técnica en el presente caso ha consistido en el descubrimiento de la existencia de un retrato femenino totalmente terminado bajo el de Jovellanos, lo que condicionó el enfoque de esta investigación. Finalmente, se han estudiado las características técnicas de la pintura subyacente, así como las vestimentas de la retratada, comparándolas con la trayectoria artística de Goya, así como con la moda de la época. Todo ello con la intención de determinar la identidad de la mujer, así como la autoría de la composición, en la medida de lo posible.

Palabras clave

Radiografía, Goya, Jovellanos, pintura subyacente.

Abstract

The task has been focused on the study of the radiography of the first portrait that Goya painted of Gaspar Melchor de Jovellanos on occasion of his appointment to the Council of Military Orders in 1780.

The application of x-ray to this picture has made it possible to achieve a detailed perception of both the state of preservation of the composition as well as the procedure the painter followed to paint the portrait.

Nevertheless, the most outstanding contribution of the x-ray technique applied in this case has been the discovery of the presence of a complete female portrait below the one of Jovellanos and this fact has determined the approach to this research.

Finally, the technical features of the underlying painting have been looked into, together with the costume worn by the woman in the portrait. Both these things have been compared with Goya's artistic career and with the fashion at the time. The aim of the whole research has been to determine the woman's identity and the authorship of the composition as far as possible.

Keywords

Radiography, Goya, Jovellanos, underlying painting.

Introducción

Este retrato (fig. 1) en el que se representa a Jovellanos de cuerpo entero, en actitud elegante, con la playa de San Lorenzo de Gijón al fondo, pintado al óleo sobre una tela de 205 x 116 cm, es el primero que hizo Goya a su amigo entre 1784–1785 (según Gudiol)¹, con motivo de su nombramiento en el Consejo de Órdenes² en 1780. La forma de representarlo está influenciada por los retratos ingleses, que en vez de ponerle atributos, tratan de destacar la psicología del personaje, la naturalidad en la actitud y sus cualidades humanas.

La obra permaneció colgada en la casa familiar de Cimadevilla, en Gijón, durante casi siglo y medio, hasta que en el año 1946, D. Carlos Cienfuegos-Jovellanos y Bernaldo de Quirós, decidió venderla a la familia catalana Valls Taberner, propietarios del Banco Popular y residentes en Barcelona. El 7 de abril del 2.000, cincuenta y cuatro años después, su propietario, Isidro Valls, lo vendió en 500 millones de pesetas que fueron aportados por Hidroeléctrica del Cantábrico como parte del pago del Impuesto de Sociedades. También intervinieron en la operación el Gobierno de la Nación, el Principado y el Museo de Bellas Artes de Asturias. De este modo, el retrato de Jovellanos pasó a formar parte de las colecciones del Estado adscrito al Museo de Bellas Artes de Asturias, donde permanece expuesto desde entonces.



Figura 1. Imagen visible del retrato de Jovellanos.

de Jovellanos y el historiador del arte Juan Agustín Ceán Bermúdez.

Jovellanos y Goya mantuvieron una gran amistad a raíz del ingreso de ambos en la Real Academia de Bellas Artes de San Fernando en 1780. En el discurso de ingreso pronunciado por Jovellanos en 1781, elogió la pintura de Goya destacando el naturalismo de su dibujo en contraposición a la excesiva idealización de la belleza de los neoclásicos. Jovellanos, valoraba en la pintura de Goya su imaginación y capacidad de invención, la técnica pictórica con sus magistrales toques de luz de influencia velazqueña que definía como “efectos mágicos” y también la defensa de la tradición española que, según él, no desmerecía nada de la flamenca, francesa o italiana, predominantes en España en la pintura del siglo XVIII.

Goya y Jovellanos

Francisco de Goya realiza su período de formación en Zaragoza desde 1765 hasta 1771 y se traslada a trabajar en Madrid en 1774. Con la ayuda de su cuñado Bayeu, trabaja en el taller de Mengs desde 1775 hasta 1792 para la Real Fábrica de Tapices de Santa Bárbara.

Fue introducido en la élite de la cultura española gracias a la amistad que mantuvo con Gaspar Melchor

¹ Gudiol señala que este retrato fue pintado entre 1784-85 (Gudiol, 1970: 220). En cambio otros autores como Javier González Santos lo fechan entre 1780 y 1783 (González, 1994: 82).

² El Consejo de las Órdenes era la Institución encargada del funcionamiento de las órdenes militares de Santiago, Calatrava y Alcántara durante la Edad Moderna en España. Su esfera de actuación se extendía al ámbito territorial de las Órdenes Militares, es decir, dos ciudades, 250 villas y 100 aldeas. Éste Consejo poseía unas atribuciones excepcionalmente amplias, teniendo competencias en materia de consultas, administración y justicia. Además le concernía todo lo gubernativo y contencioso de los colegios y monasterios.

Gracias a estas amistades, Goya recibe numerosos encargos. Jovellanos fue el que intercedió para que el Consejo de las Ordenes Militares le encargara cuatro figuras de tamaño natural de la Inmaculada Concepción; San Benito; San Bernardo y San Raimundo de Peñafort, para el Colegio de Calatrava de Salamanca. Siendo Ministro Jovellanos, le encargó a Goya la decoración de la cúpula de San Antonio de la Florida, que es una de sus obras más emblemáticas.

A lo largo de toda la década de 1780, Goya entra en contacto con la alta sociedad madrileña, el hecho más importante es la aparición de los primeros mecenas que aprecian su pintura y relanzan su carrera. En esta época, establece relación con el Conde de Floridablanca, fue protegido de Ventura Rodríguez, quien le presentó al Infante D. Luis, hijo de Felipe V y hermano de Carlos III, a cuya mujer retrató en 1783 con una polonesa, tocado de plumas y una manteleta. Se convierte en el retratista de moda apreciado y protegido por las familias más importantes de la aristocracia madrileña, los Medina-celli, y los Benavente-Osuna, de todos ellos dejará una importante galería de retratos.

Los primeros retratos documentados datan de 1783, es la primera fecha en la que Goya ejecuta retratos de relevancia y la mayor parte de los encargos que recibió fueron para obras de tamaño natural, los anteriores no salían de lo establecido por las corrientes artísticas del momento.

De Jovellanos hizo dos retratos, éste que fue pintado entre 1784-85 y el más conocido del ilustrado gijónés en el que aparece sentado en actitud meditativa a la edad de 53 años, que fue pintado por Goya en 1797, cuando Jovellanos acababa de ser nombrado Ministro de Gracia y Justicia. Este último fue vendido en 6.000 reales y en la actualidad pertenece al Museo del Prado.

El retrato ocupa la mayor parte de su producción y fue su principal fuente de ingresos (cobraba entre 10.000 y 15.000 reales por retrato hacia 1800).

Goya evoluciona mucho y aplica una técnica brillante, empieza a captar en los rostros de los personajes sus rasgos psicológicos y logra un gran parecido con los retratados, cosa muy valorada en esa época.

Destacan sus retratos de mujeres en los que realza sus cualidades naturales, su personalidad y les pone atributos relacionados con sus aficiones. El pintor huye de representarlas dentro del gusto de la época, con una belleza artificial y un paisaje rococó como fondo.

Poco a poco adquiere prestigio y en 1785 es nombrado Teniente Director de Pintura de la Academia de San Fernando (subdirector). En 1789, cuando Goya tenía 43 años, sube al trono Carlos IV y le encarga un retrato.



Figura 2. Habitación y cama donde murió.

Finalizado éste, el rey lo nombra Primer Pintor de Cámara, lo que le permite obtener una posición desahogada.

A Goya le importaba mucho la indumentaria. Es sabido que visitaba tiendas de ropa para conocer lo que se llevaba y posteriormente utilizarlo en sus retratos. En los ropajes emplea una técnica basada en la aplicación de amplias manchas de color, mediante las que logra un efecto que simula las diferentes calidades de las telas, de los bordados de oro y plata y también las condecoraciones y joyas de los retratados, siempre que la obra se observe a cierta distancia.

Jovellanos y Ramírez, Gaspar Melchor de (Gijón, 1744-Puerto de Vega, 1811)

Gaspar Melchor de Jovellanos nació en Gijón el 5 de enero de 1744. Se formó en Oviedo, Ávila y Alcalá de Henares, finalizando sus estudios de derecho y economía en 1768 cuando tenía 24 años.

Su gran personalidad la desarrolló en Sevilla, donde era Magistrado en la Real Audiencia, debido a su asistencia hasta 1773, a la tertulia de D. Pablo de Olavide en los Reales Alcázares. “Allí me hicieron las entrañas” solía decir cuando se refería a Sevilla.

Fue un destacado jurista, político, ensayista y escritor y se le considera uno de los representantes más importantes del enciclopedismo ilustrado español.

Su amistad con Ceán Bermúdez, fue fundamental para que Jovellanos tuviera contacto con las Bellas Artes. Fue uno de los impulsores de la creación de la Escuela Sevillana de las Tres Nobles Artes, que se inauguró en 1770, aunque no tuvo reconocimiento oficial hasta 1775.



Figura 3. Equipo de trabajo para la captación de imágenes.

162

En 1778 el rey lo nombra alcalde de Casa y Corte y se traslada a vivir a Madrid, donde mantuvo una vida social intensa. En esta época, ingresa en la Real Sociedad Económica de Madrid, en la Academia de Historia, en la Real Academia de la Lengua Española, en la de Cánones y en la Real Academia de Bellas Artes de San Fernando. Su discurso de ingreso como académico de Bellas Artes, pronunciado el 14 de julio de 1781, se tituló *El elogio de las Bellas Artes*.

En 1780, lo nombran Consejero de las Órdenes Militares, por lo que tuvo que supervisar las obras en los palacios, conventos, colegios y casas bajo la jurisdicción del Consejo.

Al tener que contratar obras, contó con el asesoramiento de Antonio Ponz, Secretario de la Academia de San Fernando y mantuvo una relación directa con artistas, hecho que favoreció el establecimiento de vínculos personales con pintores y grabadores madrileños, como fue el caso Francisco de Goya con quien mantuvo una gran amistad.

Jovellanos le sugiere el proyecto de Diccionario de artistas a Ceán Bermúdez en 1794, que fue publicado por la Real Academia de San Fernando en 1800 y consta de seis tomos. Él mismo le proporciona mucha información y le indica tanto la forma de redactarlo, como el modelo de diccionario ordenado por apellidos alfabéticamente, el título y el prólogo, del que es coautor.

También tuvo la afición de coleccionar cuadros de pintores importantes entre los que se encontraban obras Velázquez, Zurbarán, Murillo, Carreño de Miranda, algunos cuadros de pintores italianos, obras de Mengs, de Manuel Bayeu y varias de Goya.

En Asturias jugó un papel muy destacado en lo que se refiere al fomento de la enseñanza y a la reforma de los estudios universitarios, dando especial importancia a la enseñanza del dibujo para desarrollar el gusto artístico en los nobles e intelectuales y el desarrollo de las facultades manuales en los alumnos. Además, visitó, analizó y describió diversos monumentos de la región.

Godoy nombra a Jovellanos Ministro de Gracia y Justicia el 10 de noviembre de 1797, con el encargo de reformar los estudios universitarios, cuyo informe para este tema lo presenta en 1798; sus opiniones sobre la Inquisición y un Expediente de Ley Agraria que perjudicaba los intereses de muchos, desemboca en un intento de envenenamiento que deja muy deteriorada su salud. Poco a poco aumenta el desprestigio de su persona y Godoy lo cesa como ministro.

Regresa a Gijón y dedica su tiempo al Instituto de Estudios Asturianos de Náutica y Mineralogía, que había creado con la ayuda de su hermano Francisco de Paula. Después de la invasión de la ciudad por los franceses,



Figura 4. Radiografía.

huye con un grupo de gijoneses en el bergantín «Volante» que se ve inmerso en una fuerte tempestad y tienen que refugiarse en Puerto de Vega, donde fue hospedado en casa de su amigo don Antonio Trelles Osorio y allí fallece de una pulmonía el 28 de noviembre de 1811.

Justificación del estudio radiográfico y reflectográfico

Con motivo de la petición de préstamo de la obra objeto de este estudio para la exposición México 200 años, se llevó a cabo una inspección de su estado de conservación



Figura 5. Reflectografía.



Figura 6. Imagen radiográfica superpuesta de los dos retratos.

con el fin de comprobar si estaba o no en condiciones de viajar. Se observó que la capa pictórica era muy gruesa y también se detectaron pequeños desprendimientos y pérdidas de pintura que no dejaban el lienzo al descubierto, esto hizo sospechar que podía haber algo debajo.

En aquel momento, el Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE) (fig. 3), había solicitado, dentro del proyecto de estudio de la obra de Fernando Gallego, efectuar estudios radiográficos de varias obras de su colección. El Museo sugirió incluir en dicha petición el retrato de Jovellanos de Goya, con la finalidad de observar lo que sucedía en su interior, sugerencia que fue aceptada con sumo interés por parte del IPCE³.

Procedimiento radiográfico y reflectográfico

La radiografía (fig. 4) fue hecha en una sola toma, uniendo verticalmente cuatro tiras de película radiográfica de 30 centímetros de ancho y de la misma altura del cuadro, abarcando así la superficie total de la obra. Para ello, se hizo uso de un equipo portátil de la marca PHILIPS, modelo MG 161 L, de potencial constante, con ventana de berilio, tubo MCN 165 y con tensión de pico de 160 kV.

La película utilizada fue de tipo II norma ASTM-D-7 de AGFA, en formato de rollo. Durante la exposición de la obra a los rayos X se aplicó una tensión de 40 kV, a una intensidad de 10 mA, durante 4 minutos, a una distancia de 4 metros entre el foco emisor de radiación y la película adherida a la obra. El revelado de la película se efectuó con una procesadora de tanque profundo STRUCTURIX NDT1, en modo automático y continuo a 30° Centígrados, durante 8 minutos.

Las placas radiográficas fueron digitalizadas con un escáner marca ARRAY CORPORATION, modelo 2455 (2905) HD⁴, dotado de una fuente láser y un sensor de impulsos fotomultiplicador. Siendo el tamaño del píxel real de 50 micrómetros, la profundidad espectral en la captura directa en niveles de gris de 12 bits por píxel y la densidad óptica de 4,7.

Posteriormente, estas imágenes fueron unidas con ayuda del programa VARIM, lo que ha permitido obtener una visión global de la radiografía de esta obra, así como el estudio detallado de sus características.

Para la reflectografía (fig. 5) de infrarrojos se utilizó una cámara digital con sensor de InGaAs, modelo XEVA-FPA-1.7-640. Esta cámara abarca un rango espectral comprendido entre los 900 a 1700 nm y tiene una resolución espacial de 640 píxeles x 512 píxeles. Como fuente lumínica se empleó luz de tungsteno, que se dispuso de modo fijo procurando que incidiera homogéneamente en toda la superficie de la obra. Las imágenes capturadas se introdujeron de manera automática en el espacio de trabajo del programa VARIM. A continuación se unieron, también automáticamente, marcando cuatro puntos, dos en cada imagen adyacente⁵.

Con el fin de tener una imagen de referencia en el espectro visible, se hicieron fotografías con una cámara digital CANON EOS-1 Ds Marks II y un objetivo CANON COMPACT-MACRO LENS EF 50mm, e iluminación de tungsteno.

La radiografía

El uso de los rayos X en las pinturas permite conocer no sólo cuál es el estado de conservación de las obras, sino que orienta también sobre el proceso creativo.

Para interpretar adecuadamente una radiografía no sólo es necesario obtener placas de buena calidad en las que se diferencie una amplia gama de grises que permitan distinguir los distintos materiales presentes en las obras, sino que es preciso también estar familiarizado con la observación de imágenes radiográficas para poder determinar la correspondencia de las formas y niveles de grises que se ven, con los materiales constitutivos y los deterioros que se detecten.

En los cuadros al óleo la variación de grises de la placa radiográfica depende del espesor originado por las pinceladas superpuestas, así se verán mas blancas aquellas zonas donde la capa es más gruesa o está compuesta por elementos de número atómico alto, mientras que la imagen es más oscura o apenas visible en el caso contrario.

Los pigmentos que más interceptan a los rayos X y muestran los signos más marcados de la imagen indi-

³ El equipo enviado por el IPCE estaba integrado por Araceli Gabaldón, Tomás Antelo y Miriam Bueso, así como por Carmen Vega de la UPM y Tamara Alba de la UCM.

⁴ Las placas fueron digitalizadas por Ángeles Anaya. El dispositivo utilizado fue adaptado especialmente para obras de arte de gran formato por los técnicos del IPCE, atendiendo a las necesidades del Laboratorio de Estudios Físicos, en el proyecto en el que también participaron las empresas Array Corporation y SERINGSOFT.

⁵ Este tipo de unión para la formación de mosaicos de reflectogramas es la que mejores resultados ofrece de cuantas se han ensayado en el Laboratorio de Estudios Físicos del IPCE.

cando la dirección del pincel como si fuera un dibujo preparatorio, son los que tienen base metálica como: los blancos de plomo, los amarillos de cromo y de Nápoles, los rojos de minio y el bermellón.

Examen radiográfico

El estudio de la radiografía del retrato de Jovellanos de Goya, ha permitido obtener información de dos tipos. De un lado, se ha podido conocer detalladamente el estado de conservación en el que se encuentra esta obra y por otra parte, ha sido posible conocer cómo fue creada.

Estado de conservación de la obra

Con respecto a su estado de conservación, lo primero que llama la atención son las cuñas insertadas en las cajas de las esquinas del bastidor, debido a que en 1780 todavía no se usaba este sistema, por lo que se puede deducir que el bastidor ha sido cambiado y no es el original.

Aunque el soporte está reforzado con un reentelado flotante⁶, en la radiografía se distingue la imagen de la tela original, que está tejida en ligamiento simple (1 x 1) y se manifiesta como una red de finas rayas claras y oscuras, debido a la diferente capacidad de absorción de los materiales. Las oscuras representan los hilos de la urdimbre y de la trama, mientras que las claras se deben al empaste del material muy radio-absorbente usado para la preparación⁷, que está metida entre los hilos. La preparación se ve en forma de amplias estrías horizontales,

⁶ El denominado "reentelado flotante" consiste en la colocación de una tela que refuerza a la original por su reverso, pero sin adherirla con cola, sino tensándola sobre el bastidor y montando el cuadro original encima.

⁷ La preparación se aplica a la superficie pictórica del soporte para ofrecerle un plano liso y adecuado para recibir los colores, pero también para garantizar dureza y amortiguar los movimientos en la pintura aportando mayor resistencia al cuadro. Otras funciones de la preparación consisten en aislar a la pintura del plano inferior, asegurando y neutralizando las contracciones y los movimientos del soporte y, por último, la preparación tiene el cometido de absorber el exceso de aceite y de barniz procedente de la pintura, sin empobrecerla por esto. Goya utilizaba albayalde de dos tipos: uno fino que contenía más impurezas para la imprimación y otro de mayor calidad, el albayalde entrefino en la capa pictórica para conseguir sus intensas y particulares luces (Bruquetas et al, 2008: 129-131). Goya suele repetir la manera en la que imprima los soportes, tal como se ha constatado en otros cuadros suyos estudiados. Utiliza una Greda de color rojo mezclada con albayalde y minio. Encargaba esta operación a los imprimadores que tenía a su servicio. En la documentación de los gastos realizados aparecen los nombres de Alexandro Cittadini y el de Pedro Gómez (Bruquetas et al, 2008: 127).

verticales y semicirculares, lo que indica que está aplicada con una brocha. En este caso es muy visible, porque no está alisada con piedra pómez como se recomendaba hacer en los manuales antiguos para eliminar las marcas del instrumento con el que se aplicaba.

Se puede observar, por la diferencia de densidad de los hilos, que el soporte original tiene los bordes añadidos en todo el perímetro además de varios injertos, realizados con un tejido diferente, localizados en la mitad inferior.

También se han detectado varios retoques aplicados sobre estucos añadidos, arañazos y roturas que no afectan a los rasgos esenciales de los retratados.

El craquelado⁸ es más abundante y de estructura más amplia donde la capa es más gruesa, es decir, donde se ve la figura de Jovellanos, la escamación se ha producido en mayor grado a partir de la preparación aplicada entre los dos retratos debido al distinto comportamiento del rico estrato pictórico con relación al soporte de tela.

Técnica de ejecución del retrato

En lo que se refiere a la técnica de ejecución de este retrato, la radiografía ha permitido conocer los rasgos pictóricos de los estratos internos, con los que se forma la primera fase del desarrollo gradual de la obra. Es en ellos donde el artista actúa con mayor libertad y es más espontáneo en su creación, aplicando trazos que representan su personalidad como si fueran huellas dactilares.

El resultado más impresionante de esta radiografía ha sido la revelación de una antigua imagen latente, es decir una imagen pintada anteriormente y tapada por el artista.

En este sentido, se debe señalar que en la pintura de Goya es frecuente encontrar lienzos reutilizados⁹ en los que aparecen imágenes subyacentes. Así, *La Condesa de Chinchón*, esconde debajo otros dos retratos totalmente terminados, realizados por Goya a José Álvarez de Toledo y Gonzaga, Marqués de Villafranca y duque de Alba y a Manuel Godoy, esposo de la condesa. Otros cuadros de Goya con imágenes subyacentes son: el *Retrato del*

⁸ En el XVIII el "craquelado" es más uniforme que en épocas anteriores y da lugar a diferentes polígonos. La red de escamaciones es más nítida en las zonas donde el empaste pictórico es más rico en pigmentos muy densos, mientras que las partes en las que hay presencia de pigmentos orgánicos y lacas de baja densidad es mucho menos evidente, porque tienen menos grosor.

⁹ Goya pintaba los retratos de sus amigos en una sola sesión y por ello utilizaba lienzos en los que ya había otros motivos representados. De esta manera podía trabajar más rápido y sin tener que esperar que secaran las capas internas de pintura.



Figura 7. Imágenes de los tocados y mantillas; a) Imagen radiográfica del tocado del retrato subyacente; b) Tocado de María Teresa de Borbón.

Duque de Wellington, con otro retrato de Godoy debajo; *El Garrochista* del Museo del Prado, bajo el que también hay un retrato de Godoy; el *Retrato de Josefá Bayeu*; *La lechera de Burdeos*; y otros.

La preferencia de Goya por reutilizar lienzos no se debe a la escasez de materiales, sino que necesitaba aprovechar las capas de pintura ya secas como base para poder ejecutar esas obras con gran rapidez, sin tener que esperar a que secan las capas interiores. Gracias a este método, pudo hacer algunos retratos en una sola sesión, principalmente los de sus amigos.

En este caso y puesto que la imagen subyacente es la que se desconoce, los comentarios del estudio radiográfico se basarán principalmente en la descripción de la figura femenina. No obstante, dado que la radiografía ofrece con bastante nitidez las imágenes de los dos retratados en el mismo plano, se utilizarán algunos signos radiográficos del retrato masculino para establecer comparaciones de factura, ya que no hay ninguna duda de que el retrato visible ha sido realizado por Goya.

El retrato femenino oculto

Los rayos X, han permitido penetrar en el secreto más íntimo de esta obra, al ofrecer la imagen de su “estructura interna”, con la que se ha podido observar lo que está bajo la superficie visible, allí donde el ojo humano no puede alcanzar.

La imagen que aparece debajo del retrato de Jovellanos, está muy confusa y entremezclada (fig. 6) en la parte derecha de la obra, (desde el punto de vista del espectador), debido a la aplicación de una capa de preparación intermedia en la mitad y parte baja del cuadro, posiblemente con la intención de tapar los empastes de los adornos del vestido y tratando de nivelar la superficie para poder aplicar con mayor facilidad la pintura del retrato superpuesto.

Por el contrario, en la mitad izquierda del cuadro es posible distinguir la figura femenina con mayor nitidez, puesto que la pintura aplicada para ejecutarla absorbe más radiación que la del personaje masculino. Esto indica que o bien el peso molecular de los pigmentos de la compo-

sición que subyace es mayor que el de los pigmentos del retrato de Jovellanos, o bien que la materia pictórica del retrato femenino tiene mayor grosor o incluso podrían darse las dos circunstancias. Así, ha sido posible comprobar el elevado grado de acabado de la cabeza de la mujer con una definición perfecta de sus facciones, así como el tocado y el vestido.

De esta manera se ha podido determinar que la composición que subyace corresponde al retrato de cuerpo entero de una mujer joven que mira hacia el lado opuesto del retrato visible. Su imagen es turbadora, de gran belleza, muestra unos trazos potentes y nerviosos, comparables a los golpes de cincel de un escultor, a veces, parecen notas salpicadas en un pentagrama. Tiene unas facciones alargadas con nariz y barbilla prominentes, destacan los ojos de expresión despierta con una forma de mirar profunda y distante.

Lleva un tocado de rosas con mantilla (fig. 7a y 7b) presumiblemente blanca, parecido al que lleva María Teresa de Borbón cuando era niña (1783), la factura de la boca (fig. 8a y 8b) y los ojos son muy similares entre las dos retratadas.

Vestimenta de lujo (fig. 9a y 9b) con un traje de perfollos dentro de la moda de la época, aunque no ha sido posible distinguir si se trata de una polonesa de muselina o de un robé a l'anglaise. En este sentido, se debe señalar que al natural estos dos trajes son muy diferentes entre sí, sin embargo, en la radiografía únicamente se ven pinceladas que construyen elementos que podrían pertenecer a ambos. Así, la lazada situada en el pecho induce a pensar que es una polonesa, pero la imagen global del vestido es muy similar al del robé a l'anglaise que lleva la Marquesa de Benavente en el retrato que le hizo Goya.

La mujer del retrato subyacente viste un traje con manga tres cuartos, amplio escote terminado en un pico ribeteado con un volante fruncido y una lazada en el centro. La parte baja de la falda está adornada con un volante que parece ser de la misma tela del escote, el tobillo y uno de sus zapatos están al descubierto. El zapato tiene forma puntiaguda (chinela), al estilo de la época. La mujer lleva un bolsito colgado de su muñeca derecha y un objeto circular que no se distingue bien, porque la imagen coincide con el travesaño del bastidor. La mano izquierda reposa sobre algún mueble que pudiera ser una mesa y en ella lleva una pulserita de tela, lo que podría simbolizar un compromiso. La pose de su brazo derecho, en jarras, ayuda a crear cierto efecto de movimiento.

Aunque no se sabe, de momento, quien es la retratada, parece ser que es una dama de la nobleza debido a su vestimenta y a la posición de la mano izquierda



Figura 8. Imágenes radiográfica y visible de la subyacente y María Teresa de Borbón; a) Detalle de la boca del retrato subyacente; b) Detalle de la boca de María Teresa de Borbón.

que reposa sobre un mueble, representación que estaba reservada solamente a los miembros de la nobleza. Tiene que ser un personaje relacionado con Goya entre 1782 y 1785, porque, en primer lugar, el pintor no establece contacto con los nobles hasta 1780 y, por otro lado, en 1781 Goya pinta en Zaragoza y no regresa a Madrid hasta abril de 1782.

El retrato femenino se pintó de forma rápida al toque directo de pincel, partiendo seguramente de un estudio previo, ya que no se observa ningún arrepentimiento ni vacilación o insistencia en el trazo, como se puede comprobar en las pinceladas de ejecución mostradas en la radiografía.

Las pinceladas que señalan las luces y las sombras, el volumen y los detalles son perfectas, la figura está trazada con toques puntuales vibrantes y rápidos, bastante carga-



Figura 9. Imagen de ambos vestidos; a) Imagen radiográfica del vestido del retrato subyacente; b) Imagen del vestido de la Duquesa de Osuna.

dos de pigmento¹⁰. Tanto en las carnaciones como en el traje, marcan las líneas esenciales y describen los distintos elementos terminados con gran precisión mediante pinceladas y toques que modelan la figura, la cabeza y el vestido, mostrando claramente los adornos y hasta la calidad de las telas. También se observa el uso de un pigmento menos denso en las partes más amplias aplicadas con largas pinceladas oblicuas. La tonalidad del fondo se obtuvo con pinceladas bastante desordenadas que van en todas direcciones, muy diluidas y poco absorbentes.

En el tocado de rosas, la pincelada es mucho más decidida, libre y vivaz, utiliza unos toques certeros que

siguen las formas y describen cada elemento y otro tipo de pinceladas movidas y zigzagueantes (fig. 10) que representan la caída de la mantilla.

El rostro (fig. 11) está resuelto con un toque de pincel cargado con un pigmento muy radioabsorbente, con una pincelada que modela de forma fundida las facciones y permite ver con claridad los rasgos de la retratada. Sólo destaca las luces con trazos anchos en la frente y en los pómulos, utilizando pigmentos de alta absorción radiográfica. Igual tratamiento reciben el cuello y los brazos, en los que la pintura aparece fundida con trazos envueltos.

En el traje utiliza un pincel fino para aplicar pequeños toques (fig. 12) horizontales y verticales, con pinceladas entrecortadas que señalan los detalles y las puntillas del lateral de la falda. En cambio, usa un pincel más ancho y una pincelada más densa y rugosa, mucho más larga y movida, para representar el corpiño y el lazo central (fig. 13). En la zona ribeteada con un volante en el escote y en la cenefa de la falda, utiliza un “sutil tratamiento de veladuras” que produce una sensación de textura de gasas.

¹⁰ Con el empleo de aceite como aglutinante, el tono cromático se obtenía mezclando distintos pigmentos con el blanco de plomo y no mediante la superposición de capas del mismo color en diferente tonalidad. Goya solía mezclar sus pigmentos con albayalde. Debido al contenido de plomo de este material, la pintura absorbe la radiación y por ello, la imagen radiográfica de esta pintura resulta rica en contrastes, con evidencia de la marca del pincel y de la superposición de pinceladas.



Figura 10. Imagen radiográfica de la mantilla del retrato subyacente.

El retrato está pintado con un trazo impetuoso (fig. 13) y una técnica segura, delicada y primorosa que describe cada detalle con gran precisión.

El estudio comparativo de la ejecución de ambos retratos ha permitido conocer que ambas figuras están delimitadas mediante finas pinceladas lineales y blancas -muy radioabsorbentes (fig. 14), tal como suele ocurrir en las obras de Goya. Así mismo, las pinceladas que describen el contorno de la puntilla que sobresale en la mano de Jovellanos son muy similares a las que construyen los cordones del bolsito de ella. También los trazos de los zapatos del hombre coinciden con aquéllos que marcan el lateral y los adornos de la falda de ella (fig. 15). Estas últimas pinceladas son cortas y se extienden desde la derecha hacia la izquierda.



Figura 11. Imagen radiográfica: pinceladas que modelan las facciones.

Moda y costumbres en esa época

169

Hay que recordar que hasta el siglo XIX, la moda estaba limitada a las clases altas, por lo general, la femenina venía de Francia y la masculina de Inglaterra.

En el siglo XVIII, con la llegada de los Borbones y la subida al trono de Felipe V, comenzó el reinado de la moda francesa en España, modistas llegadas de Francia se afincaron en Madrid y elaboraron versiones propias o adaptaciones de esta moda, también las modistas españolas empezaron a copiar esas tendencias, la propia mujer de Goya era una buena modista y se sabe por las cartas enviadas a su amigo Zapater, que en 1783, estaba cosiendo un robé a l'anglaise que en España se llamó "baquero".

Los Borbones fomentaron el paseo y la vida pública como signo de modernidad, el Prado constituía el de moda y era un verdadero escaparate a donde acudía la gente de la alta sociedad para dejarse ver con las últimas novedades de París.

La mujer empezó a ser reconocida en el siglo XVIII por sus dotes intelectuales. Poco a poco se fue introduciendo en la vida pública, comenzó a acudir a tertulias y también al Paseo del Prado para exhibir y lucir la última moda. Las que iban a pie se vestían de negro con una mantilla blanca o negra, en cambio, las que iban en sus carruajes lucían la última moda llevando también mantillas blancas.

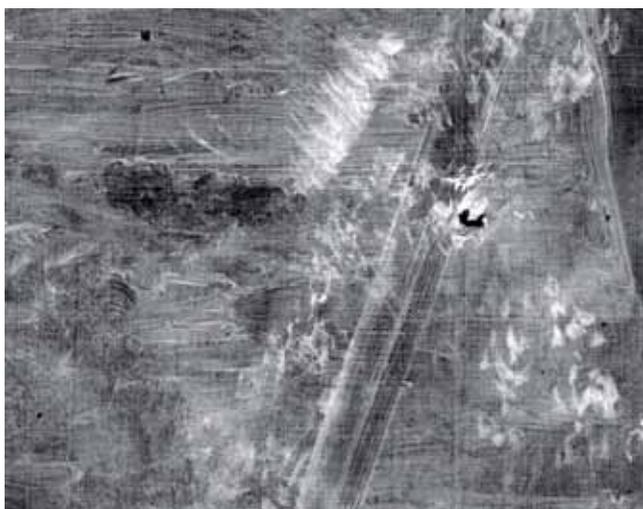


Figura 12. Imagen radiográfica: pinceladas sueltas del vestido.



Figura 13. Imagen radiográfica: pinceladas que describen los adornos del vestido de ella.

Según comentario del francés Bourgoing, destinado en la embajada francesa en Madrid entre 1777 y 1785, al describir al Paseo del Prado: “En lugar de ese abigarramiento de trajes y peinados que en otros lugares públicos de Europa despliega una variedad sin la cual el gusto



Figura 14. Imagen radiográfica: líneas blancas que remarcen las figuras en los cuadros de Goya.

no se concibe, no se ve en el Prado más que mujeres uniformemente vestidas cubiertas de grandes mantillas negras o blancas, que privan de una parte de sus rasgos, y hombres envueltos en sus vastas capas de color oscuro en su mayoría, de suerte que este Prado, con todo lo hermoso que es, parece por excelencia el teatro de la gravedad castellana”.

A partir los años 70, las cabezas de las mujeres peinadas con rizos pequeños, empezaron a crecer con postizos hasta llegar a unas cabezas descomunales en las que, sobre el peinado muy alto, se ponía un bonetillo muy adornado con todo género de cosas (plumas, flores, etc.) que las hacían parecer más altas.

El uso de la mantilla, se impuso a finales del siglo XVIII (1780) entre las mujeres nobles y de la alta burguesía.

La polonesa era un traje largo y abierto por delante hacia los laterales, que se abrochaba sobre el pecho con una lazada, también se colocaba una especie de cuerpo interior o falso chaleco cosido a los extremos del forro del cuerpo. Aparece en España en 1775, se puso de moda durante el reinado de Carlos III y deja de estarlo en 1785.

La muselina era una tela muy fina traída de la India por los ingleses, fue la tela protagonista del siglo, empe-



Figura 15. Imagen radiográfica: pequeñas pinceladas muy similares en el zapato de Jovellanos y en el vestido de la mujer que hay debajo; a) Pinceladas en la hebilla y zapato de Jovellanos; b) Pinceladas en el vestido del retrato subyacente.

zó a usarse para hacer complementos y a finales de siglo, acabó siendo la tela con que se fabricaban todos los vestidos. Incluso fue perseguida por las autoridades por ser una tela extranjera.

El *robé a l'anglaise* en España se llamó “baquero”. El cuerpo era entallado y estaba emballenado, la falda era de vuelo y las mangas hasta el codo, eran estrechas. El vestido estaba adornado con flores y cintas. Las mujeres que lo llevaban cubrían su pronunciado escote con un pañuelo de finísima gasa. Debido a su elevado coste, sólo lo usaban las damas de la nobleza.

Los bolsos aparecen a finales de siglo como complemento femenino, solían tener una base redondeada y una cinta para colgarlos, en España, se les apodó satíricamente “ridículos” por su pequeño tamaño.

Los zapatos femeninos de esa época, habían perdido algo de tacón y eran más escotados, estaban decorados con magníficos bordados y los más valorados se realizaban en seda. Es curioso que en los retratos de Goya enseñen el pie calzado como representación de la elegancia, la limpieza y el lujo; se desaconsejaba que se lucieran más de dos veces. Esto fue un logro, ya que se consideraba un mensaje erótico. “Hay maridos tan extravagantes que llegan a decir que preferían a sus mujeres muertas antes de que enseñen el pie”, según explicaba el ministro Torzy en 1702.

Conclusiones

La aportación más sorprendente y destacable de la técnica radiográfica en el caso de este retrato de Jovellanos, de Francisco de Goya, ha sido la revelación de la existencia de un retrato femenino totalmente terminado, localizado bajo el primero y por lo tanto, ejecutado previamente.

A consecuencia de ello, uno de los objetivos del presente estudio ha consistido en intentar determinar la identidad de la mujer de la pintura subyacente, por lo que se ha efectuado una búsqueda comparativa entre los rostros de las mujeres representadas por este pintor y el de la joven de este cuadro. Además, se ha intentado distinguir el tipo de vestido que lleva contrastando sus características con las de la ropa de la época.

Por otro lado, se ha aspirado a conocer cómo fueron creados ambos retratos, para lo que se han estudiado sus rasgos pictóricos con ayuda de la radiografía, procurando establecer similitudes de ejecución entre ellos y de este modo, quizá, poder distinguir si el subyacente pudo ser también obra de Goya.

La práctica de esta metodología ha permitido obtener resultados de los que se han extraído las siguientes conclusiones:

En primer lugar, no ha sido posible determinar la identidad de la mujer retratada, ya que no se ha hallado

entre las obras de Goya ningún rostro que se le parezca. No obstante, por el lujo de la ropa que viste, que bien podría ser una polonesa o bien un robé a l'anglaise y debido a que está apoyada en lo que parece ser una mesa, se ha deducido que podría pertenecer a la clase noble.

De ser cierto esto último, la cronología aproximada de la creación de esta pintura se situaría entre 1782 y 1785. Tres son los hechos que refuerzan esta hipótesis: en primer lugar, Goya comenzó a tener contacto con la nobleza en 1780. En segundo lugar, durante 1781 el pintor estuvo trabajando en Zaragoza y no regresó a Madrid hasta 1782. Y por último, el tocado que lleva ella en la cabeza dejó de estar de moda en 1785.

Con respecto a la técnica de ejecución de ambos retratos, ha sido posible conocer que el soporte original es una tela tejida en ligamento simple (un hilo de trama por un hilo de urdimbre). El material utilizado para acondicionar esta tela fue aplicado con una brocha, cuyas huellas indican que la preparación no fue alisada posteriormente, quizá con la finalidad de aprovechar la textura creada.

El fondo del retrato subyacente está realizado con pinceladas sueltas aplicadas en todas las direcciones con el fin de cubrir el espacio. Sin embargo, las carnaciones, los ropajes y los objetos con los que está representada la mujer están resueltos mediante pinceladas cargadas de materia, modelando las formas, dando lugar a empastes y texturas que transmiten los distintos volúmenes. Estas pinceladas son cortas, pero decididas, rápidas. Si bien la dirección de su aplicación varía, predominan aquellas extendidas desde la derecha hacia la izquierda. Su grosor indica que se utilizaron dos tipos de pincel: uno ancho para cubrir los espacios y otro fino, para reflejar los detalles.

Sobre esta composición hay presencia de un material que bien podría ser una preparación destinada a acondicionar la superficie para recibir la nueva pintura. Esta capa parece tener mayor grosor en la mitad derecha de la obra, debido, quizá, a la necesidad de nivelar los distintos planos producidos por los empastes de pintura.

En el fondo del retrato de Jovellanos está representado un paisaje, por lo que es más rico en detalles que el de la otra composición. Los pigmentos aplicados para caracterizar al gijónes son menos radioabsorbentes que los utilizados para la mujer, por lo que únicamente se distinguen algunas pinceladas del traje, así como las que conforman los zapatos. Éstas son similares a las del otro retrato, pues de nuevo son cortas, decididas y están aplicadas desde la derecha hacia la izquierda. Sin embargo, los empastes y texturas parecen estar reservados solamente para las zonas de mayor volumen. Otro aspecto en el que coinciden ambas pinturas

es el hecho de que las dos figuras están contorneadas mediante trazos estrechos que delimitan sus formas con un pigmento muy radioabsorbente.

Finalmente, todas estas concordancias de factura que se dan entre los dos cuadros y el hecho de que las características del retrato de la mujer coinciden con rasgos típicos de la producción de Francisco de Goya, junto con la circunstancia de que el soporte está reutilizado, algo frecuente en él, han permitido considerar que la obra subyacente también podría proceder de la mano del pintor aragonés.

Agradecimientos

Las autoras desean transmitir su agradecimiento a las siguientes personas e Instituciones:

A D. Alfonso Muñoz, Subdirector del Instituto del Patrimonio Cultural de España y a D. Emilio Marcos, Director del Museo de Bellas Artes de Asturias, por las facilidades ofrecidas para a la colaboración entre estas dos Instituciones.

A D.^a Marián del Egido, jefa del Área de Laboratorios del IPCE, por las gestiones realizadas en todo lo relacionado con este trabajo.

A D.^a Carmen Espinosa y a D.^a Amparo López, Conservadoras de la Fundación Lázaro Galdiano, por sus atenciones y orientación con respecto a la identidad de la mujer del retrato subyacente.

A D.^a Amalia Descalzo, Museo del Traje, por aportar su opinión acerca del tipo de vestido de la mujer.

A D. Vicente Trelles, por la amabilidad demostrada abriendo las puertas de su casa, donde murió Jovellanos y por los datos que sobre esta persona ha aportado.

A D.^a Raquel Pascual, licenciada en Filología Inglesa y profesora, por realizar la traducción del resumen de este trabajo al inglés.

Bibliografía

BRUQUETAS, R., *et al.* (2008): "Estudio técnico de Fernando VII a caballo de Francisco de Goya", *Bienes Culturales. Ciencias aplicadas al Patrimonio*, nº8, Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid, pp. 117-132.

BATICLE, J. (1992): *Biografía de Goya*, Fayard, Francia.

BERUETE, A. (1916): *Goya pintor de retratos*, Blass y Cía, Madrid.

CALVO, F. (2001): *Goya. La imagen de la mujer*, Museo Nacional del Prado, Fundación de amigos del Museo del Prado y Caja Madrid, Madrid.

CAMÓN, J. (1980-1982): *Francisco de Goya*, 4 vol., Caja de Ahorros de Zaragoza, Aragón y Rioja, Zaragoza. http://symploke.trujaman.org/index.php?title=Gaspar_Melchor_de_Jovellanos (15-10-2010).

GARRIDO, C. (2003): "El retrato de la Condesa de Chinchón", *Boletín del Museo del Prado*, t.XXI, n.º 39, pp. 44-55.

GASSIER, P., y WILSON, J. (1970): *Vie et oeuvre de Francisco de Goya*. Office du livre, Vilo, París.

GONZÁLEZ, J. (1994): *Jovellanos. Aficionado y Coleccionista*, Fundación Municipal de Cultura, Educación y Universidad Popular, Ayuntamiento de Gijón y Caja de Ahorros de Asturias, Gijón.

GUDIOL, J. (1970): *Goya, 1746-1828*, vol. II, Polígrafa, Barcelona.

LUNA, J., y MORENO DE LAS HERAS, M. (1996): *Goya, 250 aniversario*, Museo del Prado, Madrid.

MUCCHI, L., y BERTUZZI, A. (1983): *Nella profondità dei dipinti. La radiografia nell'indagine pittorica*, Electa, Milano.

PERINAT, M. (1997): *Historia de la moda de Perinat*, EDYM, España 1998-2010. www.edym.com/CD-tex/o1mol/cap01-0503.htm (10-10-2010).

SESEÑA, N. (2004): *Goya y las mujeres*, Taurus historia (Santillana Ediciones Generales).

VV.AA. (1998): *Jovellanos, Ministro de Gracia y Justicia*, Banco Herrero y Fundación La Caixa, Gijón.

Diversidad de los insectos, y sus afines, en las cuevas: una visión ecológica para la conservación

Vicente M. Ortuño

Departamento de Zoología y Antropología Física. Facultad de Biología

Universidad de Alcalá

vicente.ortuno@uah.es

Resumen

Se exponen los factores principales que han despertado en el ser humano el interés por las cuevas y se discute la necesidad de que los espacios subterráneos sean estudiados. Los ambientes subterráneos pueden ser muy heterogéneos por lo que es imprescindible adoptar una clasificación básica que permita una aproximación científica al problema. La vida en el medio subterráneo reúne algunos linajes muy primitivos, siendo especialmente notorios en el reino animal. Es entonces cuando se puede aplicar el término de reliquia zoológica o de “fósil viviente”. Pero la fauna hipogea (cavernícola *sensu lato*), independientemente de su asignación taxonómica puede clasificarse en tres grandes categorías según su grado de adaptación para la vida subterránea: especies troglobias, troglófilas y troglógenas; y sus equivalentes para las especies de vida acuática (estigobias, estigófilas y estigógenas). Esto tiene reflejo en las adaptaciones fisiológicas y sus manifestaciones morfológicas. Sea como fuere, la fauna “cavernícola” es muy diversa y destacan los siguientes filos: Plathelminthes, Nemertina, Gastrotrichia, Mollusca, Annelida, Tardigrada, Arthropoda y Chordata. Se enfatiza las diferentes estrategias ecológicas de las especies cavernícolas, es decir los

troglobios (“estrategas k”) y troglófilos (“estrategas r”), y la relación que subyace entre ellas para el equilibrio ecológico de los espacios subterráneos. Se sugiere que el estudio, y seguimiento, de los estrategas “k” y “r”, puede proporcionar información interesante para determinar el estado de salud de una cueva. Un desequilibrio a favor de la fauna troglófila suele estar relacionado con mayor aporte de materia orgánica en la cavidad. El incremento de la actividad biológica en la cavidad, propicia el crecimiento de hongos y velos microbianos. Este hecho no resulta preocupante si no es bajo la perspectiva de la conservación de pinturas y grabados rupestres, porque el resultado de los procesos metabólicos de estos organismos, sin duda, provoca el deterioro de estas expresiones artísticas.

Palabras clave

Cueva, fauna, biodiversidad, biología, conservación.

Abstract

The main factors responsible of the human interest in caves awakening are presented and, at the same time, the necessity of studying the underground spaces is discussed. The subterranean environment can be

very heterogeneous and it is imperative to adopt a basic classification, whereby a scientific approach to the problem must be reached. Life in the subsurface environment gathers some of the very primitive lineages, which are especially noticeable in the animal kingdom, allowing the use of the terms “zoological relic” or “living fossil”. The hypogean fauna (cave *sensu lato*), regardless of its taxonomic assignment, can be classified into three main categories according to their degree of adaptation to the subterranean life: troglobious, troglophilous and troglóxene kind; and their equivalent for aquatic life species: stygobious, stygophilous and stygoxenous. This is reflected in physiological adaptations and morphological manifestations. Regardless, the cave fauna is very diverse. The main Phyla are the following: Plathelminthes, Nemertina, Gastrotrichia, Mollusca, Annelida, Tardigrada, Arthropoda y Chordata. The emphasis is on the different ecological strategies of the cave species, that is, the troglobious (k strategists) and the troglóphiles (r strategists), and the underlying relationship between them to the ecological balance of the subterranean spaces. It is suggested that the study and monitoring of k and r strategists can provide interesting information to determine the health status of a cave. An imbalance in favour of troglóphile fauna (r strategists) is usually associated with an increasing input of organic matter in the cavity. The increase of the biological activity in the cavity allows the growth of mould and microbial films. This fact, is not worrying, but from the conservation of paintings and engravings perspectives, because the result of the metabolic processes of these organisms undoubtedly causes deterioration in these expressions of art.

Keywords

Cave, fauna, biodiversity, biology, conservation.

Introducción

Las cuevas, desde antaño hasta la actualidad, han ejercido un notable poder de atracción para el ser humano, si bien, se puede afirmar que el motivo que subyace en el mantenimiento de ese vínculo ha cambiado con el paso del tiempo. Sabemos que, si no todos, sí una parte significativa de nuestros ancestros primitivos ocuparon las cavernas a modo de vivienda. Testimonio de ello son las numerosas manifestaciones de su actividad “troglodita” que han llegado hasta nuestros días, las cuáles

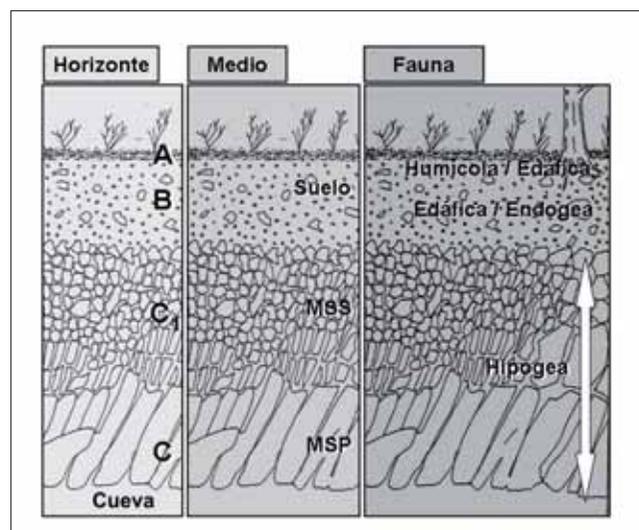


Figura 1. Perfil de un suelo/subsuelo en el que se hacen constar los horizontes edáficos, el medio ecológico y la tipología de fauna que les corresponde.

estudiamos y conservamos en museos o “in situ”. Este último caso, que supone un auténtico reto en tareas de conservación, es el de las expresiones rupestres, pinturas y grabados. Y aquí, con la manifestación de esta inquietud por el estudio y conservación, conectamos con el otro motivo por el que el hombre actual ve en las cuevas un espacio de interés. Nos referimos a la ciencia, la cultura, el deporte y el turismo. Es decir, hemos pasado de utilizar las cuevas como hogares, a disponer de ellas como espacio de estudio y de ocio. En pocas palabras, todo un símbolo de lo que ha supuesto la evolución cultural del ser humano.

El desarrollo de este texto ha comenzado con la cita obligada en la que se presenta al ser humano como morador de cuevas y, por tanto, autor de ciertos rastros que evidencian la actividad antrópica en ellas. No obstante, buena parte de lo que se expondrá en este artículo versará, única y exclusivamente, sobre biología subterránea. El objetivo final de este ensayo es cerrar el círculo “biología/arte”, y así poder mostrar la estrecha relación que hay entre ciertas formas de vida (incluyendo los insectos y sus afines) y el propósito de investigar con fines a la conservación de las pinturas y grabados rupestres.

¿Por qué estudiar los espacios subterráneos?

Las cuevas son, para el ser humano actual, una fuente de interrogantes sobre los que aplicar estudios científicos en

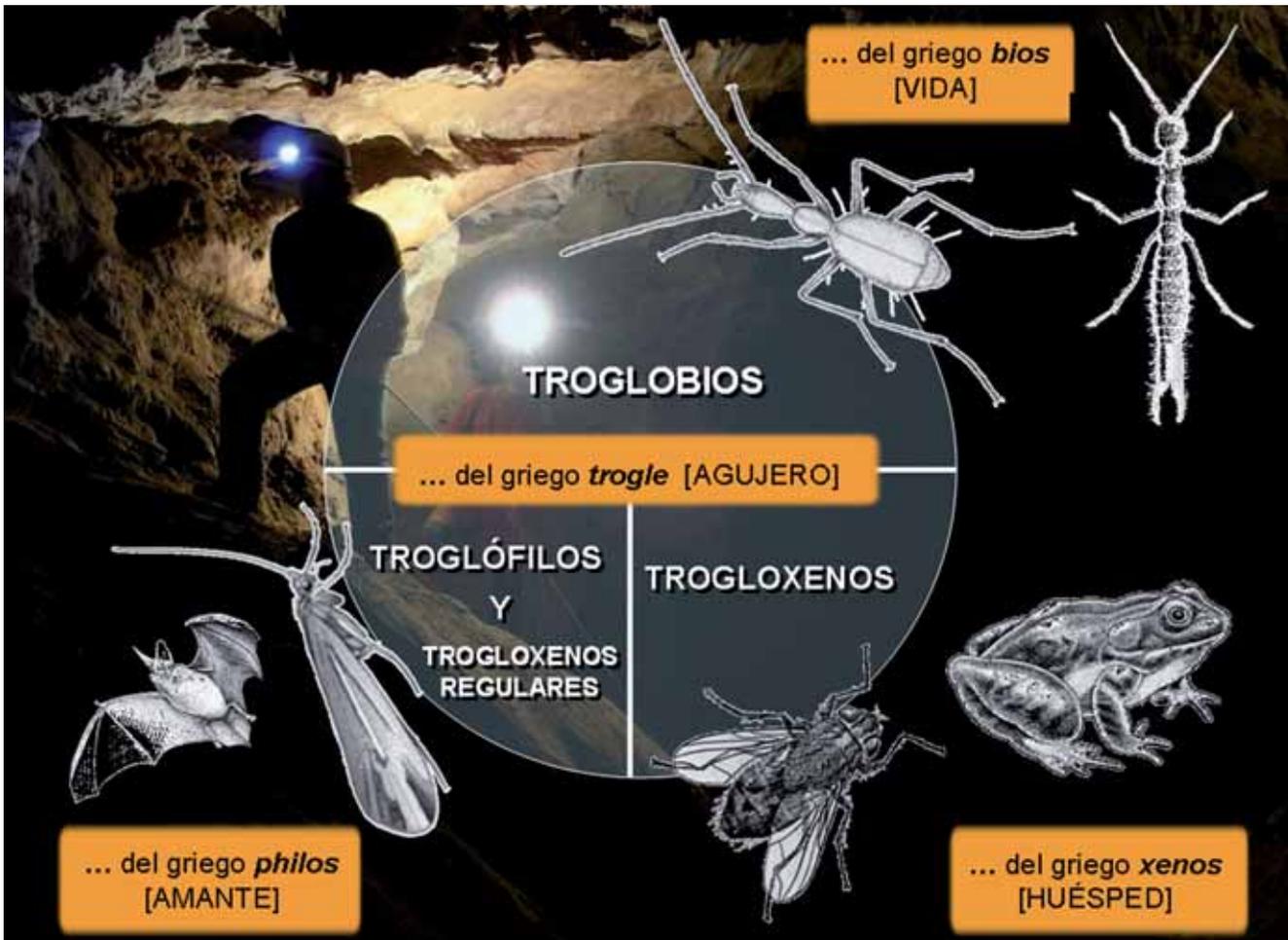


Figura 2. Gráfico explicativo de las tres categorías ecológicas de fauna hipogea, normalmente referida como cavernícola.

busca de contestaciones. Estudios científicos que no se limitan a un solo campo de la ciencia, bien al contrario son muy diversas las áreas o disciplinas que intervienen en él. La primera disciplina que busca explicación al porqué del continente (en el sentido de contenedor) es la geología y más específicamente la hidrogeología y karstología. Pero como todo continente, éste, también tiene su contenido, y de su estudio se encarga la biología, y concretamente algunas disciplinas que tienen mucho que decir sobre la ocupación de las cuevas; nos referimos a la microbiología y, cómo no, a la zoología, con especial énfasis en la entomología. Otros campos de la ciencia que complementan a los anteriormente citados, y que también aportan información relevante en relación a la vida en las cuevas, y su funcionamiento, son la química y la física.

Pero aún no hemos contestado a la pregunta que comporta el epígrafe y que encabeza esta parte del texto. La respuesta es sencilla, aunque no tanto su estudio... estudiamos los espacios subterráneos porque son

contenedores de vida. Vida muy dispar como son los microorganismos y protozoos, hongos (fig. 6a), linajes de diversos invertebrados entre los que destacan los acorazados artrópodos (fig. 6b-f, 7a-e, 8a-d), un selecto y exiguo grupo de vertebrados y, cómo no, también se pueden observar los rastros de una vida pasada del mamífero dominador del planeta, la especie humana.

Sin embargo, si contemplamos desde una perspectiva analítica la vida subterránea, descubriremos que ésta no sólo reside en las cuevas. El conocimiento actual del medio subterráneo, como contenedor de vida, rebasa, con mucho, las fronteras de las cuevas. Y es que, las cuevas, no son otra cosa que espacios subterráneos por donde puede transitar (aunque sea a gatas o arrastrándose) el hombre. Pero... ¿y qué sucede con los espacios subterráneos más estrechos? Nos preguntamos por las fisuras, a menudo irradiadas desde las paredes de las cuevas y simas, las diaclasas, y otro tipo de pequeños intersticios del subsuelo. ¿Acaso no son también espacios subterráneos rebosantes



Figura 3. Algunas de las adaptaciones morfológicas y fisiológicas más notables que exhiben las especies troglóbias.

178

de vida? La respuesta es afirmativa. A pesar de que los inicios en el estudio de la vida subterránea se deben a las exploraciones espeleológicas, por ello surgió el término “bioespeleología” (propuesto por Armand Viré en 1904 y posterior utilizado por diversos estudiosos: Racovitza, 1907; Jeannel, 1943; Vandel, 1964; entre otros), desde un tiempo a esta parte se sabe, con certeza, que gran parte de la vida que fue tildada de “cavernícola”, también se extiende a otros ámbitos subterráneos (Juberthie, 2000). De ello se concluye que hablar de fauna cavernícola es adjetivar a un grupo de seres con un término que es manifiestamente antropocéntrico, pues una cueva tan sólo es una cavidad de cierto recorrido por donde puede penetrar el ser humano. Por todo ello, y siguiendo una renovación nomenclatural y con ella conceptual, hoy en día se tiende a omitir el calificativo de “cavernícola” y utilizar, en su lugar, el de “hipogeo”. Del mismo modo,

se tiende a abandonar el término “bioespeleología” en beneficio de otro más exacto: “biología subterránea”.

Clasificación del medio subterráneo

De lo expuesto anteriormente, no hay duda de que las cuevas son espacios subterráneos, pero no todos los espacios subterráneos son cuevas. Por ello, se hace preciso aportar una breve explicación y sistematización de las principales tipologías de espacios subterráneos, no sin antes aclarar un problema nomenclatural que gira en torno a si hipogeo es sinónimo de subterráneo. Muchos investigadores así lo consideran, sin embargo otros piensan que el calificativo de subterráneo debe ser aplicado a aquellos organismos que desarrollan todo su ciclo de vida en el subsuelo, con independencia de la dimensión



Figura 4. Diversidad zoológica de los principales filos que aportan especies troglóbias.

que tenga la oquedad y el nivel de profundidad que ocupe en los horizontes del suelo (en sentido edafológico/geológico) (Ortuño y Gilgado, 2010). Por tanto, el término subterráneo abarcaría el concepto de hipogeo pero también el de endogeo (fig. 1). Estas tipologías de vida subterránea se desarrollan en los siguientes niveles de profundidad: a) las cavernas (medio subterráneo profundo -abreviado MSP-) y toda la red de fisuras que irradian desde éstas; b) los intersticios denominados medio subterráneo superficial -abreviado MSS-, que se generan por disgregación de la roca madre, formando un horizonte C1, o también se generan por acumulación de fragmentos de roca (coluviones y aluviones); c) los microespacios del suelo que se hallan en el horizonte B (pobre en fracción orgánica) y en zonas profundas del horizonte A (más rico en fracción orgánica).

La fauna hipogea queda restringida a las cuevas, la red de fisuras y el MSS. Otro tipo de fauna subterránea, denominada endogea, vive en las zonas profundas del

medio edáfico y comparte características fisiológicas y morfológicas con las faunas cavernícolas, como son la anoftalmia, despigmentación y apterismo (Casale, Vigna-Taglianti y Juberthie, 1996). En este texto, sólo dedicaremos atención a la fauna hipogea que es la que se halla con regularidad en las cuevas.

La conexión entre el MSP y el MSS, avala el hecho de que las cuevas no pueden ser consideradas compartimentos estancos, característica que ha de tenerse muy en cuenta a la hora de hacer un seguimiento de la biodiversidad de estos espacios subterráneos.

Categorías ecológicas de los animales hipogeos

Aunque se puede correr la tentación de tildar de fauna hipogea a toda la fauna que hallamos en una cueva, simplemente por el mero hecho de haberse hallado en



Figura 5. Algunos ejemplos de fauna troglobia de Arthropoda agrupada por subfilos.

esas circunstancias, lo cierto y verdad es que desde la ortodoxia científica sólo puede aplicarse ese término a aquellas especies cuya vida está totalmente ligada a los medios hipogeos. Hay que precisar que no toda las especies que pululan por un espacio subterráneo, como puede ser una cueva, son exclusivas del medio subterráneo. Algunas pueden vivir de forma facultativa en las oquedades del subsuelo, mientras que otras son absolutamente foráneas a estos ambientes, hallándose en ellos accidentalmente, aunque puedan observarse de forma numerosa en determinadas épocas del año. Conocedores del diferente rol ecológico de estos organismos, los estudiosos de la fauna subterránea aplican diversas clasificaciones que, sin ser ninguna la panacea, contribuyen a sistematizar la información obtenida a partir de los estudios biológicos puestos en marcha. La clasificación más extendida, y aceptada, es la propuesta por Schiner (1854) y perfilada por Racovitza (1907) que

segrega a la fauna “cavernícola” (por hallarse en una cueva), en tres categorías (fig. 2): troglobios, troglófilos y troglóxenos, o sus equivalentes para las especies de vida acuática (estigobios, estigófilos y estigóxenos).

1. Troglobios (gr. *trogle*: agujero / gr. *bios*: vida) / Estigobios. Organismos exclusivos del medio cavernícola y, por extensión, del MSS. Con frecuencia exhiben adaptaciones morfológicas muy singulares, como respuesta adaptativa a la vida hipogea, proceso que se denomina “troglbiomorfismo”. Es preciso indicar que no todas las especies troglobias responden a este patrón.
2. Troglófilos (gr. *trogle*: agujero / gr. *philos*: amante) / Estigófilos. Organismos que, con frecuencia, se hallan en el medio cavernícola (y MSS), normalmente como respuesta a sus necesidades de vivir en ambientes húmedos (en lo que concierne a las especies terrestres) y oscuros, lo que les permite ocupar también

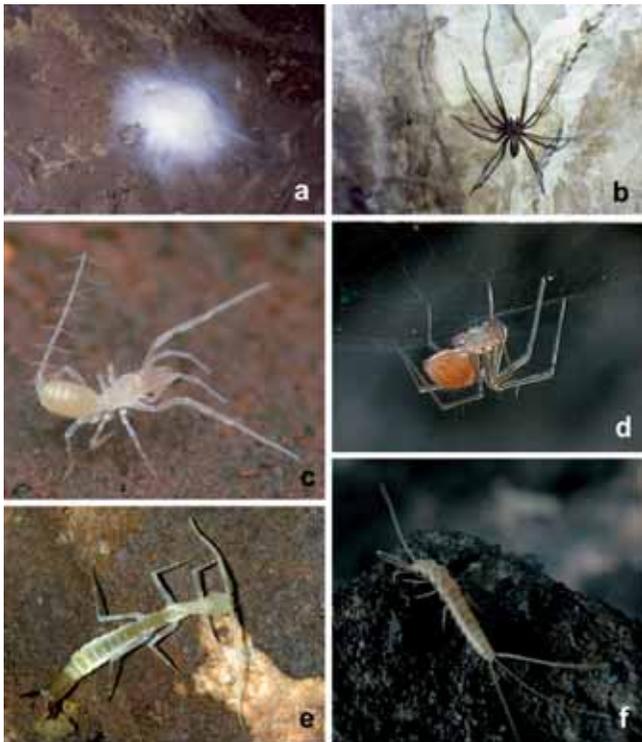


Figura 6. Ejemplos de biodiversidad en las cuevas: a) Hongo sobre sustrato arcillosos; b) *Tegenaria parietina* (Araneae: Agelenidae); c) *Eukoenenia* sp. (Palpigradi: Eukoeneniidae); d) *Leptyphantes* sp. (Araneae: Linyphiidae); e) *Gollumjapyx smeagol* (Diplura: Japygidae); f) *Coletinia* sp. (Zygentoma: Nicoletiidae). Fotografías a, b: Vicente M. Ortuño. Fotografías c, d, e, f: Sergio Montagud.

otros medios, no subterráneos, que muestren estas características. Dicho en otras palabras, se trata de cavernícolas facultativos. Pueden mostrar, o no, caracteres morfológicos singulares.

3. Troglóxenos (gr. *troglo*: agujero / gr. *xenos*: huésped) / Estigóxenos. Organismos que llegan a las cuevas de forma circunstancial, no pudiendo vivir en ellas por largo tiempo, ni tampoco dejar nuevas generaciones que posibiliten una población estable. No muestran adaptaciones morfológicas relacionadas con la vida subterránea.

Por lo expuesto, podría dar la impresión de que sólo resulta relevante el contingente troglóbico/estigóbico y, a lo sumo, el troglófilo/estigófilo, ya que los troglóxenos/estigóxenos parecen pura anécdota. Pero esto no es así, porque hay que contemplar las cuevas y, en general los corredores subterráneos, como un gran escenario por donde los diferentes organismos se relacionan entre sí, manteniendo un “diálogo biológico”, merced al cual es posible que se sustente la vida en condiciones verdade-



Figura 7. Ejemplos de biodiversidad en las cuevas: a) *Anillochlamys subtruncatus* (Coleoptera: Leiodidae); b) *Spelaeochlamys ehlersi* (Coleoptera: Leiodidae); c) *Ildobates neboti* (Coleoptera: Carabidae); d) *Antisphodrus* sp. (Coleoptera: Carabidae); e) *Paraphaenops breuilianus* (Coleoptera: Carabidae). Fotografías a, b, c, e: Sergio Montagud. Fotografía d: Vicente M. Ortuño.

ramente hostiles. Los troglóxenos/estigóxenos juegan un papel muy relevante en el drama que supone la vida y muerte en el escenario subterráneo. Dada la escasez de alimento, ya que no puede haber autótrofos fotosintetizadores en un ambiente que carece de luz (son medios afóticos), aunque sí están presente bacterias con actividad quimiosintética autótrofa (Galán, 1993), cualquier aporte de energía es vital, y hasta crucial, para el sostenimiento de la vida cavernícola, y especialmente para las especies troglóbicas. Los troglóxenos/estigóxenos están condenados, en la mayoría de los casos, a no prosperar, o lo que es lo mismo, a morir en oscuridad y ser alimento para las especies que sí están adaptadas a vivir en el subsuelo. Por tanto, estos forasteros dotan de energía al ecosistema subterráneo, primero con sus deyecciones y luego, al morir, con su propio cadáver.

En el mismo sentido hay que subrayar que, las corrientes de agua subterránea, el agua que se infiltra por percolación, las corrientes de aire, la penetración de raíces o la actividad de animales que pueden entrar y salir de la cavidad, como por ejemplo los murciélagos, funcionan



Figura 8. Ejemplos de biodiversidad en las cuevas: a) *Typhlatya miravetensis* (Decapoda: Atyidae); b) *Kensleylana briani* (Isopoda: Cirolanidae); c) *Troglobisium racovitzai* (Pseudoscorpiones: Syarinidae); d) *Speleoharpactea levantina* (Araneae: Dysderidae). Fotografías: Sergio Montagud.

como agentes transportadores de energía (Vives, 1978), llevando consigo esporas, polen, pequeños fragmentos de restos orgánicos sobre los cuáles crecen hongos (fig. 6a) y velos microbianos. Estos “tapetes biológicos” forman parte del sustento de los cavernícolas que se comportan como saprófagos o consumidores. Pero también las deyecciones de los animales troglófilos aportan gran cantidad de energía, especialmente si son animales numerosos y de grandes dimensiones. Tal es el caso de los murciélagos que forman grandes depósitos de guano sobre los que prospera floreciente la vida. Depósitos muy grandes, y con continuo aporte de deyecciones, elevan mucho los niveles de amoníaco, factor que es limitante para la vida de muchos seres cavernícolas.

Entre los troglobios/estigobios, además de especies consumidoras, se encuentran gran parte de los depredadores; éstos se hallan en la cúspide de la pirámide trófica, posición muy delicada, y sensible, ante cualquier alteración grave del equilibrio ecológico de las cuevas.

Factores esenciales que influyen en la vida hipogea

Como ya se ha expuesto la falta de luz es un factor que dificulta la vida en el medio subterráneo. Este tipo de condiciones se denominan “afóticas” ya que, salvo en las zonas próximas a la entrada en donde suele haber penumbra u oscuridad, en las zonas más profundas

de las cuevas hay ausencia total de luz. Ello impide que puedan prosperar vegetales y, ante la ausencia de estos productores primarios, la fauna cavernícola ha de explotar otras fuentes de alimento para conseguir la energía necesaria (Vandel, 1964).

La pobreza de nutrientes es otra característica que, sin ser un factor que caracterice a las cuevas, éste sí que está muy extendido. A este tipo de cuevas pobres en nutrientes se las llama “cuevas oligotróficas”. En contraposición a éstas, se encuentran las “cuevas eutróficas”, en donde abundan los restos orgánicos de origen animal, como por ejemplo los depósitos de guano. Por último, hay que hablar de las “cuevas distróficas”, ricas en detritus de origen vegetal pero pobres en guano y otros restos animales. En relación a lo expuesto, hay que observar que estos grandes espacios subterráneos son “entes” dinámicos que varían con el paso del tiempo, hasta tal punto que nacen y mueren (colmatadas o colapsadas). Es por ello, que un determinado espacio subterráneo puede expresarse como una cavidad oligotrófica (lo más habitual) pero, a lo largo de su vida, pasar por alguna de las categorías anteriormente expuestas.

Otro factor que influye de forma importante en el desarrollo de la vida hipogea es el aislamiento atmosférico al que se ve sometido la cavidad. Ello produce un efecto amortiguador de las oscilaciones térmicas (Vives, 1978), de tal suerte que, las cuevas de la zona templada del Globo, generalmente no recrean cambios térmicos bruscos de tipo estacional o circadiano.

La humedad es, sin duda, un factor que determina qué linajes de invertebrados son los más adecuados para adaptarse a la vida subterránea y prosperar en ella. Hasta tal punto que las cuevas secas, durante todo el año, o en una buena parte de éste, no suelen disponer de fauna troglobia. Lo esperable es hallar, en las zonas más profundas de una caverna una atmósfera saturada en agua, característica que sumada a la bondad térmica, convierte a la cueva en un espacio que mucho tiene que ver con un paraje tropical.

También hay otros factores a considerar que, alejándose mucho de un carácter universal, tienen mucho que ver con la topografía de la cueva y juegan un importante papel en la vida que ésta contiene. Por ejemplo, la ventilación y el modo y cadencia en la renovación de la atmósfera, dependerá del número de conexiones con el exterior, de la orientación de éstas y de la altitud en la que se halle la cavidad (Galán, 1993). Obviamente, todo ello influye en la composición de la atmósfera subterránea, como también lo hace la actividad biológica y la propia actividad de las rocas, éstas capaces de formar

gas radón. También, relacionado con el desarrollo de la cavidad y su historia geológica, cobra importancia los tipos de sustratos (arcillosos, depósitos de clastos, superficies rocosas, etc), que alberga y sobre los cuáles han de desenvolverse los organismos. En este sentido, adquiere relevancia la naturaleza de la roca madre en la que se ha labrado la oquedad, siendo las más frecuentes aquéllas de naturaleza caliza. Más escasas, pero no por ello menos importantes, son las cuevas de origen volcánico (tubos volcánicos), que se han revelado como contenedores de una notable vida hipogea. Más limitadas, en el sentido biológico, son las cavidades de origen silíceo.

Adaptaciones fisiológicas y morfológicas

La fauna cavernícola, y muy especialmente la más especializada en la vida subterránea como es la troglobia, se ha adaptado a unas condiciones de vida difíciles. De algún modo, aunque no se pueden considerar seres extremófilos, los troglobios sí que llevan un tipo de vida extrema y marginal. Sobre los diferentes linajes que reúnen formas troglobias se han producido continuos procesos de selección natural, favoreciendo a aquéllos individuos que, de algún modo, exhibían algún tipo de ventaja con respecto a sus congéneres. La adquisición de caracteres ventajosos para la vida subterránea fueron cobrando notoriedad en las poblaciones de diferentes especies y, poco a poco, sustituyeron, hasta la erradicación, a otros caracteres que eran los originales en los contingentes colonizadores. La suma de estos procesos selectivos ha modelado animales que, si se comparan con sus equivalentes epigeos, muestran un aspecto muy aberrante, conocido como troglobiomorfismo (Juberthie y Decu, 1994). Los troglobios han incorporado adaptaciones morfológicas muy evidentes bajo las que subyacen otras, no tan fáciles de observar, como son las adaptaciones fisiológicas (fig. 3). Cinco son las adaptaciones morfológicas más evidentes que convierten a un troglobio en un animal singular. No obstante, debe quedar claro que para ser un “buen troglobio” no es necesario reunir todas ellas. Incluso, ciertas especies son calificadas como cavernícolas estrictos, tan sólo por el hecho de que sólo son conocidas del interior de cuevas, pese a no mostrar ninguna de las características morfológicas que seguidamente se citan.

a. Alargamiento de apéndices. Esta característica parece ventajosa cuando el animal debe desenvolverse en total oscuridad, palpando su entorno en pos de una

actividad exploratoria. Además, con el incremento de la superficie de ciertos apéndices, por ejemplo las antenas, se posibilita la proliferación de órganos sensoriales (Bellés, 1987), muchos de ellos quimiorreceptores de distancia. Ello facilita el olfateo y, por tanto, la detección de alimento y, también, la comunicación intraespecífica.

- b. Fisogastría. Con este término lo que se define es la peculiar hipertrofia del abdomen de ciertos animales cavernícolas. El sentido biológico de esta adaptación hay que buscarlo en la necesidad de proveerse de reservas, cuando el espécimen tiene la oportunidad de conseguir alimento en un medio en donde los recursos tróficos son muy limitados. El aprovechamiento del alimento es máximo, para finalmente almacenar en el abdomen reservas en forma de grasa. Al amparo del término fisogastría, existe otra peculiaridad que denominamos “falsa fisogastría” que consiste en la exagerada dilatación de los élitros de algunos coleópteros, hipertrofia que no se ve acompañada por el abdomen. En estos casos queda un espacio amplio entre los élitros y el abdomen, lo que parece conferir al animal ciertas ventajas, ya que puede conservar en él una atmósfera húmeda que beneficia al individuo dada sus elevadas necesidades higrófilas (Negrea y Boitan, 2001). No hay que olvidar que la elevada humedad es uno de los factores ambientales más importantes para que los troglobios puedan prosperar (Jeannel, 1943).
- c. Apterismo. La reducción de alas, hasta llegar a la desaparición, es una característica que se da, con frecuencia, en numerosas especies de insectos que viven en parajes muy diversos y que poco o nada tienen que ver con las cuevas. A pesar de ello, esta manifestación es una constante en las especies troglobias, en unos casos porque los ancestros pioneros en la colonización subterránea ya eran formas ápteras, o bien porque con el paso de las generaciones y la acción de la selección natural, se han visto favorecidos los individuos mutantes con alas cada vez más cortas.
- d. Anoftalmia. La mayoría de las especies troglobias han experimentado un proceso de regresión ocular que, en muchos casos, culmina con la total desaparición de los ommatidios (anoftalmia). En otros casos, los ojos aún se conservan pero con un número muy reducido de ommatidios (microftalmia). Sea como fuere, la regresión ocular puede manifestarse sólo a nivel de los fotorreceptores o, también, puede afectar a los centros nerviosos ópticos (Negrea y Boitan, 2001).
- e. Despigmantación. Como indican muchos investigadores, este carácter es el más extendido entre las

especies cavernícolas de muy diferentes grupos, desde vertebrados hasta invertebrados de diversos linajes. La síntesis de pigmentos tegumentarios tiene una función primordial que es la de ofrecer protección ante la radiación solar. Obviamente, en los animales de vida estrictamente cavernícola, ello no tiene sentido. Se ha estudiado en algunas especies que, aunque conservan las células pigmentarias, la síntesis de pigmento no puede llevarse a cabo por impedimentos genéticos (Felice, Visconti y Trajano, 2008).

Es pertinente enfatizar que “construir” estructuras anatómicas que van a resultar inútiles en condiciones afóticas, o sintetizar compuestos que no son necesarios, se considera en términos anabólicos un auténtico despilfarro. Es la razón de que, generación tras generación, se vean favorecidos, y por tanto mejor adaptados a la austeridad que impone el medio subterráneo, aquellos individuos que durante su ontogenia no invierten recursos energéticos en la construcción de “elementos” anatómicos que van a resultar superfluos.

Las adaptaciones de carácter fisiológico no son fáciles de reconocer con la mera observación anatómica, si bien alguna de ellas podría inferirse. Se puede afirmar que, de forma general, las especies troglobias se desenvuelven con metabolismos ralentizados, ajuste en su biología que responde a la necesidad de tener que adaptarse a vivir en ambientes que, generalmente, son pobres en recursos tróficos (cuevas oligotróficas). Por otra parte, la imposibilidad de desarrollar ritmos biológicos de tipo estacional o circadiano, conlleva que la reproducción tienda a no estar sujeta a ciclos (Negrea y Boitan, 2001). No obstante, esta singularidad es discutida y no puede tomarse como verdad absoluta, ya que hay evidencias de que sí existen algunos comportamientos cíclicos que están atemperados, y normalmente relacionados con las variaciones hídricas de las cuevas (Galán, 1993), generalmente por infiltración. Ante la falta de luz no se produce la estimulación de las glándulas endocrinas, circunstancia que modifica las funciones metabólicas (Rasquin, 1949; Rasquin y Rosenbloom, 1954; Olive-reau, 1960; entre otros), afectando al crecimiento y al comportamiento reproductor. También las especies troglobias tienden a generar huevos con gran contenido de vitelo y, como contrapartida, con un número muy bajo de huevos en cada puesta. Es preciso citar que la despigmentación del tegumento, con frecuencia, viene acompañada de un adelgazamiento del mismo, e incluso de la supresión de algunas de las capas epicuticulares. Esto conlleva que, los individuos de algunas especies,

puedan realizar respiración cutánea, generalizada o localizada en algunos puntos del cuerpo, singularidad que además se ve favorecida cuando existen procesos de falsa fisogastria o, simplemente, por las condiciones atmosféricas favorables de la cavidad.

Diversidad zoológica

La diversidad zoológica que se halla en las cuevas del planeta es enorme, máxime si contemplamos también la fauna calificada como troglóxena y troglófila. Carecería de sentido comenzar a enumerar todos los filos, clases y órdenes (referidos en el sentido de estatus taxonómico) de animales que, de forma indistinta, pueden hallarse dentro o fuera de las cuevas. Quizá, el verdadero interés que tiene desarrollar esta parte del texto, radica en precisar y acotar qué grupos animales aportan verdaderos hipogeos, es decir, formas troglobias (fig. 4 y 5). Entre los invertebrados existe una exigua representación de los filos Plathelminthes (Clase Turbellaria), Nemertina, Gastrotrichia y Tardigrada. Algo más numerosos son los Annelida que cuenta con representantes troglobios de las tres clases, Oligochaeta, Polychaeta e Hirudinea. También, los Mollusca de la clase Gastropoda están presentes en el medio hipogeo, con especies muy bien adaptadas a ese tipo de vida. El filo Chordata también cuenta con moradores del medio subterráneo, pero tan sólo aportan especies troglobias el “grupo de los peces” y la Clase Amphibia. Las clases Reptilia, Aves y Mammalia cuentan con un contingente muy elevado de especies troglóxicas y algunos paradigmáticos troglófilos (o troglóxicos regulares), como son los murciélagos (orden Chiroptera), sin duda el icono más popular del habitante cavernícola. Por último, el “bestiario” se completa con el Filo que es abrumadoramente mayoritario en el planeta, los Arthropoda, es decir, los insectos y sus afines (como reza en el título) (fig. 5). Como es lógico, la fauna hipogea ha tenido un origen epigeo, a partir de ancestros que, por múltiples circunstancias, se aventuraron en los espacios subterráneos. Si los artrópodos son el grupo zoológico que aporta mayor biodiversidad (más de un millón de especies conocidas –sin contar las formas fósiles–), y han sobrevivido con éxito a grandes extinciones acaecidas en el planeta, además de estar presentes en todo tipo de ecosistemas, es lógico deducir que en el medio subterráneo también serán los organismos que aporten mayor biodiversidad y, por tanto, reúnan el mayor número de especies troglobias. Están bien representados por los subfilos Cheliceriformes,

Crustacea, Myriapoda y Hexapoda (fig. 5). Entre los Cheliceriformes la subclase Arachnida aporta muchas especies, siendo los órdenes Pseudoscorpiones (fig. 8c), Araneae (fig. 6d, 8d) y Opiliones, los que contribuyen con un mayor número de especies troglobias. En menor medida lo hacen los órdenes Scorpiones, Palpigradi (fig. 6c) y Acari.

Los Crustacea también son verdaderamente conspicuos en las cuevas y, por descontado, en las aguas subterráneas que se abren paso en el subsuelo. Interesantes son algunas especies de la clase Remipedia, que viven en aguas subterráneas con conexiones marinas. El grueso de los troglobios se hallan en la clase Malacostraca y se reparten, de forma desigual, por los siguientes órdenes: Bathynellacea, Anaspidacea, Spelaeogriphacea, Thermosbaenacea, Isopoda (fig. 8b) y Decapoda (fig. 8a). Todas las especies a las que nos referimos son acuáticas con excepción de la mayoría de los Isopoda cavernícolas que, como otros muchos congéneres epigeos, muestran hábitos terrestres.

Los Myriapoda aportan al medio hipogeo un significativo número de especies, la mayoría troglobias. Éstas pertenecen a dos clases, los Chilopoda y los Diplopoda, Especies pertenecientes a otras clases como Pauropoda y Symphyla, son propias de los horizontes superficiales del suelo y sólo aparecen en cuevas de forma accidental, por efecto de la hidrocoria o por derrumbes, normalmente en cavidades superficiales.

Los Hexapoda (insectos *sensu lato*) contienen a la clase Collembola con gran número de troglobios, a la clase Diplura (fig. 6e) con una parte significativa de su diversidad específica acantonada en las cuevas y, por tanto, con especies troglobias, mientras que la clase Protura, típica de los horizontes más superficiales del suelo (horizonte A y B), son ajenos al medio cavernícola. Por último, la clase Insecta (insectos *sensu stricto*) que no sólo aporta el mayor contingente de especies troglobias, sino que contribuye con gran disparidad de formas (expresiones morfológicas) que se corresponden con las categorías taxonómicas que llevan el estatus de orden. Así pues, destaca la presencia de troglobios en los órdenes Zygentoma (fig. 6f), Blattodea, Grylloblattodea (no en España), Dermaptera, Hemiptera, Coleoptera (fig. 7a-e) y Diptera (no en España). Otros órdenes como Trichoptera y Orthoptera aportan diversas especies, de forma regular, a las cuevas, si bien éstas son troglófilas o troglógenas regulares. Y para finalizar esta parte del texto es obligado indicar que el orden Coleoptera es el más abundante y diverso en las cuevas. Siguiendo estos mismos parámetros, en el seno

de los Coleoptera destacan los troglobios pertenecientes a las familias Leiodidae (especies consumidoras) (fig. 7a-b) y Carabidae (especies depredadoras) (fig. 7c-e). Mucho menos abundantes, pero también con interesantes cavernícolas estrictos, son las familias Staphylinidae (incluye Pselaphinae) o Curculionidae.

Estrategia “r” y estrategia “K”

Todos los seres vivos pueden clasificarse en dos grandes grupos según sea su estrategia reproductora para alcanzar el fin último, la perpetuación de la especie. A estas modalidades se las llama “estrategia r” y “estrategia K”. Los estrategas de la “r”, se comportan como especies oportunistas que, a menudo, son óptimas colonizadores de espacios vírgenes, como por ejemplo una cavidad subterránea de reciente creación. Estos estrategas basan su éxito en una tasa de natalidad muy alta (“r” referida al término “reproducción”), es decir, apuestan por dejar numerosa descendencia, a pesar de que la tasa de mortalidad sea muy alta. Son especies con un elevado metabolismo, y se adaptan bien a medios muy inestables. Ello no supone problema alguno porque no tienen inconveniente en migrar, si es que las condiciones no les son favorables. Por el contrario, los estrategas de la “K” exhiben una tasa de natalidad baja, es decir, cuentan con una descendencia muy limitada, y basan su éxito minimizando la pérdida de la prole y, por tanto, manteniendo la tasa de mortalidad en cotas bajas. Esto se puede conseguir, al menos, mediante dos maniobras: el cuidado parental hacia la prole (un claro ejemplo es la forma de vida del hombre, especialmente en los países desarrollados), o dejando una descendencia más madura desde sus primeras etapas, por haber experimentado un desarrollo embrionario más largo y completo. Con frecuencia, en la fauna troglobia esto comporta un ciclo reproductor contrato (Negrea y Boitan, 2001), de modo que estas larvas muy desarrolladas, casi preparadas para pupar, emergen de huevos grandes que poseen mucho vitelo. Los estrategas de la “K” también muestran un metabolismo ralentizado, ajustando sus poblaciones a las características de un determinado hábitat, y teniendo en cuenta, de algún modo, la carga biótica que es capaz de soportar por largo tiempo (“K” referido a “capacidad de carga”). Este ajuste es especialmente delicado ya que, al ser especies adaptadas a ambientes estables, no tienen la posibilidad de migrar si el hábitat se viese afectado por un grave desequilibrio.

Según lo expuesto parece claro que estas estrategias se corresponden con dos de las categorías de cavernícolas. Por un lado, los cavernícolas estrictos o troglobios, tendentes a desarrollar la “estrategia K” y, por otro, los cavernícolas facultativos o troglófilos, que ponen en marcha la “estrategia r”, ésta más generalizada entre los Arthropoda. De este modo, en un mismo espacio subterráneo, se ponen en marcha ambas formas de alcanzar la supervivencia y, de este conflicto, pueden verse seriamente perjudicados los “estrategas K”. Alteraciones graves en el medio subterráneo, como puede ser un incremento enorme en los efectivos de las especies troglófilas (especies oportunistas), como respuesta a un incremento puntual (o sostenido por acción antrópica) de nutrientes, puede suponer una fuerte competencia trófica para los “estrategas K”, todo ello agravado por la imposibilidad de migrar más allá del espacio subterráneo en el que están confinados (incluyendo la red de fisuras).

Impacto ambiental en las cuevas

Como ya se ha expuesto, cualquier aporte masivo de nutrientes en cuevas oligotróficas supone un foco de atracción para los “estrategas r” que, con su comportamiento oportunista, van a proliferar en la cavidad. Sin embargo, los “estrategas K”, frente al incremento de recursos tróficos, no van a aumentar de forma significativa su contingente poblacional. Bien al contrario, lo más probable es que esta alteración del hábitat provoque estrés en las poblaciones de troglobios (estrategas de la “K”) que conduzca a un grave desequilibrio ecológico. Es difícil creer que bajo este tipo de dinámicas pueda desaparecer una determinada especie troglobia, al verse “arrinconada” por otra troglófila. Conviene recordar que las cuevas irradian multitud de grietas y fisuras (microcavernas y mesocavernas *sensu* Howarth, 1983) por donde la fauna deambula y busca refugio. Sin duda, éstos son los reservorios de vida troglobia, la cual observamos, casi accidentalmente, en los amplios espacios subterráneos. Es por ello que, aunque el incremento de troglófilos afectara a la expresión de troglobios en la cueva, rari-ficándose en ella, difícilmente podrían desaparecer del complejo subterráneo en donde se hallaran.

Las fluctuaciones de los contingentes poblacionales de especies troglobias y troglófilas, permiten hacer seguimientos del estado ecológico en el que se hallan las cavidades subterráneas. De este modo se puede inferir, más allá de la percepción visual que se obtenga

de la cueva, en qué situación se halla con respecto a otros momentos de su historia. Este tipo de estudios son especialmente recomendables para cuevas que sufren gran presión antrópica (turismo controlado, estudios científicos, prácticas deportivas, espacio de ocupación rural, etc).

No hay que olvidar que una parte significativa de las cuevas más conocidas lo son porque albergan pinturas y grabados rupestres. Esto es motivo de satisfacción porque enriquece el patrimonio cultural de un país, y permite desarrollar estudios científicos en pos de un mejor conocimiento de nuestros antepasados remotos. Pero, como toda moneda tiene otra cara, en este caso la de la preocupación, y ocupación, por evitar el deterioro de estas expresiones artísticas. Es conocido que sobre las paredes de las cavidades crecen hongos y velos microbianos (abundando los Actinomicetos) que, en el caso de las pinturas rupestres pueden suponer una grave amenaza para su conservación. Los productos resultantes del metabolismo de estos seres quedan sobre la superficie de las rocas y dañan las pinturas. Siendo esta situación preocupante (sobre la que se está estudiando desde hace tiempo), puede agravarse aún más. El biodeterioro se puede ver incrementado por los rastros de la actividad biológica de la fauna cavernícola, especialmente la que muestra hábitos parietales. Las deyecciones y cierto tipo de sustancias químicas pueden servir de acelerante para las poblaciones bacterianas. Este hecho es algo natural que viene sucediendo desde el origen de las pinturas y los grabados, si bien, ha de observarse que la antropización actual de las cuevas supone incrementos, en ocasiones desmesurados, del contingente troglófilo (“estrategas r”), con lo que comporta de aumento en los rastros biológicos que dejan. Por tanto, la antropización de estas cuevas, más allá de lo que supone la evidente alteración de los parámetros atmosféricos naturales, promueve la explosión demográfica de las especies troglófilas y con ello, dada su estrategia reproductora, un apreciable incremento de la biomasa subterránea; una biomasa móvil que siembra de materia orgánica los sustratos de las cuevas.

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincera gratitud al amigo y entomólogo Sergio Montagud, por haberme confiado buena parte de las fotografías que ilustran este texto, y de las cuales es autor.

Bibliografía

- BELLÉS, X. (1987): *Fauna cavernícola I intersticial de la Península Ibérica I les Illes Balears*. CSIC. Editorila Moll. Mallorca. 207 pp.
- CASALE, A.; VIGNA-TAGLIANTI, A., y JUBERTHIE, C. (1998): "Coleoptera Carabidae", en Jubertthie, C. y Decu, V. (ed.) *Encyclopaedia Biospéologica, Vol. 2*. Société de Biospéologie, Moulis, pp. 1047-1081.
- FELICE, V.; VISCONTI, M. A., y TRAJANO, E. (2008): "Mechanisms of pigmentation loss in subterranean fishes", *Neotropical Ichthyology*, 6(4), pp. 657-662.
- GALÁN, C. (1993): "Fauna hipógea de Guipúzcoa: su ecología, biogeografía y evolución", *Munibe*, 45, pp. 3-163.
- HOWARTH, F. (1983): "Ecology of cave arthropods", *Annual Review of Entomology*, 28, pp. 365-389.
- JEANNEL, R. (1943): *Les fósiles vivants des caverns*, Gallimard, Paris, pp. 321.
- JUBERTHIE, C. (2000): "The diversity of the karstic and pseudokarstic hypogean habitats in the world", en Wilkens, H., Culver, D. C. y Humphreys, W. F. (ed.) *Subterranean Ecosystems. Ecosystems of the World 30*. Elsevier, pp. 17-39.
- JUBERTHIE, C., y DECU, V. (1994): *Encyclopaedia Biospéologica, Vol. 1*. Société de Biospéologie, Moulis.
- NEGREA, S., y BOITAN, V. (2001): "An ecological and biogeographical overview of the terrestrial and aquatic subterranean environments from Romania", *Travaux du Muséum National d'Histoire Naturelle, "Grigore Antipa"*, 43, pp. 367-424.
- OLIVEREAU, M. (1960): "Quelques aspects anatomiques et physiologiques de la glande thyroïde des poissons", *Annales de la Société royale zoologique de Belgique*, 90, pp. 83-98.
- ORTUÑO, V. M., y GILGADO, J. D. (2010): "Update of the knowledge of the Ibero-Balearic hypogean Carabidae (Insecta: Coleoptera): Faunistics, biology and distribution", *Entomologische Blätter*, 106, pp.233-264.
- RACOVITZA, E. (1907): "Essai sur les problèmes biospéologiques", *Archives de Zoologie Expérimentale et Générale*, 4^e série, 6, pp. 371-488.
- RASQUIN, P. (1949): "The influence of light and darkness on thyroid and pituitary of the characin *Astyanax mexicanus* and its cave derivated", *Bulletin of the American Museum of Natural History*, 93, pp. 497-532.
- RASQUIN, P., y ROSENBLOOM, L. (1954): "Endocrine imbalance and tissue hyperplasia in teleost maintained in darkness", *Bulletin of the American Museum of Natural History*, 104, pp. 363-425.
- SCHINER, J. R. (1854): *Fauna der Adelsberger, Lueger und Magdalener - Grotte (Apud A. Schmidl, Die Grotten und Höhlen von Adelsberg, Laeg, Planina und Lua, Braunmiiller, Wien, pp. 231-272.*
- VANDEL, A. (1964): *Biospéologie: La Biologie des Animaux cavernicoles*, Gauthier-Villars, Paris, pp. 619.
- VIVES, E. (1978): "La cova com a sistema ecològic", *Recull de treballs espeleologics SIS*, 16, pp. 614-620.

En torno a Fernando Gallego: un proyecto prometedor

Carmen Vega

Universidad Politécnica de Madrid
maca.vega@gatv.ssr.upm.es

Tomás Antelo

Instituto del Patrimonio Cultural de España
tomas.antelo@mcu.es

Araceli Gabaldón

Instituto del Patrimonio Cultural de España
araceli.gabaldon@mcu.es

Rocío Bruquetas

Instituto del Patrimonio Cultural de España
rocio.bruquetas@mcu.es

Resumen

El estudio de los grandes retablos españoles de finales del siglo xv en Castilla es una tarea pendiente. La escasa documentación escrita que existe de esta época y las transformaciones que estos conjuntos han sufrido a lo largo de la historia dificultan enormemente su estudio histórico y estructural. Los nombres de determinados maestros pintores han sobrevivido en el tiempo y en algunas ocasiones los historiadores han podido reconstruir parte de su obra, aproximarse en las dataciones y vincularlos con sus colaboradores.

Partiendo de este primer trabajo de investigación por parte de los historiadores podemos abordar el estudio de un taller de pintura que funcionó desde 1470 a 1500, cuyo maestro era Fernando Gallego y que abarcó un área geográfica formada al menos por Salamanca, Zamora y Cáceres. Delimitando estos tres factores estamos en condiciones de obtener resultados coherentes a la hora de buscar conclusiones.

El estudio emprendido por la Sección de Estudios Físicos del IPCE (Instituto del Patrimonio Cultural de España) comprende el análisis de imagen realizado a partir de la radiografía, de la reflectografía de infrarrojos y de la fotografía en el campo visible del espectro, de

un conjunto de 95 tablas, de las cuales 86 pertenecen a retablos conocidos. A todo ello sumamos los estudios publicados de otras 28, hasta un total de 123 tablas.

La primera parte de este trabajo consiste en un estudio de los soportes en donde la selección de un conjunto de datos puede ayudar a comprender el trabajo del taller del artesano de esta época y establecer el origen de tablas apartadas de su retablo por los avatares del tiempo.

Palabras clave

Fernando Gallego, pintura sobre tabla, radiografía, reflectografía, siglo xv.

Abstract

The study of the large Spanish altarpieces of end of 15th-century in Castilla is a pending task. The little written documentation that exist of this time and the transformations that the panels have suffered throughout history make most difficult their historical and structural study. The names of determined master painters have survived in the time and in some occasions the historians have been able to reconstruct part of their work, to come close in the dating of the pieces and to link them with their collaborators.

Starting from this first research job from the historians we can undertake the study of a painting workshop that worked from 1470 to 1500, whose masterful was Fernando Gallego and that covered a broad geographic area including Salamanca, Zamora and Cáceres. To take into account these three factors will help us to conclude some coherent results from our studies.

The study undertaken by the Section of Physical Studies of the IPCE (Instituto del Patrimonio Cultural de España) includes the analysis of images made from the x-ray, infrared reflectography and photography in the visible range, of a set of 96 panels, of which 86 belong to well-known altarpieces. We included the published studies of other 28 panels, to reach a total of 123. The first part of this work consists of a study of the supports in which the selection of a data set can help to understand the work of the craftsman of this time and to establish the origin of panels that were separated from its altarpiece by the vicissitudes of the time.

Keywords

Fernando Gallego, painting on wood, radiography, reflectography, 15th century.

190

Introducción

Muchos autores han enriquecido a lo largo del tiempo nuestro conocimiento sobre una manifestación artística, los retablos, que en nuestro suelo alcanza una calidad y magnitud incomparable a la de otros países. A menudo la riqueza artística contenida en estas obras es tan amplia que no resulta extraño que multitud de detalles, laboriosamente trabajados por artífices con frecuencia desconocidos, sean en gran medida ignorados. Los encomiables estudios realizados hasta ahora estaban dirigidos sobre todo a aspectos estilísticos y formales propios de la historiografía artística. Se han basado en lo que, aun con dificultad, podía observarse a simple vista y no han tenido en cuenta, en su justa medida, este prolífico quehacer que incluye desde los aspectos constructivos de los soportes a otras fases operativas no perceptibles a simple vista, como son el dibujo o el bosquejo.

Es cierto que la dificultad por observarlo de cerca no ha propiciado la investigación sobre esta rica información latente, insuficientemente explorada y explotada. Sin embargo, en la actualidad podemos tener nuevos elementos de análisis con que ampliar el conocimiento de los retablos gracias a las técnicas de estudio mediante

captación de imágenes, técnicas que nos permiten conocer aquello que ha sido realizado bajo la capa externa. En el caso, por ejemplo, de los retablos de pintura, la radiografía no sólo nos permite el estudio de la capa pictórica, sino que nos asoma al humilde trabajo artesanal, mucho menos personalizado, de los elementos constructivos que le sirven de soporte, aportando datos inéditos de indudable valor, mientras que la reflectografía infrarroja rescata para la contemplación creaciones dibujísticas que, pese a ser concebidas como elemento utilitario, a menudo resultan auténticas obras de arte en sí mismas. El estudio paciente y minucioso de todos estos datos constituye un caudal de información que, debidamente ordenada, abrirá nuevos cauces con los que ampliar el conocimiento de esta singular expresión artística y completar así la tradicional mirada de la historia del arte.

Con este convencimiento, y a partir de la información reunida en distintas intervenciones de conservación-restauración del IPCE, en la Sección de Estudios Físicos se ha ido madurando progresivamente un proyecto de estudio de pintura sobre tabla orientado especialmente a los retablos, donde las dificultades de acceso han limitado siempre las posibilidades de profundizar en su estudio y en los que el empleo de estas técnicas juega un papel fundamental. Así, partiendo de los resultados obtenidos en el proyecto de restauración del retablo mayor de la Iglesia de Santa María la Mayor de Trujillo, cuyas pinturas son obra del pintor castellano del siglo xv, Fernando Gallego, se decidió proseguir el estudio con otros retablos atribuidos o vinculados de algún modo a este artista. El propósito era aprovechar esta oportunidad como medio introductorio para, arrancando con una producción que se auguraba prometedora en aportación de datos, proseguir con otros autores contemporáneos.

Es evidente que la ingente tarea que supone un proyecto de tal amplitud, cuya extensión en el tiempo es por descontado incalculable, hace que lo realizado hasta la fecha no constituya más que un planteamiento inicial. Por ello, conscientes de que apenas si estamos “rascando la superficie”, creemos que puede resultar de interés presentar en esta ocasión un avance de la información recabada tras las últimas intervenciones en Salamanca, Zamora y Oviedo.

El estudio de los soportes de pintura en madera de los retablos de finales del siglo xv en la zona de Castilla puede abordarse de muy diferentes maneras. La recopilación de datos indiscriminada sin un nexo común, como son el área geográfica, la autoría y la datación, puede resultar una abrumadora carga de información que entorpezca el logro de conclusiones acertadas. La



Figura 1. Imagen en donde se puede apreciar la forma y medida de las jambas de dos tablas del retablo de Santa Catalina. Fotografía: Estudios Físicos IPCE.

razón es sencilla si tenemos en cuenta que el estudio de los soportes abarca dos labores fundamentales, las que corresponden al maestro ensamblador y al maestro pintor y sus respectivos talleres. Ambos son trabajos manuales que, aunque pudieran estar definidos a grandes rasgos en las ordenanzas de la época, estaban sujetos a variaciones que podían depender de cuestiones tan arbitrarias como las características del propio aprendizaje, es decir, la escuela; las mejoras que por propia voluntad e interés se pudieran adoptar, es decir, la evolución; las circunstancias económicas de cada momento; y, por último, el volumen de trabajo a sacar adelante. Al tratarse de dos gremios diferentes, ensambladores y pintores, las características de sus trabajos en un periodo o región determinados han de estudiarse de manera independiente. Sin embargo, cuando el objeto de nuestro estudio son los soportes de pintura de un retablo, el trabajo de estos dos gremios confluye, lo que le da al conjunto una serie de particularidades con una gran probabilidad de ser exclusivas de ese retablo.

Con estos argumentos de base, el “Proyecto Gallego”

se ha iniciado con el estudio de los datos recopilados atendiendo a la información que sobre la estructura del soporte se puede obtener de la radiografía. Se parte, pues, de la obra atribuida a Fernando Gallego y su taller, en un periodo de tiempo que abarca aproximadamente 30 años, de 1470 a 1500, y un área geográfica que comprende las provincias de Salamanca, Zamora y Cáceres, es decir, el ámbito en el que el pintor distribuyó su producción artística. La referencia fundamental para la selección de las obras a estudiar ha sido el trabajo de investigación de Pilar Silva Maroto sobre autorías, datación y estilos (Silva, 2004). De éste trabajo previo del historiador del arte depende en buena medida la orientación de nuestro trabajo, y de nuestras conclusiones dependerá a su vez la apertura de nuevas vías de estudio que aporten algo más de luz sobre la época incierta que nos ocupa.

Obras estudiadas

El conjunto total de obras en estudio asciende a 96 tablas, de las cuales 86 pertenecen a retablos. Cinco de ellos permanecen en su lugar de origen, y son:

- El retablo de la Virgen de la Rosa (Museo de la Catedral de Salamanca).
- El retablo de Santa Catalina (Museo de la Catedral de Salamanca).
- El retablo de San Ildefonso (Catedral de Zamora).
- El retablo de la Virgen (Iglesia de Santa María la Mayor de Trujillo).
- El retablo de San Lorenzo (Iglesia de San Lorenzo de Toro, en Zamora)¹.

De los retablos no conservados in situ cuya pintura se atribuye a Fernando Gallego y taller se incluyen el retablo mayor de la Catedral de Zamora, del que una gran parte de las tablas están repartidas entre la iglesia de Arcenillas (Zamora) y la Catedral de Zamora, y el de la Catedral de Ciudad Rodrigo, pertenecientes al University of Arizona Museum of Art (Tucson, Arizona). De este último retablo contamos con los estudios realizados por

¹ Los autores desean agradecer de forma especial a Tamara Alba la ayuda prestada en la captura de datos en este retablo con ocasión de su estancia en el IPCE en relación con su trabajo de investigación para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados y su Tesis Doctoral que está desarrollando sobre el tema: La construcción de los soportes pictóricos en madera en Castilla. Siglos XV y XVIII.

Lugar	Obra	Año de actuación	N.º Tablas
Museo Catedralicio. Salamanca	San Andrés	1995	1
	Virgen de la rosa	1991	3
Trujillo. Cáceres	Retablo de Santa María la Mayor	2004	24
Catedral de Zamora	Noli me tangere	2007	1
	Pentecostés		1
Museo BBAA Asturias	Adoración de los Magos	2007	1
Arcenillas. Zamora	Antiguo Retablo Mayor de la Catedral de Zamora	2008-2009	11
Toro. zamora	Retablo de San Lorenzo	12009	24
	Retablo de Santa Catalina		6
Museo Catedralicio. Salamanca	Camino del Calvario	2010	1
	Lamentación sobre el cuerpo de Cristo		1
	Adoración de los Reyes		1
Museo Diocesano. Salamanca	La Flagelación	2010	1
	La Coronación de la Virgen		1
	Natividad		1
Catedral de Zamora	Retablo San Ildefonso	2010	16
Museo BBAA Asturias	Adoración de los Magos	2007 y 2010	
	Descenso de Cristo al limbo	2010	1
Masaveu. Oviedo	Pentecostés	2010	1

Tabla 1. Relación de retablos y tablas sueltas estudiadas así como el año en el que se realizó la intervención.

Retablo de la Virgen de la Rosa Catedral Vieja de Salamanca				
Obra	Espiga	Estopa	Grapa	Tela
San Andrés	No	U y G y N	U y G	No
Virgen de la rosa	No	U y G y N	U y G	No
San Cristóbal	No	U y G y N	U y G	No

Tabla 2. Datos seleccionados y localización de los elementos para el Retablo de La Virgen de la rosa en la Catedral Vieja de Salamanca. U: Unión de los tablones que forman el panel; G: Grieta; N: Nudo.

Retablo de San Ildefonso Catedral de Zamora				
Obra	Espiga	Estopa	Grapa	Tela
Bautismo de Jesús	No	U	U	No
El Calvario	No	U	U y G	No
Martirio de San Juan Bautista	No	U	U	No
Aparición de Santa Leocadia	No	U	U	No
Imposición de la Casulla a San Ildefonso	No	U	U	No
Veneración de las Reliquias de San Ildefonso	No	U	U	No
San Juan Evangelista	No	U	U	No
San Nicolás de Bari	No	U	U	No
San Pedro	No	U	U	No
Santa Faz	No	U	U	No
San Jerónimo	No	U	U	No
Santiago el Mayor	No	U	U	No
La Iglesia (Polsera izquierda)		U	U	No
Eva (Polsera izquierda)		U	U y G	No
La Sinagoga (Polsera derecha)		U	U	No
Adán (Polsera derecha)		U	U	No

Tabla 3. Datos seleccionados y localización de los elementos para el Retablo de San Ildefonso de la Catedral de Zamora. U: Unión de los tablones que forman el panel; G: Grieta.



Figura 2. Imágenes en donde se muestran las plantillas utilizadas para la decoración de los dorados en el retablo de San Lorenzo de Toro (arriba a la izquierda), retablo de Santa María la Mayor de Trujillo (abajo a la izquierda), y retablo de San Ildefonso de la catedral de Zamora. En este último el dorado está muy deteriorado pero, en este detalle podemos ver parte de dicha decoración.

Dotseth, Anderson y Roglán publicados en 2008, cuyos resultados se han tenido en cuenta para nuestro trabajo. También se ha incluido en el estudio una serie de tablas de procedencia desconocida que se guardan en diferentes museos o instituciones, como son la *Adoración de los Magos* y el *Descenso de Cristo al limbo*, del Museo de Bellas Artes de Asturias, o *Pentecostés* de la Colección Masaveu.

Además de las publicaciones señaladas arriba, otra referencia importante han sido los estudios de José María Cabrera y Carmen Garrido sobre las dos obras de Fernando Gallego del Museo del Prado, *La Piedad* y *El Salvador bendiciendo*, (Cabrera y Garrido 1981), que, junto con otras consultas posteriores realizadas a este museo, nos han servido para esclarecer determinados aspectos en nuestra labor de recopilación de datos.

La relación completa de tablas en estudio por parte de la Sección de Estudios Físicos del IPCE, se muestra en la tabla 1.

Es necesario explicar que, en adelante, al referirnos al retablo de Santa Catalina del Museo Catedralicio de Salamanca, incluimos no sólo las seis tablas existentes en el museo (*Martirio de Santa Catalina*, *Santa Catalina y Decapitación de Santa Catalina*, más las de la predela, *San Jerónimo*, *San Gregorio* y *San Pedro y San Pablo*), sino también la del *Camino del Calvario* y *Lamentación sobre el cuerpo de Cristo*, atribuidos a Francisco, de la misma Catedral Vieja de Salamanca. Las dimensiones de estas dos últimas tablas coinciden perfectamente con las de las escenas referidas a Santa Catalina situadas en las calles laterales. Un error en las dimensiones transmitido durante mucho tiempo y la colocación de estas dos tablas en el altar mayor puede ser la razón por la que no se hayan asociado antes a un mismo retablo. Las cresterías de estas dos obras tienen un diseño diferente pero dentro de un mismo estilo, una variación decorativa que no era infrecuente dentro de un mismo retablo. La argumentación para nosotros más concluyente es que el cajeado de las

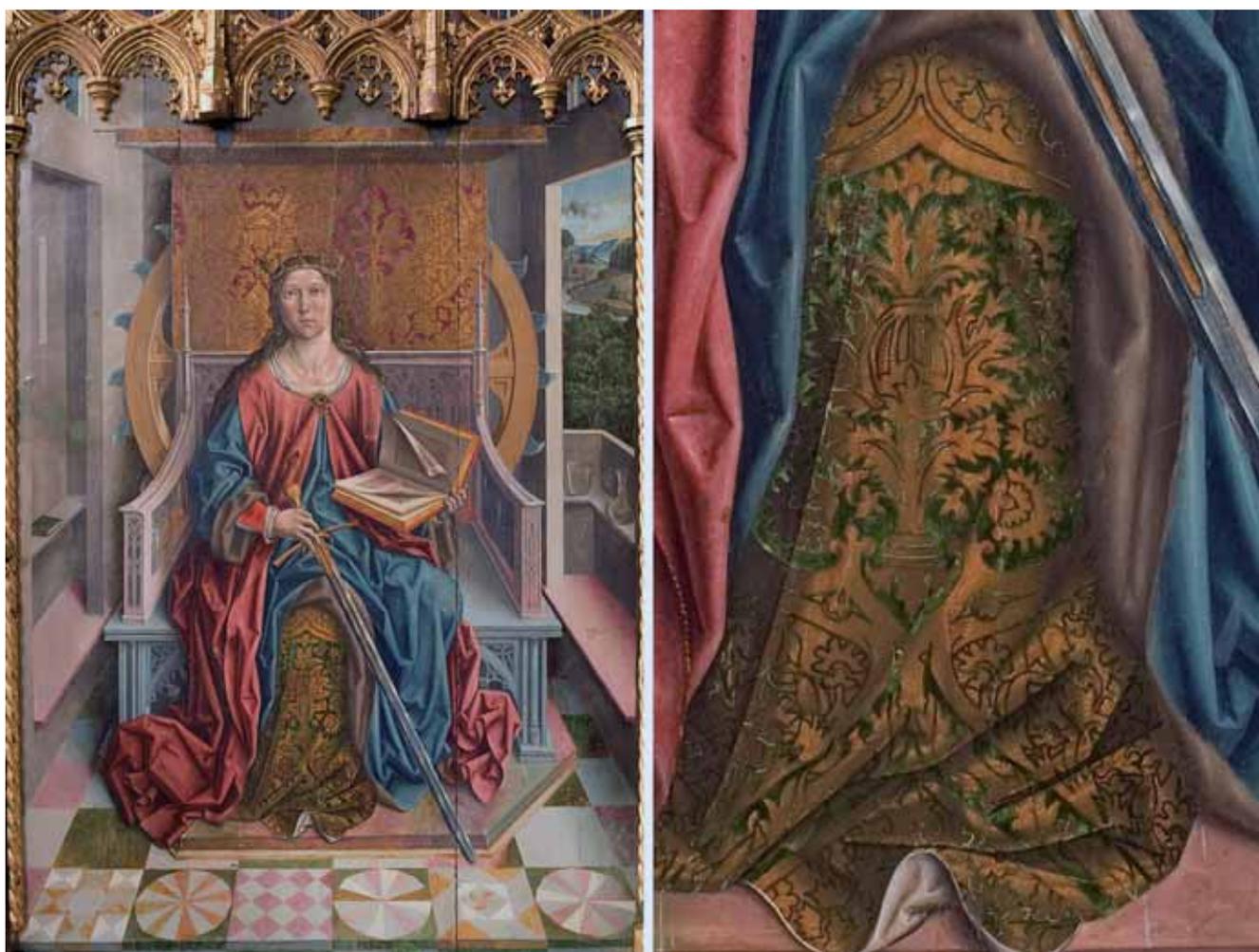


Figura 3. Tabla central del retablo de Santa Catalina y detalle de la decoración de la túnica. Fotografía: Estudios Físicos IPCE.

columnas laterales que enmarcan la escena del *Martirio de Santa Catalina* coincide en forma y tamaño con las del *Camino del Calvario*, de manera que encajaría exactamente una dentro de otra. A la misma conclusión ha llegado la empresa que se ha ocupado recientemente de su restauración y de hecho hoy este conjunto de tablas se exhiben juntas como pertenecientes al mismo retablo. La figura 1 ilustra este texto.

Por otro lado, el retablo de San Lorenzo de Toro y el de Santa Catalina de la Catedral de Salamanca están hoy atribuidos por Pilar Silva a Francisco Gallego. La relación de este pintor con Fernando Gallego y su taller es tan estrecha en el modo de trabajar que difícilmente un estudio como el que presentamos podía prescindir de estos dos retablos. Además de ésta, otras razones que nos han movido a incluir en nuestro estudio los dos retablos mencionados son las siguientes:

- Ambos retablos fueron atribuidos en algún momento de su historia a Fernando Gallego.
- Las atribuciones que se han hecho de las tablas en los diferentes retablos sitúan a Francisco colaborando con Fernando para los retablos de Trujillo, Ciudad Rodrigo y Zamora.
- Según hemos podido comprobar, las plantillas utilizados para la decoración de los campos dorados en la predela de San Lorenzo de Toro son iguales en dimensiones y diseño a las utilizadas en la del retablo de San Ildefonso (Catedral de Zamora), en los evangelistas del primer cuerpo del retablo de Santa María la Mayor de Trujillo (fig. 2) y en la predela del retablo de Ciudad Rodrigo (Dotseth, Anderson y Roglán, 2008: 6). De igual modo, el diseño utilizado para el brocado de la túnica en la tabla de *Santa Catalina* (fig. 3) es idéntico al utilizado en el fondo

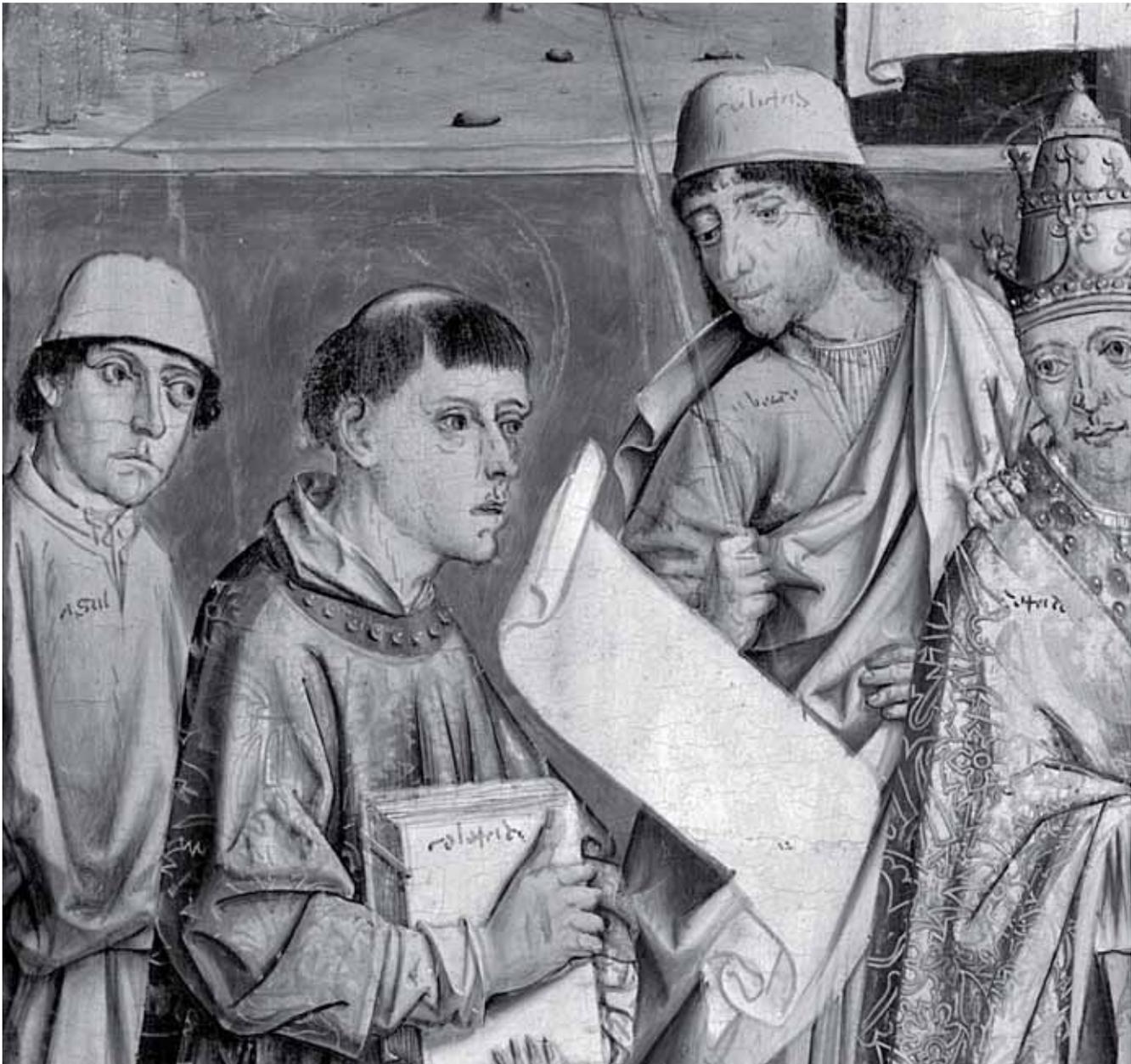


Figura 4. Detalles de uno de los reflectogramas obtenidos del retablo de San Lorenzo de Toro. Estudios Físicos IPCE.

de *El Salvador bendiciendo* del Museo del Prado (Finaldi y Garrido, 2006: 188-189).

- Aunque el objeto de este primer trabajo no es el dibujo subyacente, se confirma la presencia en estos dos retablos de anotaciones que se refieren a los distintos colores de la indumentaria, con caligrafía semejante a los encontrados en el retablo de Santa María la Mayor de Trujillo (Antelo, Gabaldón y Vega, 2008) y en el de Ciudad Rodrigo (Dotseth, Anderson y Roglán, 2008: 233-235), por mencionar los datos publicados en los

que aparece mayor número de palabras (figuras 4 y 5).

- La tabla de *Santa Catalina*, además de mostrar una composición semejante a otras obras de Fernando como *La Virgen de la rosa* o *El Salvador bendiciendo* del Museo del Prado, presenta los mismos rasgos compositivos que el dibujo subyacente de esta última tabla. Coinciden en el diseño de la corona y la joya del pecho (fig. 6), elementos que en el caso de *El Salvador* no se llevaron a la fase pictórica (Finaldi y Garrido, 2006: 184-193).

Retablo de Ciudad Rodrigo			
Obra	Estopa	Grapa	Tela
Caos	Si		No
Nacimiento de Eva	Si		No
CircunciSión	Si	Si	No
Jesús entre los doctores	Si	Si	No
Tentaciones	Si		No
Bodas de Canaán	Si	Si	No
Samaritana	Si	Si	No
Resurrección de Lázaro	Si	Si	No
Curación de un ciego	Si	Si	No
Transfiguración	Si	Si	No
Cena en casa de Simón	Si	Si	No
Entrada en Jerusalén	Si	Si	No
Última cena	Si		No
Oración en el huerto	Si		No
Prendimiento	Si	Si	No
Pilatos	Si	Si	No
Ecce Homo	Si	Si	No
CamiNo del Calvario	Si	Si	Si
Crucifixión	Si		No
Descendimiento	Si	Si	Si
Resurrección	Si		Si
Vocación de San Pedro	Si	Si	Si
Juicio Final	Si		No
San Andrés y San Pedro	Si		Si
San Bartolomé y San Juan Evangelista	Si		Si
San Marcos y Santo Tomás	Si		Si

Tabla 4. Datos seleccionados para el Retablo de Ciudad Rodrigo extraídos de los publicados (Dotseth, Anderson y Roglán, 2008). No se refieren datos sobre las espigas probablemente debido a que las tablas fueron rebajadas en su restauración. En el apartado de las grapas incluimos tanto las que se mencionan como tal en la publicación, como las que según nuestra experiencia deben de ser señales de grapas extraídas.

Este conjunto de datos, así como otros que se publicarán más adelante sobre las características generales del dibujo subyacente, nos hacen pensar que existían dos talleres diferentes, el de Fernando y el de Francisco, estaban tan íntimamente ligados que parece prudente estudiarlos conjuntamente, al menos en los aspectos referidos al soporte.

Estudio de las características estructurales

En este proyecto se han estudiado los soportes de una larga lista de tablas cuyas características estructurales han sido analizadas y clasificadas atendiendo a dos



Figura 5. Detalles de uno de los reflectogramas obtenidos del retablo de Santa Catalina del Museo Catedralicio de Salamanca. Estudios Físicos IPCE.



Figura 6. Detalle de la tabla central del retablo de Santa Catalina donde se observa el diseño de la joya y la corona que porta la Santa.

aspectos importantes: el trabajo del ensamblador y el trabajo del taller del pintor. Por lo que sabemos (Bruquetas, 2002; Vivancos, 2007), la construcción de los retablos tenía dos fases:



Figura 7. Izquierda, Detalle de la radiografía de la tabla de la Coronación de la Virgen del museo Diocesano de Salamanca en donde se puede ver restos de clavos, una cuña de madera en la unión de paneles y una grapa metálica. Derecha de arriba abajo: Detalle de tela en la radiografía de una de las tablas del retablo de Toro; espiga metálica en una de las radiografías del retablo de Arcenillas; señal de una de grapa metálica dejada en la madera después de su extracción con motivo de una restauración (retablo de San Ildefonso); Detalle de espiga de madera según se observa en una de las tablas del retablo de Toro. Estudios Físicos IPCE.

- Una primera, el encargo al taller de un maestro ensamblador, en la que, como parte integrante del ensamblaje general del retablo, se construían los tableros de madera que servirían de soporte de las “historias de pincel”. El ensamblador también se encargaría del trabajo de talla de la mazonería que

enmarcaría las escenas y el retablo en general. Una vez montado todo el conjunto de talla y ensamblaje se dejaba pasar un tiempo de duración variable, muchas veces supeditado a la espera de formalizar el concierto con el pintor. Este tiempo era convenientemente aprovechado para dejar que la madera terminara de

Retablo de Santa María la Mayor de Trujillo. Cáceres				
Obra	Espiga	Estopa	Grapa	Tela
San Juan	Metálica	U	U y G	E
Abrazo ante la puerta dorada	Metálica	U	U	E
Nacimiento de la Virgen	Metálica	U	U	E
Pretendientes de la Virgen	Metálica	U	U	E
Anunciación	Metálica	U	U	E
San Mateo	Metálica	U	U	E
San Lucas	Metálica	U	U	E
Visitación	Metálica	U	U	E
Natividad	Metálica	U	U	E
Epifanía	Metálica	U	U	E
Presentación de Jesús en el Templo	Metálica	U	U	No
San Marcos	Metálica	U	U	No
San Gregorio	Metálica	U	U y G	No
Huída a Egipto	Metálica	U	U y G	E
Jesús ante los Doctores	Metálica	U	U	No
Coronación de la Virgen	Metálica	U	U y G	No
Dormición	Metálica	U	U	No
Asunción	Metálica	U	U	Retales
San Agustín	Metálica	U	U	No

Tabla 5. Datos seleccionados y localización de los elementos para el Retablo de Santa María la Mayor de Trujillo U: Unión de los tablonos que forman el panel; G: Grieta; E: escena, que está localizada en toda la escena pintada.

Antiguo Retablo Mayor de la Catedral de Zamora					
	Obra	Espiga	Estopa	Grapa	Tela
Arcenillas	Anunciación	Metálica	No	G	E
	Natividad	Metálica	No	U y G	E
	Presentación en el Templo	Metálica	No	G	E
	Conversión del agua en vino	Metálica	No	no	E
	Entrada a Jerusalén	Metálica	No	G	E
	Última Cena	Metálica	No	G	E
	Oración en el Huerto	Metálica	No	G	E
	Flagelación	Metálica	¿?	no	U
	Camino al Calvario	Metálica	No	U y G	E
	Crucifixión	Metálica	No	U y G	E
	Ascensión	Metálica	No	no	U y G
Catedral de Zamora	Noli me tangere	Metálica	No	no	U
	Pentecostés	Metálica	No	no	U

Tabla 6. Datos seleccionados y localización de los elementos para el antiguo Retablo Mayor de la Catedral de Zamora. U: Unión de los tablonos que forman el panel; G: Grieta; E: escena, que está localizada en toda la escena pintada.

secarse y tuvieran lugar los previsibles alabeamientos, grietas o aberturas con el fin de poderlo subsanar antes de cubrirla con los aparejos y pintura.

- Entonces, los paneles de pintura se enviaban al taller del pintor, que realizaría sobre ellos las escenas seleccionadas por los comitentes. La primera tarea de éste era reparar todas las imperfecciones que hubiesen

sobrevenido en este tiempo para dejar la superficie preparada para el trabajo de pintura.

Todos los retablos estudiados aquí han sido objeto de restauraciones y transformaciones a lo largo de su historia. Los que se conservan montados en su lugar de origen han perdido, si no toda, gran parte de su estructura de

Retablo de San Lorenzo de Toro. Zamora.				
Obra	Espiga	Estopa	Grapa	Tela
Santa Lucía y la Magdalena		U	No	No
San Francisco de Asís y San Bernardino de Siena	Madera	U	No	No
San Cosme		No	No	No
San Antonio Abad		No	No	No
San Damián		No	No	No
San Bernardo de Claraval		No	No	No
San Pedro de Verona y San Antonio de Lisboa		U	No	No
San Juan Bautista y Santa Catalina de Alejandría	?	U	No	No
Prendimiento del Papa San Sixto	Madera	No	No	E
San Lorenzo repartiendo limosna	Madera	No	No	E
Flagelación de San Lorenzo	Madera	No	No	E
Martirio de San Lorenzo	Madera	No	No	E
Anunciación	Madera	No	No	E
Nacimiento	Madera	No	No	E
Martirio de San Sebastián		No	No	E
San Roque	?	No	No	E
Adoración de los Magos	Madera	No	No	E
Presentación en el Templo	Madera	No	No	E
San Esteban protomártir y San Felipe apóstol	Madera	No	No	E
Santiago peregrino y San Pedro	?	No	No	E
San Juan Evangelista		Si	No	No
San Jerónimo		Si	No	No
San Pablo y San Andrés	?	No	No	E
Santiago Alfeo y San Félix	?	No	No	E

Tabla 7. Datos seleccionados y localización de los elementos para el Retablo de San Lorenzo de Toro. U: Unión de los tablones que forman el panel; G: Grieta; E: escena, que está localizada en toda la escena pintada.

anclaje a los muros para los que fueron originalmente destinados. Así pues, nuestro estudio se refiere solamente a los paneles o tableros de pintura que generalmente llamamos “tablas”.

La variabilidad en el trabajo del ensamblador en este estudio radica fundamentalmente en el tipo de madera utilizado; en la presencia o ausencia de espigas (pequeño vástago introducido en el canto de las tablas que conforman un panel para alinearlas) en las uniones; en la naturaleza de estas espigas, es decir metal o madera; en la disposición de los clavos en el travesaño y en la disposición de los travesaños en el tablero.

Cuando llegan las tablas al taller del pintor los cambios estructurales que se han producido en los paneles por contracciones y dilataciones de la madera pueden afectar a las uniones y a las grietas formadas por los clavos, fendas o nudos que siempre se encuentran en las tablas en estudio. La reparación que realiza el taller abarca diferentes tareas que cambian en nuestro estudio de unos a otros conjuntos de tablas. En general,

podemos decir que las tablas se reparaban y se dejaban listas para la aplicación del aparejo haciendo uso de los siguientes elementos que varían o se combinan dependiendo de la empresa a la que nos refiramos:

- Cuñas: Pequeños trozos de madera que observamos en determinados puntos de las uniones, introducidas por el anverso del panel.
- Grapas: Lañas metálicas que abrazan la unión, clavadas desde el anverso del tablero, y cuyos extremos se introducen en la madera de la misma manera que lo hacen los clavos de los travesaños. También se aplicaba para la unión de grietas. Su misión era impedir que la madera se siguiera separando en los lugares donde se aplican. Este es un elemento que aparece asociado al taller de Fernando Gallego de forma reiterada en el estudio realizado.
- Estopa: La presencia de estopa y su distribución en el anverso de la tabla obedece a la necesidad de evitar que se apreciaran los defectos, uniones y grietas cuando la tabla estuviese pintada.

Retablo de Santa Catalina. Museo Catedralicio. Salamanca				
Obra	Espiga	Estopa	Grapa	Tela
Martirio de Santa Catalina	Madera	No	G	E
Santa Catalina	Madera	No		E
Decapitación de Santa Catalina	Madera	No	G	E
San Pedro y San Pablo	Madera	No		E
San Jerónimo	Madera	No		E
San Gregorio	Madera	No		E
Camino del Calvario	Madera	No		E
Lamentación sobre el cuerpo de Cristo	Madera	No		E

Tabla 8. Datos seleccionados y localización de los elementos para el Retablo de Santa Catalina. G: grieta; E: escena, que está localizada en toda la escena pintada.

Antiguo Retablo Mayor de la Catedral de Zamora		
	Obra	Distancia (cm)
Arcenillas	Anunciación	117,1
	Natividad	112,4
	Presentación en el Templo	113,6
	Conversión del agua en vino	116,0
	Entrada a Jerusalén	113,9
	Última Cena	114,2
	Oración en el Huerto	115,2
	Flagelación	125,3
	Camino al Calvario	114,8
	Crucifixión	112,7
	Ascensión	135,0
Catedral de Zamora	Noli me tangere	122,4
	Pentecostés	135,9

Tabla 9. Distancia tomada desde la base de la obra hasta el inicio de la crestería de las tablas del antiguo Retablo Mayor de la Catedral de Zamora.

Retablo de la Virgen de la Rosa (Catedral vieja de Salamanca)	1470-1475
Retablo de San Ildefonso (Catedral de Zamora)	Hacia 1480
Retablo la Catedral de Ciudad Rodrigo (Tucso, Arizona)	1480-1488
Retablo de Santa María la Mayor de Trujillo (Cáceres)	Hacia 1490
Retablo Mayor de la Catedral de Zamora (Arcenillas, Zamora)	1490-1494
Retablo de San Lorenzo de Toro (Zamora)	1494-1496
Retablo de Santa Catalina Catedral de Salamanca	1500

Tabla 10. Datación propuesta por Pilar Silva.

- Tela: La función de la tela es la misma que la de la estopa. El modo en que ésta se distribuye sobre la superficie de la tabla, los anchos de la tela utilizada así como la densidad de hilo han sido aspectos muy interesantes en este estudio.

Sin duda el taller del pintor se ocupaba de otro tipo de tareas como limpiar y lijar la superficie de los paneles

o acondicionar la parte trasera de las tablas que dejan menor rastro en la radiografía o han sido eliminados en diferentes restauraciones. Las intervenciones que han sufrido a lo largo de la vida las tablas ocultan con frecuencia la clara observación de los datos que buscamos. Así, cuando los paneles están rebajados suele perderse la indicación de que existía una espiga como elemento de la unión. Cuando se embarrotan, la lectura general del documento radiográfico se hace más difícil. La eliminación de los travesaños, clavos y grapas metálicas también estorba a la identificación de estos elementos. Con todo, salvo para el caso de la espiga, siempre se encuentran indicios suficientes que informan sobre la presencia y localización de estos componentes en las tablas (fig. 7).

Sobre el trabajo del ensamblador podemos decir que todas las tablas estudiadas están formadas por tablones verticales encolados canto con canto, es decir, a juntas vivas y unidos por medio de travesaños horizontales que se clavan al panel mediante clavos de forja introducidos por el anverso del tablero, es decir la superficie donde irá la pintura. Estos clavos atraviesan el panel y el travesaño, se doblan 90 grados y su extremo vuelve a introducirse en la madera. Solamente en la predela del retablo de San Ildefonso hemos visto travesaños verticales y por tanto tableros formados por tablas dispuestas horizontalmente. Las tablas (tablas 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8) resumen los datos obtenidos sobre estos aspectos en todos los retablos estudiados.

Del otro gran retablo realizado por Fernando Gallego y su taller, el de Ciudad Rodrigo, hemos extraído los datos del estudio realizado y publicado en "El retablo de Ciudad Rodrigo" (Dotseth, Anderson y Roglán, 2008) (tabla 4).

1. El primer aspecto que cabe destacar, por otro lado predecible, es la homogeneidad en el modo de ensamblar las tablas dentro de un mismo retablo. Se han observado diferencias en el trabajo del ensamblador en el retablo de la Catedral de Zamora, 11 de sus tablas ahora en Arcenillas, que se refieren más

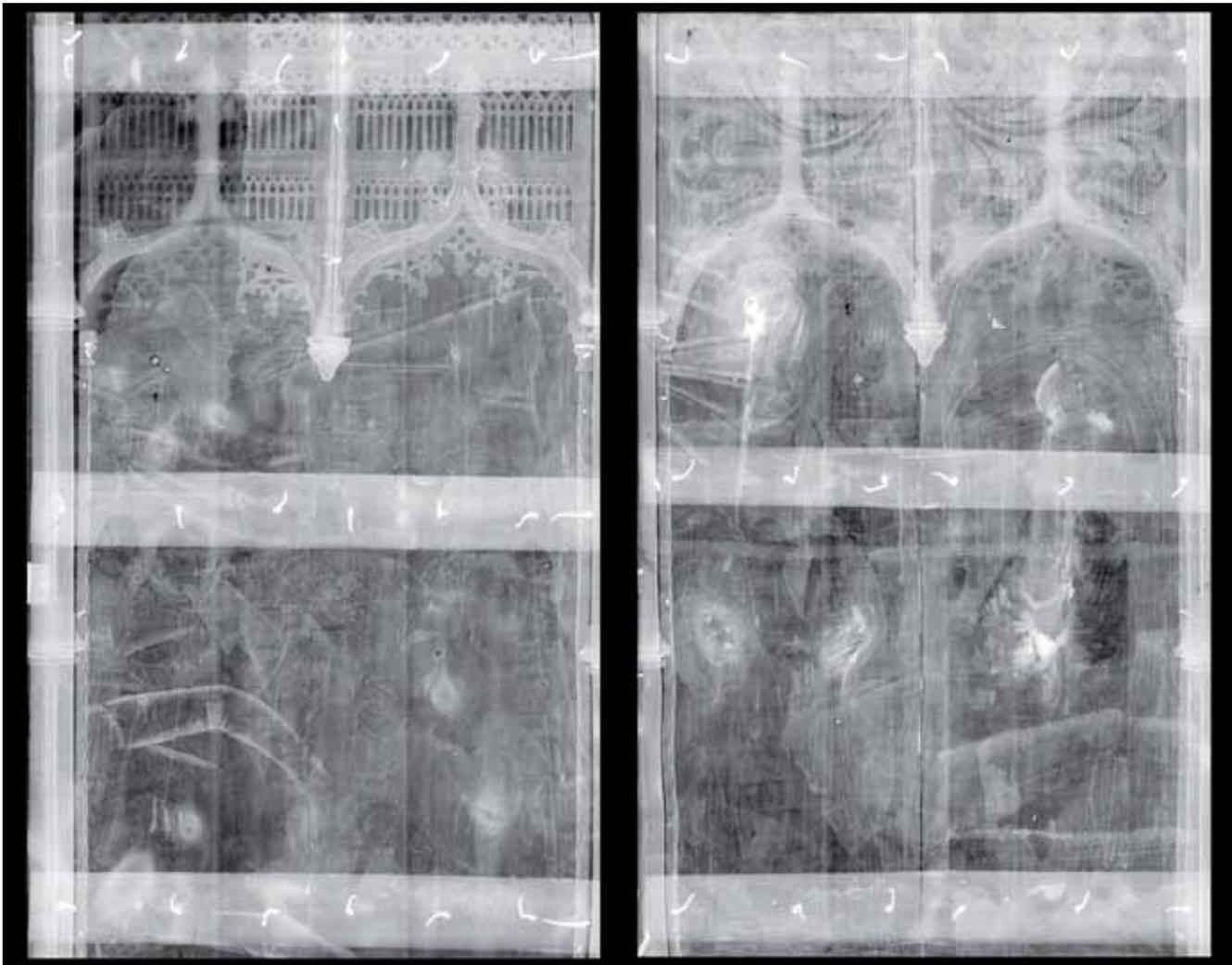


Figura 8. Radiografía de dos tablas del retablo de Toro en donde se pueden ver las señales de pintura sobre la tela que se utilizó para cubrir la madera. Se aprecia un brazo y una pierna.

al tratamiento de la superficie de la madera que al modo de construir los paneles. Así, las 2 tablas que permanecen en la Catedral pertenecientes a este retablo, presentan un tratamiento burdo de la superficie de la madera que se traduce en un reparto desigual del aparejo observable en la radiografía. Aunque no sabemos con seguridad si alisar la madera era tarea del ensamblador o del taller, es posible que ambos incidieran sobre este mismo aspecto, el ensamblador en un primer estadio para igualar y después el taller con un trabajo más fino de lijado. El aspecto de las dos tablas de la Catedral de Zamora no pasa un primer control de calidad si lo comparamos con lo que estamos acostumbrados a ver en este tipo de obras. La restauración efectuada sobre este conjunto no permite saber cual era su estado original. La radio-

grafía parece indicar, por el ya mencionado reparto desigual de la preparación en alguna de las tablas, un diferente trabajo de carpintería de unas tablas respecto de otras. Las escenas de las tablas tratadas con mayor descuido son: *Pentecostés*, *Noli me tangere*, *Flagelación* y *Ascensión*. Es curioso comprobar que son precisamente estas tablas las que presentan una distancia mayor entre la base y el inicio de la crestería. Pensamos que esta distancia podría ser un indicativo de la altura total de la tabla ya que hoy están cortadas en su parte superior (tabla 9).

2. Si ordenamos cronológicamente este conjunto de retablos, según la datación que propone Pilar Silva (tabla 10), parece observarse que en el transcurso del tiempo se abandona el empleo de la espiga metálica y se sustituye



Figura 9. Radiografía y reflectografía de la tabla Pentecostés de la Colección Masaveu. Asturias.

por la de madera. Es posible que cada uno de los retablos estudiados fuera construido por diferentes ensambladores. La extensión geográfica que abarca este conjunto de obras no es muy grande y los cambios en el modo de trabajar con la madera, si significaban mejoras, se adoptarían por todos en un plazo razonable de tiempo.

3. Los retablos de Trujillo y de Toro que permanecen en su lugar de origen tienen tela en unas tablas y en otras no. Las que no la tienen ocupan las posiciones más altas en el retablo. Dado que la función de la tela es evitar que se aprecien en la pintura final señales de uniones, grietas e imperfecciones de la madera parece lógico pensar que las tablas más altas, lejos de la visión del observador, fueran las descuidadas en este aspecto.

No sabemos cómo estaban montadas las tablas del retablo mayor de la Catedral de Zamora, ni las de Ciudad Rodrigo, y en ambos retablos observamos tablas con tela abarcando casi toda la escena pintada y otras que no tienen tela, como en Ciudad Rodrigo,

o sólo tienen tela en las uniones, como el de Arcenillas. Según los datos de Trujillo y Toro, parece lógico deducir que el retablo de Ciudad Rodrigo se leyese, es decir, se ordenasen las escenas según transcurren en la Biblia, de arriba a abajo mientras que el de Arcenillas lo hiciese de abajo a arriba. En este último caso, las tablas mencionadas en el apartado A: *Pentecostés*, *Noli me tangere*, *Flagelación* y *Ascensión* podrían haber estado en un piso alto en el retablo y de ahí, también, el descuido en el acabado final de la madera. Por los datos de la tabla 9 podrían además haber sido originalmente más altas que el resto.

4. En lo que se refiere al trabajo de taller, la ordenación cronológica propuesta por Pilar Silva nos lleva a proponer algunas conclusiones en cuanto a una posible evolución del trabajo a lo largo del tiempo:
 - La estopa que se distribuye en el anverso de la tabla, característica de las primeras obras como el Retablo de la Virgen de la rosa o el de San Ildefonso,

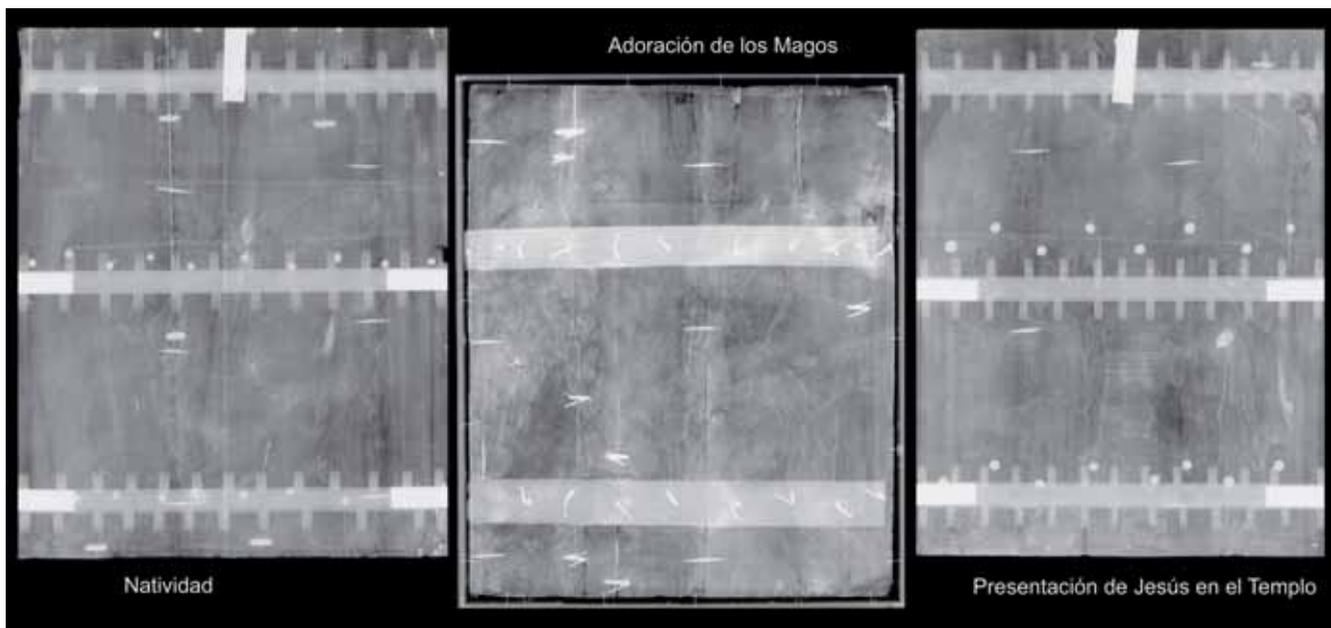


Figura 10. Comparación de la radiografía de la tabla Adoración de los Magos del Museo de Bellas Artes de Oviedo y dos de las tablas del retablo de Arcenillas que debieron estar dispuestas próximas a ella en origen.

se sustituye gradualmente por la tela. Estopa y tela aparecen juntas en el retablo de Trujillo y en el de Ciudad Rodrigo. Finalmente, sólo tela encontramos en el antiguo Retablo de la Catedral de Zamora, en el de Toro y en el de Santa Catalina.

- Las grapas metálicas, cuando las observamos en la unión, aparecen siempre acompañadas de cuñas de madera. Si están en grietas no observamos cuñas. Este sistema de reparación se utilizó en todos los retablos menos en el de Toro y pasa de usarse en uniones y grietas a solamente en las grietas, como en el antiguo Retablo Mayor de la Catedral de Zamora (el de Arcenillas) o en el de Santa Catalina de Salamanca. En el retablo de Toro no encontramos ninguna grapa ni indicio de ella a pesar de que se observan grietas. En el de Santa Catalina sólo se observan en 2 de las tablas. Tal vez para entonces se intentara minimizar el uso de estos elementos o quizás el trabajo del ensamblador dejase menos imperfecciones en los tableros, observemos que en estos dos retablos la espiga utilizada es de madera a todas luces más adecuada para el trabajo de formación de los paneles.
5. Cuando hay tela, ésta aparece distribuida del mismo modo en las tablas de un mismo retablo. En todos estos casos salvo en Toro, se cubría la parte en donde se pintaría la escena con bandas de tejido de un ancho parecido en las diferentes tablas.

- Para el retablo de Trujillo se usaron 2 bandas de tela en horizontal, de un ancho medio de 55 cm y otra en la parte superior de la escena de 20 cm de media.
- Para el de Arcenillas se utilizó una banda de alrededor de 90 cm de ancho y otra de unos 45 cm, además de pequeñas bandas en vertical en las uniones y grietas, en la zona de la crestería.
- El retablo de Santa Catalina presenta 2 bandas de alrededor de 67 cm y otra de entre 30 y 40 cm de ancho para las tablas más altas, y 2 de 69 cm para las más bajas.
- Los datos publicados del retablo de Ciudad Rodrigo hablan de bandas de 50 -55 cm de ancho como el de Trujillo.
- El retablo de Toro presenta cubriendo las tablas una tela reutilizada, probablemente una sarga, en la que podemos ver, en la radiografía, restos de la pintura anterior (fig. 8). Debido a esto, su distribución es heterogénea. Esta tela no debió ser suficiente para cubrir todo el conjunto de tablas que se deseaba y podemos observar otro tejido con diferente densidad de hilo en alguna de ellas.

Las tablas desposeídas de su entorno

Si un retablo fue desmontado, reubicado, almacenado o vendido parcialmente pero aun se conserva un número

suficiente de sus tablas en algún lugar, es lógico pensar que las tablas que aparecen dispersas dentro y fuera de nuestro país, puedan pertenecer a uno de estos retablos. Es decir, si aquellas sobrevivieron juntas, las que faltan también pudieron hacerlo aunque su historia haya sido diferente.

El siguiente estudio programado era pues tratar de relacionar las tablas descolocadas con algún retablo conocido.

De lo visto anteriormente en este trabajo poco podemos esperar para este propósito de tablas que no tengan tela. La razón es sencilla, una tabla sin tela y con estopa podrá pertenecer a la parte alta de un retablo conocido, a uno desconocido o ser una obra exenta. No tenemos, para estos casos suficientes datos con el análisis de los soportes. Si la tabla tiene tela podemos tratar de argumentar su origen en función de la disposición de tejido en la superficie del panel y del resto de elementos estudiados.

Para los casos que mostramos a continuación también hemos utilizado algunos datos obtenidos del dibujo subyacente y de la imagen visible.

El Pentecostés de la colección Masaveu

Las características estudiadas de esta tabla se corresponden con las que conocemos de las obras pertenecientes al retablo de Ciudad Rodrigo.

Presenta tela dispuesta en 2 bandas horizontales de 53 y 52 cm de ancho cubriendo la escena pintada. Tiene señales de grapas metálicas y cuñas de madera de igual morfología en las uniones. Para una superficie similar contamos el mismo número de señales de grapas que las que se observan en las imágenes publicadas por Claire Barry en “The Making of the Ciudad Rodrigo Altarpiece” (Dotseth, Anderson y Roglán, 2008) y están distribuidas entre los travesaños de la misma manera que éstas.

En la radiografía y también en la reflectografía se identificaron con claridad las reservas hechas para los arcos de la crestería (Figura 9). La forma de estos arcos, dos pequeños a los lados y uno central más grande, que se deducen de las reflectografías realizadas a las obras que componen el retablo de Ciudad Rodrigo, es exactamente la misma que en el *Pentecostés*. Es, además, una característica exclusiva de este retablo dentro del conjunto estudiado.

La distancia medida desde la base de la tabla al inicio de los arcos de la crestería es de 130 cm y la calculada para la tabla de Ciudad Rodrigo que por iconografía pudiera haber ido a su lado, es decir *La vocación de San Pedro*, mide 131 cm.

El ancho de la escena pintada está en consonancia con el resto de tablas de Ciudad Rodrigo que varía entre 100 cm y 110 cm dependiendo de si presentan

un esquema de “arco diafragma” o un paisaje al aire libre. El *Pentecostés*, de ancho 105 cm, podría haber sido cortada en sus bordes laterales, además de en su parte alta, ya que no existe el pequeño margen a los lados que tienen las obras de Ciudad Rodrigo que presentan este mismo esquema.

Todas las tablas de Ciudad Rodrigo y también la de la Colección Masaveu han sido rebajadas, por lo que no sabemos si tenían espigas en la unión. La disposición de los clavos en el travesaño y de éstos en el panel es también la misma según se observa en la tabla de *La creación de Eva* cuya radiografía aparece completa en el artículo de Claire Barry “The Making of the Ciudad Rodrigo Altarpiece” (Dotseth, Anderson y Roglán, 2008).

A todo lo anterior hay que añadir que en pintura podemos ver que en la escena representada aparece una ventana en el fondo de la estancia con unas contraventanas de diseño idéntico al observado en otras tres tablas del retablo de Ciudad Rodrigo: *La vocación de San Pedro*, *La cena en casa de Simón* y *La última cena*. La importancia de este detalle radica en que sólo en este retablo se han encontrado este tipo de contraventanas.

La Adoración de los Magos del Museo de Bellas Artes de Oviedo

La tabla de *La Adoración de los Magos* del Museo de Oviedo la estudiamos en radiografía y reflectografía con motivo de la exposición “Sumas y Restas de las tablas de Arcenillas” celebrada en el Museo de Zamora en 2007 (García, 2007). Se trataba, entonces, de comparar los resultados obtenidos, utilizando estas dos técnicas, de esta tabla y dos más: *Pentecostés* y *Noli me tangere* de la Catedral de Zamora que pertenecen al antiguo Retablo Mayor de esta Catedral y del que hoy quedan 11 tablas más en Arcenillas.

Nuestros resultados apuntaban una diferencia en el tipo de trabajo realizado por el ensamblador. Las espigas metálicas utilizadas no tenían la misma forma y el acabado en el tratamiento de la madera tampoco.

Los resultados que tenemos ahora, con las 11 tablas de Arcenillas analizadas, explican estas diferencias para definitivamente señalar la pertenencia de la tabla de Oviedo al retablo de Arcenillas. Las diferencias encontradas en 2007 se debían a que estábamos comparando la tabla de *La Adoración de los Magos* que debió estar localizada en los pisos más bajos del retablo con las de la Catedral que con toda probabilidad pertenecían a los más altos. Este argumento ya se ha razonado en el apartado “Estudio sección A”.

Al comparar ahora con las tablas próximas en la secuencia de las escenas representadas vemos una misma distribución de la tela, de las grapas y espigas metálicas, de los clavos en el travesaño y de éstos en el panel. Es interesante destacar aquí que los clavos de los travesaños del retablo de Arcenillas están dispuestos en dos alturas formando un zig-zag (fig. 10) que es completamente diferente al resto de tablas de los otros retablos.

También hemos podido observar que las espigas metálicas utilizadas tienen distintas formas, la gran mayoría son romboidales y otras, de forma hexagonal, se utilizaron para tres de las tablas: *Pentecostés*, *Noli me tangere* y *La flagelación*.

Descenso al Limbo del Museo de Bellas Artes de Oviedo

El *Descenso al Limbo* del Museo de Oviedo atribuida al maestro Bartolomé, principal colaborador de Fernando Gallego en el retablo de Ciudad Rodrigo, es una de las obras destacadas como posible integrante del conjunto, en el estudio llevado a cabo sobre este retablo (Dotseth, Anderson y Roglán, 2008).

De nuestro análisis no podemos llegar a ninguna conclusión a este respecto ya que nos harían falta datos más concretos que afectan a posibles desviaciones o excepciones en los datos publicados de las tablas estudiadas.

De todas formas podemos decir que tratándose del *Descenso al Limbo*, no podía estar muy lejos, en el retablo, de la escena del *Pentecostés* o *La vocación de San Pedro* y, de hecho, seguramente en el mismo piso. Cabría esperar entonces que el nacimiento del arco de la crestería apareciese en la radiografía o la reflectografía, como hemos visto en el *Pentecostés* de la Colección Masaveu, ya que tiene altura suficiente para que esto suceda. Ningún rastro hemos encontrado en este sentido.

Salvador Bendiciendo del Museo del Prado

La famosa tabla *Salvador Bendiciendo* del Museo del Prado ha sido estudiada por especialistas de esta institución y ha sido objeto de diversas publicaciones (Cabrera y Garrido, 1981; Finaldi y Garrido, 2006). Históricamente se le atribuye un origen relacionado con la iglesia de San Lorenzo de Toro aunque se sabe que no pudo pertenecer a su retablo. Si su vida hizo que en algún tiempo recalase en esta iglesia no lo podemos saber pero nuestros estudios indican que es probable que perteneciese al antiguo Retablo Mayor de la Catedral de Zamora, el de Arcenillas. Anteriormente ya se ha especulado con esta posibilidad

(Silva, 2004; García, 2007) fundamentalmente porque presenta las señales de unos arcos en su parte superior que coinciden con los de la tabla de *La Crucifixión* que posiblemente ocupaba la calle central del retablo por su mayor dimensión en ancho.

La amabilidad del personal del Museo del Prado nos ha permitido tener acceso a la radiografía de esta obra y constatar los siguientes datos:

- La diferencia de anchos entre la *Crucifixión* de Arcenillas y el *Salvador Bendiciendo* es de apenas 2 cm.
- El arco susceptible de medida en la radiografía de la *Crucifixión* de Arcenillas y del *Salvador Bendiciendo*, es decir el central, tiene una diferencia de 1 cm en la diagonal en la que se circunscribe.
- La tela que cubre el panel, bajo la escena pintada, del *Salvador Bendiciendo*, está formada por dos bandas, la inferior de unos 90 cm de ancho y la superior de 45 cm y bandas estrechas bajo la crestería en sentido vertical. Como se recordará ésta es la distribución que presentan las tablas de Arcenillas que tienen tela en la mayor parte de su superficie. Ningún otro retablo de los estudiados presenta esta colocación de la tela.
- Los clavos de los travesaños en el *Salvador Bendiciendo* están dispuestos en dos alturas formando un zig-zag. También hemos visto que esta manera de disponer los clavos sólo aparece en las tablas de Arcenillas.
- Las marcas de grapas metálicas en uniones y grietas también se observan en las tablas de Arcenillas.
- Nada podemos decir de las espigas ya que la tabla del Museo del Prado fue rebajada perdiéndose este dato irremisiblemente.

Todas estas razones hacen pensar que esta magnífica obra pudiera haber sido la tabla central del retablo mayor de la Catedral de Zamora cuya advocación es El Salvador, dato que se reitera en la bibliografía que apuesta por esta idea. Pudo incluso haber sido la tabla que quedó en la Catedral y nunca fue a Arcenillas.

Agradecimientos

Deseamos agradecer de modo muy especial a Ángeles Anaya, por su colaboración constante. También, a todas las personas que nos han ayudado, cada una en su responsabilidad, y que nombramos a continuación:

IPCE: Marián del Egido, Miriam Bueso, Marisa Gómez. Trujillo: Rocío Salas, José Conde, M. ^a Jesús Jiménez, Juan

Luis de Orellana-Pizarro, Paco Sanz, Empresa Granda.
Arcenillas: Enrique Rodríguez, Gabriel Benavides, Joaquín Redondo, Natalio Gutiérrez.

Mejico: Eumelia Fernández.

Toro: José Navarro Talegón, Roberto Castañón, José Luis Miranda, Ángel Carretero.

Zamora: Bernardo Medina Garduño, Rosario García Rozas, José Ángel Rivera de las Heras, Chano y Mari.

Salamanca: Ángel Rodríguez Rodríguez Carlos Tejedor, Jesús Terradillos, Enrique Mesonero, José Luis Cortés, Empresa Ufizzi.

Oviedo: Evaristo Arce, Clara González-Fanjul, Emilio Marcos, Tamara Alba, Begoña Blanco.

EEUU: Claire Barry, Amanda W. Dotseth, Bárbara Anderson.

Madrid: Inma Echeverría, Laura Alba, Jaime García-Maíquez.

Campo de Peñaranda: Tomás Jesús Gil, Juan Andrés Martín, Luis Pinto.

Valladolid: Milagros Burón, Pilar Vidal, Juan Carlos Martín, Cristina Gómez, Consuelo Valverde, Alberto Plaza, Jesús Angulo.

Bibliografía

ANTELO, T.; GABALDÓN, A., y VEGA, C. (2008): "Fernando Gallego en Trujillo: estudios físicos", *Bienes Culturales. Ciencias aplicadas al Patrimonio*, núm. 8, pp. 61-73.

BRUQUETAS, R. (2002): *Técnicas y materiales de la pintura española en los siglos de oro*, Madrid.

CABRERA, J. M., y GARRIDO, M. C. (1981): "Dibujos subyacentes en las obras de Fernando Gallego", *Boletín del Museo del Prado*, núm. 4, pp. 27-48.

DOTSETH, A. W.; ANDERSON, B. C., y ROGLÁN, M. A. (2008): *Fernando Gallego and his Workshop. The Altarpiece from Ciudad Rodrigo*, London.

FINALDI, G., y GARRIDO, M. C. (Ed.) (2006): *El trazo oculto. Dibujos subyacentes en pinturas de los siglos xv y xvi*, Museo Nacional del Prado, Madrid.

GARCÍA, R. (Coord.) (2007): *Sumas y restas de las tablas de Arcenillas. Fernando Gallego y el antiguo retablo de la Catedral de Zamora*, Catálogo de Exposición, Junta de Castilla y León, Zamora.

SILVA, P. (2004): *Fernando Gallego*, Salamanca.

VIVANCOS, V. (2007): *La conservación y restauración de pintura de caballete: pintura sobre tabla*, Ed. Tecnos, Madrid.

Vitrinas como medio de conservación del patrimonio

María Teresa Gil

Instituto del Patrimonio Cultural de España
conservacion.preventiva@mcu.es

Juan Antonio Herráez

Instituto del Patrimonio Cultural de España
juan.herraez@mcu.es

Guillermo Enríquez de Salamanca

Instituto del Patrimonio Cultural de España
guillermo.enriquez@mcu.es

Resumen

Este trabajo ha sido desarrollado por la Sección de Conservación Preventiva del IPCE, que fundamentalmente ha llevado a cabo labores de asesoramiento técnico para el diseño o mejora de vitrinas, haciendo uso de distintos recursos técnicos y aplicando criterios de conservación preventiva.

Los criterios que determinan las características técnicas para garantizar los niveles de control respecto a los factores que pueden suponer riesgos importantes de deterioro para ciertos objetos de colecciones de museo, salas de exposición temporal, etc., han de contemplarse desde el punto de vista de los medios con que cuentan las instituciones.

Aunque el caso más evidente de una visión de conjunto puede ser el control de las condiciones ambientales, otros aspectos como la seguridad y la accesibilidad a las piezas también deben tener el mismo análisis global, para optimizar los recursos disponiendo de los medios suficientes para el control de un determinado riesgo.

De forma general, teniendo en cuenta lo anterior, son susceptibles de incluirse en vitrinas los objetos de tamaño pequeño o medio, frágiles, en los que la deposición de polvo o la incidencia de determinados contaminantes suponga un serio problema de conservación, y los

que requieran condiciones ambientales determinadas y diferentes de las que se dan en la sala o espacio del museo. También pueden existir determinados objetos con problemática específica de conservación que requieran su inclusión en vitrina, sin que estén contenidos en los grupos anteriormente mencionados.

Palabras clave

Vitrinas, exposición, conservación preventiva, control de condiciones ambientales, seguridad.

Abstract

This work has been developed by the Section of Preventive Conservation of the IPCE, which fundamentally has carried out labors of technical support for the design or improvement of showcases, using different technical resources and applying criteria of preventive conservation.

The criteria that determine the technical characteristics to guarantee the levels of control with regard to the factors that can suppose important risks of deterioration for certain objects of collections of museum, or that belongs to temporary exhibitions, etc., have to be contemplated from the point of view of the means with which the institutions have.



208

Figura 1. Retablo de San Abdón y San Senén de Jaume Huguet de la Iglesia de San Pedro en Terrassa (Barcelona). El tipo de vidrio simple y dimensiones del frontal de la vitrina del retablo desaconsejan la manipulación del mismo en su apertura así como la presencia cercana al retablo de feligreses, ya que ante un daño fortuito no sólo se vería afectada la obra sino los propios visitantes.

Though the most evident case of an overall view could be the control of the environmental conditions, other aspects like safety and accessibility to the pieces also must have the same global analysis, to optimize the resources having the sufficient means for the control of a certain risk.

In a general way, and bearing the previous considerations in mind, are able of being included in showcases the objects, fragile of small or medium size, those the deposition of powder or the incident of certain pollutants supposes a serious problem of conservation, and those who need specific environmental conditions and different ones from those who exists in the room or space of the museum. Also certain objects can exist with specific problematic of conservation that need his incorporation in a showcase, without being contained in the groups previously mentioned.

Keywords

Showcases, exhibition, preventive conservation, control of environmental conditions, safety.

Metodología

La metodología de trabajo seguida, atiende a los siguientes aspectos: características del objeto o colección, análisis del entorno, evaluación de los riesgos de deterioro, medidas de seguimiento y control, especificaciones técnicas de las vitrinas, cronograma de intervención y manual de conservación. A continuación se va a desarrollar cada uno de estos aspectos de forma detallada.

El objeto

En relación al objeto, son varios los requerimientos que determinan la necesidad o no del uso de la vitrina, como son la naturaleza del objeto, su estado de conservación, la presencia de polvo y contaminantes, la estabilidad de las condiciones ambientales de la sala y las necesidades climáticas concretas del objeto, la existencia de un proyecto museográfico, el tamaño del objeto, su peso, etc. El objetivo que se busca es la exposición, conservación y seguridad del objeto.

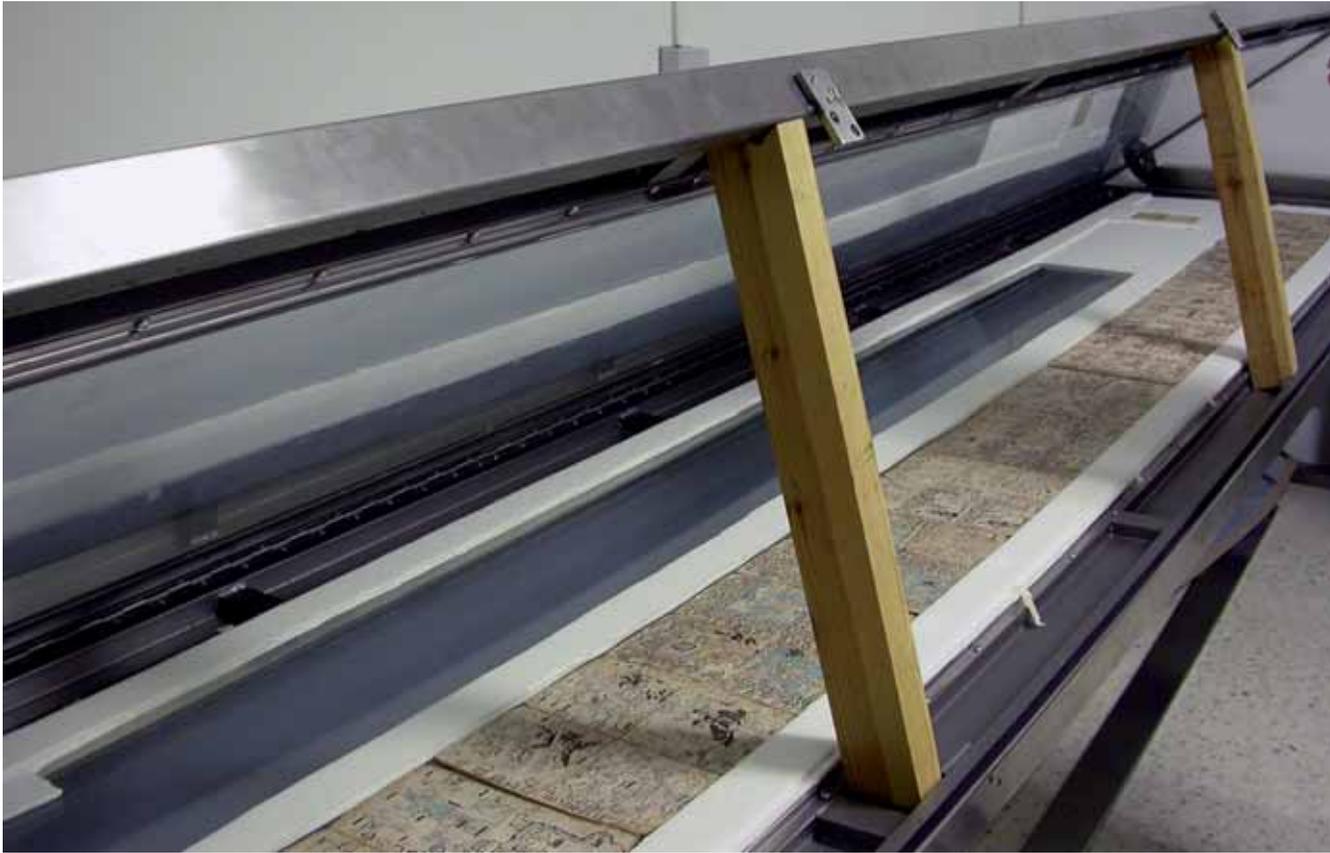


Figura 2. Códice Trocortesiano, Museo de América (Madrid). La accesibilidad a la vitrina no sólo se ha de contemplar por manipulación del objeto sino por evitar accidentes en la manipulación de ésta.

Análisis del entorno

El análisis del entorno del objeto es fundamental y requiere un acercamiento desde lo general a lo particular. Primero hemos de estudiar el entorno urbano del edificio, su situación geográfica, su relación con el centro urbano, la presencia de jardines, etc., la climatología local, los sistemas constructivos, instalaciones, etc. del edificio, las salas de colecciones y el proyecto museográfico del museo o sala de exposición, el entorno próximo del objeto, el tipo de iluminación natural y artificial, el acceso a la sala, la afluencia de público, etc. y los recursos del museo o institución. Conocer cada uno de estos aspectos permite aproximarnos al objeto y su entorno y valorar las distintas membranas y su función de amortiguación frente a los distintos factores del medio.

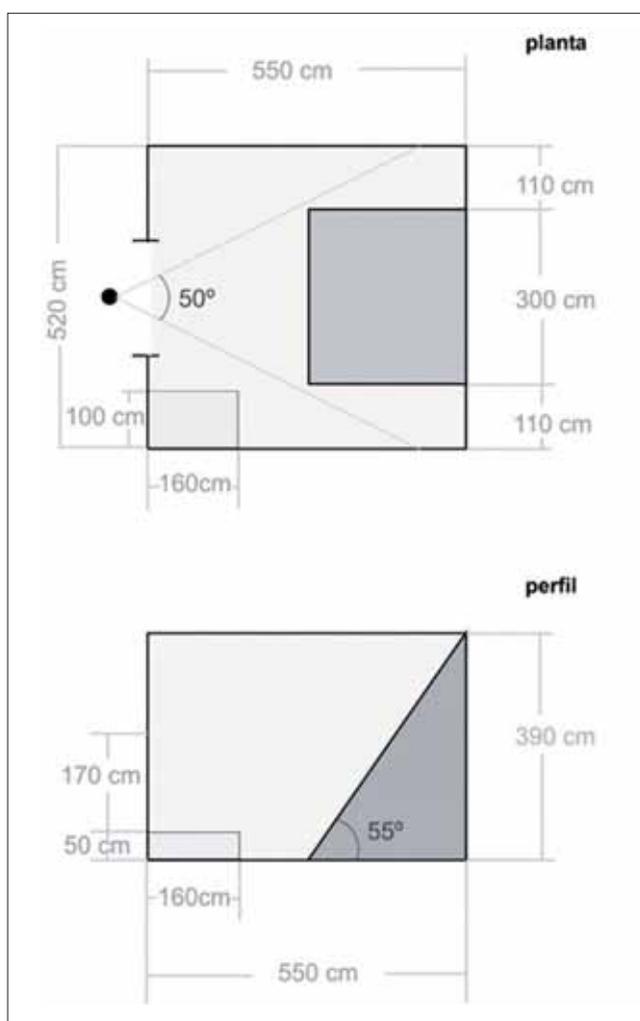
Evaluación de los riesgos de deterioro

Entre los posibles riesgos a considerar para la conservación de los objetos deben contemplarse los siguientes:

Aspectos relacionados con la **seguridad**, tanto la seguridad ante actos antisociales –robo y vandalismo–, como la seguridad ante daños físicos causados por inestabilidad, vibraciones o golpes accidentales (fig. 1).

La **manipulación** del objeto también debe entenderse como un riesgo, y se han de extremar las precauciones según su estado de conservación. Tanto para su traslado como para cualquier movimiento eventual, la manipulación inadecuada puede derivar en graves daños en forma de roturas, desgarros, deformaciones, etc., debidos a golpes o vibraciones; y manchas y favorecimiento del biodeterioro causado por la manipulación sin la protección apropiada en las manos.

Frente a **condiciones ambientales inadecuadas** es necesario atender a diferentes factores del medio como causa de importantes deterioros para el objeto. La **iluminación** tanto natural como artificial tiene un efecto fotodegradativo. Esta degradación, patente en una pérdida progresiva e irreversible del color y en la disminución de la resistencia y flexibilidad de



Figuras 3 y 4. Repostero de la Real Maestranza de Caballería de Zaragoza. La disposición del objeto en la vitrina y su soporte han de atender no sólo a las dimensiones del objeto sino a las dimensiones del espacio en que irá ubicada la vitrina.

las fibras en materiales orgánicos, puede agravarse en confluencia con la contaminación y la humedad excesiva. Los daños procedentes de la iluminación están relacionados tanto por el efecto térmico de la radiación infrarroja como por el efecto fotoquímico del visible y el ultravioleta.

La **contaminación** es otro factor que puede ocasionar graves daños, por sí misma o asociada a otros factores como la humedad elevada o la iluminación. Entre los contaminantes más comunes destaca el polvo ya que puede generar manchas y reacciones químicas. Su eliminación es muy complicada en objetos con un estado de conservación precario, y por lo tanto es un riesgo a controlar de forma especial. También hay que evaluar la presencia de otros contaminantes químicos –compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno y ozono– y su incidencia en la conservación de los objetos.

Si se considera la necesidad evidente de conservar el objeto en una vitrina, los materiales empleados para su construcción deben ser seguros y no liberar vapores que puedan ocasionar reacciones químicas con los componentes del objeto –corrosión, oxidación, manchas, etc.– lo que implica impedir la utilización de maderas naturales en contacto directo con el objeto.

Otros factores del medio son los microclimáticos y en especial los niveles de **humedad y temperatura**. Las oscilaciones bruscas de humedad relativa y temperatura del aire causan contracciones y dilataciones que originan fuertes tensiones en materiales higroscópicos y orgánicos, lo que unido a un estado de conservación frágil es principio de un pausado pero grave deterioro. Por otro lado, niveles altos de humedad relativa aceleran las reacciones químicas causadas por otros procesos degradativos –luz, contaminación– y favorecen el biodeterioro.

La aparición de **biodeterioro** está condicionado por otros factores como los niveles elevados de humedad, la acumulación de contaminantes en forma de polvo y suciedad, etc. Su aparición siempre es factible en especial en materiales de origen orgánico que pueden servir como fuente de nutrientes para microorganismos e insectos.

También es necesario conocer el **uso y gestión** que se hace del espacio para en función de la ubicación de la pieza valorar su estabilidad física, la presencia de visitantes y su influencia, la facilidad de acceso de aparatos técnicos de seguimiento o mantenimiento de la sala, la posible respuesta ante una situación de emergencia, etc.



Figura 5. Exposición temporal en el Museo de León: *Ciudades en guerra, 1808-1814, León en la Guerra de la Independencia*. En la parte superior del textil se aprecia una sobreexposición lumínica.

Medidas de seguimiento y control de la vitrina

Partiendo del análisis de los riesgos de deterioro de los objetos, la vitrina se entiende como un medio de conservación en el que hay que incorporar determinadas medidas de seguimiento y control.

Los aspectos relacionados con la **seguridad** se evalúan de forma conjunta en relación a los recursos de que disponga la institución.

En cuanto a los aspectos antisociales –robo y vandalismo– se tiene que analizar la seguridad del edificio y, específicamente del espacio en el que se ubica la vitrina. Según esto y las características del objeto, la vitrina puede estar dotada de acristalamiento de seguridad y cierre de seguridad.

Respecto a los riesgos catastróficos como el incendio, el edificio ha de cumplir la normativa vigente de

la edificación y hay que disponer de un sistema de detección y extinción general del edificio y particular, según que casos, en el ámbito de la vitrina.

Los **daños físicos** causados por una manipulación incorrecta, golpes o vibraciones son, como se ha mencionado en la evaluación de riesgos, un aspecto a tener siempre en consideración y más si el estado de conservación del objeto es precario. Por ello, el control de este riesgo tiene que abordarse desde distintos puntos de vista.

La manipulación tiene que hacerse, en todo caso, por personal especialmente adiestrado en los riesgos que suponen los golpes y vibraciones, y éste ha de llevar protección en las manos para evitar improntas de grasa o suciedad. La vitrina ha de incluir en su diseño un sistema de acceso fácil al objeto (fig. 2).

En previsión de posibles roturas del acristalamiento de la vitrina causadas por accidentes fortuitos es necesario instalar vidrio de seguridad que ante estas circunstancias no se desplome sobre el objeto con fragmentos cortantes que ocasionen graves daños. La vitrina debe ser fija, y en el caso de que requiera cualquier movimiento o traslado no debe albergar el objeto en su interior, con el fin de evitar vibraciones y golpes que le originen sobretensiones y roturas.

En relación con este último aspecto, es necesario controlar todas las actividades, especialmente los trabajos de mantenimiento que se desarrollen en el ámbito cercano de la vitrina y que pueden causar vibraciones, contaminación, proyección de partículas o accidentes fortuitos.

Los daños físicos también pueden estar ocasionados por el modo en que se dispone la pieza en la vitrina, y un caso muy evidente son los textiles. Estos, siempre que no se trate de indumentaria, si son de dimensiones medias o grandes van a necesitar de una superficie inclinada para su exposición y así evitar deformaciones y desgarros en su zona superior de anclaje (fig. 3 y 4).

Si es un objeto especialmente sensible a la fotodegradación, es indispensable controlar el tipo de **iluminación** que incide en éste teniendo en cuenta los siguientes criterios: El objeto no debe estar expuesto bajo ninguna circunstancia ante la iluminación natural directa. Normalmente cualquier tipo de iluminación es perjudicial para la conservación del objeto, por lo que se recomienda que fuera del periodo de exhibición, se mantenga sin iluminar.

La iluminación artificial a utilizar ha de adaptarse a los requisitos de conservación –niveles de iluminancia específicos–, la fuente de luz no debe liberar radiación



Figura 6. Arcón de Carlos II en el Museo de la Biblioteca Nacional. Un diseño inadecuado causa la abrasión por rozamiento en la base del objeto al introducirlo en la vitrina.

ultravioleta y el efecto térmico no debe afectar directamente al objeto (fig. 5). Estos parámetros se han de comprobar en el momento de la instalación y periódicamente, después de las tareas de mantenimiento como el cambio o limpieza de lámparas y luminarias. En ocasiones, por una menor complejidad técnica tanto del sistema de iluminación como de la configuración de la vitrina, se puede instalar un sistema de iluminación artificial exterior a la vitrina teniendo en cuenta los inconvenientes de reflejos y deslumbramientos para la observación del objeto o colección.

Para el control del efecto degradativo de **contaminantes** como el polvo y la suciedad que se puede depositar sobre el objeto, se debe lograr una estanqueidad adecuada en la vitrina para reducir el intercambio de aire entre el interior y el exterior. La supervisión de deposición de polvo y la necesidad de su limpieza ha de ser realizada estrictamente por restauradores que evalúen la situación y apliquen los procedimientos más adecuados.

El registro anual de la **humedad relativa** de la localidad y de la sala en donde se encuentra el objeto nos va a permitir determinar la humedad relativa idónea para la conservación del objeto. La disminución brusca de la humedad, causada por la calefacción en invierno, o una eventual climatización en verano, puede dañar el objeto. Si por el contrario la humedad aumenta demasiado ésta puede favorecer la proliferación de agentes biológicos, causando biodeterioro. Los cambios bruscos también pueden generar importantes daños al originar la contracción y dilatación del material. El objetivo debe ser lograr la máxima estabilidad. Para ello se recomienda seguir los siguientes criterios:

El espacio en el que se ubique la vitrina con el objeto tiene que ser lo más estable posible, cuestión que está

determinada tanto por el aislamiento de los cerramientos de la sala o espacio utilizado, como por el uso o gestión que se hace de él. Es decir, la existencia de ventanas y su apertura o cierre de forma controlada, la utilización moderada de instalaciones de calefacción o climatización, evitar grandes aglomeraciones de personas, el uso correcto de iluminación artificial, la existencia de corrientes de aire, etc. Todos estos son factores que afectan a la estabilidad de las condiciones y han de evaluarse y controlarse adecuadamente.

Para un mejor control de la humedad relativa se puede considerar la instalación en el interior de la vitrina de gel de sílice acondicionado, en cantidad proporcional al volumen interior total de la vitrina. Para una mayor eficacia de esta medida, la vitrina ha de tener cierta estanqueidad que limite los intercambios de aire entre interior y exterior.

La **temperatura**, en general, no debe ser un riesgo en los rangos que se pueden dar en el interior de un edificio. El único aspecto a tener en cuenta es la utilización moderada del espacio según los criterios establecidos anteriormente para la humedad relativa, ya que un aumento significativo de la temperatura implica una disminución proporcional de la humedad relativa con las repercusiones ya descritas para la conservación del objeto.

Como se ha mencionado más arriba, un riesgo a considerar en función del origen orgánico de los objetos, es el ataque de seres vivos que causen **biodeterioro**. Especialmente las larvas de diferentes clases de insectos (coleópteros, lepidópteros, derméstidos, etc.) y los microorganismos (hongos y bacterias) pueden utilizar los materiales orgánicos como nutrientes, generando importantes daños.

Otros organismos pueden originar manchas debido a su actividad (dípteros, arácnidos, etc.). El control de estos riesgos pasa por mantener la estanqueidad de la vitrina y controlar que en caso de apertura de la misma, no se permita el acceso de insectos y otros organismos. El control de la proliferación de microorganismos debe basarse en el control de los niveles de humedad relativa e impedir la deposición de polvo y suciedad.

Especificaciones técnicas de las vitrinas

Las vitrinas, como recurso técnico del proyecto museográfico, deben cumplir una serie de especificaciones que garanticen los requisitos de conservación de las piezas que van a albergar. Estos requisitos influyen decisivamente en su diseño técnico, el sistema constructivo y pueden condicionar su estética o acabado.



Figuras 7 y 8. Museo del Oro de Bogotá. Ejemplo de óptima observación de los objetos metálicos iluminados con leds en vitrinas, en una sala con iluminación general tenue.

Desde el punto de vista de la conservación, la vitrina debe cumplir una serie de requisitos relacionados con:

- La seguridad contra robo y vandalismo.
- La limitación del acceso de polvo y contaminantes desde el exterior.
- El control de las condiciones ambientales.
- La accesibilidad a las piezas.

Además de contemplar los criterios generales anteriormente expuestos, se pueden destacar una serie de especificaciones técnicas de las vitrinas que redunden en las facilidades de conservación para los objetos como son:

Resistencia y estabilidad mecánica de la estructura de la vitrina y de los sistemas de soporte de las piezas. Todo ello debe adaptarse a la forma, dimensiones y peso de los objetos que va a albergar, evitando en cualquier caso inestabilidad en la vitrina y los soportes, riesgo de caída, golpes o abrasión de los objetos y vibraciones que puedan causar daños repetitivos y acumulativos a piezas especialmente frágiles. La situación de las vitrinas en la sala también debe contemplar la minimización de accidentes (señalización, etc.) debido a tropiezos por parte del

público. La existencia de suelos o superficies inestables como entarimados, requiere elementos de amortiguación y lastrado de la base de la vitrina.

Compatibilizando los sistemas de seguridad y los aspectos estéticos de las vitrinas, es fundamental observar la necesidad de **accesibilidad a los objetos** que contengan por parte del personal de conservación del museo. La accesibilidad a los objetos es imprescindible desde diferentes aspectos de la conservación y esta accesibilidad debe ser fácil y segura para objetos y personal técnico. Esta característica también resulta básica en el trabajo rutinario del museo para el mantenimiento en el interior de la vitrina (fig. 6).

Otro requisito fundamental en la construcción de la vitrina debe ser la seguridad en la **estabilidad química de los materiales** empleados, tanto en su estructura o cerramientos como en acabados. Esto implica que una vez terminada, y respetados los periodos de secado, liberación de disolventes y sustancias volátiles, etc., con todos los acabados finalizados, cualquier material utilizado no tiene que liberar ninguna sustancia contaminante que pueda causar reacciones químicas con los objetos depositados. Esto afecta especialmente a los adhesivos, las pinturas, las maderas naturales, los textiles industria-



Figura 9. Pendón de Santa Isabel la Católica, Convento de Santa Isabel de Granada. Vitrina con un primer cajón de acceso al objeto con cierre de seguridad y cajón inferior con compartimento de gel de sílice acondicionado.

les, etc. Cualquier material que entre en contacto con los objetos de la colección debe ser estable e inerte.

Generalmente las vitrinas tienen una amplia superficie acristalada para permitir la observación de los objetos de la colección. Por motivos de seguridad este **vidrio** debe ser laminado, de forma que los fragmentos producidos por una rotura accidental o intencionada no causen graves daños a los objetos que contenga la vitrina, ni suponga un riesgo para las personas.

En las vitrinas para objetos de museo que se diseñan para facilitar su exhibición, uno de los dispositivos técnicos más usuales es un **sistema de iluminación** que permita una óptima observación siempre compatible con su conservación (fig. 7 y 8). La integración adecuada del sistema de iluminación es imprescindible para evitar niveles de iluminancia muy desiguales en distintos planos, y efectos térmicos muy perjudiciales para el control de condiciones ambientales adecuadas.

Una complejidad añadida son las vitrinas verticales o con varios niveles de exhibición de objetos. En estos casos no es suficiente con la disposición de un sistema cenital, y resulta más adecuada la iluminación desde los laterales para evitar desajustes muy grandes con zonas altas sobreexpuestas y zonas bajas subexpuestas. En otros casos resulta imposible compatibilizar objetos muy sensibles a la fotodegradación, que requieren niveles de iluminancia de compromiso, alrededor de 50 lux, con otros que permiten niveles muy superiores. La solución del sistema de iluminación no puede ser única sino que habrá que adaptarla a los requerimientos de los objetos, el conjunto de la vitrina y la iluminación de la sala.

El sistema de iluminación es preferible que se sitúe fuera del volumen expositivo por varias razones: limitar el aporte de calor, evitar la generación de células de convección interior que causen movimiento y deposi-

ción de polvo y suciedad en el objeto y la propia vitrina, e impedir la alteración de las condiciones de la vitrina en el mantenimiento o sustitución de las lámparas, etc.

En el caso de utilización de un **sistema de control de humedad**, excepto para vitrinas muy grandes, se puede realizar mediante la inclusión de gel de sílice convencional, o la marca comercial Art-Sorb mucho más eficaz. La utilización de esta sustancia amortiguadora de los cambios de humedad requiere la disposición de un compartimento oculto a simple vista por razones estéticas, pero que permita fácilmente el intercambio de aire con el resto del volumen de la vitrina. Este compartimento debe ser accesible individualmente para reacondicionar periódicamente el gel de sílice, pero sellado adecuadamente para que la vitrina no pierda estanqueidad (fig. 9).

En el caso de vitrinas con control de humedad, debe cuidarse especialmente la estanqueidad del espacio a controlar utilizando juntas, burletes o cualquier dispositivo que garantice una buena estanqueidad. Si se trata de vitrinas verticales con una altura superior a un metro, especialmente si tienen un sistema de iluminación cenital, para lograr un acondicionamiento adecuado con una mezcla eficaz del aire interior que evite la estratificación, es necesario incluir un pequeño ventilador de velocidad de impulsión lenta que fuerce una mezcla eficaz del aire hasta los niveles superiores de la vitrina.

Hay que tener especial cuidado y controlar la humedad en metales que tienen o han tenido focos de corrosión activa u objetos procedentes de excavaciones arqueológicas con alto contenido en sales.

La **estanqueidad** de la vitrina en el espacio que aloja los objetos resulta especialmente importante cuando se pretende controlar la humedad o evitar que el aire exterior cargado de polvo y contaminantes acceda al interior de la vitrina. Por ello es conveniente que los materiales interiores no generen ninguna contaminación. Para lograr una estanqueidad en estos supuestos, se requiere una buena unión y ensamblaje de las distintas piezas de la vitrina y la utilización de juntas de sellado en las partes móviles como puertas, compartimento del gel de sílice, compartimento del sistema de iluminación, etc. En estos casos la tasa de renovación de aire recomendada es de 0.4 cambios de aire/día para vitrinas con objetos que requieren niveles de humedad por debajo del 30% de HR¹, y con niveles de humedad media-alta en la sala y en el exterior.

¹ CEN/TC 346/WG 4 N193 - prEN 15999 - Conservation of cultural property. Guidelines for management of environmental conditions. Recommendations for showcases used for exhibition and preservation of cultural heritage.

La estabilización de la humedad se consigue mediante sistemas pasivos, es decir, haciendo uso de sustancias de amortiguación en vitrinas de tamaño medio o pequeño, e incorporando un ventilador de impulsión en vitrinas verticales para evitar la estratificación del aire.

Otra opción menos recomendable es la climatización de la vitrina mediante aparatos de control activo. Distintos aspectos como el flujo de aire, la disposición del humectador y climatizador, su mantenimiento, etc., implican importantes inconvenientes técnicos.

En las vitrinas en las que se depositen objetos cuya conservación dependa de la estabilidad de los parámetros termohigrométricos como objetos compuestos de materiales orgánicos, objetos químicamente inestables, etc., deben incorporar **medidores de temperatura y humedad relativa** dispuestos de forma que sean bien visibles desde el exterior. En el caso de vitrinas con objetos metálicos con control de humedad relativa inferior al 30%, u otros casos de vitrinas acondicionadas a niveles específicos de humedad, resulta imprescindible introducir un **data logger** o **sensor del equipo de seguimiento ambiental** para permitir un seguimiento continuado de la evolución de las condiciones ambientales.

En general todas las vitrinas en las que se realice un control de las condiciones ambientales deben incorporar medios de seguimiento.

Es necesaria la elaboración, por escrito, de **normas de uso de las vitrinas** en relación al uso y mantenimiento del sistema de iluminación, uso y mantenimiento del sistema de control de humedad, los dispositivos de cierre y apertura y el mantenimiento interior de la vitrina.

Análisis de funcionalidad de las vitrinas. Recursos de la Institución

Los medios y recursos para garantizar la óptima funcionalidad de la vitrina deben ir acorde a los recursos disponibles en el conjunto del museo.

La existencia de medidas de seguridad en la sala y en el conjunto del museo puede decidir que los niveles de seguridad exigibles a las vitrinas no sean tan estrictos. Es decir, que si existe vigilancia por medios personales mediante vigilantes de sala, o automáticos mediante cámaras supervisadas en la central de seguridad, los requerimientos para la vitrina serán menos exigentes y pueden consistir en cerraduras ocultas que controlen la accesibilidad no permitida.

Especialmente en las vitrinas que contengan objetos en los que la deposición de polvo y suciedad suponga un riesgo importante para su conservación, la estanqueidad resulta una característica esencial, aunque su importancia puede disminuir en el caso de un mantenimiento adecuado de las salas y dependencias del museo.

En el caso de vitrinas con control de humedad, siempre será necesario utilizar los recursos adecuados para lograr la mejor estanqueidad. Hay que considerar que el criterio general es que las salas del museo que cuenten con un sistema de climatización con control de la humedad relativa, van a mantener unos niveles concretos de la humedad relativa del aire. En el caso de que el sistema de climatización no controle adecuadamente la humedad, las condiciones naturales de la localidad determinarán los niveles de humedad relativa, por lo que el criterio general que se considera más adecuado es el de acondicionar las vitrinas que contengan objetos para unos niveles de humedad relativa específicos que supongan un elevado riesgo de deterioro. Como ya se ha mencionado, resulta imprescindible incorporar en estas vitrinas medidores de temperatura y humedad o sensores automáticos o data loggers.

El modo de apertura de la vitrina para la accesibilidad a los objetos y el mantenimiento de las vitrinas debe estudiarse detenidamente en relación al montaje museográfico del conjunto de la sala. De nada sirve una magnífica puerta de acceso que no se puede abrir porque tropieza con otro mobiliario o panelado del sistema expositivo.

Bibliografía

STULZ, P. (1985): "Vitrinas", *Museum*, 146.

THOMSON, G. (1998): *El museo y su entorno*, Akal, Madrid.

VV. AA. (1997): *Apoyo, 7:1*, Asociación para la Conservación del Patrimonio Cultural de las Américas, http://www.apoyonline.org/newsletter_archives_es.htm.

Normativa de referencia

CEN/TC 346/WG 4 N193 - prEN 15999 - *Conservation of cultural property. Guidelines for management of environmental conditions. Recommendations for showcases used for exhibition and preservation of cultural heritage.*

Propuesta de evaluación de materiales poliméricos usados en la conservación de objetos patrimoniales

Margarita San Andrés

Facultad de Bellas Artes
Universidad Complutense de Madrid
msam@art.ucm.es

Marisa Gómez

Instituto del Patrimonio Cultural de España
marisa.gomez@mcu.es

Ruth Chércoles

Instituto del Patrimonio Cultural de España
Facultad de Bellas Artes
Universidad Complutense de Madrid
rmcherco@pdi.ucm.es

José Manuel de la Roja

Archivo Cartográfico. CGE
Facultad de Bellas Artes
Universidad Complutense de Madrid
jdelaroja@gmail.com

Marián del Egido

Instituto del Patrimonio Cultural de España
marian.delegido@mcu.es

217

Resumen

Los polímeros de origen sintético utilizados en tratamientos de conservación y restauración deben ser sometidos a estudios previos, dirigidos a identificar sus componentes y establecer su comportamiento a largo plazo. El estudio debe contemplar la composición química del polímero de partida, de los aditivos y de las cargas añadidas, los tratamientos de procesado a los que se someten dependiendo del uso final que tendrá el material y los factores responsables de su degradación.

En este trabajo se explica la necesidad de realizar un estudio completo de los principales materiales poliméricos usados en la conservación de obras de arte. Para ello se detalla el protocolo seguido para el estudio de estos materiales: búsqueda de información para una correcta selección, técnicas de análisis utilizadas (espectroscopia FTIR-ATR, análisis colorimétrico y caracterización morfológica), protocolos de envejecimiento adaptados al estudio de dichos materiales y divulgación de los resultados experimentales obtenidos.

Palabras clave

Polímeros, degradación química, envejecimiento, espectroscopía FTIR-ATR.

Abstract

Synthetic polymers used in Cultural Heritage conservation, will be subjected to a prior exams to know their composition and their long-term behavior.

The study will be determinate the chemical composition of the starting materials, the additives and the fillers, the processing techniques that can be applied depends on the material final use and the causes of the polymeric degradation.

According to this, it is absolutely necessary realize a study of polymeric materials used in conservation and restoration of the artworks. This paper reports the steps following for this study: the selection of investigated materials, analytical techniques used (ATR-FTIR spectroscopy, spectrophotocolorimetry and morphological examination), artificial aging methodology and the dissemination of research results

Keywords

Polymers, chemical degradation, ageing ATR-FTIR spectroscopy

Introducción

La relación entre el arte y los avances científicos y tecnológicos ha sido constante a lo largo de la Historia. Otro tanto ocurre con los procesos y tratamientos asociados a la conservación y restauración del patrimonio. Sin embargo, qué duda cabe que esta relación se ha intensificado desde principios del siglo xx y especialmente en las últimas décadas. Dentro de este contexto la producción de nuevos materiales poliméricos y el desarrollo de la tecnología asociada a su procesado ha puesto en el mercado una amplia variedad de materiales con múltiples usos, tales como: adhesivos, consolidantes, recubrimientos, así como láminas protectoras y soportes rígidos y flexibles, además de, antitérmicos y antiestáticos. Entre estos últimos hay distintas variedades: tejidos, tejidos no tejidos, láminas (algunas muy finas y transparentes), planchas y varillas espumadas con célula abierta o cerrada y, por último, materiales compuestos multicapa, generalmente laminados. Todos estos productos comercializados

tienen interesantes características y prestaciones dentro del contexto del patrimonio artístico y cultural. Originariamente, estos materiales fueron desarrollados para otros usos, normalmente industriales, pero muy pronto despertaron interés en el ámbito artístico (Newman, 1969; Newport, 1976; Blank, 1990; Then, Oakley, 1993; Meikle, 1995) y en el de la conservación y restauración (Werner, 1981; Brommelle *et al.*, 1984; Haupt, 1985; Horie, 1994).

El término de polímero sintético se suele relacionar con compuestos estables y duraderos, sin embargo, son diversos los factores que pueden provocar variaciones en su composición o estructura original y, por tanto, modificaciones en sus propiedades físicas y funcionalidad inicial (San Andrés *et al.*, 2010a). Este comportamiento preocupa a los conservadores, restauradores y científicos encargados de la conservación del patrimonio (Grattan, 1993; Van Oosten, Shashoua, Waenting, 2001; Roy, Smith, 2004; Shashoua, 2008; Keneghan, Egan, 2009). Las investigaciones realizadas demuestran que estas alteraciones pueden proceder del propio material, ya que hay polímeros intrínsecamente inestables, tal es el caso de los derivados celulósicos (acetato y nitrato de celulosa) y poliuretanos (Selwitz, 1998; Shashoua, Bradley, Daniels, 1992; Matsumura, Eastop, Gill, 2002; Walsh, 2005; Korenberg, 2006; Tsang *et al.*, 2009). También se ha constatado que pueden derivar de la naturaleza de ciertos aditivos, que en muchos casos son añadidos en el procesado del polímero para la obtención del producto final (García, San Andrés, De la Roja, 2008; Shashoua, 2001). Por esta razón, resulta imprescindible disponer del mayor número posible de datos relacionados con la composición de estos materiales, tanto en lo que se refiere a la naturaleza del polímero, como en lo que respecta a los aditivos que pueda contener el producto comercializado (plastificantes, conservantes, cargas, materiales de refuerzo, etc.). Esta información es de gran interés, tanto en el caso de polímeros constitutivos del objeto patrimonial, como cuando se trata de productos que van a ser utilizados en tratamientos de conservación-restauración. Además, en este último caso, hay que considerar la compatibilidad de estos nuevos materiales con respecto a los que constituyen las obras con las que van a estar en contacto.

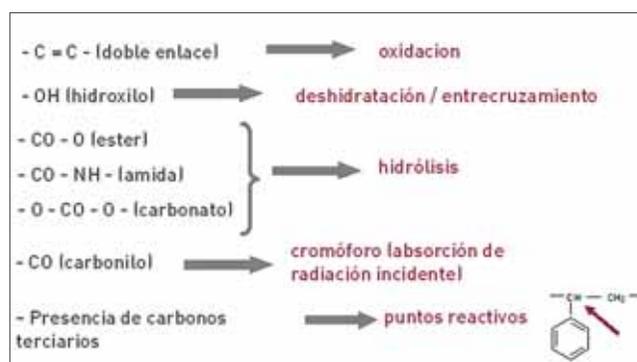
Antecedentes. Estado de la cuestión

La problemática asociada a la conservación y restauración de obras de arte realizadas con polímeros sintéticos, así como las prestaciones de los nuevos productos poliméricos utilizados en la conservación y restaura-

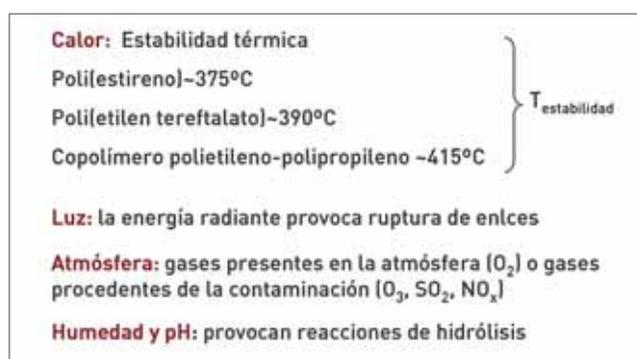
ción del patrimonio constituyen importantes líneas de trabajo de grupos de investigación nacionales e internacionales. Uno de los ejemplos más significativos es el Proyecto Europeo POPART *Preservation of Plastic Artefacts in museum collections* <http://popart.mnhn.fr/spip.php?rubrique1> en el que participan algunos de los más importantes Museos y Centros de Investigación Europeos relacionados con el Patrimonio. Otro proyecto de interés es el liderado por la Institución americana The Getty Conservation Institute (GCI) titulado *Preservation of Plastics* (<http://www.getty.edu/conservation/science/plastics/index.html>). Esta problemática también es abordada por el Canadian Conservation Institute (CCI) (<http://www.cci-icc.gc.ca/rd/rdprojects-projetsrd-eng.pdf>) y no se puede dejar de mencionar el Internacional Council of Museums – Comité for Conservation (ICOM – CC) (<http://www.icom-cc.org/>), que dentro de sus grupos de trabajo acoge uno específicamente dedicado a la problemática asociada a los materiales modernos y al arte contemporáneo (*Modern Materials and Contemporary Art*).

En los últimos años se han celebrado reuniones y congresos específicos relacionados con estos temas. Es de destacar el *2nd International Workshop on Science, Technology and Cultural Heritage* celebrado en Catania (Italia) en el año 2005. Las aportaciones más relevantes presentadas en este evento fueron publicadas en un número especial de la revista *Macromolecular Symposia* con el inequívoco título “Macromolecules in Cultural Heritage” (Cappitelli, Shashoua, Vassallo, 2006). También es de interés la Conferencia interdisciplinar *Plastics. Looking at the Future and Learning for the Past*, celebrada en el Victoria and Albert Museum en el año 2007 y dirigida a discutir los problemas de inestabilidad de los materiales plásticos que forman parte de las colecciones de Museos de Arte Moderno y Contemporáneo y de los Museos de Artes Decorativas. Los trabajos presentados por los especialistas en este campo han sido recientemente publicados (Keneghan, Egan, 2008).

En España también existe una gran preocupación en torno a estos temas. Así el Grupo de Trabajo de Arte Contemporáneo del Grupo Español de Conservación del International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works (GEIIC) (<http://ge-iic.com/>) organiza anualmente Jornadas específicas sobre Conservación de Arte Contemporáneo. Asimismo, algunas de las líneas de trabajo de grupos de investigación consolidados tienen por objetivo estudiar las características de los materiales poliméricos utilizados en tratamientos de restauración, tal es el caso de los trabajos realizados en el departamento



Cuadro 1. Causas de la degradación de los polímeros relacionadas con su composición.



Cuadro 2. Causas de la degradación de los polímeros asociadas a las condiciones ambientales a las que son sometidos durante su vida útil o durante su procesado.

de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia (Doménech-Carbó, *et al.*, 2001; Doménech-Carbó *et al.*, 2008) o en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Santiago de Compostela en colaboración con el Centro Galego de Restauración de Arte Contemporáneo (Sanmartín *et al.*, 2004; Lazzari *et al.*, 2005).

Por último, hay que señalar que dentro de las líneas fundamentales de investigación del proyecto europeo NET-HERITAGE (7º Programa Marco Europeo), se encuentran el Topic 5 “Evaluation of treatments and materials used in conservation at present and over recent decades, assessing their suitability and future consequences” y el Topic 6 “Alteration and conservation of materials with special focus on modern materials used in contemporary Art and Architecture and also as cultural information storage (CDs, DVDs, etc.)”, que tienen relación directa con el tema que se desarrolla en este capítulo.

Lo recogido en los apartados anteriores pone de manifiesto el interés de los estudios relacionados con estos nuevos materiales, así como la prioridad que tienen



Figura 1. a) Cuarteado de la superficie; b) deformación (curvado) del material y; c) curvado y amarilleamiento.

estos temas en el contexto internacional. La importancia de estos materiales nos ha llevado a proponer este Proyecto de Investigación en el que se estudiarán los principales materiales poliméricos que actualmente se están empleando en procesos de conservación y en tratamientos de restauración. En un futuro este estudio se ampliará a los polímeros sintéticos y semi-sintéticos que forman parte de los objetos y de las obras de interés artístico y cultural que integran el patrimonio contemporáneo.

La idea inicial se planteó a través de un Convenio de Colaboración entre el Ministerio de Cultura (Dirección General de Bellas Artes) y el Vicerrectorado de Investigación y Política Científica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Dentro del marco de este Convenio se encuentra el Proyecto: “Evaluación de productos utilizados en Conservación y Restauración de Bienes Culturales” de tres años de duración (23/12/2008 hasta 23/12/2011). Este título abarca los resultados del trabajo conjunto de un grupo de investigación constituido por miembros del Departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la Facultad de Bellas Artes y del Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE). Recientemente se ha logrado la financiación de un Proyecto I+D+i del Ministerio de Ciencia e Innovación relacionado con este mismo tema (CTQ2010-20831) y que permitirá seguir avanzando en la investigación inicialmente planteada, con un plazo igualmente de tres años (1/01/2011 hasta 1/01/2014).

Objetivos de la investigación propuesta

Como ya se ha indicado, los avances científicos y tecnológicos han puesto en el mercado gran variedad de nuevos materiales que están siendo utilizados en el ámbito de la conservación del patrimonio. Puesto que mayoritaria-

mente han sido desarrollados para otros usos industriales, no es frecuente que sean sometidos a ensayos previos especialmente dirigidos a garantizar que sus características son las apropiadas para su empleo en este contexto.

Por otra parte, como es sabido, cualquier intervención sobre el patrimonio tiene que tener como objetivo prioritario favorecer la conservación a largo plazo de los objetos sobre los que se aplica. Cuando estos trabajos van asociados al empleo de materiales que van a estar en contacto directo con la obra o bien en un ambiente cercano a ésta, es necesario conocer cuál va a ser el comportamiento de éstos a largo plazo y, sus efectos sinérgicos, no solo por lo referente a su posible degradación, sino también para tener en consideración su posible interacción con la pieza con la que están en contacto y, como consecuencia de ello, los efectos colaterales ocasionados.

Son varios los factores responsables de modificación química de los materiales poliméricos. Algunos tienen relación con su propia composición química (Brydson, 1989; Macneill, 1992; Areizaga et al., 2002) (cuadro 1) y otros con las condiciones a las que se ven sometidos durante su procesado o a lo largo de su vida útil (cuadro 2). Asimismo, las condiciones ambientales pueden favorecer el desarrollo de procesos de oxidación, termo-oxidación, foto-oxidación, hidrólisis, etc. (White, Turnbull, 1994; San Andrés *et al.*, 2010a).

Algunas de las consecuencias asociadas a este tipo de transformaciones son: pérdida de elasticidad, fragmentación, pulverulencia, cambios de color (amarilleamiento), emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs). En la figura 1 se muestran algunos de estos cambios.

Ante esta situación y con el fin de ampliar la información relacionada con la composición, propiedades de estabilidad y comportamiento a largo plazo de algunos de los materiales poliméricos utilizados en la conservación de objetos patrimoniales, los principales objetivos planteados en esta investigación son:

Producto	Páginas web	Fabricante / Distribuidor
Cell- Aire®	http://www.logismarket.es/ip/sealed-air-espumas-de-poli-etileno-y-laminados-espumas-de-poli-etileno-y-laminados-cell-aire-557449.pdf	Sealed Air
Ethafoam®	http://www.qualityfoam.com/ethafoam.asp http://www.modisprem.com/index.php/mod.materiales/mem_detalle/idmaterial.24/idmenu.33 http://www.masterpak-usa.com/oddy-test.pdf	Sealed Air
Plastazote®	http://www.zotefoams.com/ http://www.zotefoams.com/pages/ES/plastazote.asp http://www.google.es/images?hl=es&source=hp&q=Plastazote&btnG=Buscar+con+Google&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs_rfai=&oi=image_result_group&sa=X	Zotefoams
Varilla de poli(etileno)	http://www.portplastics.com/plastics/commodities/HighDensityPolyethylGEH.html	
Lampraseal®	http://www.coroplast.com/ http://www.polyethylenefoam.net/ http://www.plastimundo.com.mx/plasticos/coroplast.html http://www.google.es/images?hl=es&source=hp&q=Coroplast&btnG=Buscar+con+Google&aq=o&aqi=&aql=&oq=&gs_rfai=&oi=image_result_group&sa=X	Productos de Conservación (España)
Melinex®	http://www2.dupont.com/Directories/en_US/Products_Services_Index/Plastics_Polymers_Elastomers/Films_Sheets.html http://www2.dupont.com/Automotive/en_US/products_services/teijinFilms/melinex.html http://www.professionalplastics.com/MelinexPETFilmDupont	Du Pont
Marvealseal®	http://www.jamesdawson.com/ http://jamesdawson.thomasnet.com/viewitems/film-barriers/marvealseal-585-barrier-material http://www.gaylord.com/adbloc.asp?abid=1318	James Dawson Enterprises
Archibond sin soporte	http://www.conservation-by-design.co.uk/sundries/sundries32.html	
Cinta Tyvek®	http://www2.dupont.com/Tyvek/en_US/index.html http://www2.dupont.com/Directories/en_US/Products_Services_Index/Plastics_Polymers_Elastomers/Films_Sheets.html http://construction.tyvek.es/Tyvek_Construction/es_ES/products/accessories/accessories2/tyvek_tape.html http://www.fupicsa.com/parquet/pdf/20090703161755.pdf	Du Pont
Beva® film	http://apps.webcreate.com/ecom/catalog/product_specific.cfm?ClientID=15&ProductID=23870 http://www.conservationresources.com/Main/section_34/section34_06.htm http://ge-iic.com/index.php?option=com_fichast&Itemid=83&tasko=viewo&task=view2&id=67 http://www.conservation-by-design.co.uk/pdf/datasheets/Beva%20371%20AD08%20Instructions.pdf	Gustav Berger
Funda para fotografía	http://www.secol.co.uk/ http://www.secol.co.uk/ASPAGES.SHTML	Secol
Funda para fotografía	http://www.jcr1.com/index.html	JCR
Lexan®	http://www.sabic.com/corporate/en/productsandservices/plastics/default.aspx http://www.sabic-ip.com/gep/Plastics/es/ProductsAndServices/InnovationTimeline/lexan.html http://en.wikipedia.org/wiki/Lexan	SABIC Innovative Plastics
Coroplast®	http://www.coroplast.com/product.htm http://www.google.es/images?q=Coroplast&btnG=Buscar&hl=es&source=hp&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs_rfai=&oi=image_result_group&sa=X http://en.wikipedia.org/wiki/Coroplast	Coroplast
Polionda®	http://www.polimarksr1.com/es/polionda http://www.google.es/images?q=Polionda&btnG=Buscar&hl=es&source=hp&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs_rfai=&oi=image_result_group&sa=X http://www.fomecore.net/	Polionda
Fome-Cor (Cartón pluma)	http://www.conservation-by-design.co.uk/boards/boards14.html http://www.graphicdisplayusa.com/prod_fome-cor_board http://www.arteymemoria.com/ http://www.productosdeconservación.com	Arte y Memoria (España); Productos de Conservación (España)
Gator-Foam (Cartón pluma)	http://www.gatorfoamboard.com/ http://www.graphicdisplayusa.com/product.html?name_short=Gatorfoam http://webcache.googleusercontent.com/search?hl=es&rlz=1T4GPEA_esES301ES302&start=10&q=cache:aj5n3yhRMpkf:http://www.trueart.info/foamcore_boards.htm+gatorfoam+archival+quality&ct=clnk http://www.arteymemoria.com/	Arte y Memoria (España)

Tabla 1. Relación de algunos materiales estudiados y las páginas web informativas de índole general y de fabricantes.

Producto	Procesado		Composición química	Usos	Fabricante o distribuidor
Cell- Aire®	Lámina espumada		LDPE	Embalaje, aislante (humedad, vibraciones)	Sealed Air
Ethafoam®	Planchas espumadas		LDPE	Elaboración de soportes. Embalaje, aislante de humedad y vibraciones	Sealed Air
Plastazote®	Planchas espumadas		LDPE	Elaboración de soportes. Embalaje, aislante de humedad y vibraciones, aislante térmico	Zotefoams
Poly(ethylene) rod	Varilla espumada		LDPE	Soporte y relleno de protección	Productos de Conservación (España)
Lampraseal®	Material compuesto multicapa	Lámina plástica	LDPE	Embalaje	Productos de Conservación (España)
		Lámina fibrosa	PP		
Melinex®	Lamina		PET	Encapsulado de documentos	Du Pont
Marvealseal®	Material compuesto laminado multicapa.	Adhesivo (sellado por calor)	Copolímero PVA	Plástico de barrera	James Dawson Enterprises
		Cara brillante	Poliamida		
Archibond® sin soporte	Lamina de adhesivo de sellado por calor		PMA-PEMA	Restauración de papel	Productos de Conservación (España)
Cinta Tyvek®	Material compuesto laminado multicapa	Soporte	HDPE	Cinta autoadhesiva	Du Pont
		Adhesivo sensible a la presión	PBA		
Beva® film	Mezcla de polímeros (adhesivo de sellado por calor)		Copolímero PVA + poli(ciclohexanona)	Adhesivo de sellado por calor	Gustav Berger
Funda para fotografía	Material compuesto multicapa	Cara interior	HDPE	Funda de archivo fotográfico	Secol
		Cara exterior	PET		
Funda para fotografía	Material laminado	Cara interior	PET	Funda de archivo fotográfico	JCR
Lexan®	Material compuesto multicapa	Núcleo corrugado	PC	Soporte	SABIC Innovative Plastics
		Cara externa	PMMA+Absorbente* UV		
Coroplast®	Material compuesto, lámina corrugada		PP+ PEP+ talco	Soporte	Coroplast
Polionda®	Material compuesto, lámina corrugada	Cara exterior	PP+ PEP	Soporte	Productos de Conservación,(España); Arte y Memoria (España)
		Núcleo interno	Celulosa+Calcita		
Fome-Core® (Cartón pluma)	Material compuesto multicapa	Núcleo interno	PS	Soporte	Productos de Conservación,(España); Arte y Memoria (España)
Gatorfoam® (Cartón pluma)	Material compuesto multicapa	Cara exterior	Celulosa+Calcita+ PVA	Soporte	Arte y Memoria (España)
		Núcleo interno	PS		
Propore 3M®	Material laminado (tejido no tejido microperforado)		PP	Embalaje	3M

PE: poli(etileno); LDPE: poli(etileno de baja densidad); PP: poli(propileno); PET: poli(etilentereftalato); PVA: poli(acetato de vinilo); PMA-PEMA: poli(metil acrilato-etil metacrilato); PBA: poli(butil acrilato); PEP: poli(etilen-propileno); * Absorbente UV (2-hidroxi-4-(n-octiloxi)-bezofenona); PC: poli(carbonato); HDPE: poli(etileno de alta densidad); PS: poli(estireno); PMMA: poli(metacrilato de metilo); PP: poli(propileno).

Tabla 2. Relación de algunos materiales estudiados. Procesado (forma de presentación). Composición química identificada por espectroscopía FTIR-ATR. Usos más habituales. Fabricante o distribuidor.

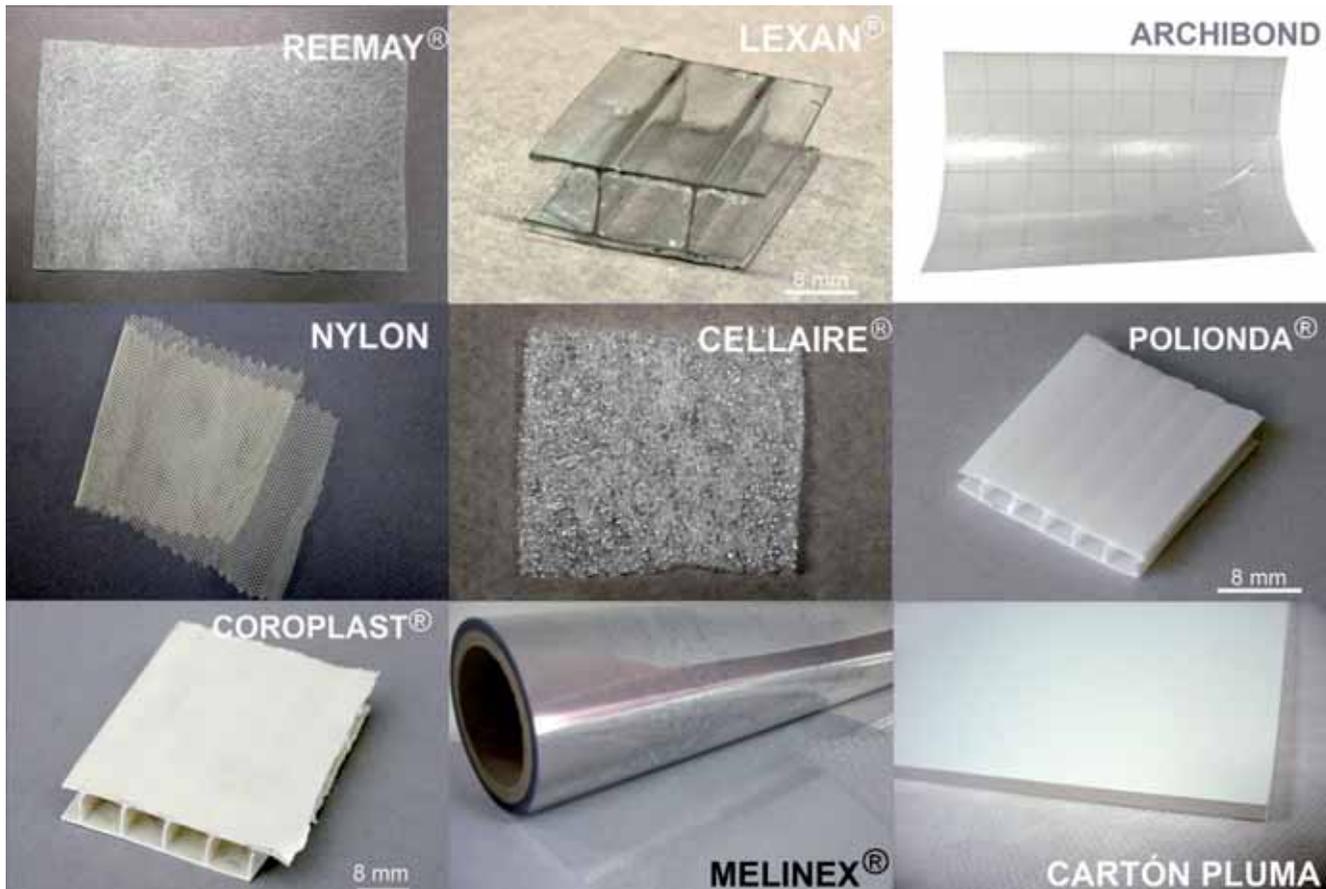


Figura 2. Algunos materiales estudiados: Reemay®, Coroplast®, Archibond®, Nylon, Cell-Aire®, Polionda®, Lexan®, Melinex® y cartón pluma.

Determinar la composición química de los productos comerciales previamente seleccionados.

Desarrollar protocolos de envejecimiento artificial acelerado que hagan posible estudiar su comportamiento a largo plazo.

Estudiar los cambios promovidos por el envejecimiento artificial acelerado.

Establecer la relación entre los cambios observados y la composición del material.

Diseñar una ficha de cada uno de los productos estudiados y una base de datos que recoja la información documental y experimental asociada a cada uno de ellos.

Difundir los resultados a través de los canales tradicionales (producción científica) y mediante la creación de un página web especialmente diseñada para su fácil consulta por parte de los conservadores – restauradores y científicos interesados en estos temas.

La metodología aplicada para lograr estos objetivos, así como algunos de los resultados obtenidos se explican en los siguientes apartados.

Selección de materiales y metodología de trabajo

Selección de materiales

Una parte importante de esta investigación ha sido la revisión bibliográfica y documental relacionada con los nuevos materiales poliméricos utilizados en la conservación del patrimonio. Las fuentes utilizadas han sido de diferente tipo y todas ellas han aportado una información relevante.

Como ya se ha indicado, los materiales ensayados son todos ellos productos comerciales. Algunos obedecen a marcas registradas y en estos casos se ha consultado vía online la página web del fabricante en la que aparece información relacionada con su composición, principales características y aplicaciones. Igualmente, también han sido consultadas las páginas web de las casas comerciales que actúan como intermediarios, suministrando estos mismos productos. Finalmente, en el mercado existen materiales poliméricos que son usados por los

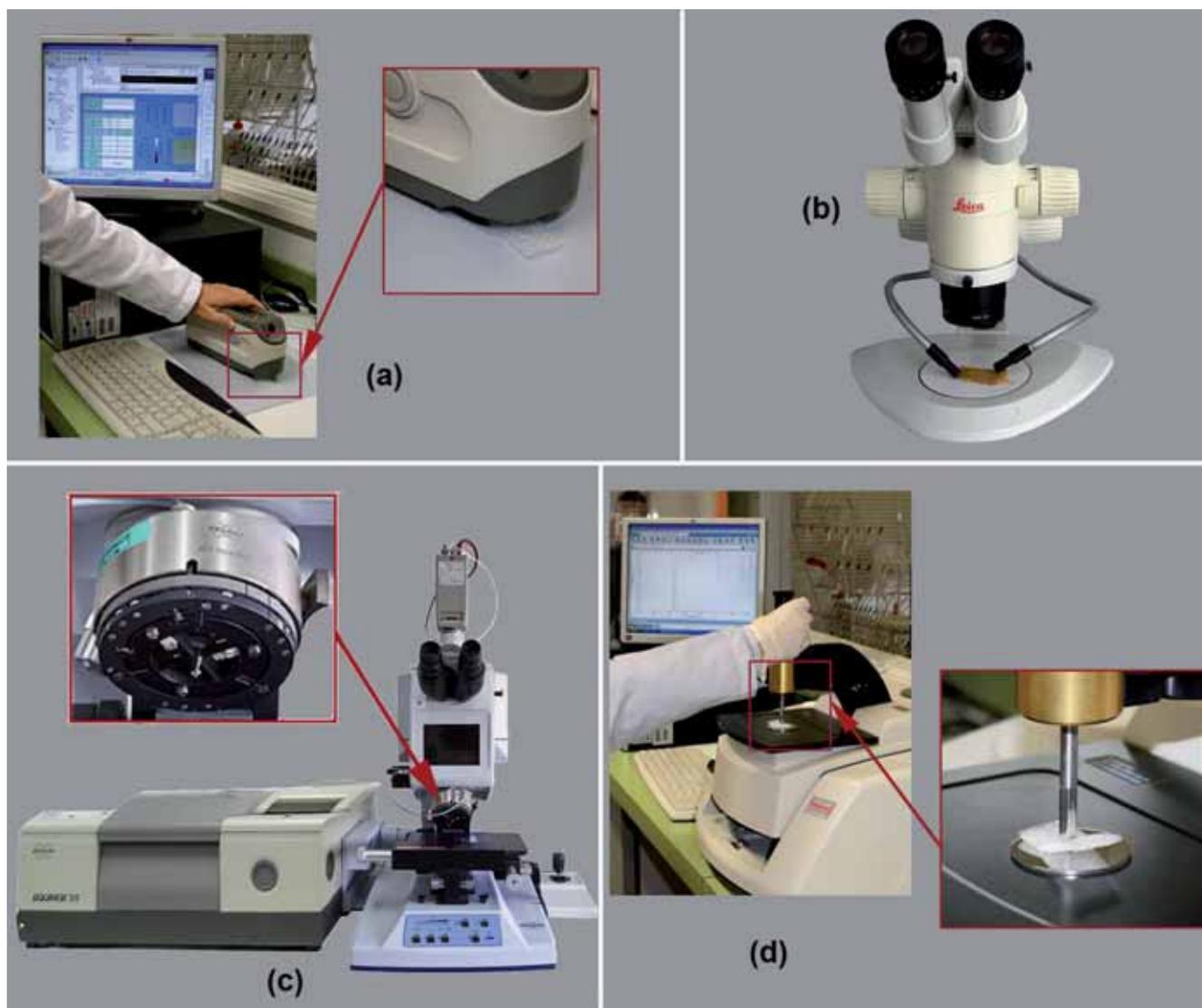


Figura 3. Técnicas utilizadas en el estudio de los materiales investigados: a) Medidas colorimétricas; b) Microscopio estereoscópico; c) Equipo micro-FTIR utilizado en el análisis de los materiales investigados. Detalle del accesorio de micro reflexión total atenuada (micro-ATR); d) Equipo FTIR-ATR y un detalle del accesorio ATR y disposición de la muestra durante la realización del análisis.

224

restauradores, pero que no obedecen a una determinada marca registrada y son conocidos simplemente bajo una cierta denominación comercial. En la tabla 1 se recogen algunos fabricantes y suministradores y sus correspondientes direcciones URL.

Otras vías de información importantes han sido aquellas fuentes bibliográficas primarias (libros y revistas científicas) cuya temática principal gira en torno a los polímeros sintéticos: composición, métodos de síntesis, procesado, aditivado, etc. Dentro de este mismo tipo de fuentes también se han consultado las que tratan sobre ensayos de envejecimiento aplicados a los materiales poliméricos y estudio de su comportamiento a

largo plazo. Algunas de estas fuentes son, por ejemplo, las publicaciones periódicas: *Polymer Degradation and Stability* (<http://ees.elsevier.com/pdst/>), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* ([http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1099-0518](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1099-0518)), *Journal of Material Science* (<http://www.springer.com/materials/journal/10853>). Asimismo, existen muchos sitios web en los que se puede encontrar información relacionada con el uso de estos materiales o sobre otras cuestiones relacionadas con la conservación y restauración del patrimonio (San Andrés, 2010).

Puesto que el principal objetivo de este trabajo es dar respuesta a los problemas planteados por

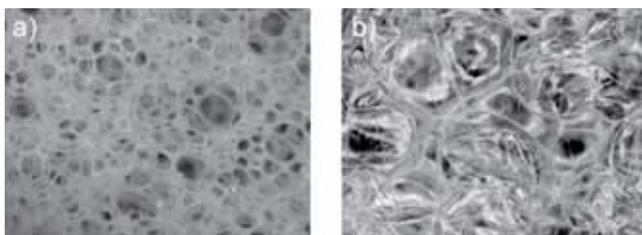


Figura 4. Materiales espumados: a) célula abierta y b) célula cerrada.

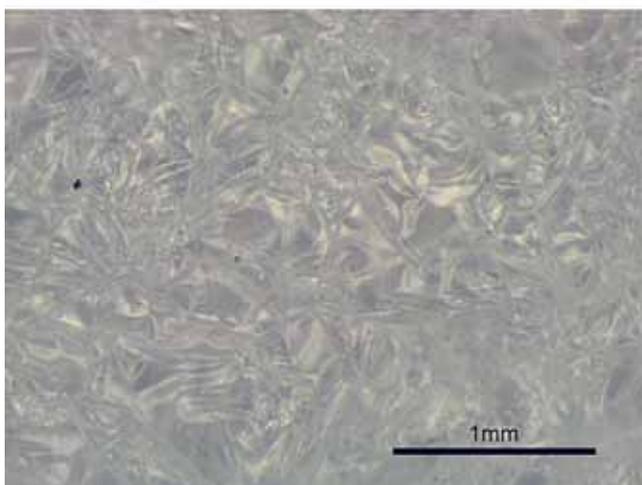
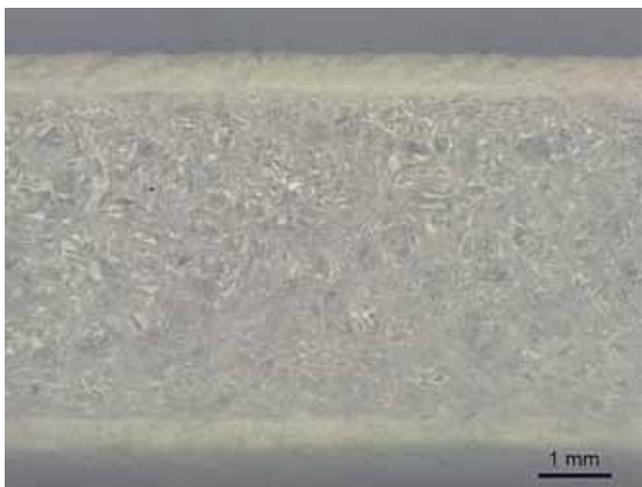


Figura 5. Cartón pluma. Examen morfológico. Material compuesto laminado con núcleo interno espumado (célula cerrada).

los conservadores – restauradores responsables del patrimonio, una de las fuentes de información más importantes es la aportada por profesionales de diferentes especialidades que hacen uso de este tipo de materiales. Por tanto, conscientes de la importancia de su colaboración, se ha establecido un programa de reuniones de trabajo que se celebran periódicamente y en las que participan especialistas de los distintos departamentos del IPCE (Archivo fotográfico, Textiles,

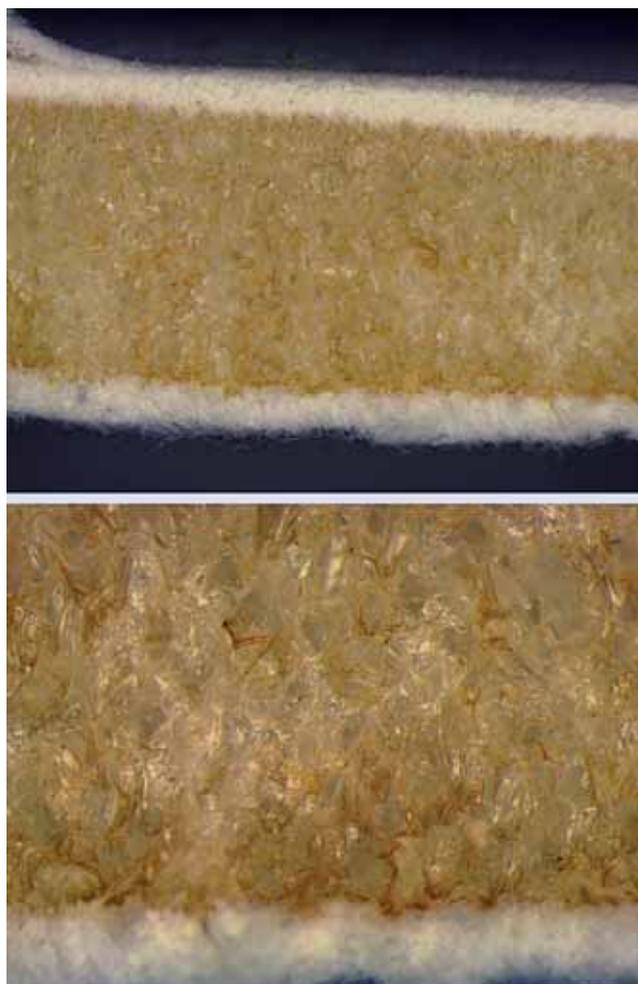


Figura 6. Cartón pluma después de su envejecimiento lumínico. Examen morfológico. Amarilleamiento y fragmentación del núcleo interno.

Documento gráfico, Escultura policromada, Pintura de caballete, Materiales etnográficos y Arqueología) y del departamento de Pintura (Pintura y Restauración) de la UCM. En estas reuniones se hace una puesta en común de los datos disponibles relacionados con los productos que se están utilizando en las distintas especialidades, sus usos prácticos y las experiencias de los propios restauradores. Igualmente se han tenido en consideración las necesidades planteadas por las distintas empresas que comercializan este tipo de productos.

En la tabla 2 se recogen algunos de los materiales seleccionados y sometidos a estudio. Mayoritariamente son utilizados dentro del contexto de almacenamiento, manipulación y exposición de objetos patrimoniales. Asimismo en la figura 2 se recogen las imágenes de algunos de estos materiales.

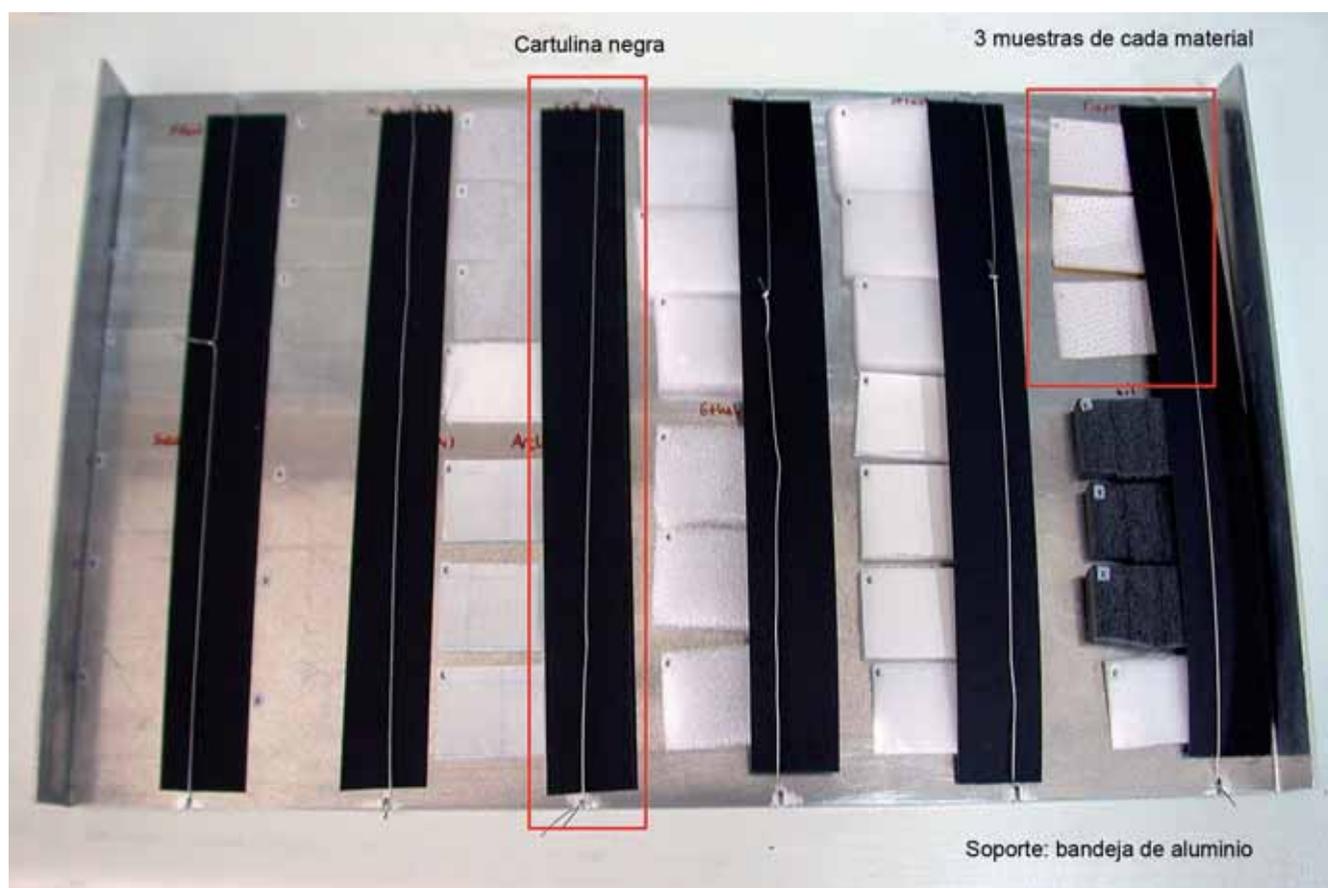


Figura 7. Bandeja con la disposición de diferentes muestras.

Análisis y caracterización de los materiales

Todos los materiales investigados han sido previamente identificados mediante los correspondientes análisis. Estos mismos análisis han sido realizados también una vez finalizados los ensayos de envejecimiento artificial acelerado.

Las distintas técnicas utilizadas han tenido como objetivo la determinación de sus componentes (matriz polimérica, aditivos y cargas), el estudio de su morfología y de sus características colorimétricas. La aplicación sistemática de estas técnicas hace posible determinar las modificaciones químicas y físicas experimentadas por estos materiales como consecuencia de su envejecimiento artificial acelerado.

Técnicas analíticas

Son varias las técnicas instrumentales de análisis que resultan útiles para el estudio de materiales poliméricos: espectroscopia FTIR, espectroscopia Raman, GC-MS,

Py-GC-MS. La utilidad de las técnicas indicadas está ampliamente demostrada en el contexto del análisis de materiales relacionados con la conservación del patrimonio (Stuart, 2007; Derrick, Stulik, Landry, 1999; Maddams, 1994; Learner, 2001).

En nuestro caso se ha utilizado espectroscopia y micro espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) en modo de reflexión total atenuada (ATR). Su aplicación ha dado resultados satisfactorios para analizar la composición inicial de los materiales investigados, así como para determinar los cambios químicos provocados por la radiación.

Para el análisis por espectroscopia FTIR-ATR se ha utilizado un equipo Thermo Nicolet 380, con detector DTGS, un rango $4000-400\text{ cm}^{-1}$, una resolución de 4 cm^{-1} . y un registro de espectros de 64 barridos. Se ha empleado un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) de cristal de diamante. Los espectros han sido tomados en modo absorbancia, analizados con Omnic v 7.3 y procesados con Origin v 7.0. Se han recogido al menos tres espectros para cada una de los materiales (en cada tiempo de control) (fig. 3d).

Ciclo	Ciclos de envejecimiento		Tiempos de control*
	Exposición a la radiación (h)	Oscuridad (h)	Exposición + Oscuridad
1	120	24	120h + 24h
2	240	48	360h + 72h
3	480	72	840h + 144h
4	960	96	1800h + 240h

* Horas totales de envejecimiento que corresponden a cada control (Exposición + Oscuridad).

Tabla 3. Ciclos de envejecimiento luz arco xenon y tiempos de control (según norma ISO 4892-2).

El análisis por micro espectroscopía FTIR-ATR se ha realizado con un equipo Bruker mod. Equinox 55, acoplado a un microscopio Hyperion con un objetivo IR 15X y un objetivo ATR 20X con cristal de germanio. Este equipo dispone de un detector DTGS con ventana de KBr, rango 7500-370 cm^{-1} y resolución 4 cm^{-1} , haciendo un registro de espectros de 32 barridos. Espectros recogidos en modo absorbancia, analizados con Opus NT v 5.5 y procesados con Origin v 7.0. Se han tomado al menos tres espectros para cada una de los materiales (en cada tiempo de control). La micro espectroscopía FTIR-ATR es una técnica muy útil para realizar análisis en pequeñas áreas, resultando de gran ayuda cuando se trata de materiales compuestos de estructura heterogénea (fig. 3c).

Examen morfológico

El examen morfológico de los materiales fue realizado con un microscopio estereoscópico Leica MZ125 (fig. 3b). Con este examen se ha podido estudiar la estructura de los materiales compuestos multicapa o laminados y, además, en el caso de los materiales espumados se ha identificado el tipo de célula (abierta o cerrada) (fig. 4). Además su aplicación sistemática ha hecho posible valorar la degradación morfológica producida por el envejecimiento acelerado (amarilleamiento, craquelado, pulverulencia, etc.) (fig. 5 y 6).

Análisis colorimétrico

Para realizar las medidas colorimétricas se ha utilizado un espectrofotómetro Konica Minolta CM 2600d, con un rango 400nm-700nm y un intervalo de 10nm. Geometría óptica de reflexión (de:8°). Diámetro de área de medida de 3 mm. Las medidas se expresan en coordenadas CIELab ($L^* a^* b^*$) suponiendo un iluminante patrón CIE D65 y observador patrón CIE 1964 10°. Los valores de las coordenadas CIELAB son los valores promedios obtenidos a partir de al menos cinco medidas (fig. 3a). Los datos

HR (%)	T (°C)	Tiempo (h)
90	23	24
30	55	24
90	23	72
30	55	48

* Después del ciclo de envejecimiento (168h) y antes de realizar las medidas y análisis las muestras se mantienen durante 24h a HR=50% y T=23°C

Tabla 4. Ciclo* de envejecimiento temperatura y humedad (según norma ISO 9142:2003).

han sido adquiridos mediante el software CM-S100w 1.91.0002 SpectraMagic y procesados posteriormente en hoja de cálculo. Las diferencias de color han sido representadas en el espacio CIEa*b*. Los cambios de color han sido calculados mediante la ecuación avanzada recomendada por la CIE CIEDE2000 (CIE, 2004):

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)}$$

donde $K_L=1$; $K_C=1$; $K_H=1$

Para la realización de estos cálculos se han tomado como referencia las medidas correspondientes a las muestras no envejecidas. Cuando se trata de materiales transparentes las medidas han sido realizadas sobre el blanco estandar de referencia del equipo ($L^*=99,31$; $a^*=-0,04$; $b^*=-0,05$). Por otra parte las diferencias de color umbrales y superiores al umbral han sido establecidas de acuerdo las recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color (Melgosa *et al.* 2001).

Envejecimiento artificial

Los ensayos de envejecimiento artificial acelerado se llevan a cabo en diferentes tipos de cámaras climáticas que permiten trabajar bajo norma y en condiciones controladas de: a) temperatura, b) temperatura y humedad y c) radiación. Estas son las variables de envejecimiento artificial que normalmente se utilizan en las investigaciones dirigidas al estudio de polímeros (Feller, 1994; Jacques, 2000; Schaeffer, 2002). Dependiendo de su composición, los materiales evolucionarán de distinta manera con el envejecimiento; en general, los procesos implicados pueden provocar: reacciones de escisión de la cadena, reacciones de entrecruzamiento, reacciones de oxidación o incluso una combinación de varias. Estas

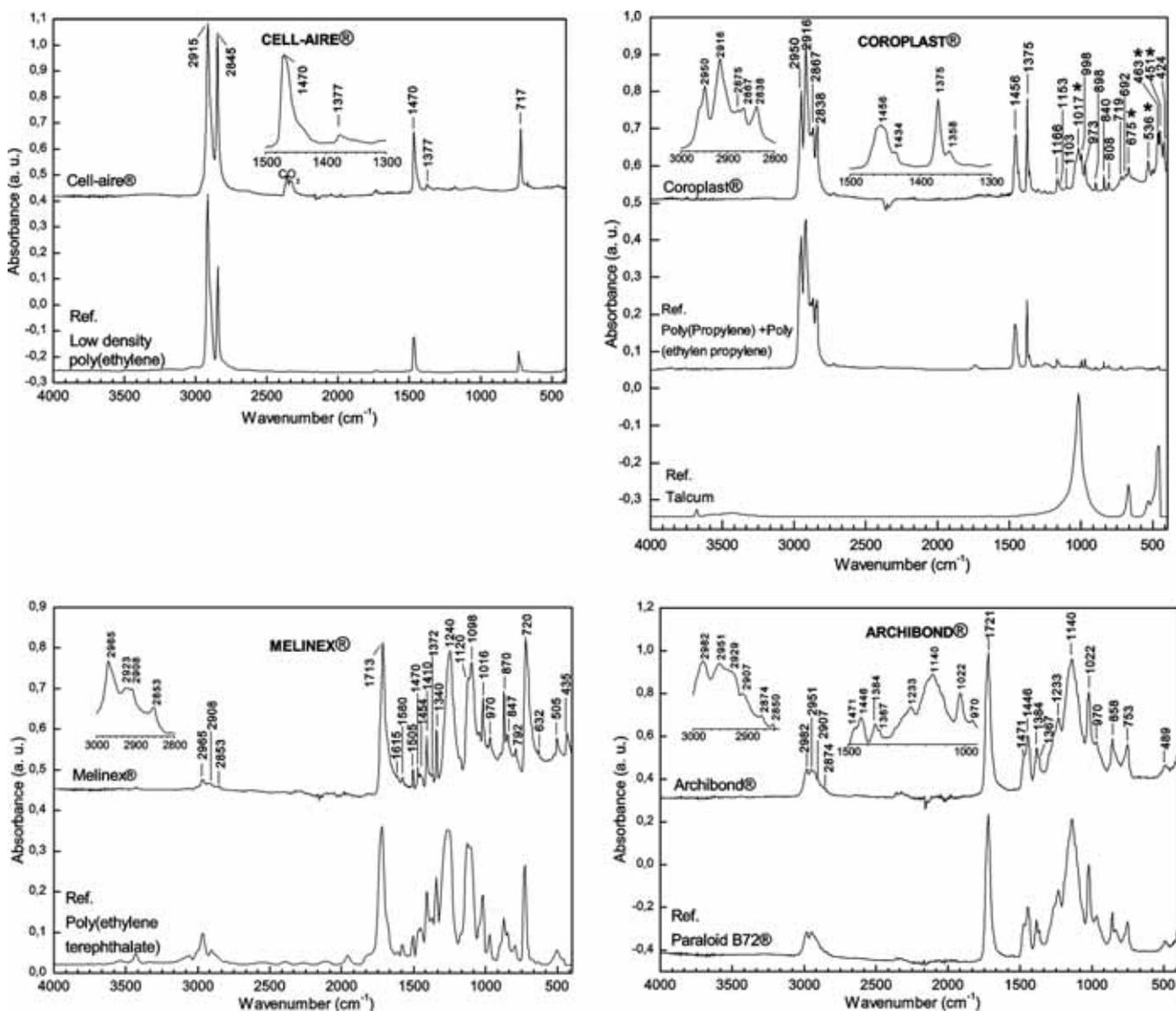


Figura 8. Espectros FTIR-ATR de muestras de Cell-Aire®, Coroplast®, Melinex® y Archibond®.

transformaciones afectan a sus propiedades físicas, entre otras, propiedades mecánicas, color y solubilidad (Chiantore, Trossarelli, Mazzari, 2000; Bracci, Melo, 2003).

Para la aplicación de los ensayos de envejecimiento y la realización de los análisis y medidas antes, durante y después de dichas pruebas, todas las muestras de los materiales estudiados han sido convenientemente preparadas. Para ello se han tenido en consideración las normas de ensayo, las características dimensionales de las cámaras disponibles y la naturaleza del material investigado. Con el fin de que las medidas y análisis realizados sean representativas del comportamiento de cada material, se han preparado tres muestras de 5 x 2,5cm de cada uno de

ellos; todas ellas han sido convenientemente etiquetadas, con el fin de identificar la cara externa y la interna. Para facilitar su manipulación y ordenación se colocaron en una bandeja de aluminio que dispone de unas ranuras en las que se insertan unos cables, también de aluminio, que sujetan las muestras y evitan su movimiento. Este cable apoya sobre una cartulina que, además de evitar el contacto directo del cable con la muestra, cubre una pequeña área de la misma con respecto a la acción de la radiación (en el caso del envejecimiento con radiación lumínica). Cuando se trata de materiales laminados compuestos, el ensayo ha sido realizado sobre cada una de las láminas que componen el material. Por ejemplo, en el caso del

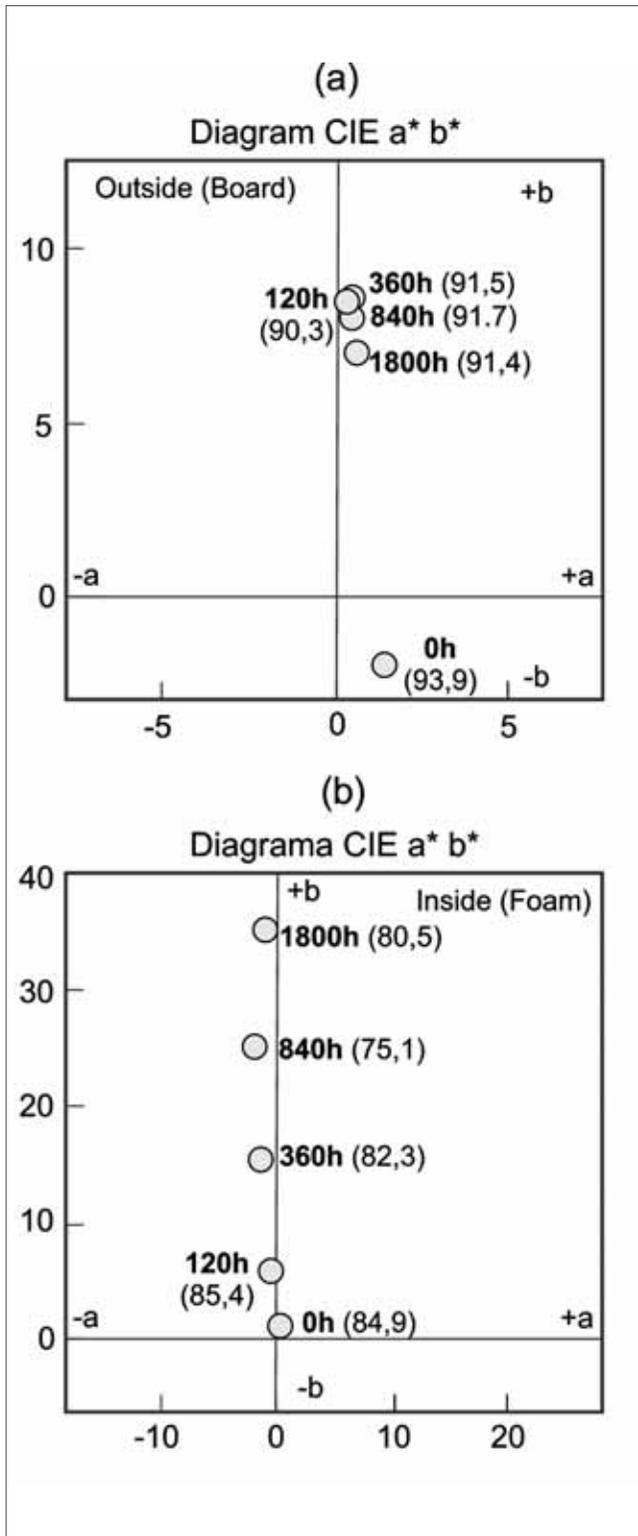


Figura 9. Evolución de las características cromáticas. Diagrama CIEab (los valores de L* se indican entre paréntesis). Cartón pluma: cartulina externa (outside – board) y núcleo interno (inside foam) de EPS. Evolución de los valores L*a*b* con el envejecimiento luz arco – xenon.



Figura 10. Cartón pluma. Superficie externa. Imagen estereoscópica de un detalle en el que se observan algunas fibrillas con un apreciable amarilleamiento.

cartón pluma los ensayos de envejecimiento, las medidas colorimétricas y los análisis han sido efectuados sobre el cartón externo y el núcleo interno espumado. La figura 7 corresponde a una imagen de la bandeja utilizada como soporte en la que se encuentran dispuestas algunas de las muestras ensayadas.

Los estudios de comportamiento frente a la iluminación se han realizado con una cámara Suntest XLS con lámpara arco-xenon ($\lambda \geq 295\text{nm}$, radiación 550 W/m^2 . $T_{\text{max}}=45^\circ\text{C}$ con cristal-ventana para simular la exposición en interiores). El protocolo de envejecimiento aplicado sigue la norma ISO 4892-2. El tiempo total del envejecimiento al que las muestras han sido sometidas a la radiación ha sido de 2040h; las medidas y análisis han sido realizados a los tiempos de control indicados en la tabla 3.

Para el envejecimiento frente a la humedad y temperatura se ha utilizado una cámara climática Heraeus Vötsch (HC mod. 2020) y se ha atendido al protocolo establecido en la norma ISO 9142:2003. El tiempo total de envejecimiento, aplicando 10 ciclos y siguiendo el protocolo indicado en la tabla 4, ha sido de 1680h. Las medidas y análisis se han realizado al finalizar cada ciclo.

Para el envejecimiento térmico (60°C) se ha utilizado una estufa PSelecta. El tiempo total de envejecimiento ha sido de 1968 horas, distribuidos en un total de 5 etapas acumulativas de: 24, 192, 504, 1272h, hasta llegar al tiempo final mencionado. Antes de llevar a cabo las medidas y análisis correspondientes a cada ciclo, las muestras han sido previamente acondicionadas a una temperatura de 23°C y una HR del 50%.

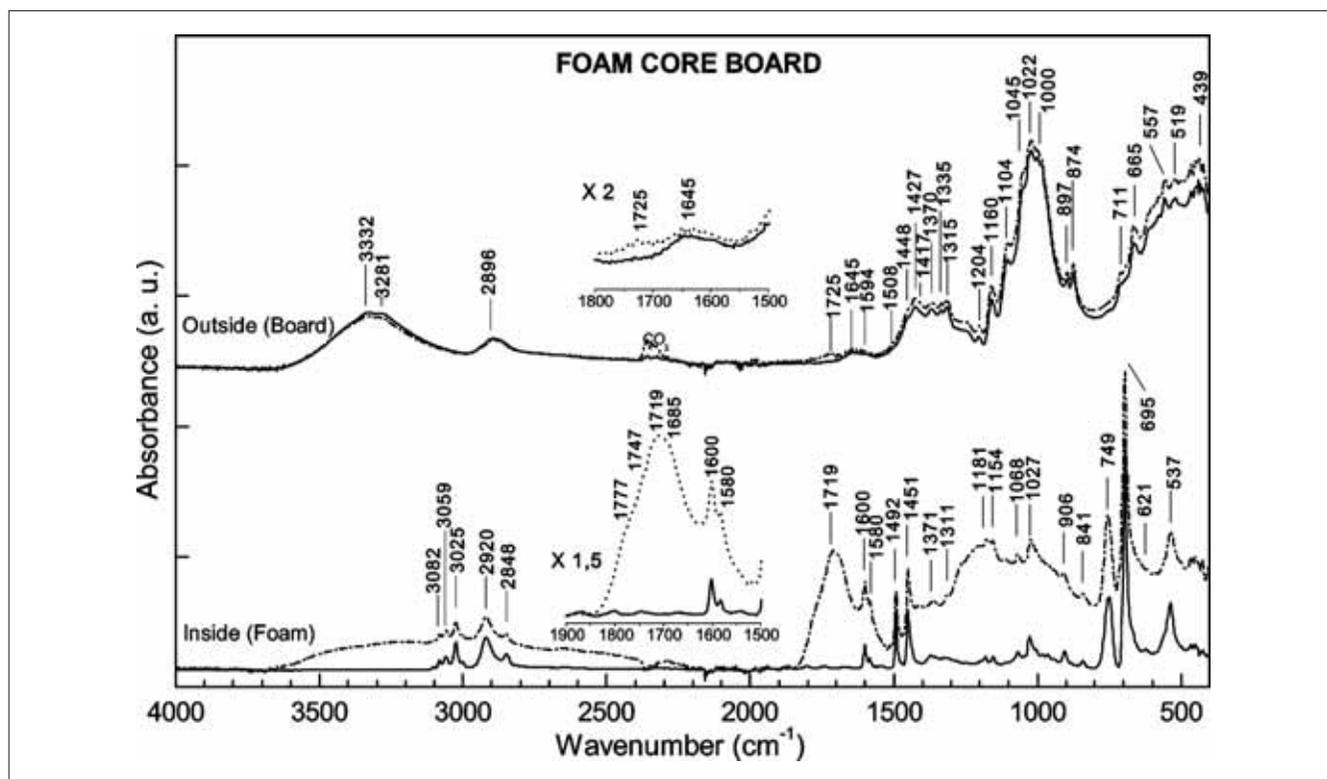


Figura 11. Espectros FTIR-ATR de un cartón pluma. Cartón externo de celulosa (Outside board). Núcleo interno (Inside board) de poliestireno expandido (EPS). En trazo continuo espectros de los materiales sin envejecer y en trazo discontinuo después del Ciclo 4 de envejecimiento (1800h de exposición a la luz arco xenon + 240h de oscuridad).

230

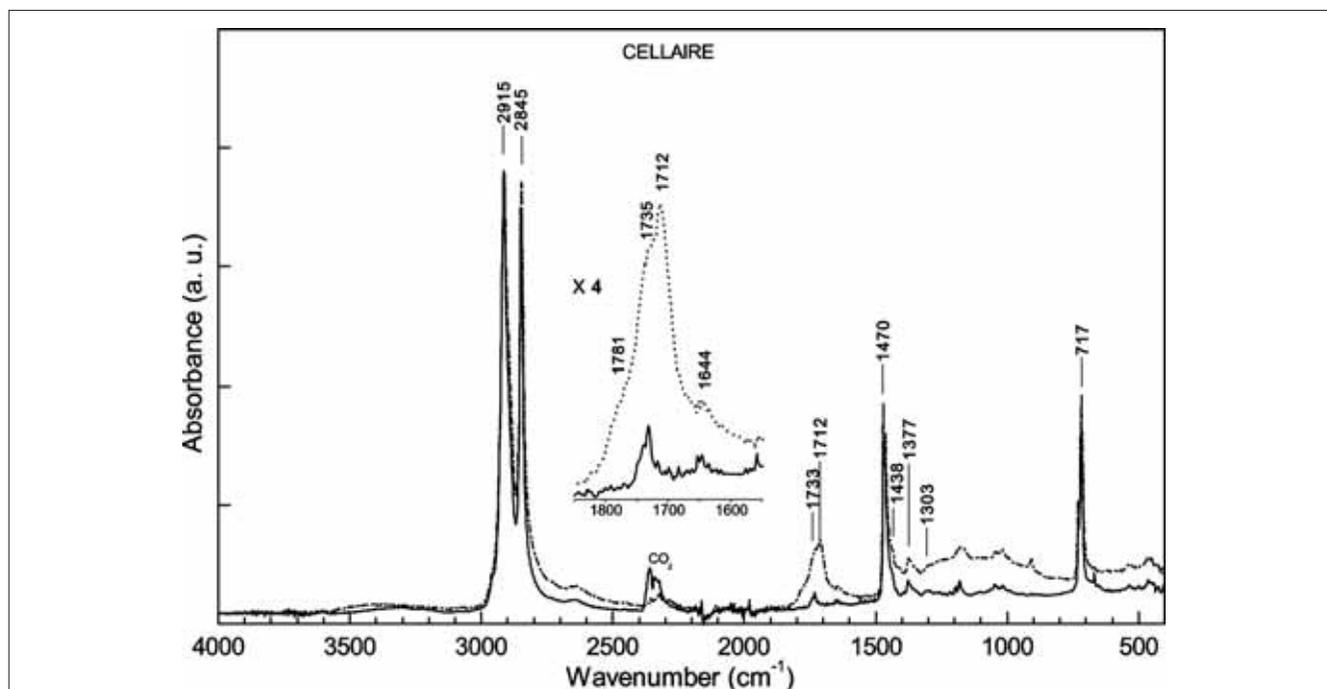


Figura 12. Espectros FTIR-ATR del Cell-Aire® (LDPE). En trazo continuo espectros del material sin envejecer y en trazo discontinuo después del Ciclo 4 de envejecimiento (1800h de exposición a la luz arco xenon + 240h de oscuridad).

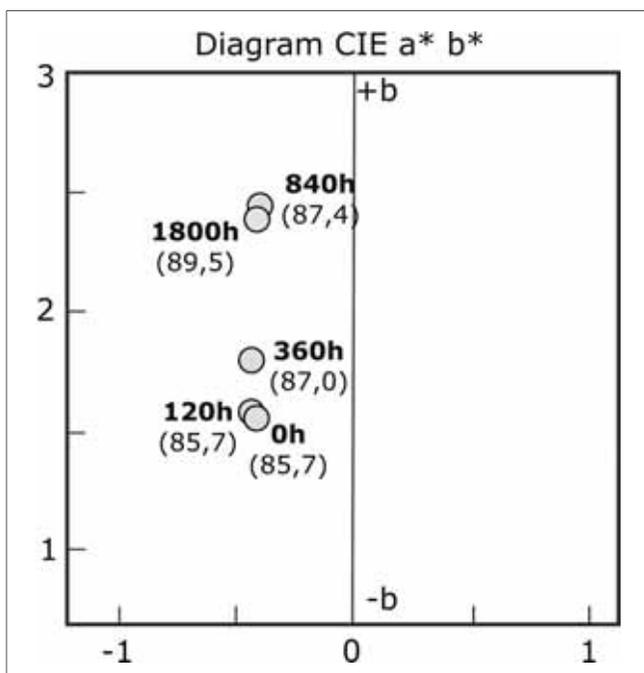


Figura 13. Evolución de las características cromáticas. Diagrama CIEa*b* (Los valores de L se indican entre paréntesis). Cell-Aire® (LDPE): evolución de los valores L*a*b* con el envejecimiento luz arco – xenon.

Resultados experimentales

Los resultados obtenidos hasta el momento han sido publicados y presentados en diferentes congresos, jornadas y workshop nacionales e internacionales. También se ha prestado atención en revisar los aspectos fundamentales relacionados con la composición, estructura y propiedades de los polímeros.

Como ya se ha indicado, en una primera etapa se ha determinado la composición química de numerosos materiales utilizados dentro del contexto de la conservación preventiva. La técnica analítica utilizada ha sido espectroscopía FTIR-ATR. En la figura 8 se muestran los espectros de algunos de estos materiales, junto con los correspondientes espectros de referencia. La identificación de los componentes de los materiales analizados se ha realizado a partir de la asignación de las bandas de absorción de los espectros FTIR-ATR obtenidos a determinados grupos funcionales.

A partir de esta asignación ha sido posible establecer la naturaleza de la matriz polimérica, aditivos y cargas (Chércoles *et al.* 2009; San Andrés *et al.* 2010b). Los materiales analizados tienen distintas aplicaciones: embalaje, protección y almacenamiento de objetos patrimoniales. Se trata de poliolefinas; en unos casos

son plásticos espumados poli(etileno) de baja densidad (Cell-Aire®, Ethafoam® y Plastazote®) y en otros es un material laminado de un tejido no tejido microperforado de poli(propileno) (Propore®) o bien de un material compuesto multicapa constituido por una lámina plástica de poli(etileno de baja densidad) y por un tejido no tejido de poli(propileno) (Lampraseal®).

Fundas de protección de material de archivo fotográfico y documento gráfico. En unos casos se trata de materiales laminados constituidos por poli(etileno tereftalato) (Melinex® y fundas de archivo JCR®) o bien de un material laminado compuesto en el que la cara externa es de poli(etileno tereftalato) y la cara interna es de poli(etileno) de alta densidad (fundas de archivo SECOL®).

Plásticos corrugados utilizados como soportes y como material de protección, por ejemplo para confeccionar cajas. En el caso del Lexan® se trata de un material compuesto multicapa en el que la capa interna (núcleo corrugado) es de policarbonato y la cara externa es de polimetacrilato de metilo al que se ha añadido un absorbente UV. Por otra parte Coroplast® y Polionda® están compuestos por una mezcla de polipropileno y copolímero poli(etileno-propileno); en el primero se ha detectado una carga de talco.

Adhesivos con distintos usos: embalaje y exposición (cinta Tyvek®) y tratamientos de restauración (Beva® film y Achibond®). La cinta Tyvek® es un adhesivo sensible a la presión a base de poli(acrilato de butilo) aplicado sobre un soporte plástico de polietileno. Beva® film y Archibond® son adhesivos de sellado por calor. El primero está constituido por una mezcla de policiclohexanona y poli(etileno-acetato de vinilo) y el segundo es un copolímero de poli(metilacrilato – etilmetacrilato).

Materiales compuestos laminados. Dentro de este grupo se ha incluido un plástico de barrera (Marvealseal®) y diferentes tipos de cartón pluma. El Marvealseal® esta formado por un poli(etileno-acetato de vinilo) y una poliamida separados por una lámina de aluminio. En relación con el cartón pluma, en este trabajo se exponen los resultados correspondientes a la variedad constituida por un núcleo de poli(estireno) expandido (EPS) con un recubrimiento de pasta de celulosa (en la que se han detectado restos de lignina) y a la que se ha añadido una carga de calcita. No obstante, hay que señalar que existen en el mercado otras variedades en las que el cartón externo es de pasta de celulosa pura y con una carga de calcita; por ejemplo, el producto que obedece a la marca registrada Fome-Cor®. Otros presentan el mismo tipo de núcleo espumado (EPS), pero en la cartulina externa,

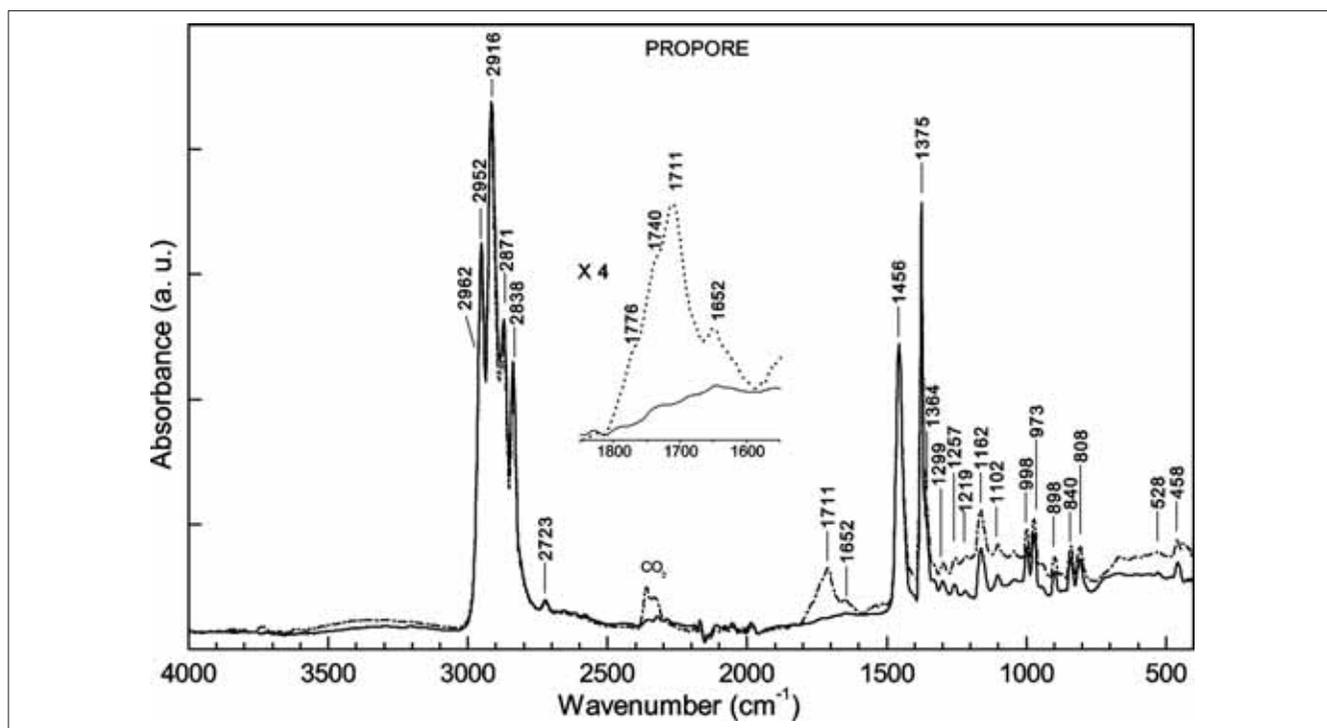


Figura 14. Espectros FTIR-ATR del Propore® (PP). En trazo continuo se representa el espectro del material sin envejecer y en trazo discontinuo después del Ciclo 2 de envejecimiento (360h de exposición a la luz arco xenon + 72h de oscuridad).

232

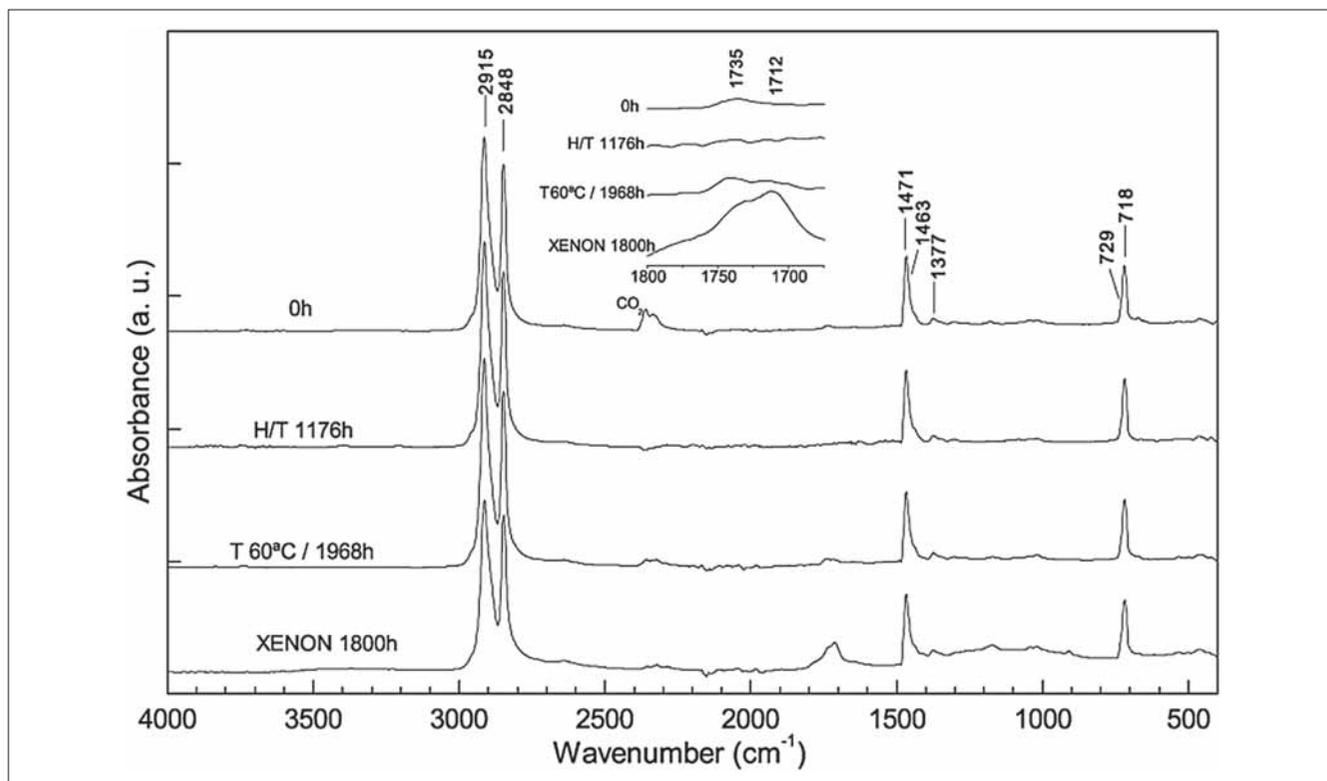


Figura 15. Espectros FTIR-ATR del Cellaire®: muestra patrón y muestras envejecidas bajo la acción de la luz (arco xenon), temperatura y la acción combinada (T/H).

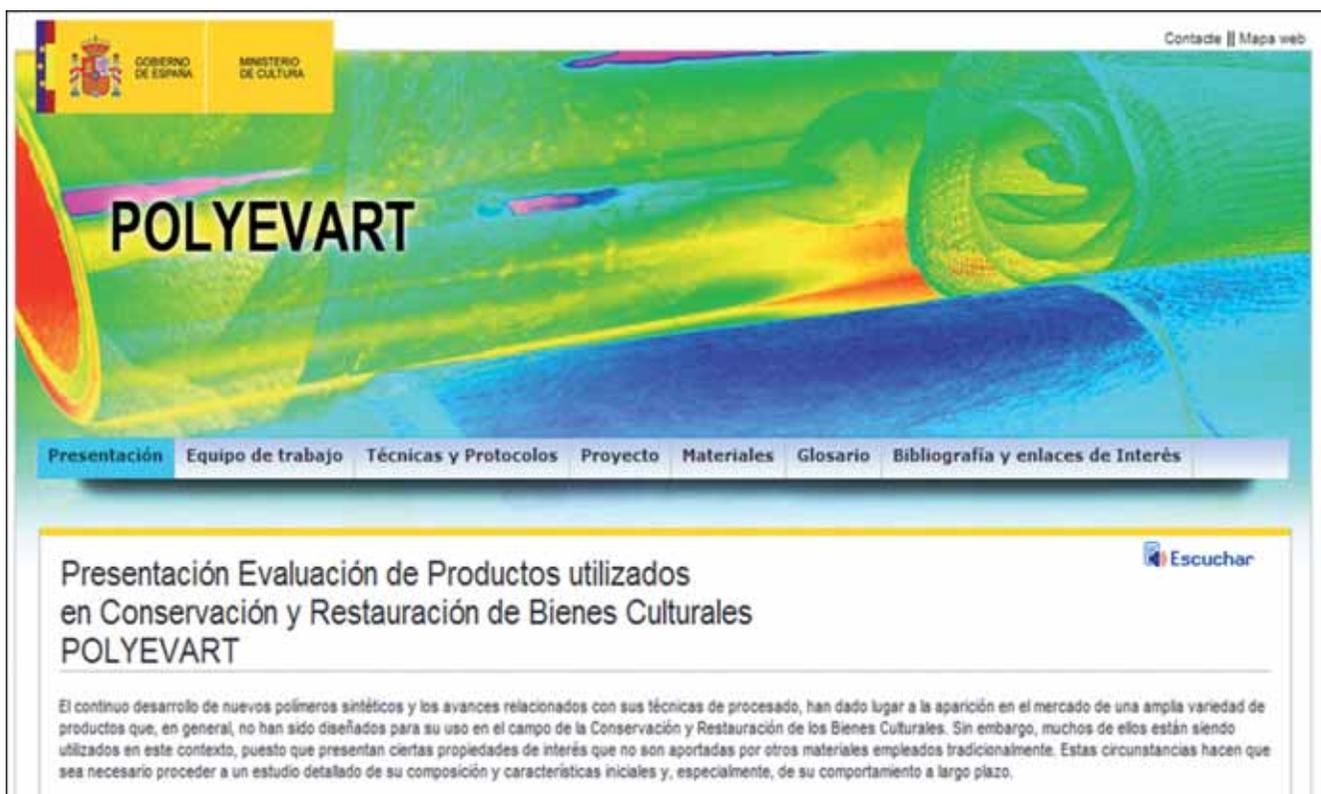


Figura 16. Sitio web del proyecto POLYEVRT. Página de inicio y menú (<http://www.mcu.es/patrimonio/MC/POLYEVRT/Proyecto.html>).

además de los componentes anteriores (celulosa y calcita) también ha sido identificado poli(acetato de vinilo), tal es el caso del cartón pluma Gatorfoam®. Asimismo en otros productos comerciales el núcleo interno espumado es de poliuretano (Gómez *et al.* 2011).

En una segunda etapa se ha procedido a estudiar el comportamiento de estos mismos materiales al ser sometidos a la acción de la radiación lumínica. Inicialmente, se estudiaron los efectos de la radiación UV. Para ello se utilizó una cámara de envejecimiento fabricada bajo la norma UNE 53-104-86, equipada con 4 tubos fluorescentes Ultraviolet-B TL 40W/12RS (Philips) con una distribución espectral de energía dentro del intervalo 260 - 390 nm. El máximo de emisión es de 0,80W a 317 nm, con una radiación incidente sobre la muestra de 0,081 W/m², medida a 340 nm, a una distancia de 10cm. Este envejecimiento fue aplicado sobre un cartón pluma con núcleo espumado de poliestireno (EPS) y cartulina externa de celulosa pura con una carga de calcita. En este estudio se ha comprobado la sensibilidad del EPS frente a la radiación UV y la relación existente entre el amarilleamiento del EPS y las modificaciones experimentadas por su composición química (foto-oxidación).

Asimismo, se ha comprobado la estabilidad del papel frente a las condiciones de ensayo aplicadas (San Andrés *et al.* 2010c).

Las condiciones de envejecimiento bajo radiación UV están diseñadas para el estudio de materiales utilizados habitualmente en ambiente externo y que por tanto van a estar sometidos a condiciones muy agresivas. Por esta razón, se ha considerado más oportuno aplicar otras condiciones de iluminación que son más representativas de las condiciones existentes en interiores. Con esta finalidad, se ha procedido a estudiar el efecto provocado por el envejecimiento lumínico bajo la acción de la radiación arco-xenon, en las condiciones y ciclos de envejecimiento indicados anteriormente (tabla 3) (Chércoles *et al.*, 2011).

Estas condiciones han sido aplicadas sobre una variedad de cartón pluma en la que el cartón externo es de pasta de celulosa con restos de lignina y una carga de calcita. Los resultados obtenidos confirman nuevamente la sensibilidad del EPS del cartón pluma frente a estas condiciones de envejecimiento como se lo demuestra la variación cromática experimentada (ΔE_{00} :18,77±1,88) y la evolución de los valores L*, a* y b* (fig. 9). La cartulina externa también experimenta un apreciable cambio de

POLYEVART

EVALUACIÓN DE PRODUCTOS UTILIZADOS EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BIENES CULTURALES

[Inicio](#)

[Productos](#)

[Aplicaciones](#)

[Casas Comerciales](#)

[Glosario](#)

MELINEX

[Descargar en PDF](#)

NOMBRE Y FÓRMULA

NOMBRE/ACRÓNIMO POLIÉSTER- POLIETILENTERFTALATO / PET

FÓRMULA QUÍMICA

O=C(Oc1ccc(cc1)C(=O)OCCO)n


ASPECTO Y FABRICACIÓN

FABRICANTE / PROVEEDOR DuPont Teijin Films

FORMA DE PRESENTACIÓN En ROLLO y en LÁMINAS. Más de 100 variedades. Unas tienen revestimientos de PVDC (cloruro de polivinilideno), de acrílicos, cera, metal, monosiliconado o combinaciones de ellos. Ninguna de las versiones de PET revestido se considera con calidad de archivo. Se comercializa en diferentes formatos y grosores. Se comercializa en diferentes formatos y grosores. ASPECTO: sólido laminar, transparente

SINÓNIMOS Y TÉRMINOS RELACIONADOS Película de poliéster (Esp.); film polyester (Ing.); feuille polyester (Fr.); pellicule polyester (Fr.); film di poliestere (It.); película de poliéster (Port); drafting film Geofilm (Hughes-Owens); Transpagra; Mylar® (DuPont Teijin); Melnex® (DuPont Teijin); Cronar® (DuPont Teijin); Hostaphan 43SM (Mitsubishi);

PROCESADO Laminado

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS SUMINISTRADAS POR EL FABRICANTE

PROPIEDADES FÍSICAS TEÓRICAS $T_f=260^\circ\text{C}$
 $T_g=69^\circ\text{C}$
Solubilidad: *m*-cresol, *o*-clorofenol, nitrobenzeno, ácido tricloroacético

PROPIEDADES QUÍMICAS TEÓRICAS Compatible y estable
Resistente a ácidos débiles, álcalis débiles, blanqueantes y a la mayoría de disolventes orgánicos. Se degrada con álcalis fuertes, ácidos fuertes y cresol.

INFORMACIÓN COMERCIAL Resina de poliéster (PET). Es un polímero del polietilenglicol y el ácido tereftálico. Película orientada biaxialmente, sin aditivos. Es inerte.
Aditivos: sulfato de bario, polipropileno, sílica gel, negro carbón, dióxido de titanio, copolímero isoftalato

Figura 17. Algunos de los aspectos técnicos recogidos en la ficha correspondiente al Melinex®.

color (ΔE_{00} : $8,38 \pm 0,35$) debido a la presencia de trazas de lignina en su composición (fig. 10).

Estas variaciones cromáticas tienen relación con los resultados de los análisis efectuados. Concretamente, los espectros FTIR-ATR constatan el desarrollo de procesos de foto-oxidación que, en el caso del EPS son responsables de la aparición de las bandas correspondientes a grupos carbonilo, *ca.* 1719 cm^{-1} e hidroxilo, $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 11).

Sin embargo, otros materiales presentan unos resultados más satisfactorios en las condiciones de envejecimiento ensayadas (radiación lumínica con arco-xenon). Este es el caso de los materiales constituidos por poli(etilen tereftalato), por ejemplo Melinex® y las fundas de archivo

JCR®. Este polímero no ha experimentado variación en las condiciones de envejecimiento lumínico ensayadas (Chércoles *et al.* 2011). Respecto al poli(etileno) (PE) hay que indicar que su comportamiento varía según se trate de PE de alta o de baja densidad. El primero forma parte de la composición de las fundas de archivo SECOL (cara interna) y no experimenta variación apreciable mientras que el segundo, que es el material polimérico constitutivo del Cell-Aire®, Ethafoam® y Plastazote® experimenta una ligera oxidación (fig. 12), intensificándose dos bandas correspondientes al grupo carbonilo, una *ca.* 1735 cm^{-1} , asignada al grupo éster $[\text{CH}_2\text{-C(O)O-CH}_2]$, y la otra *ca.* 1712 cm^{-1} , asignada al grupo cetona $[\text{CH}_2\text{-C(O)-CH}_2]$. En el caso del Cell-Aire® la oxidación producida da lugar

un cambio de color valorable (ΔE_{00} : $2,64 \pm 0,58$) y por tanto una modificación de sus valores L^* , a^* y b^* (fig. 13).

Otra poliolefina investigada ha sido el poli(propileno) (PP) que, por ejemplo, es el componente del Propore® y de una de las capas del Lampraseal®. Los resultados obtenidos hasta el momento ponen de manifiesto su sensibilidad frente a los procesos de foto-oxidación. En la figura 14 se detecta la formación de grupos carbonilo: *ca.* 1776 , 1740 y 1711 cm^{-1} y de dobles enlaces (C=C) *ca.* 1652 cm^{-1} .

Respecto al envejecimiento con temperatura y temperatura y humedad, los resultados obtenidos hasta el momento ponen de manifiesto que, en general, los materiales ensayados son menos sensibles a estas condiciones de envejecimiento que a los efectos de la radiación lumínica. Hay que indicar que estos ensayos están todavía en fase de desarrollo por lo que los resultados obtenidos no pueden ser considerados concluyentes. No obstante, los primeros resultados obtenidos constatan que, en el caso del poli(etileno) de baja densidad (LDPE), los espectros FTIR-ATR de las muestras envejecidas bajo la acción de la temperatura (T) y de la acción combinada de la temperatura y la humedad (T y H) son similares a los que corresponden a las muestras sin envejecer, mientras que, como ya se ha comentado, el efecto de la radiación arco-xenon provoca una variación importante en la región correspondiente a los grupos carbonilo (fig. 15) (Gómez *et al.* 2011).

Divulgación de resultados

Como ya se ha ido indicando en los apartados anteriores, muchos de los resultados obtenidos en esta investigación ya han sido divulgados a través de su publicación y presentación en diferentes Congresos; las referencias a esta producción científica se recogen en la bibliografía. Además de estos canales tradicionales, se ha previsto su difusión a través de un sitio web y una base de datos. Su diseño y la información que en ella se recoge están dirigidos especialmente a los especialistas en conservación del patrimonio y los encargados en su transporte, manipulación, montaje de exposiciones y de depósitos de museos.

La entrada a dicho espacio web introduce al usuario en los aspectos relacionados con el marco del proyecto denominado POLYEVRT (evaluación de polímeros en el arte) y sus objetivos (fig. 16), que es el resultado de los dos Proyectos de investigación indicados anteriormente y que conjuntamente proporcionan la financiación

necesaria para su desarrollo. El resto de los apartados incluidos se refieren a las aplicaciones de los materiales poliméricos en contacto con los bienes culturales, los productos disponibles y el procesado. Para finalizar, se incluye un glosario de los términos más específicos utilizados en los apartados anteriores.

La opción “productos” da un acceso a las fichas de cada uno de los materiales investigados. La elaboración de la ficha contempla registrar los datos relacionados con su composición, propiedades, aplicaciones prácticas y sus fuentes de obtención. En ella se recogerá la siguiente información:

La documentación extraída de los fabricantes y contrastada con los análisis sobre la composición, estructura, procesado de los materiales y características técnicas (fig. 17).

Las aplicaciones y aspectos relativos a la metodología a seguir en la manipulación de los materiales poliméricos.

La información bibliográfica en la que se basan los datos expuestos: artículos, sitios web, informes técnicos, etc.

Los resultados recogidos en los ensayos de envejecimiento realizados.

La valoración crítica de los resultados obtenidos.

Conclusiones

Esta investigación va dirigida especialmente a los conservadores y restauradores. Por ello su objetivo es que los resultados aporten a dicho colectivo una información eminentemente práctica, relacionada con la naturaleza de los materiales que se están utilizando en este campo y su estabilidad a largo plazo. Evidentemente, la valoración del comportamiento de los materiales poliméricos es función de las particularidades de su empleo y su ámbito de aplicación que, en nuestro caso, es la conservación y restauración de objetos patrimoniales.

La metodología aplicada ha servido para identificar la composición de muchos de los materiales actualmente utilizados dentro del ámbito de la conservación, almacenamiento y exposición. Se han confirmado los datos aportados por el fabricante e, incluso, en ciertos casos se han llegado a identificar ciertos aditivos y cargas, a veces no mencionados por éste.

Los protocolos de envejecimiento aplicados y las técnicas de análisis utilizadas han resultado válidos para estudiar la estabilidad de los materiales poliméricos analizados. Así, se ha confirmado que el poli(estireno)

expandido experimenta reacciones de foto-oxidación en las condiciones de ensayo aplicadas (que tienen relación con las condiciones lumínicas en interiores). Igualmente, se ha comprobado que dentro de las poliolefinas, el poli(etileno) de alta densidad (HDPE) es más estable que el de baja densidad (LDPE); asimismo, el poli(propileno) muestra una marcada foto-oxidación. Por otra parte, de los resultados obtenidos hasta el momento, se deduce que los materiales investigados son más sensibles a la acción de la luz que a los efectos de la temperatura y de la acción combinada de la temperatura y la humedad.

Las alteraciones químicas detectadas bajo el envejecimiento lumínico han dado lugar a un apreciable amarilleamiento que ha sido cuantificado. Este cambio cromático está acompañado de una variación de las propiedades mecánicas (fragmentación, pulverulencia, etc.) que serán valoradas en una siguiente fase de esta investigación. Por otra parte, también deberán considerarse la naturaleza de los productos generados en estas transformaciones y sus posibles efectos sobre los objetos con los que entran en contacto.

Por otra parte, una nueva expectativa de los resultados obtenidos en este proyecto es alcanzar un mayor conocimiento del comportamiento de los objetos que componen actualmente el patrimonio cultural, constituidos por polímeros sintéticos y semisintéticos.

Finalmente, estos estudios experimentales servirán de punto de partida para ampliar el campo de experimentación a los museos e instituciones; todo ello con el fin de establecer las estrategias más apropiadas para la conservación a largo plazo de sus colecciones. La aplicación posterior de los polímeros seleccionados por presentar mejores prestaciones permitirá profundizar aún más sobre las ventajas, limitaciones y peculiaridades de su utilización en torno al patrimonio cultural.

Agradecimientos

Proyecto 252/2008 financiado por la DGBBAA y el Ministerio de Cultura. Proyecto CTQ2010-20831 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

A Sonia Santos profesora de la UCM, que se ha incorporado recientemente al equipo de trabajo, contribuyendo en la realización de los últimos ensayos de envejecimiento.

A los profesionales de los distintos departamentos de conservación del IPCE que intervienen en el proyecto: Emma García en el diseño de la página web, Juan Sánchez y Pedro García en la base de datos, Pilar

Borrego, Isabel Argerich, Isabel Herráez, M. ^a Dolores Fuster, Ana Jiménez y Laura Ceballos, en la selección de los materiales.

Bibliografía

AREIZAGA, J.; CORTÁZAR, M. M.; ELORZA, J. M., y ITUIN, J. J. (2002): *Polímeros*, Síntesis, Madrid.

BLANK, S. (1990): "An Introduction to Plastics and Rubbers in Collections", *Studies in Conservation*, 35, pp. 53-63.

BRACCI, S., y MELO, M. J. (2003): "Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloi B72 applied on stone", *Polymer Degradation and Stability*, 80, pp. 533-541.

BROMMELLE, N. S.; PYE, E.; SMITH, P., y THOMSON, G. (eds)(1984): *Proceedings of Adhesives and Consolidants*, Contributions to the IIC Congress (Paris), International Institute for Conservation, London.

BRYDSON, J. A. (1989): *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, Oxford.

CAPPITELI, F.; SHASHOUA, Y., y VASSALLO, E. (ed) (2006): "Macromolecules in Cultural Heritage", *Macromolecular Symposia*, 238, pp. 1-104.

CHÉRCOLES, R.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J.M., y GÓMEZ, M. (2009): "Analytical Characterization of Polymers used in Conservation and Restoration by ATR-FTIR", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, pp. 2082-2096.

CHÉRCOLES, R.; SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J. M., y GÓMEZ, M. (2011): "Compositional variations of polymers used in conservation. Study by ATR-FTIR spectroscopy of changes promoted by UV radiation", *e- Preservation Science* (en fase de revision).

CHIANTORE, O.; TROSSARELLI, L., y MAZZARI, M. (2000): "Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers", *Polymer*, 41, pp.1657-1668.

CIE PUBLICATION 15 (2004): *Colorimetry*, CIE Central Bureau, (3rd ed.), Viena.

DERRICK, M. R.; STULIK, D., y LANDRY, J. M. (1999): *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.

- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; DOMÉNECH-CARBÓ, A.; GIMENO ADELANTADO, J. V., y BOCH-REIG, F. (2001): "Identification of Synthetic Resins Used in Works of Art by Fourier Transform Infrared", *Applied Spectroscopy*, 55, pp. 1590-1602.
- DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; YUSÁ-MARCO, D. J.; BITOSI, G.; SILVA, M. F.; MAS-BARBERÁ, X., y OSETE-CORTINA, L. (2008): "Study of ageing of ketone resins used as picture varnishes by FTIR spectroscopy, UV-Vis spectrophotometry, atomic force microscopy and scanning electron microscopy X-ray microanalysis", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391, pp. 1351-1359.
- FELLER, R. L. (1994): *Accelerated Aging. Photochemical and Thermal Aspects*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- GARCÍA FERNÁNDEZ-VILLA, S.; SAN ANDRÉS MOYA, M., y DE LA ROJA, J. M. (2008): "Procesos y efectos de la degradación del PVC plastificado", en *Proceedings Conservación de Arte Contemporáneo, 9ª Jornada*, Grupo Español de Conservación (IIC), Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Madrid, pp. 47-58.
- GÓMEZ M.; SAN ANDRÉS, M.; CHÉRCOLES, R.; DE LA ROJA, J. M.; SANTOS, S.; GARCÍA, P.; SÁNCHEZ, J.; GARCÍA, E.; CEBALLOS, L.; BORREGO, P., y ARGERICHI, I. (2011): "Revisión crítica de los materiales poliméricos en contacto con los bienes del Patrimonio Cultural", *16ª Internacional Conference CC-ICOM, Lisboa* (19 al 23 de Septiembre del 2011) (en prensa).
- GRATTAN, D. V. (ed) (1993): *Saving the Twentieth Century: The Conservation of Modern Materials*. Canadian Conservation Institute, Ottawa.
- HAUPT, V. P. (1985): *Produits synthétiques pour la conservation et la restauration des oeuvres d'art*, SCR, Bern.
- HORIE, C. V. (1994): *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*, Butterworths, London.
- JACQUES, L. F. E. (2000): "Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings", *Progress in Polymer Science*, 25, pp. 1337-1362.
- KENEGHAN, B., y EGAN, L. (2008): *Plastics: Looking at the Future Learning from the Past*, Archetype Publications, London.
- KORENBERG, C. (2006): "Corrosion on metallic tokens stored in polyurethane foam", *Studies in Conservation*, 51, pp.1-10.
- LAZZARI, M.; LÓPEZ MORÁN, T.; SANMARTÍN SÁNCHEZ, P.; PÉREZ VASQUEZ, T., y LÓPEZ QUINTELA, M. A. (2005): "Un avance en el departamento de Conservación y Restauración del Centro Galego de Arte Contemporáneo: estudio del envejecimiento de obras en materiales plásticos", *Proceedings II Congreso Grupo Español del IIC. Investigación en Conservación y Restauración*, Museo Nacional de Arte de Catalunya, Barcelona, pp. 367-372.
- LEARNER, T. (2001): The analysis of synthetic paints by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS), *Studies in Conservation*, 46, pp. 225-241.
- MADDAMS, W. F. (1994): A review of Fourier transform Raman spectroscopic studies of polymers. *Spectrochimica Acta, Part A*, 50, pp. 1967-1986.
- MATSUMURA, M.; EASTOP, D., y GILL, K. (2002): "Monitoring emissions from cellulose nitrate and cellulose acetate costume accessories: an evaluation of pH indicator dyes on paper, cotton tape and cotton threads", *The conservator*, 26, pp. 57-69.
- MCNEILL, I. C. (1992): *Fundamental Aspects of Polymer Degradation*, in N.S. Allen, M. Edge, C.V. Horie, Eds, *Polymers in Conservation*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 14-31.
- MEIKLE, J. L. (1995): *American Plastic. A Cultural History*, Rutgers University Press, New Brunswick.
- MELGOSA G. M.; PÉREZ, M. M.; YEBRA, A.; HUERTAS, R., y HITA, E. (2001): "Algunas reflexiones y recientes recomendaciones internacionales sobre evaluación de diferencias de color", *Optica Pura y Aplicada*, 34, pp. 1-10.
- NEWMAN, T. R. (1969): *Plastics as an Art Form*, Chilton Book, Pennsylvania.
- NEWPORT, R. (1976): *Plastics Antiques: An Exhibition of Plastics Consumer Products from 1850s to the 1950s*, British Industrial Plastics Limited, England.
- ROY, A., y SMITH, P. (2004): *Modern Art, New Museums*, Preprints of the Contributions to the IIC Congress (Bilbao), International Institute for Conservation, London.

SAN ANDRÉS, M.; CHÉRCOLES, R.; GÓMEZ, M., y DE LA ROJA, J. M. (2010a): "Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados", en *Proceedings XI Jornadas de Conservación de Arte Contemporáneo*. Grupo Español del IIC, Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Madrid, (en prensa).

SAN ANDRÉS, M. (2010b): "Algunos recursos online en Conservación y Restauración del Patrimonio", *Escrudos de Conservação e Restauo*, 2, (en prensa).

SAN ANDRÉS, M.; CHÉRCOLES, R.; GÓMEZ, M., y DE LA ROJA, J. M. (2010c): "Materiales sintéticos utilizados en la manipulación, exposición y almacenamiento de Obras de Arte y Bienes Culturales. Caracterización por espectroscopia FTIR-ATR", en *Proceedings X Jornadas de Conservación de Arte Contemporáneo*, Grupo Español del IIC, Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía, Madrid, pp. 33-51.

SAN ANDRÉS, M.; DE LA ROJA, J. M.; CHÉRCOLES, R., y GÓMEZ, M., (2010d): "Envejecimiento con radiación UV de una variedad de cartón pluma neutro. Estudio de su evolución cromática y composición", *Óptica Pura y Aplicada*, 43, pp. 219-227.

SANMARTÍN SÁNCHEZ, P.; LAZZARI, M.; LÓPEZ MORÁN, T., y LÓPEZ QUINTELA, M. A. (2004): "Estudio de la caracterización y envejecimiento simulado de los materiales utilizados en la Obras de Arte Contemporáneo 1:9, CGAC 2003. Un proyecto de Karin Sander", *Actas XV Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, Murcia, 2004, pp. 763-766.

SCHAEFFER, T. (2002): *Effects of Light on Materials in Collections*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.

SELWITZ, C. (1998): *Cellulose Nitrate in Conservation*. The Getty Conservation Institute, California.

SHASHOUA, Y (2001): *Inbibiting the deterioration of plasticizef poly(vinyl chloride) – a museum perspective*. Ph. D. Thesis, Danish Polymer Center, Technical University of Denmark.

SHASHOUA, Y. (2008): *Conservation of Plastics, Materials Science, Degradation and Preservation*. Butterworth Heinemann, Oxford.

SHASHOUA, Y.; BRADLEY, S.M., y DANIELS, V.D. (1992): "Degradation of cellulose nitrate adhesives", *Studies in Conservation*, 37, pp. 113-119.

STUART, B. (2007): *Analytical Techniques in Materials Conservation*, J. Wiley and Sons, Chichester.

THEN, E., y OAKLEY, V. (1993): "A survey of Plastic Objects at The Victoria and Albert Museum", *V&A Conservation Journal*, 6, pp. 11-14.

TSANG, J-S.; MADDEN, O.; COUGHLIN, M.; MAIORANA, A.; WATSON, J.; LITTLE, N.C., y SPEAKMAN, R. J. (2009): "Degradation of 'Lumarit' cellulose acetate: examination and chemical analysis of a salesman's sample kit", *Studies in Conservation*, 54, pp. 90-105.

VAN OOSTEN, T., SHASHOUA, Y., WAENTIG, F. (eds.) (2001): *Plastics in art: history, technology, preservation*. Proceedings Interim Meeting of the ICOM-CC Modern Materials Working Group, Cologne.

WALSH, B. (2005): "Preservation of negatives at the British Columbia Archives", *Topics Photograph Preserve*, 11, pp. 97-103.

WERNER, A. (1981): "Synthetic materials in art conservation", *Journal of Chemical Education*, 58, pp. 321-324.

WHITE, J.R. TURNBULL, A. (1994): "Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling", *Journal of Materials Science*, 29, pp. 584-613.

Aplicación de los estudios TAC a la recuperación de la talla original y la antigua policromía de la *Virgen de las Batallas*

David Juanes

Instituto Valenciano de Conservación y Restauración de Bienes Culturales
juanes_dav@gva.es

Pilar Juárez

Servicio de Restauración de la Diputación de Castellón
pjuarez@dipcas.es

Resumen

Este trabajo muestra los principales procesos en la intervención llevada a cabo en la imagen de *La Virgen de las Batallas*. Una talla en soporte lúneo que data del siglo XIII, y que según dice la tradición era la que llevaba el rey Jaime I como estandarte. En la actualidad pertenece a la parroquia de San Andrés de Valencia.

En este trabajo se presenta el estudio mediante tomografía computerizada (TAC) que se le ha efectuado a la obra y los resultados obtenidos del mismo; y como gracias a este análisis y a otros muchos más paralelos, como estratigrafías, RX, etc. se ha podido realizar una intervención muy laboriosa que nos ha permitido recuperar la talla y las policromías antiguas, totalmente ocultas por diversas fases de intervención.

Palabras clave

TAC, recuperación, talla, policromía, escultura.

Abstract

This work shows a-part of the intervention taken place in the “Virgin of the Battles”. A wooden sculpture from the XIII century that according to the tradition was the pennant carried by Jaume I.

In the present it belongs to the San Andrés church in Valencia.

In this work the previous study was done by a computerized axial tomography (CT). This analysis and other parallel ones enabled a laborious intervention that has allowed us to recover the first antique polychromy that was hidden by several layers of older interventions.

Keywords

Computerized axial tomography, recover, polychromy, sculpture.

Introducción

La tomografía axial computerizada (TAC o TC) es una técnica que se aplica cada vez más al estudio de bienes culturales. Es conocido su extenso uso como técnica de diagnóstico médico para la cual fue desarrollada y donde más avances técnicos se han producido. Menos conocida es su aplicación industrial, a pasar de que se usa ampliamente en el estudio de alteraciones e inspecciones en piezas metálicas, soldaduras, etc.

La aplicación del análisis TAC al estudio del patrimonio histórico, en concreto, al estudio de esculturas de madera policromada, ya se puso de manifiesto en las



Figura 1. Vistas de la *Virgen de las Batallas*. La escultura tiene una altura de 95,5 cm de altura, 37 cm de ancho y 26 cm de profundidad.

anteriores Jornadas (Juanes, 2008). En ellas, se recoge la utilidad de esta técnica aplicada al estudio de este tipo de piezas con el fin de obtener información acerca de la técnica de ejecución empleada al esculpir la talla a partir de la observación de su estructura interna, los ensamblajes, etc. También permite identificar la presencia de daños internos como grietas y fisuras generados por el propio movimiento de la madera o por causas externas, como el ataque de xilófagos. Otra de las informaciones de gran interés que puede aportar la técnica TAC es la diferenciación entre maderas de distintas densidades que pueden indicar la que la pieza haya sufrido alguna intervención anterior o reconstrucción.

Todo este tipo de información viene acompañada de otra gran ventaja que aporta frente a la radiografía convencional. La técnica TAC es capaz de posicionar objetos o zonas en el interior de la pieza con precisión, es decir, se puede conocer por ejemplo, a qué distancia de la cabeza y del hombro derecho, y a qué profundidad existe una grieta o elemento metálico.

Esta capacidad es la que ha permitido recuperar las

antiguas formas y policromías de *Virgen de las Batallas*, eliminando antiguas reconstrucciones y devolviendo su antigua forma a esta talla.

La *Virgen de las Batallas* es una talla en madera policromada del siglo XIII de autor desconocido (fig. 1). Es una imagen sedente de la Virgen y el Niño que la tradición asocia a la conquista de Valencia y al Rey D. Jaime I. La talla pertenece a la Iglesia Parroquial de San Andrés Apóstol en Valencia.

Paralelamente, se han realizado los análisis de las distintas policromías que han ido apareciendo durante el proceso de intervención, de modo que toda esta información ha facilitado la toma de decisiones llevadas a cabo durante la restauración de la escultura.

Estudios realizados

La pieza fue sometida a numerosos estudios previos a la intervención. En primer lugar, se realizaron aquellos análisis que no requerían la toma de muestra, en

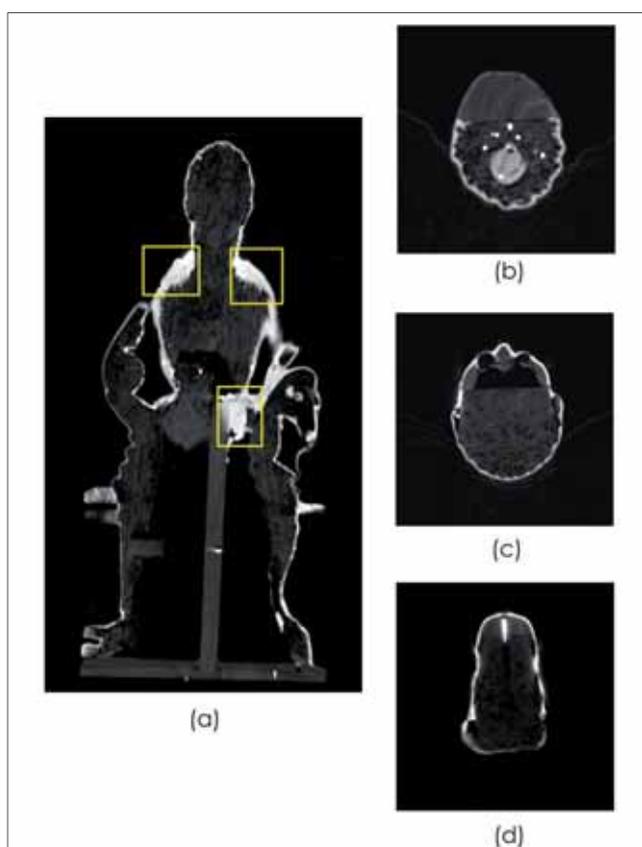


Figura 2. a) Corte coronal de la escultura. Se puede observar el mal estado de la madera. Este hecho se repite en toda la pieza; b) Sección transversal de la cabeza. Se observa las distintas maderas empleadas en la máscara y el resto de la escultura, el relleno de la cavidad posterior de la cabeza y los elementos metálicos. También se aprecia un menor espesor en la policromía de la máscara frente al resto; c) Sección transversal de la cabeza a la altura de los ojos donde se puede observar el vaciado de la máscara; d) En la imagen, se aprecia la presencia de elemento metálico en el cuello.

concreto, el estudio mediante TAC, con el objetivo de obtener información acerca de distintos aspectos como:

- La técnica que se empleó para elaborar la talla.
- Los materiales, la estructura interna, el tipo de ensamblajes y uniones presentes en la escultura.
- La existencia de daños internos en la pieza.
- Restos de policromía y estructuras originales.
- Posibles reconstrucciones que se hayan podido realizar recientemente y a lo largo de su historia.

Una vez evaluado los resultados obtenidos mediante técnica TAC se realizó el estudio estratigráfico de las policromías con el fin de identificar los pigmentos presentes en la obra, estudiar la secuencia estratigráfica para determinar la presencia de intervenciones anteriores, identificación del tipo de madera, y lógicamente, comple-

mentar los estudios del TAC. Dada la complejidad de la pieza, estos estudios fueron realizados paralelamente al proceso de intervención de modo que la información que se obtenía ayudaba a decidir sobre los distintos procesos que se le han realizado a la pieza.

Estudios mediante TAC

El TAC de *La Virgen de las Batallas* se realizó en el Servicio de Radiodiagnóstico del Consorcio Hospital Provincial de Castellón utilizando un TAC médico de tipo helicoidal.

La madera de la escultura presentaba un gran deterioro a simple vista por lo que se realizó el TAC con un gran número de cortes axiales de modo que cualquier alteración, grieta o fisura que existiera en su interior pudiera ser detectada. En total, se realizaron 435 cortes transversales a la escultura, lo que supone cortes axiales cada 2 mm, por lo que prácticamente la talla estaba totalmente escaneada. Además, mediante la reconstrucción de imagen, se obtuvieron 50 cortes sagitales y 50 cortes coronales que equivalen a un corte por centímetro aproximadamente. Por último, también se realizaron reconstrucciones 3D de superficie y transparencia.

A la hora de analizar las imágenes y posicionar zonas de interés en la escultura, se estableció la parte superior de la cabeza como origen cero y todas las medidas que se comentan están tomadas desde la parte superior de la cabeza.

También hay que recordar que los cortes transversales están orientados mirando la escultura desde los pies, mientras que los sagitales se obtienen mirando a la escultura de frente.

El resultado más inmediato del análisis TAC es el gran deterioro que sufre la madera original. En los cortes sagitales de la figura 2a y en los cortes axiales del resto de figuras que se muestran en el artículo, se observa pequeñas oquedades distribuidas casi uniformemente en todo el soporte, llegando con una cantidad tal que en ninguna zona de la escultura se puede observar la estructura de anillos de la madera. Tan sólo, en la parte posterior de la cabeza es donde la integridad del soporte original es mayor.

En cuanto lo que se podría denominar la historia de la escultura, el análisis más detallado y profundo de las imágenes TAC ha puesto de manifiesto que la talla ha sufrido numerosas intervenciones a lo largo de su historia, que se han dividido en dos tipos: intervenciones antiguas e intervenciones recientes.

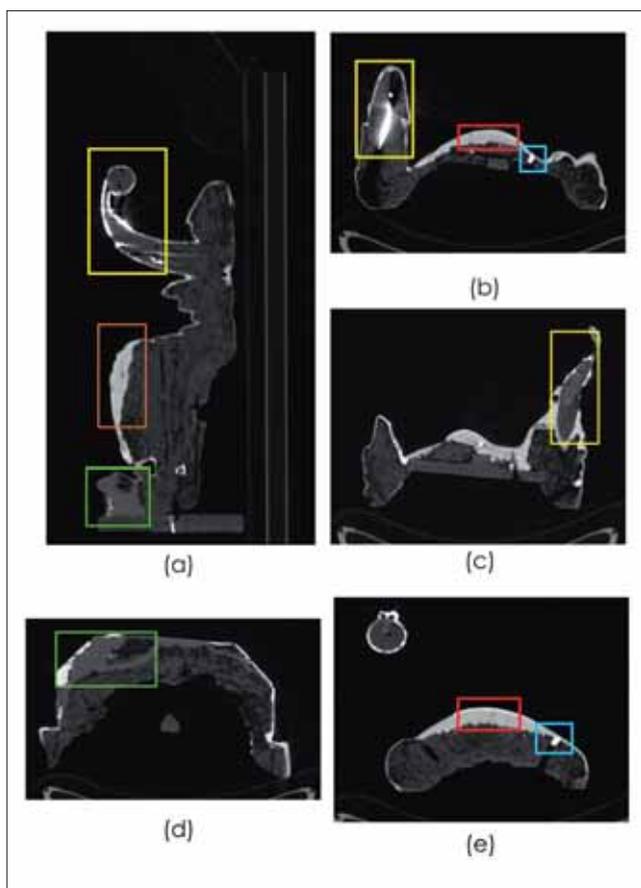


Figura 3. a) En la imagen se observa la densidad y el estado de conservación del brazo que sujeta la esfera. Además se puede verificar el mal estado de conservación del soporte a la altura de las piernas, y cómo se empleó aparejo para reintegrar la forma de la rodilla y de la pierna, y Araldit para la zona del pie y el pedestal; b) Se observa el elemento metálico que sujeta el brazo derecho de la Virgen; c) Reconstrucción del brazo izquierdo de la Virgen; d) intervención más reciente realizadas con Araldit madera en la zona del pedestal.

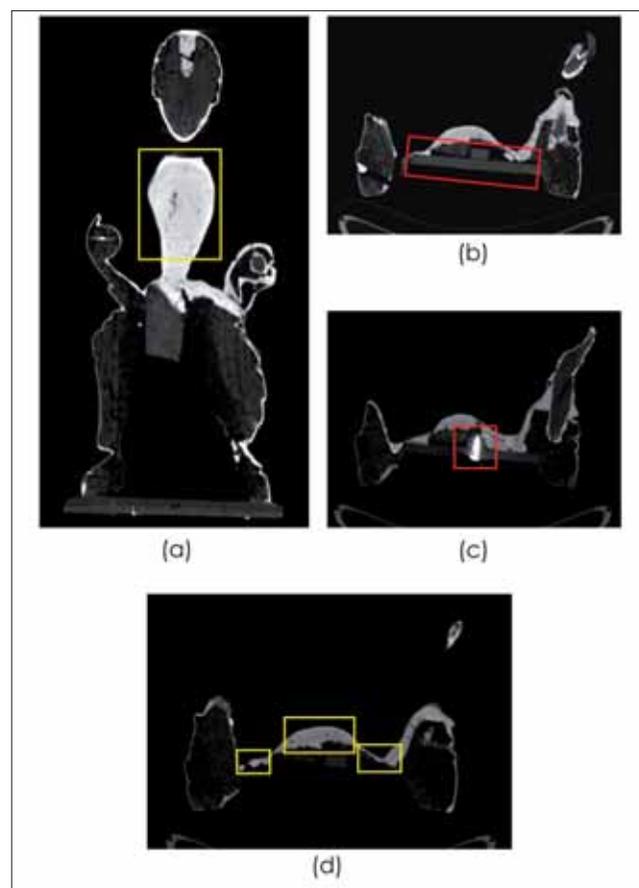


Figura 4. a) Zona reconstruida del pecho. También se observa el material de relleno de la cabeza; b) c) y d) Las distintas tonalidades de gris indican distintas manos de yeso. Esta reconstrucción rellena zonas donde apenas queda soporte de madera. También se observa los refuerzos posteriores formados por dos listones sujetos por un elemento metálico.

242

Las intervenciones recientes se encuentran en la máscara de la escultura, los brazos, las manos y el pedestal.

La máscara no es original como se desprende del corte axial de la figura 2b y 2c. En ella observa la diferencia de densidad de las maderas empleadas en la máscara y en el resto de la escultura, así como su buen estado de conservación frente al resto de la pieza y su menor espesor de su policromía. También se observa el relleno de la cavidad posterior de la cabeza y alrededor de siete elementos metálicos. Por último, destacar que la sujeción de la máscara es con algún adhesivo tipo cola y con un elemento metálico a la altura del cuello (fig. 2d).

El brazo, la mano derecha y la esfera que sujeta la Virgen, también forman parte de las intervenciones recientes (figuras 3a y 3b remarcadas con amarillo). Su

estado de conservación, al igual que el de la máscara es muy bueno comparado con el del resto de la escultura, y la densidad de la madera es distinta al de la utilizada en la Virgen. El brazo se haya sujetado al cuerpo de la Virgen mediante un elemento metálico de gran longitud (figura 3b remarcado en amarillo) situado a 35 cm de la cabeza aproximadamente. En lo referente al brazo izquierdo, en la figura 3c se puede observar cómo se tallo empleando dos fragmentos de madera unidos por una espiga de madera. Posteriormente fue policromado.

Por último, en la parte inferior de la escultura, existe otra intervención, quizá la más reciente, en la que se reconstruyó el pie derecho de la escultura y la base empleando un material medianamente denso que se ha identificado como Araldit madera en los análisis posteriores (figura 3a y 3d remarcado en verde).

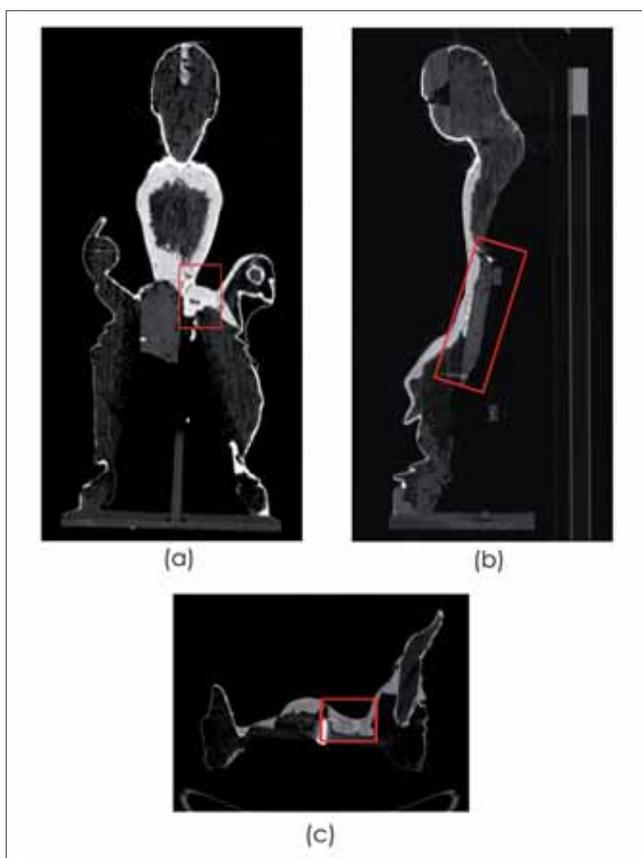


Figura 5. a) Corte coronal en el que se observa cómo la parte derecha se encuentra totalmente reconstruida con distintos yesos aplicados sobre la tabla posterior de refuerzo. También se observa la longitud de la tabla.

Antiguas intervenciones y reconstrucciones

Si nos desplazamos desde el origen de la parte superior de la cabeza hacia el pedestal, el estado de la escultura comienza a ser malo a partir de los 17 cm aproximadamente. Es a partir de esta zona donde empieza a aparecer la reconstrucción que se hizo del volumen con nuevos aparejos. En el corte coronal de la figura 2a se puede apreciar la reconstrucción de los hombros y de la pelvis con los nuevos aparejos. También se realizó una importante reconstrucción en la zona de las rodillas y de las piernas como se puede comprobar en la zona marcada en marrón del corte sagital de la figura 3a, así como el espesor que se aprecia en el torso remarcado en verde en las figuras 3a y 3d.

Otra antigua intervención tuvo como objeto rellenar profundas oquedades en el soporte situados en distintas zonas central e inferior del pecho con yeso. Un ejemplo de esta intervención se sitúa a 24 cm aproximadamente de la cabeza de la Virgen (figura 3e remarcado en azul).

Como se puede observar en los cortes transversales, estos agujeros se rellenaron con aparejo de mayor densidad que el utilizado para dar forma al cuerpo de la Virgen. Otra agujero de este tipo se encuentra a 35 cm aproximadamente de la cabeza que se relleno de una forma similar (figura 3b remarcado en azul).

También se reforzó la estructura de la Virgen en una antigua intervención con listones de madera en posiciones horizontal y vertical situados en la oquedad posterior (fig. 4d) y fijados con elemento metálico (fig. 4c). Estos refuerzos se observaron a simple vista al quitar la tapa trasera que ocultaba el vaciado de la escultura.

Esta intervención es bastante antigua ya que estos refuerzos han sufrido un deterioro similar al de la estructura de la Virgen. También se ha detectado la presencia de una pequeña tabla que fue unida a la Virgen mediante un elemento metálico de pequeño tamaño.

Una zona especialmente delicada según los estudios TAC, se halla situada a 37-38 cm de la cabeza y constituye la parte central del torso (fig. 4a). La zona central está prácticamente reconstruida con varias manos de yeso que en la parte central llega a tener un espesor de 24,5 mm. Los escasos restos de madera original se encuentran unidos con el propio aparejo como se puede observar en la figura 4d.

Otra zona especialmente delicada está situada a 40 cm aprox. de la parte superior como se desprende de las imágenes TAC de la figura 5. En las imágenes se aprecia que la parte derecha se haya totalmente reconstruida con el yeso que se haya aplicado sobre la tabla posterior de refuerzo.

En realidad lo que ha revelado el análisis mediante TAC es la existencia de una gran pérdida de soporte localizada desde los 41 a los 45 cm aproximadamente (figura 5), con 3 cm de anchura que fue rellenada con varias manos de yeso. También se observa en la imagen que la tabla trasera además de actuar como refuerzo, hace las funciones de injerto para tapar esta gran oquedad ya que se extiende desde los 35 cm a los 58 cm aproximadamente (fig. 5b). Sobre este injerto se le aplicaron nuevos aparejos, se le dio de nuevo forma a la escultura y finalmente se policromó. En otras zonas se observa como este injerto se haya degradado y otro nuevo estuco penetra en los intersticios (fig. 5c). Como se ha mencionado anteriormente, esta tabla tiene un ataque similar al de la estructura original.

Finalmente, las reconstrucciones 3D en transparencia permiten obtener una visión global de las zonas donde la escultura fue reconstruida volumétricamente en antiguas intervenciones. En la figura 6 se pueden

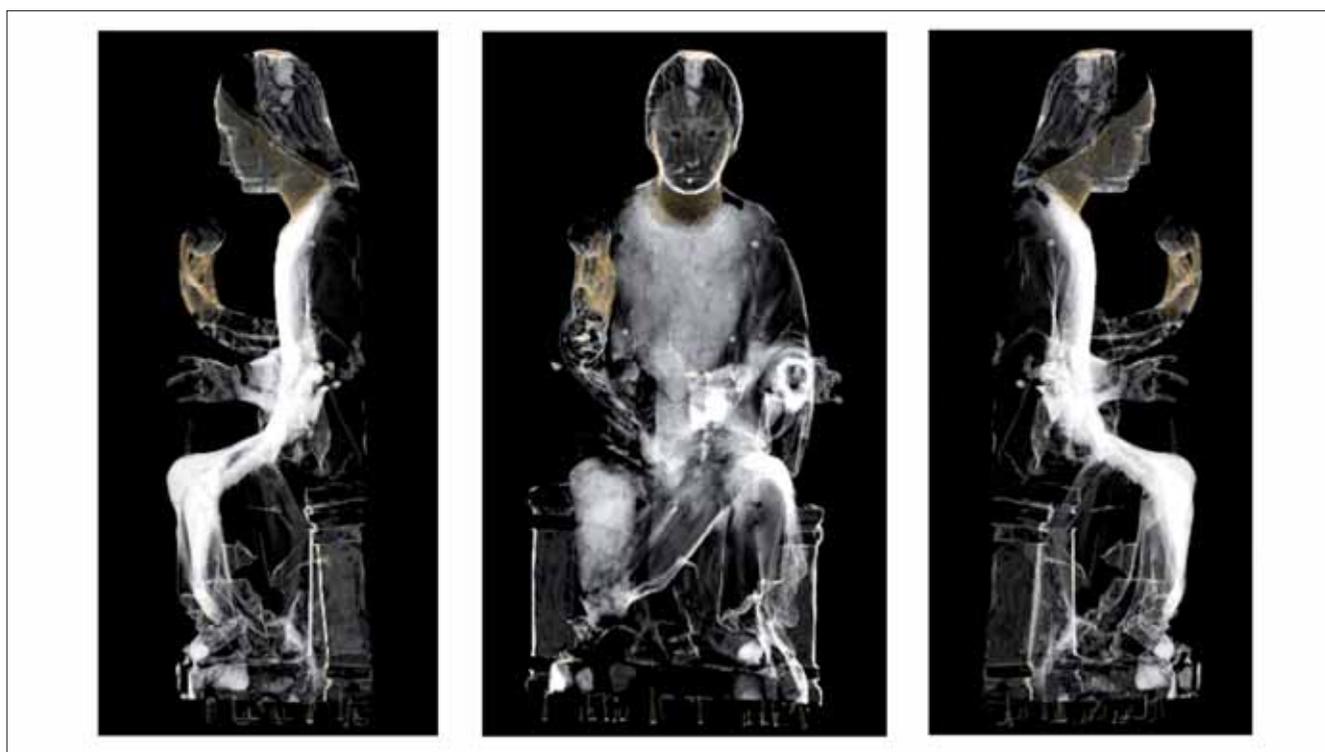


Figura 6. Vistas frontal y laterales de la reconstrucción 3D en transparencia de la Virgen. Se aprecian las reconstrucciones volumétricas y los elementos añadidos.

244

observar tres vistas de la reconstrucción 3D. Lo más evidente son las grandes cantidades de yeso que se han utilizado en los hombros, pecho y piernas, así como los elementos añadidos como la máscara y los brazos, los distintos elementos metálicos y la reconstrucción de la base con araldit madera.

Los estudios TAC, aunque de forma muy limitada, también pueden aportar información sobre el estado de conservación de la policromía. En general, los elementos pesados presentes en los pigmentos como el plomo en el albayalde y el mercurio en el bermellón, generan una línea blanca delgada en las imágenes de los cortes transversales. En zonas intervenidas o más recientes el espesor de la capa de policromía suele ser menos y con menor cantidad de elementos pesados, reflejándose en una línea más delgada y más gris en los cortes transversales. Este hecho se ha podido observar en la policromía de la máscara y en los brazos añadidos donde es más delgada que el resto de la escultura. Sin embargo, en determinados cortes axiales se observaban zonas de alta absorción radiográfica bajo las capas de aparejo. Esta densidad sugería la posibilidad de que se tratara de una antigua policromía (fig. 7a, 7b y 7c).

Con el fin de confirmar este hecho, se localizó una zona bajo el cuello a partir de la sucesión de cortes

transversales, donde la capa de posible policromía subyacente estaba fácilmente accesible (figura 7b). Se realizó una cata en la zona y se descubrió una policromía inferior, lo que permitió confirmar que esas zonas de alta densidad que se observan en los cortes axiales correspondían a antiguas policromías (fig. 8a).

De este modo, se procedió a realizar una segunda cata en una zona donde el espesor de aparejo era mayor, de aproximadamente 2 cm según el estudio TAC. Esta nueva cata confirmó los resultados esperados como se puede observar en la imagen 8b donde se aprecia el espesor de aparejo, restos de fibras vegetales y finalmente, la policromía.

Una vez realizadas estas catas, quedaba por confirmar si se había alcanzado la policromía bajo el aparejo que se había detectado mediante el TAC, por lo que se volvió a realizar un segundo TAC de la escultura. En las secciones transversales de las zonas con cata se puede observar que se alcanzó en nivel correcto, de modo que lo que aparece es la policromía detectada con el TAC (fig. 7e remarcada en amarillo).

Otra zona con antigua policromía oculta se encontraba bajo el brazo izquierdo. En el corte axial y coronal que el pliegue del manto sobre la pierna izquierda estaba realizado con un material muy fino dejando posiblemente

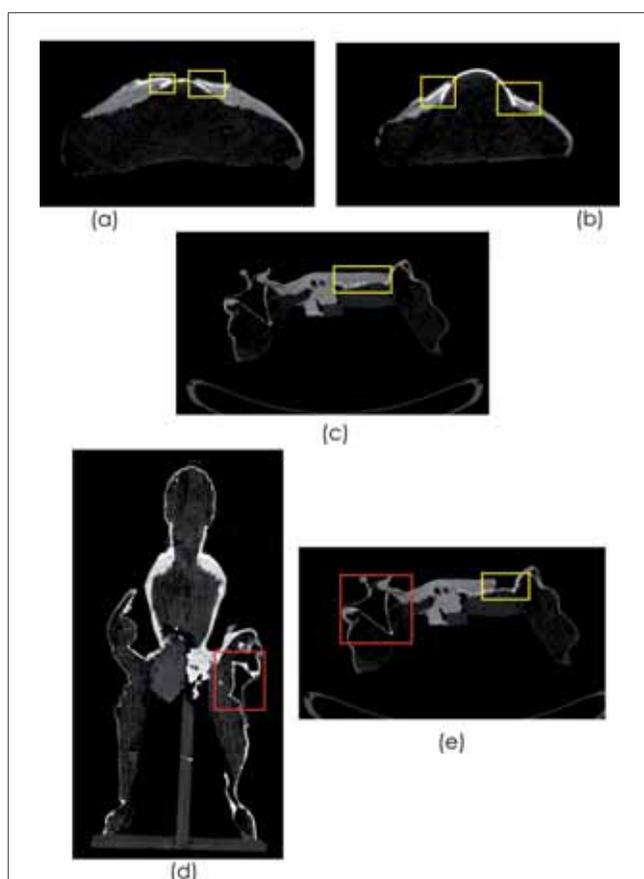


Figura 7. a), b), c) Zona superior del torso. Se observa la presencia de posible policromía bajo la capa de yeso; d) Zona hueca situada bajo su brazo izquierdo con restos de policromía en su interior; e) Zona hueca situada bajo el brazo e imagen de la cata realizada que alcanza el nivel de policromía bajo el aparejo.

una zona hueca con policromía en su interior (fig. 7d y 7e). De nuevo, una cata realizada durante el proceso de intervención puso de manifiesto que en efecto, se trataba de una zona hueca que ocultaba la antigua manga y el antiguo pliegue del mando con sus policromías (fig. 9).

Estudios estratigráficos

El estudio estratigráfico de las policromías fue realizado paralelamente al proceso intervención de modo que la información que se obtenía ayudaba a decidir sobre los distintos procesos que se le han realizado la pieza.

Es necesario destacar, que aunque la información proporcionada por el TAC ha permitido conocer parte de la evolución histórica de la pieza y ha servido como polígono proceso de intervención, no puede sustituir al análisis con micromuestras. Como se ha mostrado

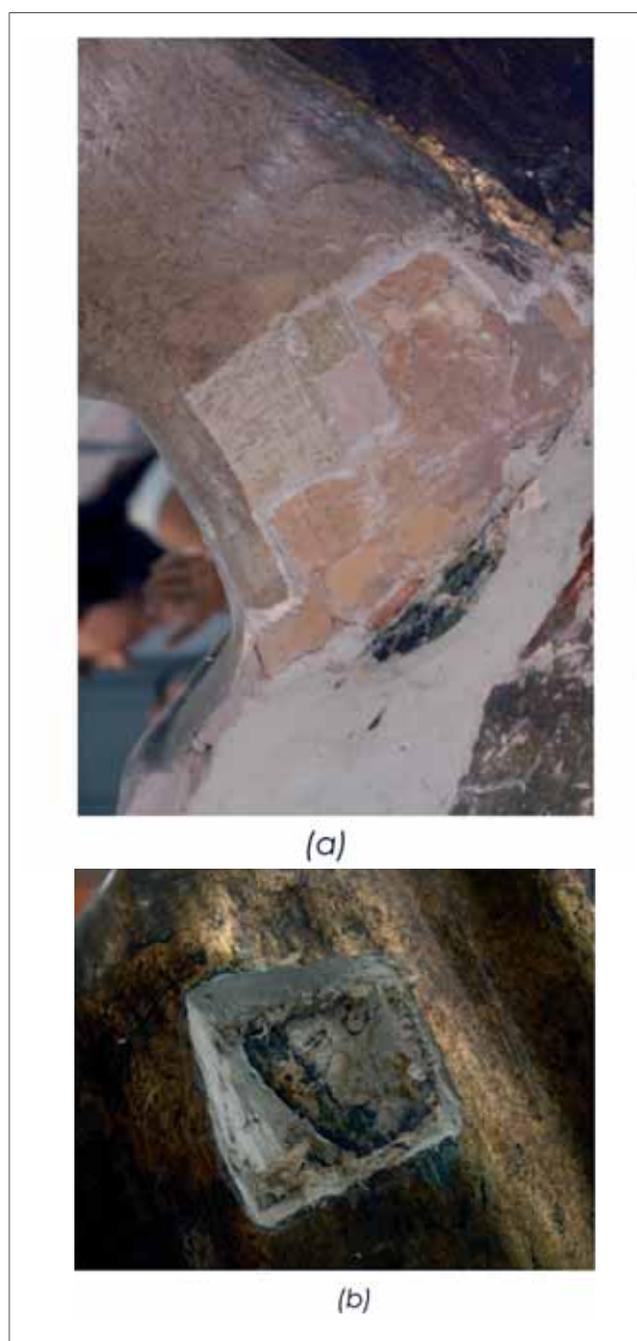


Figura 8. a) Cata en la base del cuello realizada a partir de la información obtenida del TAC que permitió verificar la presencia de policromía bajo la capa de yeso; b) Cata en una zona más espesa de aparejo. Bajo los dos centímetros de yeso se observa la presencia de fibras y restos de una antigua policromía.

en los resultados obtenidos con el TAC, las capas de policromía aparecen en los cortes transversales con una línea más clara que rodea la estructura de madera, o en nuestro caso, y será capaz de aparejo. Sin embargo, la resolución del TAC no permite conocer la estructura



Figura 9. Cata de la manga izquierda del manto de la Virgen realizado a partir de la información obtenida del análisis TAC.

estas capas de policromía. Un ejemplo lo podemos observar en la figura 10 que corresponde a la selección transversal de una micromuestra tomada del trono de la Virgen.

La sección estratigráfica muestra cuatro tipos de aparejo de yeso en las capas 1, 4, 8 y 10, y distintas policromías basadas en albayalde, laca roja, y varias capas de bol amarillo basados en óxidos de hierro. Esta compleja estructura no aparece reflejada en la imagen TAC, de lo que se desprende, que las técnicas de análisis son complementarios y no excluyentes.

Otra muestra que pone de relieve las diferentes intervenciones que ha sufrido la *Virgen de las Batallas* corresponde a una encarnación del brazo una vez que se eliminó la espesa capa de aparejo. En la figura 11 se pueden apreciar diferentes capas de encarnación elaboradas con albayalde, bermellón y laca roja separadas por un delegado capas orgánicas, posiblemente barniz.

Hay que destacar la complejidad de la muestra y el gran número de policromías que se pueden identificar lo que da una idea de las distintas intervenciones que ha sufrido la Virgen a lo largo de su historia. Observando la estratigrafía se diferencian tres modos de repolicromar la zona. El primero comprendería desde la capa 1 a la capa 10, se caracteriza por capas delegadas de tono más ocre separadas por capas más espesas de barniz. En la segunda, las capas son más blancas y son un poco más gruesas y correspondería a las capas 13 y 14, y por último, el último modo de repolicromar presenta un tono más rosado con capas más espesas cómo se puede apreciar en las capas 16 a 20.

El análisis estratigráfico ha permitido identificar los pigmentos utilizados en las policromías antiguas. Se ha

hallado albayalde, bermellón, lacas rojas, azurita, verdes de cobre, amarillo de plomo y estaño, y tierras ocre. En cuanto a los dorados, en una de las zonas del brazo se ha hallado un brocado aplicado bajo las capas de aparejo. Posteriormente los dorados encontrados se elaboraron con pan de oro aplicado sobre bol basado en óxidos de hierro.

Las intervenciones más recientes las hemos encontrado en las capas más externas. Las diferencias se manifestaban en menor grosor de las capas de policromía y, como es lógico, en los materiales. El dorado posteriormente se realizó con plata corlada, para en la última intervención utilizar latón u oro falso. En cuanto a los pigmentos, se han identificado blanco de zinc y blanco de titanio en las encarnaciones del rostro lo que sitúa la última intervención durante el siglo xx.

Proceso de intervención

A la recepción de la *Virgen de las Batallas* en el taller de escultura policromada y tras un primer examen visual de la imagen, era evidente que tanto la policromía existente (totalmente dorada de muy poca calidad material y técnica, excepto las carnaciones), como la traza de la talla en sí mostraban un aspecto discordante, basto y burdo que no correspondía a esta tipología de vírgenes sedentes. Tanto la corona metálica, como el niño que arroja en su seno, no eran del estilo y época de la virgen. El niño es una talla del siglo xviii que se debió añadir en otro momento (fig. 1).

Teníamos ante nosotros un reto, pero aún no éramos conscientes de la envergadura de la intervención que se nos planteaba.

Una vez realizados los estudios previos pertinentes: registro fotográfico, búsqueda en archivos históricos o fuentes documentales, análisis de extractos pictóricos, identificación de madera (mediante anatomía comparada), así como RX y TAC. Fue este último (como hemos ya explicado con detenimiento) determinante para conocer en profundidad la obra y poder vislumbrar la problemática que presentaba la pieza.

En líneas generales se evidenciaba que estaba totalmente reconstruida, ocultando profundidad de los pliegues del ropaje. En algunas zonas el grosor de capa de aparejo añadido era de unos 5 cm aproximadamente, como es el caso de la rodilla izquierda, y de los hombros, cuello, o pecho, como hemos podido ver en el estudio mediante TAC.

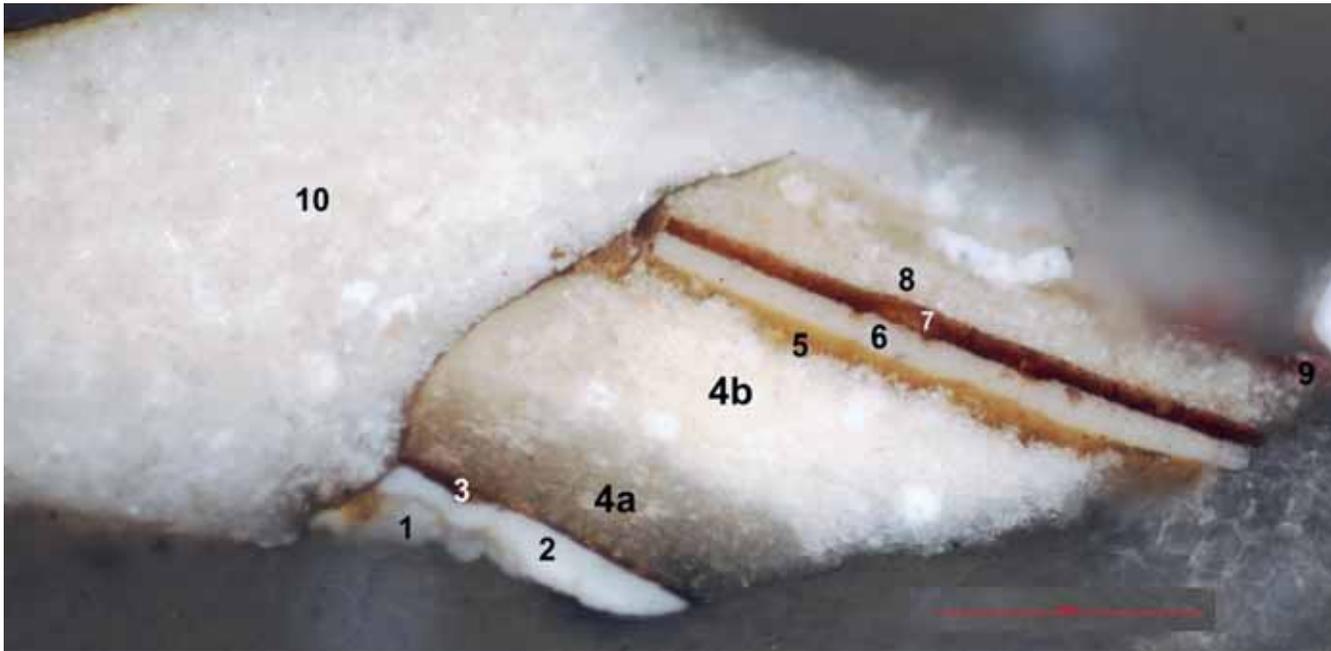


Figura 10. Sección transversal de una micromuestra del trono de la Virgen.

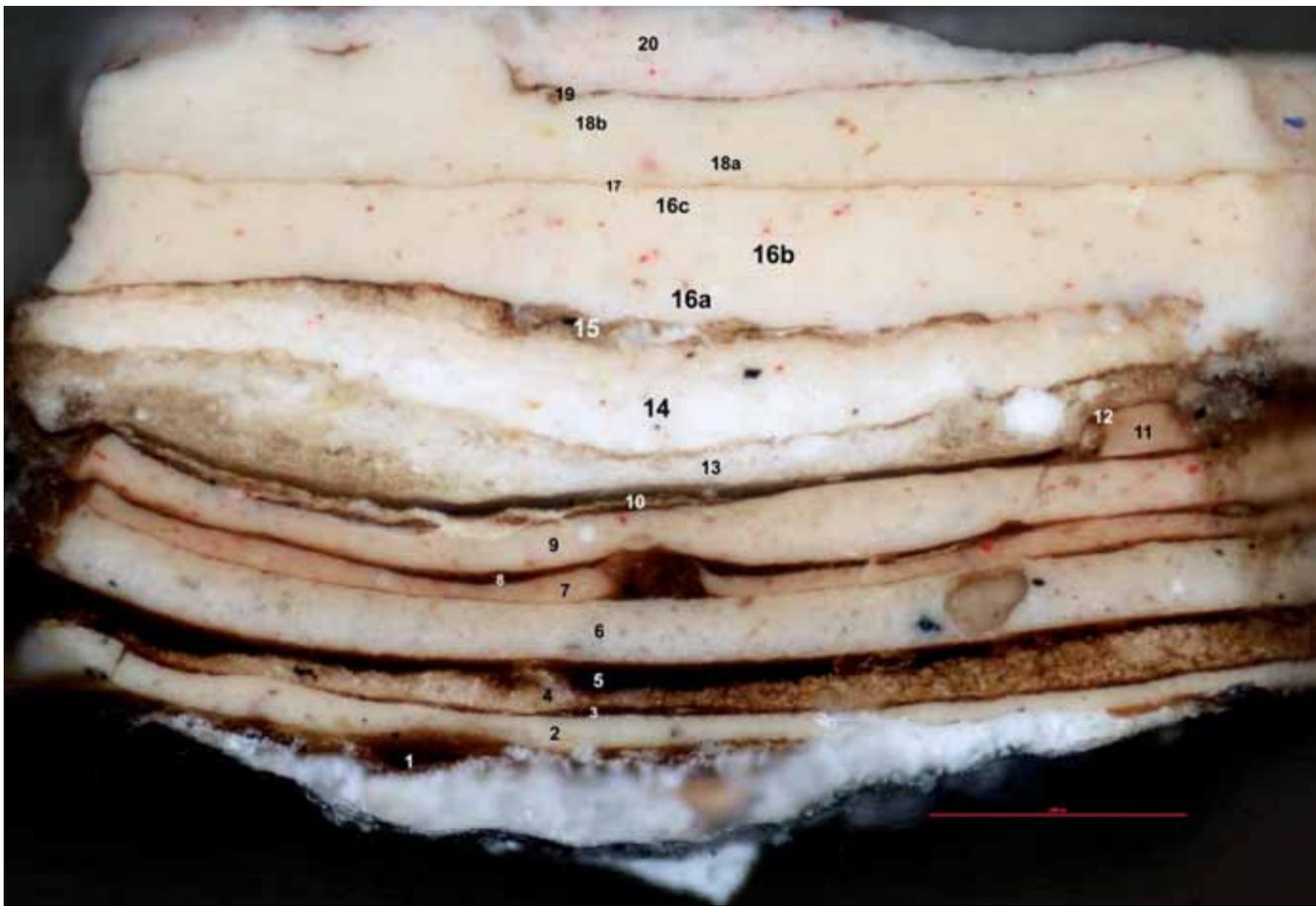


Figura 11. Sección transversal de una micromuestra de la encarnación del brazo de la Virgen.



Figura 12. Detalle de la recuperación de la rodilla izquierda. Se puede observar el grosor del aparejo que fue aplicado en distintas fases como se desprende de los diferentes tonos grisáceos.

Todo ello como consecuencia de una intervención muy agresiva que debió realizarse según parece en 1940, puesto que se utiliza ya la resina epoxídica Araldit de dos componentes para reconstruir zonas de soporte perdidas.

Sin duda la imagen estaba tan frágil por el fuerte ataque de insectos xilófagos, que habían debilitado por completo el soporte; siendo también numerosísimas las

pérdidas de preparación y policromía, que presentaba un aspecto inconexo de diferentes capas de película pictórica que afloraban entremezcladas, por lo que se debió cubrir utilizando tejido impregnado con escayola o yeso para poder volverla a vestir por completo y aportar rigidez, en una palabra reforzarla. Con este tipo de aditamentos se desfiguró su fisonomía, se perdió la lectura original de la obra.

Hacer hincapié en que nuestra búsqueda en archivos históricos, parroquiales u otras fuentes documentales no fue fructífera, no encontramos apenas información referente a la imagen. Y mucho menos fotografías anteriores a esta transformación tan agresiva. Por lo tanto no se tenía antecedentes del rostro original, el niño o las manos.

Por otro lado decir que han sido numerosísimos los análisis estratigráficos y otros estudios realizados, y que se han llevado a cabo de manera paralela al proceso de restauración. Dado que en un primer momento la toma de muestra era a un nivel más superficial, a medida que íbamos destapando o adentrándonos en otros niveles inferiores, teníamos acceso a capas en un primer momento ocultas o inaccesible, y que por otro lado era necesario de estudiar para establecer unos criterios a la hora de proseguir con la intervención propiamente dicha.

La toma de muestra de soporte para la identificación de la especie leñosa mediante los diferentes cortes (trans-



Figura 13. Diferentes vistas de la imagen en la fase de estucado.

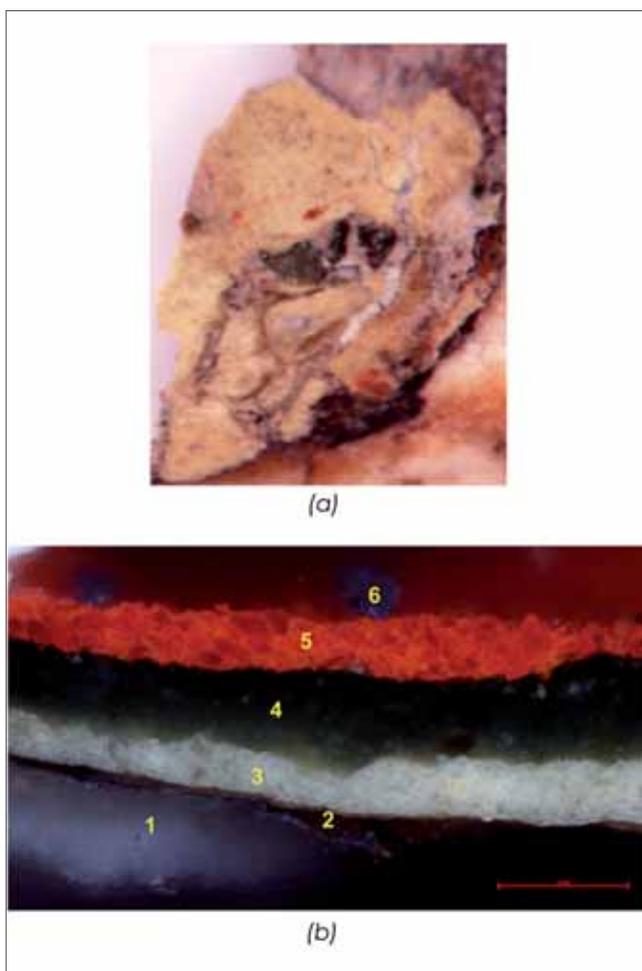


Figura 14. (a) Imagen obtenida mediante microscopía estereoscópica de la micro-muestra obtenida del cuello de la Virgen donde se puede apreciar la disgregación de las diferentes capas. Se observa un resto de policromía verde sobre un fondo amarillo y restos de pigmento azul y rojo. (b) sección transversal de la muestra donde se identificada una capa de yeso, capa orgánica, amarillo de plomo y estaño, veladura verde basada en cobre, bermellón y restos de azurita.

versal, tangencial y radial) vistos al microscopio, por anatomía comparada de la madera fue casi imposible en un primer momento, previo a la intervención, debido al debilitamiento y mal estado del soporte así como al poco acceso que se tenía al mismo; solamente era accesible por su parte trasera o posterior. Pero la persistencia y colaboración de la doctora Raquel Carreras Rivery permitió que en un fase de trabajo más avanzada, cuando había zonas de soporte al descubierto, se volviese nuevamente a repetir este estudio. Y así se pudo definitivamente identificar que la especie leñosa presente en la totalidad de la talla es el cerezo (*prunus avium*).

A continuación describiremos en que ha consistido la intervención realizada.

En primer lugar se sometió a desinsectación por anoxia mediante atmosfera modificada por nitrógeno, intervención que tiene carácter curativo, pero no preventivo. Para erradicar cualquier foco activo de insectos, y prevenir posibles infestaciones en el taller.

Se eliminó el contrachapado que tenía en su parte trasera y se desecho por estar en mal estado. También se le quitaron la corona y el niño para proceder a ser estudiados y restaurados por separado.

Posteriormente se consolidó el soporte con Paraloid B-72 en concentración muy baja, repitiendo esta operación varias veces, inyectando mediante jeringuilla por su parte trasera, por ser la única zona accesible al soporte.

Tras los estudios, y con toda la información que teníamos entre las manos, se abrieron las primeras catas o testigos y se pudo ir comprobando la existencia de otros volúmenes ocultos, más profundos y otras policromías. Se fue eliminando gradualmente de manera mecánica esa policromía dorada y desbastando las capas de grueso aparejo. Se recuperaron los volúmenes y quedades ocultas (fig. 10).

Pero había otras policromías pertenecientes a otras épocas, cambios estéticos o modas, que en muchos momentos del proceso de restauración nos hicieron detenernos y volver a analizar la problemática existente; tanto desde el análisis de materiales (pigmentos), como histórico; siendo necesaria la colaboración con historiadores, etc. Aunque muchas veces la propia obra te conduce hacia nuevos criterios; dado que tienes que establecer una lectura lógica y coherente, valorando todo el conjunto.

El trabajo era delicado, lento y minucioso, pues cuando nos acercábamos a estratos originales había que extremar las medidas y consolidar en muchas ocasiones capas de preparación y película pictórica, debido a la disgregación y falta de adherencia, para poder proseguir con el trabajo.

Aunque se consolidó el soporte para aportar rigidez, a medida que desbastábamos se abrían orificios o nos encontrábamos pérdidas que permitían inyectar consolidantes desde otros puntos hasta entonces inaccesibles, permitiéndonos reforzar la madera sumamente debilitada.

La mano derecha que lleva la bola estaba suelta y mal unida, y su brazo presentaba un desnivel provocado por la presencia de un elemento metálico, el cual había sido igualado con resina (araldit) cubriendo gran parte de policromía original, y creando un abultamiento. Se eliminó este recrecimiento de resina, sacando el elemento metálico atravesado, y se desunió, volvién-



Figura 15. Diferentes vistas de la *Virgen de las Batallas* después de la intervención final.

250

dose a ensamblar buscando la posición adecuada. Se reintegró volumétricamente pequeños faltantes y grietas con el mismo tipo de resina. Respetando al máximo el original.

A medida que se iba descubriendo la policromía original, pudimos comprobar que según el estilo y época de esta virgen sedente la bola del mundo que llevaba en la actualidad no corresponde a la expresión original que es una fruta.

El brazo izquierdo se lijó y se le dio una forma estructural similar a la del brazo derecho, y un tratamiento de reintegración acorde a su pareja.

La rodilla izquierda que como evidenciaba el estudio con TAC estaba oculta y recreada para adaptarle al niño, se desbastó y recuperó con su talla original (fig. 12). Pero la rodilla derecha estaba totalmente pérdida y solo existía aparejo de antiguas intervenciones, que teníamos que trabajar para darle el nivel y el volumen adecuado. En un primer intento probamos a trabajar este volumen con aportación de aparejo, pero dado el grosor que teníamos que recrear, se nos desprendía por falta de adherencia y agarre. Tras valorar los pros y los contras, tomamos la decisión de eliminar (con ayuda de un micro-motor) todo este aparejo, que no es su soporte original. Una vez llegamos al soporte de madera, nos vimos en la necesidad de consolidar esta zona y proceder

a su reintegración volumétrica con una masilla tipo araldit, adecuada para la naturaleza del mismo. Utilizamos el araldit porque era la masilla que presentaba en la última intervención sufrida, y porque en la actualidad aún se sigue empleando en nuestro campo.

Para poder rehacer este volumen estudiamos otros modelos de vírgenes sedentes románicas, y siguiendo el modelado o traza de los restos de su ropaje rehicimos el soporte perdido.

El tercio inferior, es decir la zona de los pies y base de la imagen estaba en gran parte reconstruida con masilla. El pie derecho estaba totalmente rehecho, pero desproporcionado respecto a su pie izquierdo (original); por lo que se talló para disminuirlo y darle una forma más coherente y proporcionada. Al eliminar resina de la base nos dimos cuenta de que en esta zona concreta también existía un recrecimiento de masilla que ocultaba policromía original, que teníamos que recuperar. De esta manera sacamos a la luz la cenefa de la base, que aunque bastante perdida; la superficie encontrada daba información para poder reproducir este dibujo mediante puntos para discernirse del original.

Estucamos todos los faltantes y zonas reconstruidas, con un estuco natural con carbonato de calcio y cola natural. Embolamos las grandes zonas, plateando la zona del ropaje y dorando en las pérdidas del pelo de

la virgen. Las zonas plateadas se reintegraron imitando el tono de la corla existente. Y ajustamos el tono del oro nuevo (fig. 13).

La zona del cuello (fig. 8) también era una zona delicada ya que se había ensanchado producto de las antiguas intervenciones, eliminamos ese primer recrecimiento y valoramos las diversas carnaciones que se nos mostraban.

Otro factor a tener en cuenta es que la máscara facial solo tiene unos milímetros de espesor entre capa de preparación y policromía con lo que podía crearse un desnivel en la zona de unión de esta con el cuello.

El pecho de la imagen se rebajó considerablemente, y solo se encontró un pequeño testigo o resto de policromía original a la altura del hombro izquierdo. Suficiente para definir el nivel de la película pictórica y determinar el criterio de intervención en cuanto a ajuste de color que dar a esa gran laguna existente en esta zona. Una laguna con gran protagonismo por su tamaño e ubicación central.

En el estudio estratigráfico de esta policromía se observan otros estratos pictóricos, pero evidentemente solo son restos de partículas, por lo que en nuestro consenso multidisciplinar se decidió documentarlo adecuadamente, registrando toda la información obtenida (fig. 14).

El hecho de respetar este testigo de policromía que aunque mínimo, es sumamente importante ya que define el nivel del aparejo original del pecho y el tratamiento de color que dar.

Se reintegró con colores al agua con un estarcido a base de puntos con diferentes tonos (verde, azul, plata). De modo que se integrase en el conjunto como si de una "tinta plana" se tratase.

Se nos planteaba otro problema en el proceso de reintegración cromática, este es el relacionado con las diversas tonalidades de carnaciones: mano derecha, mano izquierda, cuello y máscara facial, cada una de tonalidad diferente. Que solucionamos patinando mediante veladuras las zonas no originales.

Como capa de protección final se dio un barniz de resina sintética de bajo peso molecular, aplicado a pistola.

Para finalizar la intervención y a modo conservativo se ha puesto por su parte posterior una trasera. Y así respetar la tipología original de estas imágenes que iban tapadas con decoraciones diversas. Se cubrió con una plancha de metacrilato, de este modo se permitía a cualquier estudioso, investigador o interesado poder ver la estructura interna de estas imágenes. Aunque en última instancia se forro está plancha con un tejido en una tonalidad acorde a la obra.

El resultado ha sido la recuperación de una imagen del siglo XIII, serena y armoniosa. Recuperando su riqueza de policromía y talla. Como criterio de intervención se mantuvo la máscara facial y la mano izquierda porque se trata de una imagen de culto. También fueron eliminados de la imagen dos pequeños ganchos metálicos que llevaba insertados a cada lado de la cabeza para colocarle joyas, pendientes, que tampoco corresponden a su época (fig.15).

En cuanto a los objetos o elementos que portaba la imagen a su recepción al taller decir que la corona ha sido intervenida en el departamento de orfebrería, y el niño también ha sido restaurado. Ambas piezas no se van a volver a insertar en la escultura. Se devolverán a la parroquia como parte de su patrimonio eclesiástico.

Para concluir, este ha sido un trabajo arriesgado, costoso, pero muy respetuoso. Con rigor, muy estudiado y meditado, con consenso de muchos especialistas implicados en nuestro campo de trabajo. Aunque siempre abierto a otros posibles criterios.

Por otro lado es evidente que tras la finalización de la intervención, la imagen se presenta muy transformada, por lo que forma parte también de nuestra labor el dar a los feligreses, en su parroquia, una explicación razonada de todo el proceso llevado a cabo; y a la vez explicarles y concienciarles de que en la actualidad lo verdaderamente importante es la conservación preventiva.

Establecer una serie de parámetros para poder mantener lo más estable posible esta imagen muy castigada en el pasado, y que hemos podido recuperar, resaltando su valor histórico, estético y cultural, como parte de nuestro legado patrimonial valenciano.

Agradecimientos

A los Servicios de Radiodiagnóstico del Consorcio Hospitalario Provincial de Castellón por su interés ayuda y disposición a la hora de realizar el estudio TAC de la obra. Fotografías: Pilar Juárez, Pascual Merce, David Juane.

Bibliografía

BRUNELLO, F. (1998): *Cennino Cennini: el libro del arte*, Akal, Ávila.

BRUQUETAS, R. (2002): *Técnicas y materiales de la pintura española en los siglos de oro*, Fundación de Apoyo a la Historia del Arte Hispánico, Madrid.

GÓMEZ, M. ^a L. (2004): *La restauración: examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Cátedra, Madrid.

JUANES, D. (2008): “La tomografía axial computerizada. Estudio de escultura de madera” en *La Ciencia y el Arte II. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*, Ministerio de Cultura, Madrid.

THOMPSON, D. V. (1956): *The materials and techniques of medieval painting*, Courier Dover Publications, New York.

Estudio interdisciplinar del IPCE aplicado a tejidos del Valle del Nilo procedentes del Museo de la Abadía de Montserrat

Tomas Antelo

Instituto del Patrimonio Cultural de España
tomas.antelo@mcu.es

Ángela Arteaga

Instituto del Patrimonio Cultural de España
angela.arteaga@mcu.es

Pilar Borrego

Instituto del Patrimonio Cultural de España
pilar.borrego@mcu.es

M.ª Antonia García

Instituto del Patrimonio Cultural de España
antonia.garcia.r@mcu.es

Elena González

Instituto del Patrimonio Cultural de España
elena.gonzalez@mcu.es

Lidia Santalices

Empresa Kronos
lidia@kronosrestaura.es

Estrella Sanz

Universidad Complutense de Madrid
estrella.sanz@quim.ucm.es

Carmen Vega

Universidad Politécnica de Madrid
maca.vega@gatv.ssr.upm.es

253

Resumen

En este trabajo se presenta la metodología desarrollada y los resultados obtenidos mediante un estudio interdisciplinar llevado a cabo entre distintas secciones del Instituto

del Patrimonio Cultural de España (IPCE), respondiendo a la necesidad de conservación y documentación del Patrimonio Textil. De los 40 fragmentos de tejidos del valle del Nilo que llegaron al IPCE para ser restaurados procedentes de la colección del Museo de la Abadía de

Montserrat (Barcelona), se ha seleccionado como ejemplo de esta publicación la pieza con número de inventario TCMDM-31. Esta pieza es una tabula, decoración insertada en el fondo de un tejido o aplicada mediante costura, y es utilizada como elemento decorativo en piezas de indumentaria como túnicas y chales o en tejidos de ornamentación.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto las importantes ventajas del trabajo interdisciplinar a la hora de abordar el estudio de un tejido histórico. El análisis multiespectral demuestra ser una herramienta fundamental que ofrece información clave tanto para el estudio técnico del tejido como para la elección acertada de los puntos de toma de muestra para el análisis de las fibras textiles y colorantes. Todos estos estudios han sido imprescindibles en la elección del tratamiento de restauración más adecuado.

Palabras clave

Tejidos coptos, análisis multiespectral, análisis técnico, fibras, colorantes, restauración.

Abstract

This paper presents the methodology and results obtained in an interdisciplinary study carried out between different sections of the Spanish Cultural Heritage Institute (IPCE), responding to the need for conservation and documentation of the Textile Heritage. Out of 40 textile fragments from the Nile Valley, which were sent by the Museum of the Abbey of Montserrat (Barcelona) to the IPCE for their conservation, in this work we selected the item with inventory number TCMDM-31. This piece is a tabula, with decoration inserted into the background of a tissue or applied by sewing. It was used as decoration of clothing such as tunics and shawls, or for ornamentation of textiles.

The results obtained show the important benefits of the interdisciplinary work when the study of an historical textile is tackled. Multispectral analysis offers a powerful tool to provide key information for the technical study of a textile and is useful for preliminary scanning of fibers and employed dyestuff. These studies are essential before carrying out a restoration process.

Keywords

Coptic textiles, multispectral analysis, technical study, fibers, dyes, conservation.

Introducción

El objetivo de este trabajo ha sido la puesta a punto de una metodología interdisciplinar, desarrollada entre distintas secciones del Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE), que responda a la necesidad de conservación y documentación del Patrimonio textil. Esta metodología se está aplicando actualmente a 40 fragmentos de tejidos del valle del Nilo procedentes de la colección del Museo de la Abadía de Montserrat (Barcelona), clasificados entre los siglos III al XII, con una variedad tipológica característica del periodo tardorromano, bizantino y musulmán. De los diferentes tejidos analizados hasta el momento se ha seleccionado como ejemplo de esta publicación la pieza con número de inventario TCMDM-31.

Las diferentes secciones implicadas que integran este grupo interdisciplinar son la Sección de Estudios Físicos, dónde se ha realizado el análisis multiespectral, la Sección de Análisis de Materiales, dónde se ha llevado a cabo el estudio técnico y el análisis de los materiales constitutivos y la Sección de Restauración de Tejidos, dónde se han aplicado los procesos de restauración y conservación más adecuados.

Metodología y técnicas de análisis

La primera etapa de la metodología desarrollada consiste, siempre que el tejido lo permita, en la realización del análisis multiespectral. Posteriormente, en base a la información aportada por este estudio y en colaboración con el resto del equipo, se lleva a cabo la toma de muestra para el análisis de los materiales constitutivos. Paralelamente, se realiza el estudio técnico del tejido y en último lugar, la restauración del mismo, apoyada por los resultados globales obtenidos.

A continuación, se detalla la metodología y las técnicas de análisis empleadas en cada estudio.

Análisis Multiespectral

Los materiales y el método utilizados en el estudio de este fragmento han sido determinados en función de su condición de obra frágil, primando en todo momento la protección del bien por encima de cualquier otra consideración. Han sido, por tanto, condiciones necesarias para el diseño del método a aplicar: el uso de materiales soporte inertes, mínima manipulación, registro y control de los parámetros utilizados, elección de fuentes de radiación menos dañinas y tiempos cortos de exposición a las mismas, así como



Figura 1. Fotografía del anverso de la pieza antes de la restauración.



Figura 2. Imagen radiográfica del tejido. Obsérvese las líneas más oscuras que recorren la obra. Éstas se corresponden con las zonas de unión entre las diferentes piezas.

brevidad en la duración de la toma de datos en la que el tejido ha de estar fuera de la sala acondicionada para este conjunto de obras (Lafontaine, 1981; Michalski, 1987).

Para la elección de la tela sobre la que habría de apoyarse el tejido en estudio, se realizó un muestreo entre diferentes materiales ya que para el caso de la fluorescencia inducida por radiación ultravioleta resulta un factor determinante. Así, algunos de ellos emitían una fluorescencia muy intensa que provocaba deslumbramiento y una difícil lectura del resultado. Se eligió finalmente una tela de Retor fino de algodón que produce una fluorescencia de tonalidad rosácea poco intensa. Esta misma tela fue la utilizada para el campo visible e infrarrojo.

La captura de imágenes se realizó en una sala oscura, llevándose a cabo la captura de registros producidos en el rango visible, infrarrojo y ultravioleta (detalles de las condiciones experimentales e instrumentación en anexo 1). El tejido se dispuso sobre una superficie plana. La cámara digital se acopló a una columna de reproducción cuya barra horizontal permite desplazamientos verticales y horizontales y la barra vertical deslizamientos en todas direcciones además de giro sobre sí misma. Los disparos y el control de los parámetros de exposición se realizaron desde un ordenador conectado al dispositivo de captura. El campo abarcado para cada imagen se adecuó al tamaño del tejido.

Los diferentes grados de gris de la radiografía han de entenderse como los niveles de opacidad que el tejido ofrece al paso de la radiación. Así, aquellos más

radio-opacos se observan más blancos y corresponden a zonas con mayor densidad de hilos o a aquellos hilos que por su propia naturaleza (materia, grosor, procesado...) ofrecen más resistencia al paso de los rayos X. Por otro lado ha de tenerse en cuenta que la imagen que se obtiene es una proyección de las fibras que forman el tejido sobre un plano, como si de una sombra en blanco sobre negro se tratara.

Estudio Técnico

El análisis de los diferentes fragmentos se realizó bajo la observación en microscopio estereoscópico y medición de la densidad con cuentahilos (detalles de instrumentación en anexo 1).

Análisis de los materiales constitutivos

El objetivo de este estudio ha sido la identificación de las fibras textiles, la naturaleza de un recubrimiento de aspecto acaramelado que cubre todo el tejido, así como los colorantes naturales empleados como tintes.

Análisis de las fibras textiles: para el análisis de la sección longitudinal de las fibras es necesario separarlas lo más unitariamente posible sobre un portaobjetos de vidrio, donde se añade el reactivo idóneo. Por último se cubren con un cubreobjetos (eliminando el aire) y se

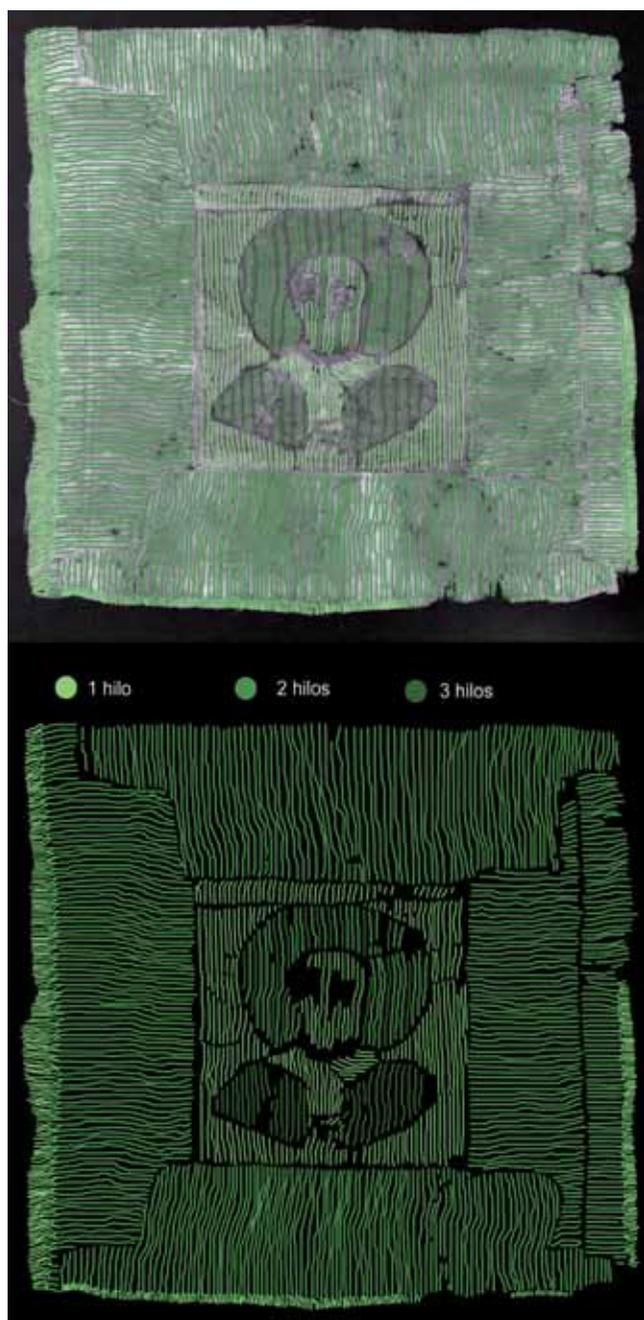


Figura 3. Arriba: Las líneas verdes han sido pintadas digitalmente sobre la radiografía y recorren las urdumbres. Los diferentes matices de verde indican el número de hilos agrupados. Abajo: Gráfico de la distribución y orientación de los hilos urdumbres en el tejido obtenido con el procedimiento descrito.

observan al microscopio. Para la identificación de las secciones transversales de las muestras, se incluye una parte de la muestra en una resina y se lija hasta obtener una buena sección y se observan con un microscopio óptico, provisto de luz reflejada y polarizada e iluminación UV (detalles de instrumentación en anexo 1).



Figura 4. Detalle de la radiografía en donde se puede ver el recorrido del hilo de costura.

Análisis de los colorantes: el IPCE cuenta en sus laboratorios con un sistema de cromatografía líquida acoplada a un detector diodo array y un espectrómetro de masas con analizadores de cuadrupolo y tiempo de vuelo (LC-DAD-QTOF). Previamente a este estudio, se ha optimizado el método de extracción del tinte, la separación cromatográfica y las condiciones de detección empleando patrones de los materiales que nos podemos encontrar en las muestras que nos ocupan. El método de extracción consta, de forma resumida, de una primera etapa de extracción que emplea una disolución de ácido fórmico:metanol: agua (15:25:50 v/v/v) a 50-55°C durante 10 min, y una segunda etapa en la que se utiliza una disolución de metanol:dimetilformamida (50:50 v/v) a 95-100°C durante 5 min. Los resultados obtenidos para estas muestras de referencia o patrones están incorporados a la base de datos del equipo, de



Figura 5. Descomposición digital del tejido en los fragmentos que lo componen.

forma que cada compuesto detectado viene caracterizado por varios parámetros: su tiempo de retención cromatográfico, su espectro de UV-vis, su espectro de masas, su masa exacta y su espectro masas-masas. La comparación de los resultados obtenidos en el análisis de las muestras con parámetros de la biblioteca generada

por los analistas ofrece, habitualmente, una identificación efectiva de los componentes de la muestra (detalles de instrumentación en anexo 1).

Identificación de los aceites secantes, ceras y resinas terpénicas: se determinan por cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-MS). Esta técnica permite el análisis de los ésteres metílicos volátiles de los ácidos grasos característicos de los aglutinantes y recubrimientos. Para realizar el análisis se parte de microfragmentos separados de capas pictóricas, adhesivos, recubrimientos o extractos de disolventes orgánicos de hisopos manchados. Una vez tomada la muestra es necesario la preparación previa de la misma, para ello se disuelve en 25µl de metanol, sin saponificación previa y se hace reaccionar dos horas a 60°C con 10µl de METH PREP II (hidróxido de (m-trifluorometilfenil) trimetilamonio al 0.2 N en metanol) como reactivo metilante y se centrifuga posteriormente. A continuación una alícuota de la muestra preparada se inyecta en el cromatógrafo (detalles de instrumentación en anexo 1).

Discusión de los resultados

La pieza objeto de estudio representa una tabula, decoración insertada en el fondo de un tejido o aplicada mediante costura, y es utilizada como elemento decorativo en piezas

257

Microfotografía	Identificación fibra	Fragmento	Localización
	LANA	2	Hilo blanco del bordado.
		3	Hilo pardo del botón
		10	Urdimbre y trama.
		11	Trama. Esquina derecha del fragmento.
	LINO	13	Parte inferior
		13-18	Fibras muy aglutinadas en la unión de estos fragmentos.
	ALGODÓN	3	Hilo de costura blanco. Entre el fragmento 3 y el 4.
		14	Hilo verdoso. Parte superior del fragmento cerca del motivo de color rojo.

Tabla 1. Resultados de los análisis de las fibras de distintos fragmentos.

Color	Fragmento	Compuestos detectados (en orden de abundancia)	Tinte identificado
Granate	2	Purpurina, alizarina, indigotina	Granza + índigo o hierba pastel
Beige	11	Luteolina, luteolina 7-O-glucósido	Tinte amarillo tipo flavonoide, probablemente gualda (Reseda <i>luteola</i> L.)
Beige	10		
Beige	13		
Púrpura	15	Indigotina, purpurina, alizarina	Índigo o hierba pastel + granza
Púrpura	8	Indigotina, purpurina, alizarina	Índigo o hierba pastel + granza
Púrpura	6	Indigotina, purpurina, alizarina	Índigo o hierba pastel + granza
Púrpura oscuro	1	Indigotina, purpurina, alizarina	Índigo o hierba pastel + granza + tinte rojo no identificado, probable sintético
Púrpura- Verdoso	15	Indigotina, purpurina, alizarina	Índigo o hierba pastel + granza
Rojo	15	Purpurina, alizarina	Granza
Rojo	14	Purpurina, alizarina	Granza
Rojo	13	Purpurina, alizarina	Granza
Rojo	18	Purpurina, alizarina	Granza

Tabla 2. Identificación los tintes encontrados en los diferentes fragmentos.

258

Macrofotografía	Fragmentos	Agrupación Urdimbres	Densidad Urdimbre Color-Torsión	Densidad Trama Color-Torsión
	1	1/2 Tafetán mixto	8 hilos/cm (muy irregulares) Beige-TS	28-30 pasadas/cm Beige-TS
	10,11,12	1/1 Tafetán	8-9 hilos/cm Beige - TS	20-24 pasadas/cm Beige -TS
	2,3	1/1 Tafetán	9-10 hilos/cm Pardo oscuro-TS	31-34 pasadas/cm Granate-TS
	4,5,6,7,8,9	2/3 Tafetán mixto	15-16 hilos/cm Beige -TS	41-42 pasadas/cm Púrpura-TS
	13,14,15,16,17,18,19	2/2 Tafetán doble	15-17 hilos/cm Beige -TS	14-16 pasadas/cm de trama de fondo beige 30-34pasadas lino/cm 43-52 pasadas lana/cm Beige/rojo/púrpura-TS

Tabla 3. Resultados del análisis técnico de cada fragmento.

Macrofotografía	Técnica
	<i>Relé</i> : Abertura producida en la técnica de tapicería cuando, por exigencia del motivo decorativo, se produce un cambio de color en la trama que trabaja en el curso del ligamento.
	<i>Efecto de mordido o relé compensado</i> : Para evitar estas aberturas producidas por el relé, que en ocasiones pueden ser de gran tamaño, la trama de un color se prolonga 1 o 2 hilos en el curso de la trama contigua, pero solamente cada cierto número de pasadas, lo que produce la unión de los dos colores en la transición correspondiente. En ocasiones es denominado <i>efecto de perfilado</i> .
	<i>Resaltes</i> : Trama de decoración o trama volante que en determinados lugares del diseño trabaja independiente del curso del ligamento y con una dirección vertical, o casi vertical. Cuando finaliza el recorrido impuesto por el motivo decorativo, se fija en dos puntos sobre el mismo hilo de urdimbre, o sobre hilos de urdimbre cercanos.
	<i>Tramas curvas</i> : Dirección que adopta la trama en el recorrido para adaptarse al diseño del tejido, cuando su movimiento debería ser perpendicular a la urdimbre.

Tabla 4. Técnicas de manufactura observadas en los distintos fragmentos.

de indumentaria como túnicas y chales, o en tejidos (fig. 1).

La tabula está compuesta de tres registros sucesivos. En el primero podemos apreciar, sobre un fondo púrpura, una sucesión de semicírculos en blanco cuya base está unida al tejido de fondo de lino y esta banda de semicírculos queda delimitada por una línea en blanco.

El segundo registro presenta, sobre un fondo púrpura, cuatro medallones blancos con el interior en púrpura representando una “S” o “Z” y delimitados por cuatro puntos blancos. En las esquinas tres medallones en rojo unidos entre sí y con la misma representación en su interior.

La parte central de la tabula consiste en un cuadrado con fondo claro en cuyo interior se representa el busto de un personaje de frente, cuyo rostro se dibuja sobre un fondo claro con grandes ojos cuadrados, una nariz en ángulo recto y la boca con una simple línea, todo ello ejecutado con un hilo de color púrpura.

La imagen radiográfica de este tejido (fig. 2) ofrece con claridad unas zonas de discontinuidad más oscuras completamente inesperadas en una radiografía de un fragmento de un único tejido. Estas zonas se corresponden con interrupciones en tramas y urdimbres y la diferente dirección de éstas pone de manifiesto, desde un primer momento, que esta obra está formada por la unión de diferentes fragmentos.

Para la determinación del número de fragmentos que conforman el tejido TCMDM_31, la radiografía digitalizada

a alta resolución se convierte en un documento valioso por las posibilidades que ofrece trabajar en el ordenador con programas de tratamiento de imágenes que facilitan considerablemente el estudio.

Una imagen del proceso y marcado digital de la dirección de las urdimbres se puede ver en la figura 3, donde se observa que los diferentes fragmentos han sido unidos siguiendo una composición decorativa, sin tener en cuenta la dirección de la urdimbre, que en ocasiones se encuentra perpendicular y en uno de ellos la inclinación es de 45°.

En la imagen radiográfica también podemos determinar el número de hilos de urdimbre que recorren el tejido cuando estos aparecen agrupados. De este proceso y de la localización de la discontinuidad antes mencionada se estableció en un primer momento un número de fragmentos encontradas igual a 18.

El estudio pormenorizado de la imagen digital de la radiografía, así como indicaciones obtenidas del estudio visual de la obra, permitieron observar, en algunos tramos, el hilo de costura de los fragmentos (fig. 4) y encontrar entonces un último fragmento. Este hilo atraviesa los fragmentos por su cara interior, que resulta invisible tanto por el anverso como por el reverso del tejido, salvo en zonas puntuales donde aparece por una de las dos caras. Así pues el tejido TCMDM_31, según nuestro examen, está compuesto por 19 fragmentos que

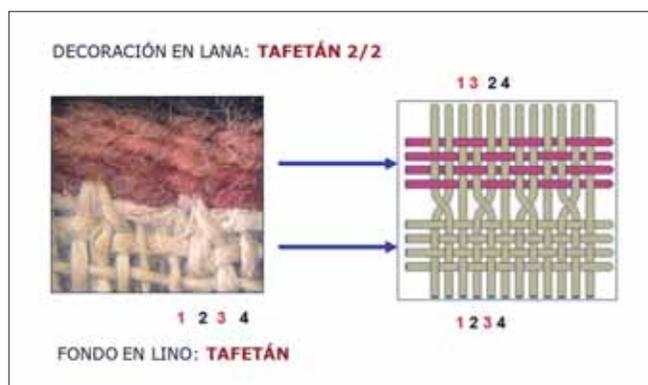


Figura 6. Agrupación de los hilos de urdimbre y el cruce originado en la transición.

pueden observarse en la descomposición digital hecha de la fotografía en el visible en la (fig. 5).

En base a estos resultados, se llevo a cabo la toma de muestra, tanto para el análisis de las fibras textiles como de los colorantes, en zonas representativas con el fin de detectar diferencias o similitudes en los materiales constitutivos empleados en los distintos fragmentos. En las tablas 1 y 2 se detallan los resultados obtenidos en los análisis de las fibras textiles y colorantes, respectivamente, indicando en cada caso el fragmento correspondiente para cada muestra analizada. La tabla 3 muestra los resultados obtenidos tras el estudio técnico de los diferentes fragmentos, indicando la diferencia en la coloración de los hilos, densidad y agrupación de las urdimbres y resumiendo las diferentes técnicas observadas en la tabla 4.

El análisis del hilo de costura ha permitido identificarlo como algodón mercerizado. El algodón no mercerizado presenta una sección transversal que varía entre la forma de U o arriñonada (fibra inmadura) o la de un círculo aplastado (fibra madura), mientras que la sección del algodón mercerizado es más redondeada, producida por el hinchamiento de la fibra al ser tratada con una solución concentrada de sosa cáustica (NaOH) bajo tensión, y a baja temperatura. Este proceso hace las fibras más fuertes, más lustrosas, más absorbentes y más susceptibles al teñido¹.

La urdimbre en los tejidos coptos puede ser de lino o de lana. Al combinarse estos hilos con la trama de la misma composición van a originar el fondo del tejido en tafetán.

Cuando la urdimbre es de lino, constituido por un solo cabo, la densidad de urdimbre es muy superior a la de la



Figura 7. Detalle de la imagen obtenida por fotografía infrarroja, anverso a la izquierda y reverso a la derecha.

trama. Cuando tejen la decoración en técnica de tapicería, mediante el uso de lanas polícromas y más gruesas que la urdimbre, para que la trama cubra completamente la urdimbre y el dibujo quede definido es necesario agrupar las urdimbres de dos en dos o de forma irregular, dando lugar al tafetán doble o tafetán mixto o irregular.

En esta transición se produce una modificación en el orden de enhebrado de los hilos de urdimbre, que se traduce en un cruce de estos hilos y la secuencia dependerá de la agrupación escogida para cada tejido. Este cruce en la transición del fondo a la decoración va a ser una señal de identidad de las tapicerías coptas, y dará lugar a una forma de trabajo característica de las tapicerías coptas en lino.

En el caso de los tejidos con urdimbre de lana o de lino, pero formada por 2 cabos con retorsión en Z, esta agrupación no es necesaria dado que la densidad en ambos sentidos es la misma y la trama en la decoración cubre por completo la urdimbre con la técnica de tafetán.

Respecto a los colorantes naturales, en todas las muestras rojas y púrpuras se ha identificado purpurina y alizarina como componentes principales, por lo que el tinte empleado en estas muestras es el tinte rojo conocido de forma general como granza. En este estudio, la purpurina ha sido detectada como el componente mayoritario en todas las muestras, por lo que podemos concluir que el tinte rojo empleado en estas muestras es una granza cuya composición es similar a la composición de la especie de granza *Rubia peregrina* L. (Verhecken, 2007). En las muestras púrpuras además de ha detectado indigotina, resultado que indica que se ha empleado un tinte azul para conseguir la tonalidad final y que éste ha sido el índigo (*Indigofera* sp.) o la hierba pastel (*Isatis tinctoria* L.), no pudiendo diferenciar entre ambas especies al presentar la misma composición (tabla2).

¹ El proceso de mercerización del algodón fue descubierto por John Mercer, en 1851.

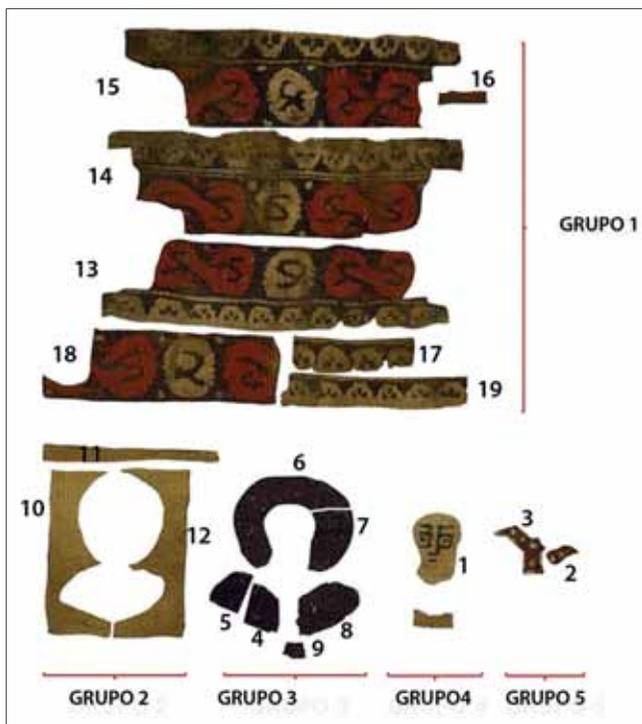


Figura 8. Agrupación de los fragmentos en función del tejido de procedencia.

Del estudio de la radiografía y su comparación con el visible, así como del estudio de los colorantes presentes y densidades de urdimbre y trama, podemos deducir que los fragmentos 13, 14, 15, 16, 17, 18 y 19 podrían haber formado parte de un mismo tejido por tener, además del mismo diseño decorativo, valores similares de la densidad, tanto en urdimbre como en trama, el mismo tipo de agrupación en las urdimbres, es decir de 2 en 2 hilos en la zona de la decoración y haber sido teñidas con el mismo tipo de tinte rojo (tabla 2).

La distribución de las urdimbres y la tonalidad rosácea obtenida por fluorescencia de radiación ultravioleta en los espacios sin decoración, indicaría también la posibilidad de que se tratara de urdimbre de lino y la misma composición en la trama de fondo, hecho que se ha constatado en el análisis efectuado de la fibra en el fragmento 13 (tabla 1).

La observación bajo el microscopio estereoscópico permite detectar un fenómeno de decoloración importante en una de las muestras púrpuras del fragmento 15. Tras el primer examen visual del tejido, esta muestra se describió como muestra de color verde pero, tras su observación bajo el microscopio estereoscópico y los resultados obtenidos en el análisis de los colorantes (TABLA 2), se pudo constatar que se trata de una muestra púrpura donde el conjunto ha amarilleado produciendo una tonalidad verdosa. Una degradación similar ha sido

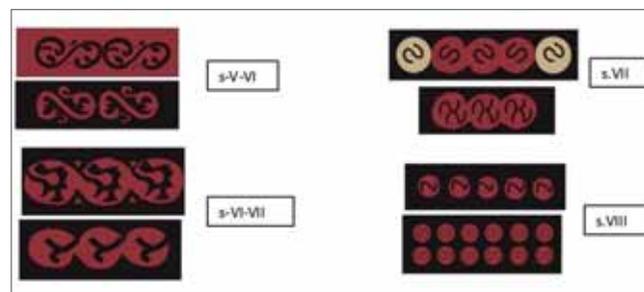


Figura 9. Evolución del motivo decorativo de la hoja de acanto según el estudio efectuado por Alexandra Lorquin.

observada en otro tejido copto de coloración púrpura de la colección del Museo Arqueológico Nacional (Nº Inventario: 130.13).

En las fragmentos 2, 3, 10, 11 y 12 sólo se cuenta 1 hilo de urdimbre lo que sugiere que se trate de hilos de lana. Este resultado ha sido confirmado en el análisis de las fibras, tanto de urdimbre como de trama, del fragmento 10 (tabla 1). Esto necesariamente indicaría que proceden de un tejido diferente al grupo anterior, con urdimbre de lino y agrupación de la urdimbre 2/2. En este caso hay que diferenciar los fragmentos 2 y 3 del 10, 11 y 12, dado que la coloración de la urdimbre en el primer grupo es marrón y su densidad de trama 31-34 pasadas/cm., mientras que en los tres restantes el color es beige y la densidad de 20-24 pasadas/cm (tabla 3).

El análisis de los colorantes indica que la muestra 2 de color granate correspondiente al fragmento 2 ha sido teñida utilizando una mezcla de granza e Índigo o hierba pastel. Respecto a las muestras color beige, sólo en una de ellas, la correspondiente al fragmento 11, se ha detectado la presencia de un tinte. Los componentes han sido identificados como luteolina (mayoritario) y la luteolina 7-O-glucósido (conjunto formado por la glucosa y la luteolina,). Aunque existen otras especies de plantas empleadas como tintes amarillos que contienen luteolina y su glucósido como principales componentes, la gualda (*Reseda luteola* L.) es el tinte amarillo que se identifica con más frecuencia en los tejidos coptos (Hofmann-De Keijzer, Van Bommel, De Keijzer, 2005), por lo que, probablemente, sea el tinte presente en esta muestra. Este resultado indica que los fragmentos empleados para construir el fondo del retrato pueden proceder del mismo tejido pero de zonas con colores diferentes.

En los fragmentos 4, 5, 6, 7 y 8, donde las urdimbres se agrupan de 2 en 2 y de 3 en 3 hilos y se alternan con una cierta sistemática, podemos pronosticar que se trate de hilos de lino y que posiblemente tengan un mismo origen, dado que coinciden los parámetros de

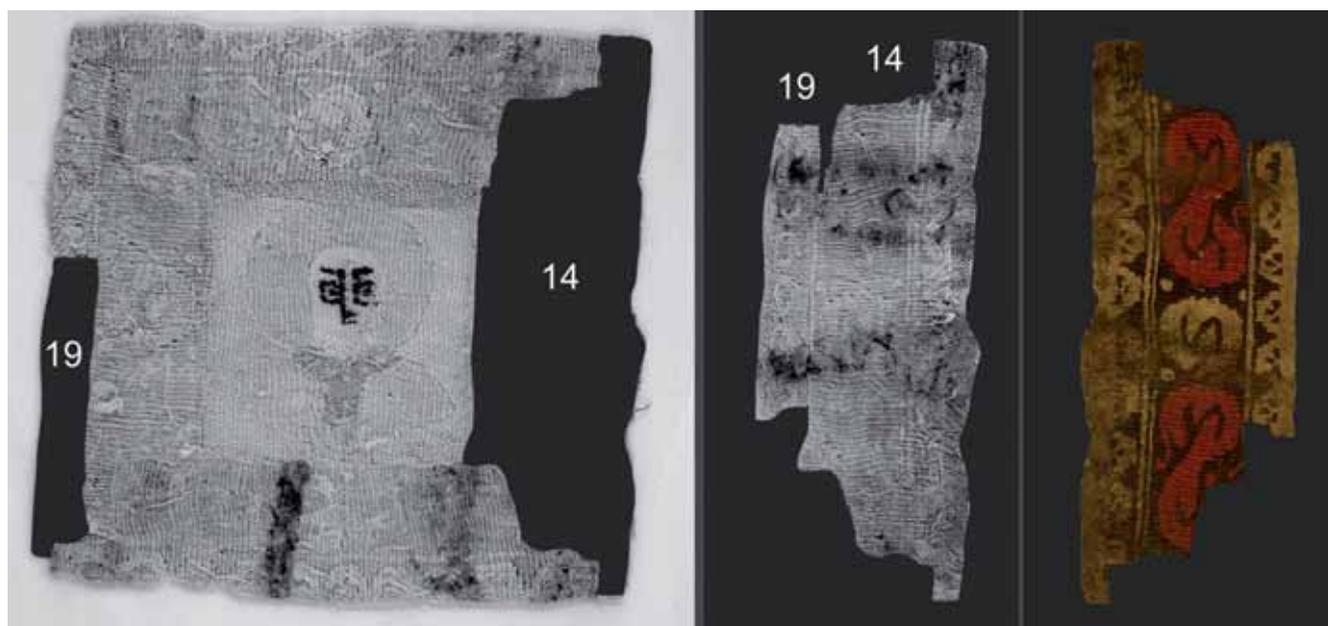


Figura 10. Izquierda: fotografía infrarroja del tejido en donde se han descartado, digitalmente, los fragmentos 19 y 14. Derecha: composición digital de los fragmentos 19 y 14 a partir de las fotografías infrarroja y en el campo visible.

densidad de urdimbre y trama y el resultado del análisis de los colorantes en los fragmentos 6 y 8 indican que el tinte empleado es el mismo, índigo o hierba pastel más granza (tabla 2), sumando a esto la razón obvia de tener un mismo color en el visible y en el campo ultravioleta.

El estudio radiográfico de los fragmentos 1 y 9 no permite llegar a mayores conclusiones ya que aunque se cuentan agrupaciones de dos hilos no hay datos suficientes para establecer algún tipo de sistemática en el modo de agrupar.

Un dato interesante que se obtiene de la imagen obtenida en el campo del infrarrojo de la fragmento 1 es la línea curva que marca el mentón en la cara representada. Aunque se observa también en el visible, se discrimina mejor en el infrarrojo. Esta línea aparece solamente en el anverso del tejido (fig. 7) por lo que deducimos que su mayor absorción para el infrarrojo no es una característica del hilo sino de un material que se ha superpuesto sobre el tejido, es decir, está pintada intencionadamente, al igual que el resto de las facciones de la cara (ojos, cejas, nariz y boca), pero que quedan ocultas por el hilo utilizado posteriormente, cuyas características implican una absorción de la radiación infrarroja considerablemente elevada.

La manera de ejecutar las facciones de la cara en un telar copto era, al igual que el resto de los motivos decorativos, mediante la modificación de las tramas polícromas durante el curso del ligamento que se estu-

viera empleando. Ahora bien, cuando era necesario crear líneas verticales los tejedores coptos empleaban una lanzadera suplementaria denominada volante, que podía desplazarse en todas las direcciones y que aprovechaba la abertura o “calada” del telar para pasar entre uno o más hilos de urdimbre y formar el dibujo correspondiente.

Sin embargo, en el caso del tejido en estudio vemos que el hilo púrpura no atraviesa del anverso al reverso en el espacio entre dos tramas, sino que en la mayoría de los casos irrumpe en mitad de un hilo de trama y de esta manera se han dibujado los ojos, cejas, nariz y boca.

Este hecho indica que las facciones de la cara han sido bordadas a la aguja posteriormente a la elaboración del tejido y sobre un dibujo previo similar al que delimita el mentón.

El hilo utilizado para este fin está formado por la combinación de filamentos de diferente color, de la misma manera que en muchos tejidos coptos y en concreto en los fragmentos con número 13, 14, 15, 16, 17, 18 y 19.

El análisis comparativo del colorante del hilo del bordado y los fragmentos 13, 14, 15, 16, 17, 18 y 19 señala una composición similar (tabla 2), aunque el hilo del bordado posee unas características que implican una absorción de la radiación infrarroja considerablemente superior a la de los otros fragmentos mencionadas. En el análisis de los colorantes del hilo del bordado, se detecta, además de granza más índigo o hierba pastel, otro colorante rojo no

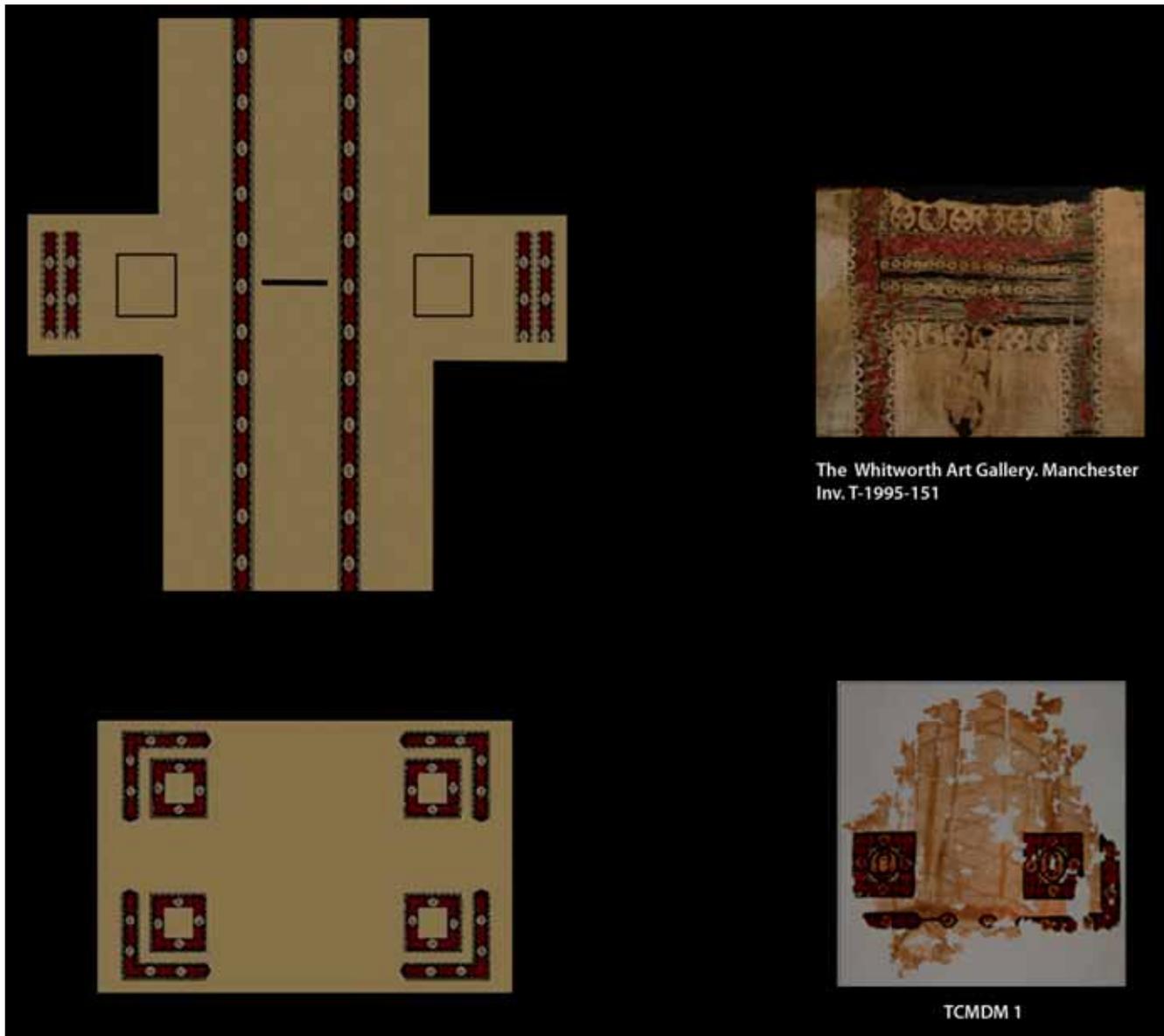


Figura 11. Representación de una túnica y chal o cortina con la ornamentación del tejido TCMDM_31.

identificado, pero que, debido a su espectro de UV-vis que presenta sólo absorción en la zona del visible y su elevado peso molecular, probablemente se trate de un tinte sintético. Este tinte ha podido ser añadido a un hilo procedente de un tejido copto original, mediante el baño en una disolución del colorante rojo, o aumentando la coloración roja del hilo con la aportación de filamentos de seda teñidos con el posible colorante sintético. Este hecho puede justificar la absorción de la radiación infrarroja tan elevada que se presenta en la zona dónde actúa como bordado (fig. 6).

El efecto de bordado también puede observarse en los fragmentos 2 y 3, correspondientes a la zona del cuello,

donde se perfila el motivo decorativo y se crea una secuencia de botones con hilos de lana de dos colores (tabla 1).

Los resultados de la imagen radiográfica, el análisis de las fibras y color de las mismas, la diferente agrupación de los hilos de urdimbre, la medida de la densidad de los hilos constitutivos y el análisis de los colorantes, nos ha permitido diferenciar 5 tejidos originales coptos utilizados en la composición de la tabula de Montserrat (fig. 8).

El motivo decorativo de la cenefa de la tabula que constituye el Grupo 1 ha sido mencionado por Alexandra Lorquin en su estudio de tejidos coptos del Museo Nacional de Cluny (Lorquin, 1992). Esta autora indica



Figura 12. Comparación de la imagen obtenida por fluorescencia inducida con radiación ultravioleta y en el campo visible.

una posible evolución de la hoja de acanto en los motivos decorativos de algunos tejidos identificados entre los siglos V al VIII (fig. 9).

Según esta clasificación podríamos indicar que este Grupo 1 procede de un tejido del siglo VII, aunque hay que ser prudentes en esta clasificación ya que análisis recientes con C14 están modificando la datación basada en criterios puramente comparativos y estilísticos.

Las falsificaciones encontradas en la documentación de textiles coptos ejecutados en tapicería nos muestran que no son tejidos elaborados en épocas posteriores con la misma técnica y decoración, sino composiciones realizadas recortando tejidos originales y éstos son adheridos en lagunas sin un orden compositivo y, en ocasiones, sobre un tejido copto de fondo en técnica de tafetán se adhiere material nuevo imitando la técnica de bucle, de esta manera crean composiciones típicamente coptas. Una práctica habitual durante 1920-1940 fue recortar la parte central de una tabula y sustituirla

por una figura procedente de otro tejido original (De Moore, Verhecken-Lammens, Verhecken, 2009). En el caso del tejido de Montserrat la elaboración es más compleja, ya que se crea un tejido con diseño copto a partir de pequeños fragmentos originales procedentes de diferentes tejidos, con un conocimiento exhaustivo de la ornamentación y técnica de los tejidos coptos, o al realizarlo disponían de una muestra variada de dónde copiar el fragmento en estudio.

A partir del s. III los egipcios modifican la costumbre de momificar a los muertos y son inhumados en fosas excavadas en la arena del desierto. El cuerpo se cubría con sus mejores vestiduras y se envolvían con sudarios que se sujetaban mediante cuerdas (Rodríguez Peinado, 1993).

Aunque las cuerdas no nos han llegado nos queda constancia de su utilización por la impronta que nos muestran algunos tejidos de la colección, originada por los exudados del cuerpo en descomposición, y se acentúa en las zonas de mayor contacto con el cuerpo donde la

cuerda hace presión. Estas marcas se pueden observar en otros tres tejidos de esta misma colección.

Los resultados del estudio en el campo del infrarrojo cercano muestran estas manchas en algunas de los fragmentos con una mejor definición en el reverso del tejido que en el anverso (fig. 10).

La forma y distribución de estas marcas hace suponer una relación del fragmento 19 con la 13 o la 14, que podría ser de proximidad en el tejido de origen. Si se tiene en cuenta la continuidad de las manchas y se disponen los fragmentos 19 y 14 unidos, la decoración que se origina está rematada en ambos lados por una secuencia de semicírculos. Una posible hipótesis de este tipo de decoración puede corresponder a uno de los elementos decorativos verticales que recorren el delantero y espalda de la túnica (clavi), o a las bandas decorativas de remate de los puños (fig. 11).

También este tipo de decoración se puede presentar en las ornamentaciones angulares o “gammulae” que delimitan las tabulas en la parte inferior de algunas túnicas o en chales y cortinas.

Por otro lado, en los resultados obtenidos por fluorescencia ultravioleta se pone de manifiesto que la diferente coloración observada mediante esta técnica depende no sólo de los colorantes utilizados sino también de la naturaleza de la fibra. Este hecho se puede constatar de forma clara si observamos las diferentes tonalidades obtenidas en la fotografía por fluorescencia ultravioleta, las tonalidades en el campo visible (fig. 12) y los resultados de los análisis de las fibras.

El resultado de la analítica en estas tres áreas da como resultado lana para las fibras del Grupo 1 que en el visible muestran coloración beige y pardo claro, y coloración azul y pardo, respectivamente, por fluorescencia con UV. Sin embargo, la fibra del Grupo 2, identificada como lino (tabla 1), con coloración beige en el visible ofrece una coloración rosácea en UV.

Estos fragmentos, en ocasiones de muy pequeño tamaño, están unidos entre sí con un hilo de algodón mercerizado que atraviesa el tejido por su cara interior, pero con una separación considerable que no es suficiente para mantener completamente unidas los diferentes fragmentos.

Por otro lado, un corte en un tejido de tapicería, con tramas fundamentalmente de lana, lleva consigo la abertura de los filamentos constitutivos que impiden la colocación exacta y ordenada en las uniones.

Mediante la observación con microscopio estereoscópico de la pieza textil se advirtió la presencia de un recubrimiento pardo acaramelado sobre las fibras, así

como depósitos de este material en algunas zonas. Se tomaron muestras tanto de los depósitos como del recubrimiento general, y se analizaron por cromatografía de gases - espectrometría de masas.

El análisis del recubrimiento presente en el textil, indica la presencia de un aceite secante y otro compuesto lipófilo que no ha podido ser identificado. Se analizó un depósito de este recubrimiento localizado en el motivo de color rojo correspondiente al fragmento 14, en este caso el resultado de la relación de áreas del metil éster del ácido palmítico y el metil éster del ácido esteárico es de 2.42, indicándonos que podría tratarse de un aceite de nueces.

Con los resultados obtenidos cabe suponer que, previamente a incisión de los diferentes fragmentos, los 5 tejidos originales fueron sometidos a un tratamiento, del que solamente se ha podido identificar la composición de un aceite de nueces. Este recubrimiento permitiría mantener las fibras colocadas una vez efectuado el corte y facilitaría la unión mediante costura con el hilo de algodón.

Finalmente, se procedió a evaluar el estado de conservación del tejido y, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se procedió a la aplicación del tratamiento de restauración óptimo.

El estado de conservación de este fragmento era de extrema fragilidad. La deshidratación de las fibras había restado la flexibilidad del tejido y estaba rígido. Las fibras se deshacían con facilidad en la manipulación.

El tejido presentaba depósitos de suciedad acumulada en zonas concretas aunque el resto estaba bastante limpio, indicando que es posible que se haya tratado en algún momento (aspirado, cepillado, ...). En muchas zonas la trama estaba desgastada dejado entrever las urdimbres y en algún punto se había formado una laguna por la rotura de urdimbres.

Algunos de los fragmentos que conforman el conjunto se podían apreciar a simple vista si la dirección de la urdimbre es opuesta. Sin embargo, la mayoría de ellos podían pasar totalmente desapercibidos en un examen visual. Por ello, el planteamiento de intervención previo se vio modificado tras los resultados de los análisis. En particular, la identificación del hilo de algodón mercerizado utilizado para unir los diferentes fragmentos desaconsejaban la limpieza en medio acuoso del textil ya que podría provocar un encogimiento del hilo y producir tensiones en toda la superficie del tejido, además de eliminar o modificar el recubrimiento aplicado a toda superficie lo que podría provocar la separación de los filamentos en todas las zona de corte.

Por todo ello, el tratamiento realizado ha sido el siguiente:

Documentación gráfica de la obra, para la elaboración de mapas que reúnan toda la información posible. Medidas, número de piezas que componen la obra, daños...

Limpieza mecánica: micro aspiración con protección de tul y potencia controlada para eliminar todos los restos de suciedad posible del tejido. Los restos sólidos se han eliminado mecánicamente con espátulas, trabajando con lupa y evitando en todo momento forzar el tejido, evitando movimientos bruscos o pérdida de materia original.

Humidificación y alineado mediante la vaporización en frío controlada y la corrección en la medida que fue posible de las fibras, con guías de algodón y alfileres entomológicos.

Consolidación a un soporte de lino 70% poliéster 30% para evitar movimientos. La fijación se realizó por puntos de restauración con hilos de seda de un cabo. En el reverso se dejó una ventana para facilitar futuros estudios de este tejido.

Se realizó un soporte rígido para la exposición, manipulación y almacenaje. Los materiales son escogidos para la conservación preventiva en textiles. El soporte de polipropileno celular corrugado se forra con muletón suizo de algodón, para crear una superficie acolchada donde descansa el tejido, y sobre él se coloca el mismo soporte de lino/poliéster que se ha usado para la consolidación del textil. El sistema de unión es mediante Beva film.

Conclusiones

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto las importantes ventajas del trabajo interdisciplinar a la hora de abordar el estudio de un tejido histórico. El análisis multiespectral demuestra ser una herramienta fundamental que ofrece información clave tanto para el estudio técnico del tejido como para la elección acertada de los puntos de toma de muestra para el análisis de las fibras textiles y colorantes. Por su parte, el análisis de los materiales constitutivos puede brindar información que aporte datos útiles en la interpretación de las imágenes obtenidas en el análisis multiespectral, así como ofrecer información esencial para la elaboración del perfil histórico-artístico del tejido. La interdisciplinariedad alcanza su mayor objetivo al ser estos estudios esenciales en la elección del tratamiento de restauración más adecuado.

Bibliografía

ARTEAGA, A., BORREGO, P., M. MORENO, M., PLATERO, A. (2009): "Tejidos del Valle del Nilo del Museo Arqueológico Nacional", *Patrimonio Cultural de España*, 1: 279-288.

BENDER JØRGENSEN, L. (2004): "A matter of material: changes in textiles from Roman sites in Egypt's Eastern desert". En *Tissus et vêtements dans l'Antiquité Tardive*, nº 11 de la revista *Antiquité Tardive*.

BRUWIER, M.C. (1977): "Égyptiennes". *Étoffes coptes du Nil*, Musée Royal de Mariemont.

DE MOORE, A., VERHECKEN-LAMMENS, C., VERHECKEN, A (2009): *3500 years of textile art*. Antique Collectors Club Ltd Lanoo, pp. 99-100.

DEL EGIDO, M. (2005): "Propuestas para el estudio científico aplicado a la conservación de tejidos históricos". *Bienes Culturales*, 5, pp. 21-36

HERRÁEZ J. A., RODRÍGUEZ LORITE M. A. (1999): "La Conservación Preventiva de las Obras de Arte" *Arbor n.º CLXIV* Madrid, p. 645.

HOFMANN-DE KEIJZER, R., VAN BOMMEL M.R., DE KEIJZER M., (2005): "Coptic textiles: dyes, dyeing techniques and dyestuff analysis of two textile fragments of the MAK Viena" en: "Proceedings of the 4th meeting of the study group. Textiles from the Nile Valley", *Antwerp*, 16-17 April 2005, pp. 214-228.

LAFONTAINE-DOSOGNE; J. DE LONGHE, D. (1988): "Textiles Coptes des Musées Royaux D'art et D'Historie". Bruxelles.

LAFONTAINE, R.H. (1981): "Environmental Norms for Canadian, Museums, Art Galleries and Archives", *CCI Technical Bulletin* N.º 5, Ottawa.

MICHALSKI, S. (1987): "Damage to Museum Objects by Visible Radiation and Ultraviolet Radiation". *Conference on Lighting in Museums, Galleries and Historic Houses*. The Museums Association, United Kingdom Institute for Conservation and Group of Designers and Interpreters in Museums. Bristol 9/10th.

LORQUIN, A. (1992). Les tissus Coptes au Musée National du Moyen Age- Thermes de Cluny. Catalogue des étoffes égyptiennes de lin et de laine de l'Antiquité tardive aux premiers siècles de l'Islam. RMN. Paris, pp. 33-34.

ORSKA-GAWRYS, J., SUROWIEC, I., KEHL, J., REJNIAK, H., URBANIAK-WALCZAK, K. y TROJANOWICZ, M., (2003): "Identification of natural dyes in archeological Coptic textiles by HPLC-PDA", *Journal of Chromatography A* 989, pp. 239-248.

PRITCHARD F. (2006). *Clothing Culture: Dress in Egypt in the First Millennium AD*, The Whitworth Art Gallery. The University of Manchester.

PRITCHARD, F (2005): *Clothing Culture: Dress in Egypt in the First Millennium AD. Catálogo de la exposición*. The Whitworth Art Gallery. University of Manchester.

RODRÍGUEZ PEINADO, L. (1993): *Tejidos coptos en las colecciones madrileñas*. Tesis doctoral UCM. Madrid.

RUTSCHOWSCAYA, MARIE-HELENE (1990): *Tissus coptes*, París.

SANZ, E., ARTEAGA, A., GARCÍA, M.A., DEL EGIDO, M.A., CÁMARA, C., (2010): "Identification of natural dyes in historical Coptic textiles from the National Archaeological Museum of Spain", *e-Conservation Magazine*, 15, pp. 32-45.

SIMÓN SERFATY, J.L. (1999): *Atlas de fibras, árboles, arbustos y matorrales*, Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, Madrid, p. 173.

SIMÓN SERFATY, J.L.; CAPEROS SIERRA A. (1969): *Atlas de fibras para pasta de celulosa*, Ministerio de Agricultura. Madrid, p. 89.

TURELL, L. (2004): "La colección de tejidos del Museo de Montserrat". *Tissus et vêtements dans l'Antiquité Tardive*, nº 11 de la revista *Antiquité Tardive*.

TROJANOWICZ, J. ORSKA-GAWRYS, I. SUROWIEC, B. SZOSTEK, K. URBANIAK-WALCZAK, J. KEHL AND M. WRÓBEL (2004): "Chromatographic investigation of dyes extracted from coptic textiles from the National Museum in Warsaw", *Studies in Conservation* 49, pp. 115-130.

VERHECKEN, A. (2007): "Relation between age and dyes of 1st millenium AD textiles found in Egypt". En A. De Moor y C. Flück (eds.): *Methods of dating ancient textiles of the 1 st millenium AD from Egypt and neighbouring countries*, pp. 206-213.

VERHECKEN, A (2005): "Relation between age and dyes of 1st millennium AD textiles found in Egypt". *Proceedings of the 4th meeting of the study group. Textiles from the Nile Valley*", Antwerp, 16-17 April, pp. 208-209.

V.V.A.A. TARRASA (1999): "*Egipte. Entre el sol y la media luna*". *Catálogo de la exposición*. Centro de Documentación y Museo Textil. Tarrasa.VII CIA – S1: BIOMATERIALES 2010.

V.V.A.A. (1991). "Tissus Coptes". Museee d'Art et d'Histoire. Catalogue. Geneve.

WOUTERS, J. (1995): "Dye analysis in a broad perspective: a study of 3rd to 10th century Coptic textiles from Belgian private collections", *Dyes in History and Archaeology* 13, pp. 38-45.

Anexo 1. Condiciones experimentales e instrumentación

Análisis Multiespectral

Cámara digital, Nikon D-100. La óptica seleccionada fue Nikon con una focal de 50 mm, para todos los casos.

Para la captura de registros producidos en el rango infrarrojo se utilizó una iluminación difusa con dos focos halógenos (Halogen Display Optic Lamp OSRAM). La exposición se realizó con un diafragma f:8. y un filtro infrarrojo (B+W 093) en el objetivo de la cámara. En el caso de la fotografía infrarroja la imagen final se convirtió a escala de grises y se mejoró el contraste general de la misma con el programa Photoshop.

Para la captura de registros producidos por radiación ultravioleta se utilizaron 4 tubos fluorescentes Mazda-Fluor Lumiere-Noir TFWN de 36 W (≈400 nm) repartidos de dos en dos a los lados del tejido. La distancia mínima al tejido fue de 1,5 metros. La exposición se realizó a f:8 de diafragma y un tiempo de 20 segundos.

Para la toma radiográfica el haz de rayos X se generó con un equipo de potencial constante con ventana de berilio de la marca PHILIPS con generador de 320 kV. Las condiciones de disparo fueron: 16 Kv, 5 mA, 100 seg. a una distancia de 1,5 m. La película empleada fue del tipo II, norma ASTM (D-7 de AGFA), en formato de rollo de 30 cm de ancho. Se ha revelado en proceso automático y continuo de 8 min. y a 30°C. La digitalización de la radiografía se realizó mediante un escáner, marca ARRAY CORPORATION, por transmisión, cuyo sistema

de detección incorpora una fuente de luz láser y sensor de impulsos foto-multiplicador. La resolución de digitalización fue de 50 micrones y el rango de densidad óptica 0-4,7. El modo de captura directa ha generado imágenes en formato TIFF, con una profundidad espectral de 12 bits.

Estudio Técnico

Microscopio estereoscópico NIKON, modelo SMZ 1500, iluminación por fibra óptica flexible INTRALUX, modelo 500-1.

Estudio los materiales constitutivos

Microscopio óptico Olympus BX51.

Microscopio estereoscópico NIKON, modelo SMZ 1500, iluminación por fibra óptica flexible INTRALUX, modelo 500-1.

El Sistema LC-DAD-QTOF fue adquirido a Agilent Technologies y está equipado con un cromatógrafo de líquidos acoplado a un detector diodo array modelo LC-DAD 1200 Series y un espectrómetro de masas modelo 6530 Accurate-Mass Q-TOF. La columna cromatográfica empleada es una Extend-C18 (dimensiones 50 x 2.1 mm, tamaño de partícula 1.8 mm) termostaticada a 35°C. Las fases móviles, (A) una disolución acuosa de ácido fórmico (HCOOH) al 0.1% y (B) acetonitrilo, son bombeadas a

un caudal de 0.8 ml/min en modo gradiente. El detector DAD trabaja en el intervalo de 200 nm a 800 nm. La fuente de ionización del espectrómetro de masas es una fuente de Electrospray (ESI), modelo Agilent JetStream Technology. Los análisis se llevan en modo negativo (V_{cap} : 3500 V) empleando una temperatura y caudal del gas nebulizador de 300°C y 8 l/min, respectivamente. La presión del nebulizador es de 55 psi. El espectrómetro de masas trabaja en modo de adquisición "Modo scan MS" en el intervalo de masas de 100-1700 m/z. Los datos son tratados en el Software MassHunter WorkStation. El Sistema GC-MS es un modelo GC-17A de Shimadzu equipado con un inyector automático, modelo AOC 20i y un detector de masas MS-QP5050A. La inyección se realiza en modo split con una relación 1:10. El gas portador empleado es helio. La temperatura del inyector es de 280°C y la columna utilizada es una columna capilar TRAC-SIL, TRB-5HT (25m x 0.33mm x 0.1µm). La temperatura del horno se programa aplicando el siguiente gradiente: 100°C a 150°C (mantenida durante 1 min) a 15°C/min, 150°C a 300°C (mantenida durante 20 min) a 7°C/min. El espectrómetro de masas cuenta con una fuente de ionización por impacto electrónico (70eV) y un analizador de cuadrupolo. La interfase se mantiene a 300°C. El modo de adquisición es en "Modo scan" dentro del intervalo de masas de 60-550 m/z empleando una velocidad de barrido de 0.5 s/scan.

Ventajas y limitaciones del análisis de los bienes culturales con PIXE: el caso de los vidrios romanos y de los pigmentos blancos en la pintura

Carolina Gutiérrez

Universidad Autónoma de Madrid

Servicio de Conservación, Restauración y Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico (SECYR)

Centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM)

carolina.gutierrez@uam.es

Resumen

El estudio de objetos pertenecientes al área del Arte y la Arqueometría, es decir, al estudio de los bienes culturales, constituye uno de los principales intereses para arqueólogos, restauradores, conservadores e historiadores del arte. Debido a sus múltiples ventajas, las técnicas con haces de iones, y entre ellas, la técnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission en configuración haz externo, se han constituido como una de las herramientas de análisis frecuentemente utilizadas en este campo de investigación.

El carácter no destructivo, junto con las ventajas de la técnica PIXE se ha ejemplificado en el presente trabajo con el análisis de un grupo de vidrios romanos provenientes del yacimiento de Duratón, en Segovia. Por su parte, el daño inducido ocasionalmente por la irradiación con iones se ilustra con el estudio de pigmentos blancos.

Palabras clave

Técnicas con haces de iones, PIXE, técnicas no destructivas, vidrios romanos, irradiación de pigmentos con haces de iones.

Abstract

The study of Cultural Heritage objects is one of the main tasks of archaeologist, restorers, curators and art historians. Due to their numerous advantages, Ion Beam Analysis (IBA) techniques, and among them, the PIXE (Particle Induced X-ray Emission) method, particularly in external beam setting, have become one of the most commonly used analytical tool in the field of Art and Archaeometry.

In this work, the non-destructive character and the advantages of PIXE technique has been exemplified by analysing a group of Roman glasses from the site of Duratón in Segovia. Moreover, the occasional effect of beam damage has been illustrated by the study of irradiation on white pigments.

Keywords

Ion Beam Analysis techniques, PIXE method, non-destructive techniques, roman glasses, ion beam irradiation of white pigments.

Introducción

Hoy en día, el rango de técnicas químicas, físicas y microestructurales empleadas para la caracterización de hallaz-



Figura 1. Fotografía del acelerador de partículas del CMAM.

gos arqueológicos es muy amplio. Si bien es cierto que todas las técnicas tienen sus pros y sus contras, en el estudio de los bienes culturales se debe tener en cuenta el valor intrínseco y la variedad de formas y de materiales con las que puede haberse fabricado un objeto.

Las técnicas de análisis con haces de iones, llamadas técnicas IBA, del inglés, *Ion Beam Analysis*, se vienen utilizando de forma sistemática en la ciencia de materiales desde los años 90 y actualmente son técnicas bien establecidas. Como respuesta a sus múltiples ventajas, es decir, que son rápidas, sensibles, cuantitativas, multielementales, pero principalmente, a su carácter no destructivo y no invasivo, durante la última década, se ha visto un aumento de la popularidad y el uso de tres de estas técnicas en el campo del Arte y la Arqueometría, estos son los métodos PIXE (Particle-Induced X-ray Emission), PIGE (Particle-Induced γ -ray Emission) y RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry). Además, dado que pueden ser utilizadas en condiciones atmosféricas, es posible analizar objetos de tamaños y formas muy variadas (caso común en las piezas del patrimonio histórico) y obtener información de diferentes áreas de la pieza en cuestión.

El método PIXE es uno de los más utilizados en el campo de la arqueometría, debido principalmente a su carácter no destructivo, a que no se requiere preparación de muestras y a la posibilidad de obtener información cuantitativa referente a la composición química (incluyendo los elementos traza) de piezas antiguas de cualquier forma y tamaño. Además, presenta la ventaja sobre otras técnicas de análisis de tener buenos límites de detección para un amplio rango de elementos. Con



Figura 2. Fotografía de la línea de extensión del acelerador de partículas del CMAM conocida como micro-haz externo.

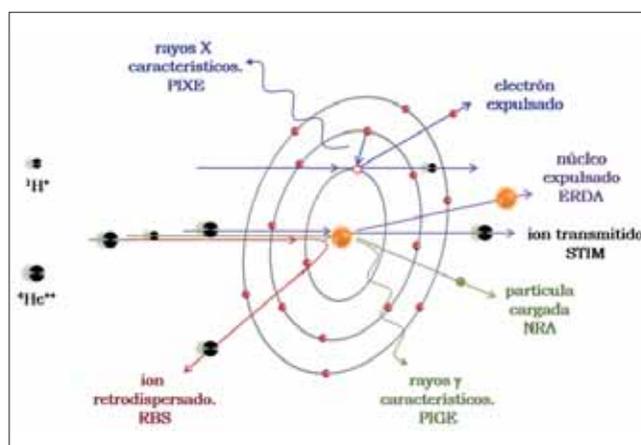


Figura 3. Diagrama de los procesos fundamentales de las técnicas IBA: Particle Induced X-ray Emission (PIXE), Elastic Recoil Detection Analyses (ERDA), Scanning Transmission Ion Microscopy (STIM), Nuclear Reaction Analysis (NRA), Particle Induced Gamma-ray Emission (PIGE) y Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS).

estos datos, se puede llegar a obtener información referente a la proveniencia y autenticidad de los objetos, la identificación de materiales y de las técnicas de fabricación empleadas en la antigüedad, y la detección de alteraciones superficiales y de posibles restauraciones.

Sin embargo, existen ciertas limitaciones al carácter no destructivo de las técnicas IBA. La evidencia de esta afirmación la muestran ciertos materiales, como cerámicas, algunos pigmentos y determinados minerales (p. e. la turquesa), los cuales, al ser irradiados con haces de partículas presentan una coloración o marca en el lugar de impacto del haz.

Los aceleradores de iones son las herramientas necesarias para la aplicación de las técnicas IBA. Para

Objeto artístico o arqueológico	Material de interés	Referencia
Papiro antiguo	Tinta	Lövestam y Swietlicki, 1990: 307 – 310
Murales mayas	Pigmento azul	Sánchez del Río <i>et al.</i> 2004: 1619 – 1625
Cerámicas del siglo xv	Lustre metálico	Polvorinos del Río, Castaing y Aucouturier 2006: 596 – 600
Estatua antigua, gemas de Torredonjimeno	Gemas	Calligaro <i>et al.</i> 1998: 846-850
Tesoro Torredonjimeno	Metales dorados	Perea <i>et al.</i> 2006: 638 - 641
Cerámica y vidrios del siglo xviii y xix	Cerámica y vidrios	Gihwala <i>et al.</i> 1984: 408-411
Momia egipcia antigua y hombre moderno	Huesos	Cholewa <i>et al.</i> 1987: 423 - 425

Tabla 1. Ejemplos de materiales analizados con técnicas IBA.

ello, el Centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM) de la Universidad Autónoma de Madrid, cuenta con un acelerador electrostático tipo Tándem y diferentes líneas de extensión para la investigación en Ciencia de Materiales. Una de las líneas, conocida como micro-haz externo, se utiliza principalmente para estudios de los Bienes Culturales.

En el presente escrito, luego de una breve descripción del acelerador de partículas del CMAM y de su línea del micro-haz externo, se hablará de manera general de las técnicas con haces de iones, haciendo énfasis en el método PIXE. Por su parte, las ventajas de dicho método se ilustrarán con el análisis realizado sobre una serie de vidrios provenientes del yacimiento de Duratón, en Segovia, España, mientras que la limitación se verá reflejada con el estudio de pigmentos blancos.

El acelerador del centro de Micro-Análisis de Materiales (CMAM)

El acelerador lineal electrostático del CMAM es un acelerador de tipo tándem de 5 MV diseñado e instalado por la compañía High Voltage Engineering European (HVEE). Dicho acelerador (fig. 1) está dotado con dos fuentes de iones que le permiten disponer de prácticamente cualquier ion desde el H hasta el Au y posee nueve líneas de extensión experimentales (Pascual, 2004; Climent *et al.*, 2004: 400-404). Entre ellas, la línea del micro-haz externo está operativa desde marzo del año 2003 para la aplicación de técnicas con haces de iones al estudio del patrimonio histórico y cultural.

La línea del micro-haz externo en el CMAM

En los estudios arqueométricos generalmente se utilizan dos sistemas de montaje para el análisis por técnicas IBA: cuando la irradiación se realiza en una cámara de

vacío, se conoce como haz interno y cuando se extraen las partículas al aire, haz externo.

La línea del micro-haz externo del CMAM (Enguita *et al.* 2004: 384-388) está situada a 15° a la izquierda del eje del acelerador (fig. 2) y puede llegar a producir haces de iones de diámetro de unas pocas micras.

Cuando el haz de protones proveniente del acelerador de partículas entra en la línea, inicialmente pasa a través de un sistema de colimación para la reducción del tamaño del haz, posteriormente es focalizado con cuadrupolos magnéticos y finalmente, sale al aire al atravesar una lámina delgada de un material fino (Si_3N_4 , kapton, etc.) conocida como ventana de salida. Para facilitar el posicionamiento y la observación de las muestras, se utiliza un microscopio con cámara de vídeo incorporada, un láser y una fibra óptica de iluminación.

Para medir el número de productos emitidos (partículas o fotones) luego del impacto del haz de iones con la muestra, y su energía, se utilizan diferentes tipos de detectores. Actualmente, la línea del micro-haz externo del CMAM dispone de dos detectores de rayos X, uno de los cuales se utiliza para detectar los rayos X de los elementos ligeros (de 1 a 10 keV) mientras que el otro se emplea para la detección de los rayos X de los elementos pesados (de 7 a 40 keV). Las medidas de la técnica RBS, se realizan con detectores de partículas insensibles a la luz (ciego). Cuando se requiere, se coloca un detector de rayos gamma, lo que permite aplicar las técnicas PIXE, PIGE y RBS simultáneamente.

Técnicas con haces de iones

De manera general, en las técnicas IBA un haz de partículas cargadas y aceleradas, con energía del rango de los millones de eV, se dirige a una muestra y como resultado se producen distintos eventos atómicos y nucleares, que dan lugar a la emisión de diferentes productos, entre



Figura 4. Vista general del yacimiento de Duratón.

ellos: rayos X, rayos γ y partículas cargadas. Cuando el producto emitido son rayos X, aplicamos la llamada técnica PIXE, si se trata de rayos gamma, la técnica PIGE y, si son partículas cargadas, la técnica RBS, NRA o ERDA. Desde el punto de vista experimental, cada una de las técnicas requiere el uso de un tipo determinado de detector para capturar cada uno de los productos. La medida de la energía y del número de productos emitidos, proporciona la composición elemental de la muestra (PIXE), la composición de los elementos ligeros (PIGE) y/o la distribución en profundidad de la composición elemental (RBS). En la figura 3 se muestran los diferentes procesos que ocurren cuando se irradia un material.

La gran versatilidad de las técnicas de análisis con haces de iones, ha permitido su aplicación en campos tan diversos (Malmqvist, 2004: 817-827) como la Medicina, Biología (Denker *et al*, 2005: 61-68), Ciencias Medioambientales (Malmqvist, 1994: 84-94), Ciencia de Materiales (Termer y Nastasi, 1995) y el Arte y la Arqueometría (Calligaro, Dran y Salomon, 2004: 227-276).

Técnicas IBA en el estudio de bienes culturales

De manera general, los estudios arqueométricos se realizan con el objetivo de identificar los materiales, la proveniencia y las técnicas de fabricación con la cual fueron hechos los objetos.

La identificación de materiales es primordial en los estudios de interés artístico, ya que proporciona información acerca del uso de los materiales en la antigüedad, la tecnología y habilidades de fabricación e incluso, según los resultados del análisis, la posible autenticación del objeto.

La gran versatilidad de las técnicas con haces de iones y en particular su alta sensibilidad, facilitan el estudio de la proveniencia de objetos por medio de la detección de



Figura 5. Fotografía de algunos de los fragmentos de vidrio procedentes del yacimiento de Duratón.

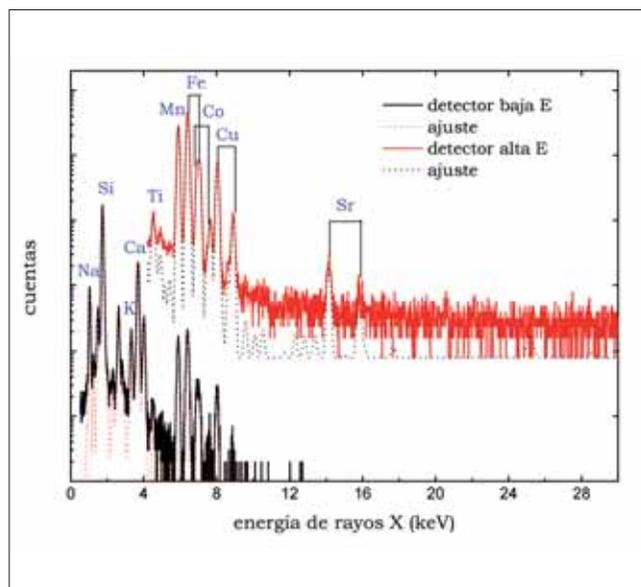


Figura 6. Espectro PIXE de un fragmento de vidrio de coloración azul. La línea continua negra representa el espectro obtenido con el detector de elementos ligeros, con su correspondiente ajuste (en puntos rojos) y la línea continua roja, el espectro obtenido con el detector de elementos traza, con su ajuste en puntos negros.

los elementos químicos presentes a nivel de traza¹. Tras la cuantificación de estos elementos, los resultados se comparan con muestras de diferentes yacimientos bien definidos, o bases de datos haciendo uso de métodos estadísticos multivariables. Los elementos traza se utilizan

¹ Presentes en un material en concentraciones muy bajas (menos de 0.1%) y que son característicos del lugar de origen.

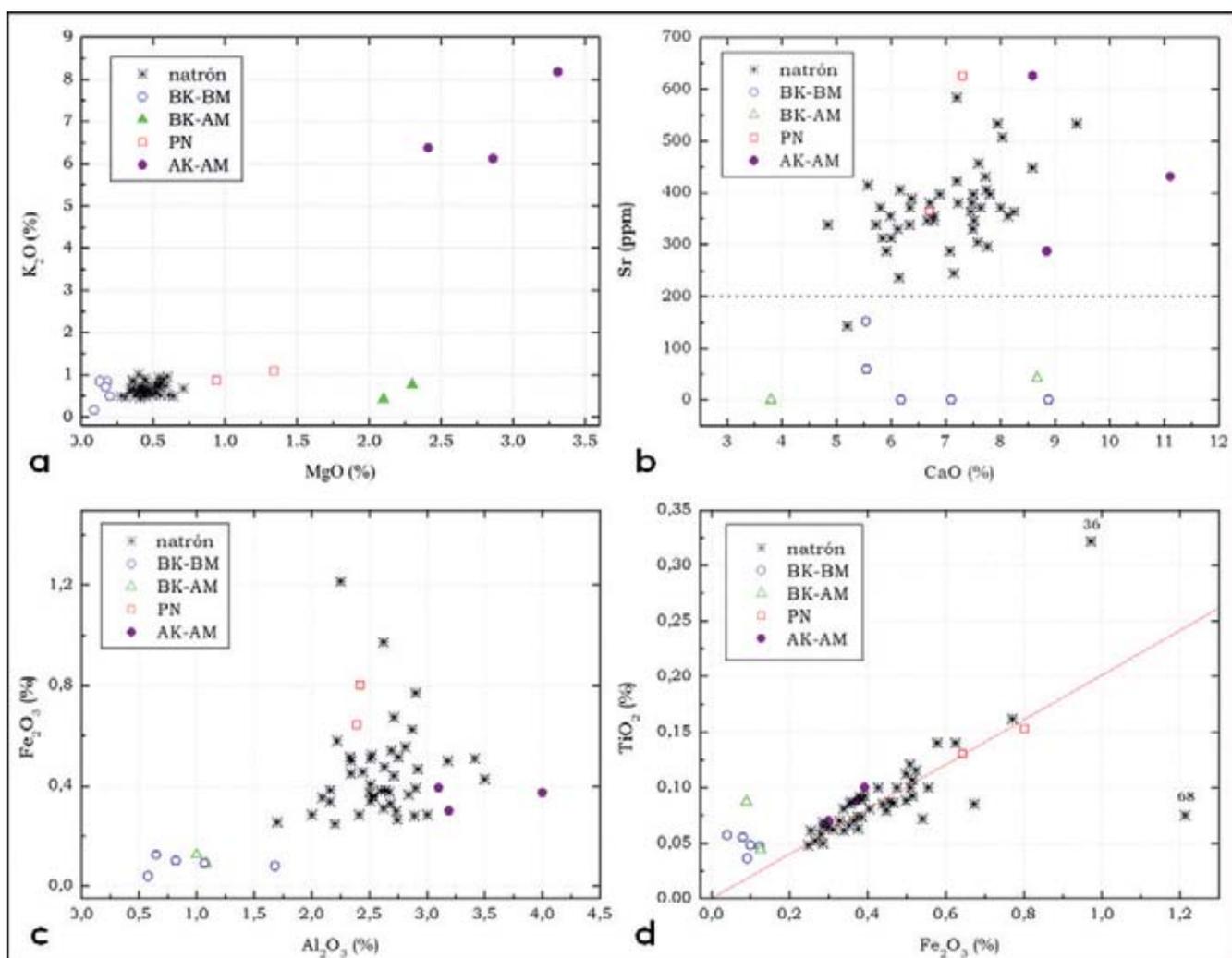


Figura 7. Composición de a: K_2O en función de la composición de MgO ; b: Sr en función de la composición de CaO ; c: Al_2O_3 en función de la composición de Fe_2O_3 y d: Fe_2O_3 en función de la composición de TiO_2 . Los datos se expresan en % en peso y en ppm para el Sr .

frecuentemente para identificar rutas antiguas y establecer nexos entre poblaciones. Entre los materiales estudiados con este objetivo, se pueden citar obsidias (Poupeau *et al.* 1996: 443 - 450), esmeraldas (Calligaro *et al.* 2000: 769 - 774; Yu, Tang y Tay, 2000: 267 - 278; Gutiérrez *et al.* 2008: 390-396) y cerámicas (Zucchiatti *et al.* 1998: 893 - 896), entre otros.

La interpretación adecuada de los resultados analíticos, permite entender los trabajos de los artesanos antiguos y por ende, las técnicas de fabricación aplicadas. Además, es posible detectar falsificaciones, reparaciones u ornamentos añadidos a las piezas originales (Demortier, 1992: 481 - 487; Demortier, 1992: 347 - 353).

En la tabla 1 se presentan algunos ejemplos de bienes culturales analizados con las técnicas IBA.

El método PIXE

La emisión de rayos X inducida por partículas es ampliamente utilizada en arqueometría gracias a la baja intensidad de corriente (menos de 10 nA, es decir, menos de algunas decenas de mW), al hecho de que no se necesita ningún tratamiento previo de la muestra ya que se pueden llevar a cabo medidas en el aire. Por lo tanto, la técnica es no invasiva, no destructiva y puede ser aplicada a artefactos de grandes dimensiones.

El método PIXE permite la determinación rápida, en algunos minutos, de la composición elemental de una muestra, en condiciones ideales tiene límites de detección del rango de los $\mu g/g$ para un amplio número de elementos y posee un carácter multielemental

(en un único análisis es posible determinar todos los elementos presentes en la muestra, desde el Na al U). Esta es la razón por la cual es la técnica más utilizada en la determinación de elementos traza.

Para la irradiación del material, se emplean iones con energía en el rango de 0.5 a 10 MeV (normalmente protones de 2 a 3 MeV) y para registrar los rayos X emitidos, se usan detectores de rayos X de estado sólido de Si(Li) o de germanio de alta pureza, los cuales discriminan los diferentes rayos X a través de sus energías. La energía de los rayos X emitidos es característica del átomo bombardeado en el proceso de irradiación, y el número de rayos X producido para cada elemento que compone el material, es función de la concentración elemental de la muestra (Dran, Calligaro y Salomon, 2000: 135-162; Johansson y Campbell, 1988).

A continuación se mostrarán los dos casos de estudio con los cuales se ilustrarán tanto las ventajas como las desventajas de la técnica PIXE.

Ventajas de la técnica PIXE: el caso de los vidrios romanos de Duratón

La composición química de un vidrio puede ser utilizada como herramienta de datación relativa y por consiguiente, es posible obtener información del origen de los objetos. Esto es, dependiendo de las facilidades que haya podido tener una civilización antigua para acceder a los ingredientes base, a lo largo de los períodos de la historia, se han utilizado diferentes tipos de fundentes, estabilizantes y vitrificantes para la fabricación del vidrio.

En cuanto al fundente, se sabe que tanto los vidrios fabricados con natrón como aquellos hechos con cenizas de Salicornia, presentan un alto contenido de sodio, pero es posible diferenciarlos de acuerdo a la cantidad de K_2O y MgO . Así, cuando un vidrio posee un porcentaje menor del 1.5% de cada uno de estos óxidos corresponde a un vidrio fabricado con natrón, mientras que contenidos mayores a ese valor se refieren a vidrios producidos con cenizas de Salicornia (Freestone, 2006: 201- 210).

La presencia de los elementos Fe, Ti y Al en el vidrio está relacionada con la utilización de arena (el vitrificante) como materia prima de partida, ya que este ingrediente contiene impurezas de minerales como la ilmenita ($FeTiO_3$) o feldespatos (Goffer, 2007: 111-134).

El tipo de estabilizante se evalúa de acuerdo al contenido de estroncio en las muestras. Cuando la fuente de cal es de origen marino, los contenidos de Sr tienden a ser altos (del orden de centenas de $\mu g/g$), mientras

que, cuando se usa la piedra caliza, los valores de este elemento son muy bajos (Freestone *et al.* 2003: 19-32).

Para el caso de los vidrios provenientes de Duratón, la técnica PIXE resulta apropiada para la determinación de la composición química, ya que con ella se detectan de una forma rápida, tanto los componentes principales (que para este material son los elementos ligeros), como los elementos traza (Calligaro, 2008: 169 – 177 y Zucchiatti *et al.*, 2007: 307 – 314).

Los vidrios del yacimiento de Duratón

El yacimiento, conocido como “Los Mercados de Duratón”, se sitúa a pocos kilómetros al Este de Sepúlveda y, se sabe que fue un núcleo de población de carácter urbano de grandes dimensiones, considerado como el solar de una ciudad romana (Martínez-Caballero y Prito-Vázquez, 2002). Actualmente, este lugar es uno de los puntos arqueológicos más interesantes de la Provincia de Segovia. En la figura 4 se muestra una fotografía de una vista general del yacimiento.

En este estudio se han analizado fragmentos de vidrio procedentes de las campañas de recolección efectuadas en los años 2001 y 2002. Los fragmentos han sido recopilados de niveles revueltos y por lo tanto no es posible realizar una cronología. Teniendo en cuenta que algunos de los vidrios muestran un ligero deterioro, costras de corrosión o irisaciones, se procedió a pulir una pequeña zona (menos de 1 mm^2) de las piezas con el objetivo de examinar la matriz vidriosa del interior de las muestras. En la figura 5 se muestran algunos de los fragmentos analizados.

Los análisis de los vidrios de Duratón

Mediante el análisis con el método PIXE, se detectaron y cuantificaron tanto los elementos mayoritarios y minoritarios del vidrio (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K y Ca), como los elementos traza (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Sn, Sb y Pb). A modo de ejemplo, en la figura 6 se muestran los dos espectros de rayos X obtenidos para uno de los fragmentos de vidrio.

En la figura 7 se muestran las gráficas bi-variables que cotejan las composiciones de K_2O y MgO , de Sr y CaO, de Al_2O_3 y Fe_2O_3 y de Fe_2O_3 y TiO_2 .

Como se puede observar, se distinguen cinco conjuntos de datos:

Grupo 1, *Natrón* (estrellas negras): Grupo principal al cual pertenecen la mayoría de muestras de vidrio (44 del total de 56 análisis). Se han nombrado “natrón” por contener valores similares a los fabricados con este

Pigmento	Nombre	Fórmula	Origen
Cerusita	Carbonato de plomo (II)	$PbCO_3$	Mineral
Hidrocerusita	Carbonato básico de plomo (II)	$PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Mineral y sintético (500 – 1500 a. C)
Sulfato de plomo	Sulfato de plomo (II)	$PbSO_4 \cdot 3PbO \cdot H_2O$	Mineral $PbSO_4$
Blanco de zinc	Óxido de zinc	ZnO	Sintético (1834)
Blanco de titanio	Óxido de titanio (IV)	TiO_2	Sintético (1947)

Tabla 2. Listado de pigmentos blancos estudiados, nomenclatura, fórmula química y origen (Clark, 2002: 7-20). En los pigmentos sintéticos, se da la fecha inicial de síntesis.

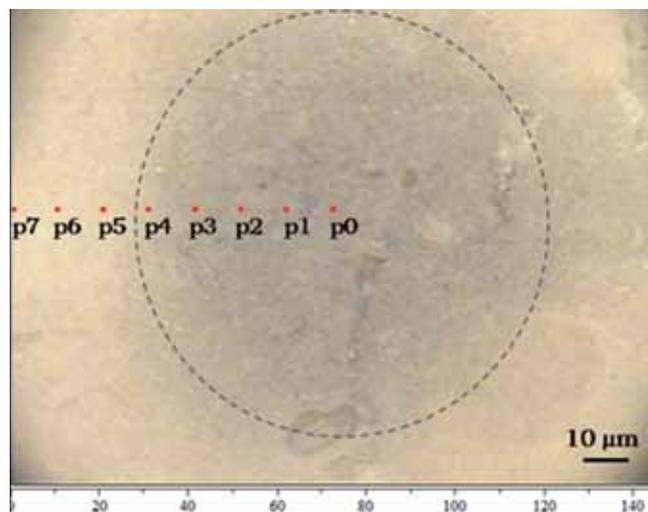


Figura 8. Fotografía de la hidrocerusita mostrando los puntos analizados por microscopía Raman para la marca producida por la irradiación con el haz. Cada punto de color rojo muestra el lugar aproximado donde se tomó el espectro Raman. Para mejorar la visualización de la marca del haz se ha superpuesto una línea discontinua gris.

mineral ($Na_2CO_3 \cdot HNaCO_3 \cdot 2H_2O$). Presentan altos niveles de estroncio, sugiriendo que la fuente de calcio son conchas de mar. Los niveles de los óxidos de Fe, Ti y Al, junto con el comportamiento lineal entre los óxidos de hierro y titanio, muestran que estos elementos no se añadieron intencionalmente, sino que son componentes de la arena. La composición química de este grupo es típica de vidrios producidos en la época romana.

Grupo 2, *PN* (cuadrados rojos): dos muestras color verde claro pertenecen a este grupo. A este conjunto se le ha llamado “posible natrón” (PN) ya que, aunque su valor de MgO lo aleja un poco del grupo 1, el contenido de MgO y K_2O es menor a 1.5%. A excepción del contenido de MgO, los demás valores se asemejan al grupo *Natrón*, por lo tanto puede también considerarse como producido en la época romana.

Grupo 3, *BK-BM* (círculos azules): grupo formado por 5 muestras. Presentan composiciones muy bajas en todos los compuestos, con lo cual pudieron purificar el

natrón, la cal y la arena antes de su fabricación o bien, pueden ser de una producción moderna.

Grupo 4, *BK-AM* (triángulos verdes): dos fragmentos incolores componen este grupo. La composición de K_2O es inferior al 1.5%, muestra bajos niveles de Sr, pero presenta un contenido alto de MgO, con lo cual, es posible pensar que se utilizó dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) como agente estabilizante o que este mineral está presente como impureza en la arena. Los bajos niveles de Fe_2O_3 , TiO_2 y Al_2O_3 , sugieren que han sido producidos con sílice muy pura. Al igual que el grupo BK-BM, su peculiar composición se puede explicar con el uso de ingredientes purificados o con una producción moderna.

Grupo 5, *AK-AM* (puntos púrpura): grupo de tres piezas con niveles elevados de óxidos de potasio y magnesio, lo cual indica la utilización de cenizas de plantas como fundente. El alto contenido en estroncio se explica por este mismo motivo. Estas tres muestras podrían haberse hecho en la época medieval ya que este tipo de vidrios aparecieron en el Occidente de Europa después del siglo IX.

Conclusiones

En el presente estudio se ha mostrado el potencial del método PIXE aplicado a vidrios antiguos, proporcionado un análisis elemental completo, que ha servido para la correcta identificación de las materias primas utilizadas en la fabricación de los fragmentos de vidrios de Duratón y, además resultó ser muy eficiente en el análisis rápido de un gran número de piezas.

El método PIXE demostró ser multielemental, sensible y no invasivo sobre muestras de diferentes formas y tamaños.

Limitaciones de la técnica PIXE: el caso de los pigmentos blancos

Con el presente estudio se evidencia la limitación de la técnica de análisis PIXE en el estudio de algunos pigmentos,

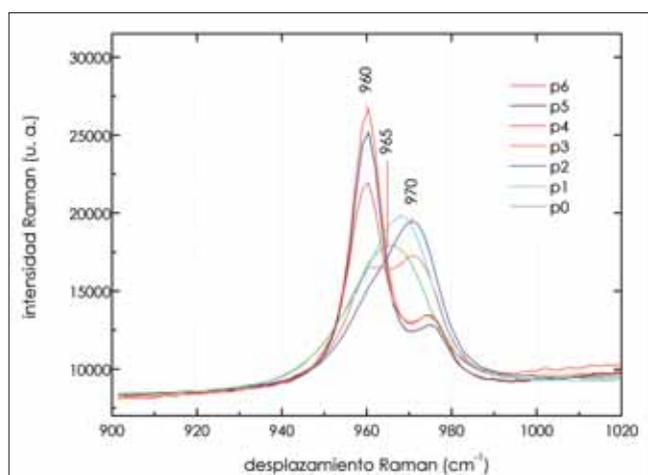


Figura 9. Espectros Raman de la región del pico a 960 cm^{-1} del sulfato de plomo, tomados desde el centro de la marca (p0) hasta la zona no irradiada (p6). Los espectros se han desplazado verticalmente para poder apreciarlos con mayor claridad. u. a.: unidades arbitrarias.

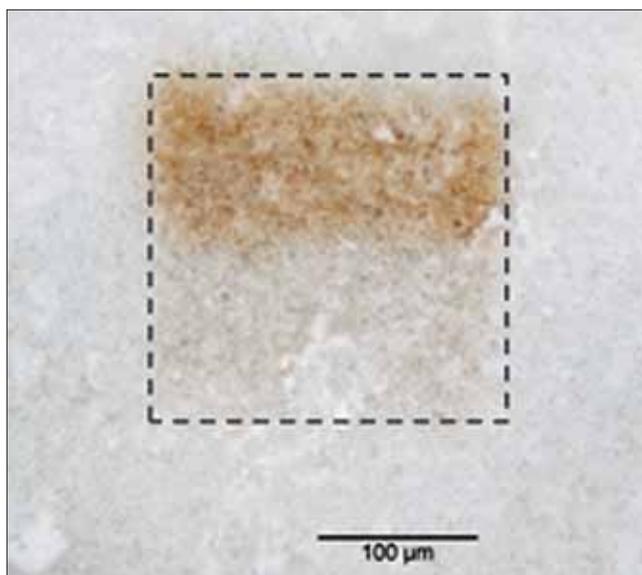


Figura 10. Fotografía de la cerusita después de ser sometida a la irradiación con luz UV. Para mejorar la visualización del haz se ha superpuesto una línea discontinua gris.

ya que, luego de someter estos materiales a la irradiación con haces de iones, se produce la formación de una marca o coloración oscura en el lugar de impacto del haz. Por tal motivo la aplicación de las técnicas con haces de iones en pinturas no ha sido muy utilizada. Siendo consciente de dicha problemática, se ha comprobado que la irradiación con luz UV permite una recuperación parcial del color inicial del pigmento. Esta investigación se realizó en el acelerador de partículas AGLAE del laboratorio del C2RMF (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France) del

Museo del Louvre, en París, y se enmarca dentro del interés de promover la utilización del método PIXE en pinturas.

Los pigmentos estudiados fueron tres blancos de plomo (cerusita, hidrocerusita y sulfato de plomo), blanco de zinc y blanco de titanio. En la tabla 2 se listan sus nombres químicos, fórmulas y origen.

La marca del haz en los pigmentos blancos

Luego de la irradiación con un haz de protones a 3 MeV a dosis elevadas y en grandes zonas (para facilitar la observación visual), se evidenció la formación de una marca cuya tonalidad fue más oscura en los blancos de plomo, con respecto al blanco de zinc y al blanco de titanio.

Para la evaluación de los sucesos que pueden ocurrir en el proceso de irradiación de los pigmentos, se tomaron espectros con microscopía Raman, tanto en las marcas producidas por el impacto del haz, como en el material sin irradiar (fig. 8). El aumento o la disminución de ciertas bandas características para cada pigmento, reveló la presencia de transformaciones a nivel estructural.

De manera general, en los espectros Raman de todos los pigmentos estudiados se observó, en la zona irradiada por el haz, una disminución en la altura de los picos, y para el caso del sulfato de plomo y el blanco de zinc, un aumento o la formación de nuevas bandas.

A manera de ejemplo, en la figura 9 se observa en el espectro del sulfato de plomo la disminución progresiva en la altura del pico Raman a 960 cm^{-1} paralelamente al aumento del pico a 970 cm^{-1} y la final combinación de los dos picos a 965 cm^{-1} . Estos picos se asignan a estiramientos del grupo SO_4^{2-} de los oxisulfatos $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ y $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, respectivamente (Emelie *et al.* 2006: 525-529). El análisis completo, mostrando el comportamiento de cada pigmento se puede encontrar en Gutiérrez, 2009: 215-256.

Tratamiento de recuperación del color inicial del pigmento

Los pigmentos irradiados se iluminaron con una lámpara OSRAM L36W/3 de luz UV (350 – 400 nm) durante 25 días. Las muestras se situaron a 10 cm de la lámpara, de tal forma que la densidad de potencia fue de 10 mW/cm^2 (calculada de acuerdo a las especificaciones del manual de operación). Para efectos de comparación, la mitad de cada marca se cubrió con un papel adhesivo, con el objetivo de proteger una zona de la luz UV.

En la figura 10 se ve claramente una disminución en la intensidad de la marca producida por el haz en el pigmento cerusita, con lo cual, se demuestra que el

procedimiento planteado resulta efectivo para la recuperación de la coloración inicial del pigmento.

Teniendo en cuenta que las dosis aplicadas en el presente estudio fueron mucho más intensas que las de un experimento PIXE llevado a cabo en condiciones normales, es de esperar que la marca creada al impactar el haz de partículas en pigmentos desaparezca después de la iluminación con UV.

Conclusiones

En el presente estudio se comprobó que ciertos pigmentos son muy sensibles a la irradiación con haces de partículas. De acuerdo a los espectros Raman, es evidente que el impacto del haz con el pigmento produce algún tipo de efecto sobre la superficie irradiada.

Aunque la formación de la marca oscura en pigmentos haya limitado el uso de las técnicas IBA, ahora, gracias al tratamiento con luz UV, se abre una puerta para la aplicación de estas técnicas de análisis en pinturas.

Conclusiones generales

Gracias a sus múltiples ventajas, PIXE se constituye como una herramienta muy valiosa para la determinación de la composición elemental de objetos pertenecientes al campo del Arte y la Arqueometría. Por su parte, cuando se requiere otro tipo de información que la técnica no ofrece (como la identificación de fases cristalinas, etc.), el carácter no destructivo del método permite la aplicación de otras técnicas de análisis. Además, para el caso de algunos materiales sensibles a la irradiación con iones, la post-iluminación con luz UV reduce los posibles daños a nivel visual inducidos por dicho proceso.

La unión entre el Arte y la Ciencia permite llevar a cabo estudios más profundos, que llevan a conclusiones sólidas sobre la historia de los objetos estudiados e indirectamente de las civilizaciones implicadas.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a todo el equipo técnico del CMAM y de AGLAE en el C2RMF por todo el soporte y el manejo del acelerador. El estudio de los vidrios de Duratón no se hubiera podido llevar a cabo sin la colaboración de Ignacio Montero, Alessandro Zucchiatti y Aurelio Climent-Font. También quiero expresar mi agradecimiento a Lucile Beck por toda su ayuda en el estudio de pigmentos.

Bibliografía

CALLIGARO, T.; MOSSMANN, A.; POIROT, J. P. y QUERRÉ, G. (1998): "Provenance study of rubies from a Parthian statuette by PIXE analysis", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 136 – 138, pp. 846-850.

CALLIGARO, T.; DRAN, J.-C.; POIROT, J.-P.; QUERRÉ, G.; SALOMON, J. y ZWAAN, J.C. (2000): "PIXE/PIGE characterisation of emeralds using an external microbeam", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 161 - 163, pp. 769-774.

CALLIGARO, T.; DRAN, J.-C. y SALOMON, J. (2004): "Ion beam microanalysis" en Janssens, K. y Van Grieken, R. (ed) *Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*, Elsevier, pp. 227-276.

CALLIGARO, T. (2008): "PIXE in the study of archaeological and historical glass", *X-Ray Spectrometry*, 37, pp. 169-177.

CHOLEWA, M.; KWIATEK, W. M.; JONES, K. W. y SCHIDLOVSKY, G. (1987): "Elemental concentrations in bones from an ancient egyptian mummy and from a contemporary man". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 22, pp. 423-425.

CLARK, R. J. H. (2002): "Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface", *Comptes Rendus Chimie*, 5, pp. 7-20.

CLIMENT-FONT, A.; PASZTI, F.; GARCIA, G.; FERNANDEZ-JIMENEZ, M. T. y AGULLO, F. (2004): "First measurements with the Madrid 5 MV tandem accelerator". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 219-220, pp. 400-404.

DEMORTIER, G. (1992): "Ion beam analysis of gold jewelry". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 64, pp. 481-487.

DEMORTIER, G. (1992): "Ion beam studies of archaeological gold jewellery items". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 113, pp. 347-353.

DENKER, A.; HOMEYER, H.; KLUGE, H.; OPITZ-COUTUREAU, J. (2005): Industrial and medical applications of high-energy ions, *Nuclear Instruments and Methods B*, 240, pp. 61-68.

- DRAN, J. C.; CALLIGARO, T. y SALOMON, J. (2000): "Particle Induced X-ray Emission" en Ciliberto, E. y Spoto, G. (ed) *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, John Wiley, New York, pp. 135-162.
- EMELIE, P.Y.; PHILLIPS, J. D.; BULLER, B. y VENKATESWARAN, U. D. (2006): "Free Carrier Absorption and Lattice Vibrational Modes in Bulk ZnO", *Journal of Electronic Materials*, 35 (4), pp. 525-529.
- ENGUITA, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M. T.; GARCÍA, G.; CLIMENT-FONT, A.; CALDERÓN, T. y GRIME, G. W. (2004): "The new external microbeam facility at the 5 MV Tandetron accelerator laboratory in Madrid: beam characterisation and first results". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 219-220, pp. 384-388.
- FREESTONE, I.C.; LESLIE, K.A.; THIRLWALL, M. y GORINROSEN, Y. (2003): "Strontium isotopes in the investigation of early glass production: Byzantine and early Islamic glass from the near east", *Archaeometry*, 45 (1), pp. 19-32.
- FREESTONE, I. C. (2006): "Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective", en Maggetti, M. y Messiga, B. (ed.) *Geomaterials in Cultural Heritage*, Geological Society London, Londres, pp. 201-210.
- GIHWALA, D.; JACOBSON, L.; PEISACH, M. y PINEDA, C.A. (1984): "Determining the origin of 18th and 19th century pottery and glasses using PIXE and PIPPS". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 3, pp. 408-411.
- GOFFER, Z. (2007): *Archaeological Chemistry*, John Wiley and Sons, Nueva York, pp. 111-134.
- GUTIERREZ, P. C. (2009): *Aplicación de técnicas analíticas con haces de iones en la caracterización de materiales de interés arqueológico y artístico*, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- GUTIÉRREZ, P. C.; PEREA, A.; YNSA, M. D y CLIMENT-FONT, A. (2008): "Estudio PIXE y PIGE de gemas en el tesoro torredonjimeno", *VII Congreso Ibérico de Arqueometría*, Madrid, pp. 390-396.
- JOHANSSON, S. A. E. y CAMPBELL, J. L. (1988): *PIXE a novel technique for elemental analysis*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- LÖVESTAM, N. E. G. y SWIETLICKI, E. (1990): "PIXE analysis and imaging of papyrus documents", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 45, pp. 307-310.
- MALMQVIST, K.G. (1994): Ion beam analysis for the environment, *Nuclear Instruments and Methods B*, 85, pp. 84-94.
- MALMQVIST, K. G. (2004): Accelerator-based ion beam analysis—an overview and future prospects, *Radiation Physics and Chemistry*, 71(3-4), pp. 817-827.
- MARTÍNEZ-CABALLERO, S. y PRITO-VÁZQUEZ, G. (2002): *Duratón romano. El yacimiento arqueológico de los Mercados de Duratón*, Historia Digital.
- PASCUAL, C. (2004): *Experimental determination of stopping forces for ions in matter*, Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.
- PEREA, A.; CLIMENT-FONT, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M.; ENGUITA, O.; GUTIÉRREZ, P.C.; CALUSI, S.; MIGLIORI, A. y MONTERO, I. (2006): "The visigothic treasure of Torredonjimeno (Jaén, Spain): A study with IBA techniques". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 249, pp. 638-641.
- POLVORINOS DEL RIO, A.; CASTAING, J. y AUCOUTURIER, M. (2006): "Metallic nano-particles in lustre glazed ceramics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 249, pp. 596-600.
- POUPEAU, G.; BELLOT-GURLET, L.; DORIGHEL, O.; CALLIGARO, T.; DRAN, J.C. y SALOMON, J. (1996): "Obsidian circulation in prehispanic times in Colombia and Ecuador: A coupled PIXE/fission track dating approach", *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences - SerieIIa: Sciences de la Terre et des Planetes*, 323 (5), pp. 443-450.
- SÁNCHEZ DEL RÍO, M.; MARTINETTO, P.; SOMOGYI, A.; REYES-VALERIO, C.; DOORYHÉE, E.; PELTIER, N.; ALIANELLI, L.; MOIGNARD, B.; PICHON, L.; CALLIGARO, T. y DRAN, J.-C. (2004): "Microanalysis study of archaeological mural samples containing Maya blue pigment", *Spectrochimica Acta Part B*, 59, pp. 1619-1625.
- TERMER, J. R. y NASTASI, M. (1995): *Handbook of modern ion beam materials analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh.

YU, K. N.; TANG, S. M. y TAY, T. S. (2000): "PIXE studies of emeralds", *X-Ray Spectrometry*, 29, pp. 267-278.

ZUCCHIATTI, A.; CARDONIA, F.; PRATIA, P.; LUCARELLI, F.; MANDÒ, P. A. y MARTINO, G. P. (1998): "PIXE analysis of pottery from the recovery of a renaissance wreck", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 136 – 138, pp. 893-896.

ZUCCHIATTI, A.; CANONICA, L.; PRATI, P.; CAGNANA, A.; ROASCIO, S. y CLIMENT-FONT, A. (2007): "PIXE analyses of V–xvi century glasses from the archaeological site of San Martino di Ovaro (Italy)", *Journal of Cultural Heritage*, 8, pp. 307-314.

Un prototipo di scanner a lente mobile per riflettografia IR ad alta risoluzione: suo impiego per il rilievo della prospettiva

Duilio Bertani

CNR-INO. Centro di Riflettografia IR e Diagnostica dei Beni Culturali

Università degli Studi di Milano

duilio.bertani@mi.infn.it

Riassunto

Questo articolo descrive le motivazioni che hanno portato alla progettazione del prototipo di scanner riflettografico a lente mobile (MLS) ed illustra le principali caratteristiche che lo rendono uno strumento ideale per il rilievo del tracciato prospettico dei dipinti. A titolo di esempio viene descritto come è stato ricavato il tracciato prospettico di alcune opere di grandi dimensioni, a partire dal disegno preparatorio.

This paper describes why the moving lens scanner (MLS) prototype was developed and the main features which make it an ideal tool for the tracing of the perspective of paintings. As an example, it is also described how the perspective of a few large paintings was derived from their underdrawings.

Parole chiave

Infrared reflectography, perspective, image plane scanner, moving lens scanner.

Abstract

This paper describes why the moving lens scanner (MLS) prototype was developed and the main features which

make it an ideal tool for the tracing of the perspective of paintings. As an example, it is also described how the perspective of a few large paintings was derived from their underdrawings.

Keywords

Infrared reflectography, perspective, image plane scanner, moving lens scanner.

Introduzione

La progettazione e lo sviluppo di prototipi per riflettografia infrarossa presso il *Centro di Riflettografia IR e Diagnostica dei Beni Culturali* dell'Università degli Studi di Milano, sono sempre stati finalizzati a fornire una adeguata risposta alle necessità di storici dell'arte e restauratori. Da questo punto di vista si è dimostrata particolarmente produttiva la collaborazione con prestigiose istituzioni museali e centri di restauro, nazionali ed esteri. Questo contatto diretto ha permesso infatti di usufruire della loro preziosa esperienza sia durante le prime fasi della progettazione che in seguito, quando i prototipi sono stati trasferiti nelle loro sedi per i test sul campo e la messa a punto. Una impostazione della attività di ricerca che possiamo definire



Figure 1. Immagine prodotta dall'obiettivo: il cerchio immagine è l'area circolare all'interno di questa immagine dove le aberrazioni e la caduta di luminosità ai bordi sono di entità tollerabile.

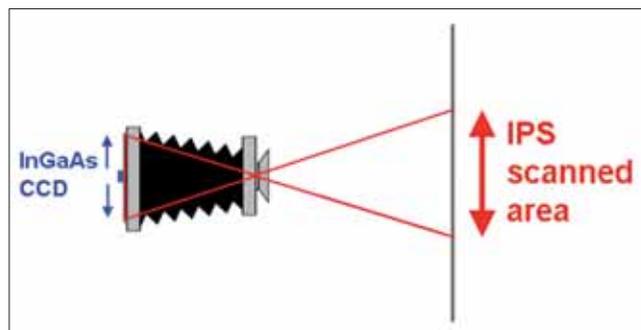


Figure 2. Schema del sistema IPS.

della versione più evoluta è stato possibile incrementare notevolmente la definizione anche dei risultati di alcune tecniche diagnostiche digitali, come la fluorescenza UV e l'infrarosso falso colore. Il fatto che questi dati siano solitamente comparati a quelli della riflettografia infrarossa ha richiesto che anche per questi si cercasse di ottenere un corrispondente incremento della risoluzione.

La recente contingenza economica negativa ha infine imposto ai responsabili dei musei di concentrare gli sforzi anche in attività precedentemente meno pubblicizzate. A questi dirigenti, ad esempio, si chiede oggi di incrementare la presenza dei visitatori avendo a disposizione mezzi finanziari e personale ridotti. Un modo per raggiungere questo scopo è quello di coinvolgere interattivamente il pubblico alla vita del museo, rivisitando e rivalutando il compito istituzionale *educational* dei musei, oltre a quelli tradizionali di conservare e rendere agibile il materiale ospitato. Assecondando questo nuovo indirizzo sono state curate le recenti esposizioni di indagini riflettografiche. I risultati di questa importante attività di ricerca, che di solito si svolge "dietro le scene", sono stati divulgati perchè non rimanessero appannaggio solo di una ristretta cerchia di esperti che solitamente vi aveva accesso attraverso pubblicazioni e convegni specialistici. L'intento di queste mostre ha infatti assunto un marcato carattere didattico prevedendo anche un allestimento che consentisse il riutilizzo del materiale esposto per successive iniziative. La necessità di esporre riflettogrammi di opere intere, o loro dettagli a forte ingrandimento, è una concausa, con quanto accennato sopra, del continuo sforzo per ottenere immagini a definizione sempre più alta attraverso la realizzazione di strumentazione sempre più sofisticata. Le caratteristiche di alta risoluzione dei riflettogrammi così registrabili a sua volta ne ha suggerito l'impiego in nuovi settori, come quello del tracciamento della prospettiva descritto nel prosieguo.

multidisciplinare, che combina competenze tecnologiche, storico-artistiche e di restauro e garantisce il loro virtuoso e continuo interscambio.

Finalità primaria è sempre stata quella di ottenere riflettogrammi in cui fossero ben leggibili il disegno sottostante e gli interventi di restauro, che gli esperti del settore avrebbero poi esaminato al computer.

Più recentemente un impegno maggiore è stato orientato allo studio di un dispositivo e di un metodo di elaborazione di immagini che permettessero di migliorare ulteriormente la definizione dei riflettogrammi. Due sono i fattori principali responsabili di questo nuovo indirizzo.

- La diffusione di programmi di visualizzazione ed elaborazione di immagini associati a monitor, anche se non professionali, di buona qualità.
- L'evoluzione di dorsi fotografici digitali con alto numero di elementi impiegati per altre tecniche di diagnostica per immagini.

Questi software costituiscono per gli esperti un mezzo semplice per esaminare i riflettogrammi anche ad ingrandimenti superiori alla dimensione reale. Se al momento della ripresa sono stati registrati ad una risoluzione sufficientemente alta, oggi questa opzione può essere sfruttata a pieno anche visualizzandoli su monitor standard.

Analogamente a quanto successo in altri settori, come quello industriale e pubblicitario, con i dorsi

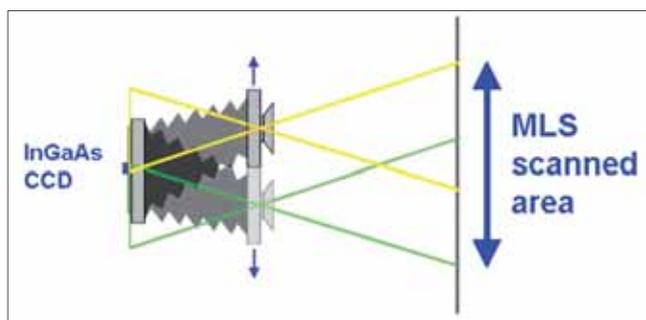


Figure 3. Schema del sistema MLS.

Il nuovo scanner ad obiettivo mobile (MLS)

Come sopra accennato, nel settore della fotografia professionale sono oggi disponibili dorsi digitali che possono avere fino a 7000 x 5000 pixel. Un numero così elevato di elementi viene pienamente sfruttato in alcuni dorsi per medio e grande formato, per i quali è prevista la modalità di ripresa multipla a quattro scatti oltre a quella a scatto singolo. Dato che questi CCD presentano il tipico schema del Bayer pattern, i pixel nell'immagine registrata sarebbero sempre il prodotto di una interpolazione, come descritto in [1]. Per ovviare a questo inconveniente una singola ripresa è in realtà la ricomposizione di quattro scatti registrati spostando opportunamente il dorso in orizzontale e in verticale di una quantità esattamente uguale alla dimensione di un pixel. In questa modalità a scatto multiplo il numero di pixel nell'immagine finale è "effettivo" e non interpolato come accade invece per le fotocamere cosiddette hand-held, anche se di gamma alta. Sfortunatamente nella banda spettrale dell'infrarosso riflettografico, che si estende fino ad oltre 1,5 micron, non esistono rivelatori con un numero tanto elevato di sensori: quelli commerciali più grandi arrivano a 512 x 620 elementi. Come accennato, perchè fosse possibile confrontare validamente i dati delle tecniche diagnostiche di tipo imaging che sfruttano dorsi fotografici ad alta risoluzione con quelli riflettografici è stato necessario incrementare la risoluzione anche di questi ultimi, realizzando un dispositivo a scansione di tipo nuovo.

La configurazione di scanner adottata in precedenza era quella IPS, cioè a scansione del piano immagine. In questi sistemi un obiettivo di tipo fotografico per grande formato genera un'immagine nel piano focale di forma circolare. La qualità di questa immagine si degrada dal centro verso la periferia a causa delle aberrazioni e del calo di luminosità, come illustrato in fig 1. Si definisce cerchio immagine l'area interna, dove le aberrazioni sono di entità trascurabile e in

pratica non influiscono sulla qualità del riflettogramma. Una zona rettangolare inscritta in questo cerchio è quella che in un sistema IPS viene esplorata dal piccolo rivelatore infrarosso, di solito una matrice CCD InGaAs che viene spostata con estrema precisione da un sistema meccanico lungo linee e colonne come descritto in [2]. Ad ogni spostamento del sensore viene registrata una sottoimmagine e alla fine della scansione queste vengono giustapposte automaticamente. Il riflettogramma finale è così il risultato dell'operazione di mosaicatura di alcune centinaia di queste sottoimmagini. Senza entrare nella problematica relativa alla dinamica del segnale registrato, che si riflette sul numero di toni di grigio dell'immagine, notiamo soltanto che la definizione dell'immagine finale è legata alla frequenza di campionamento. Semplificando molto, diciamo che il dato interessante è il numero di pixel che si contano nel riflettogramma per ogni mm² di superficie del dipinto. Naturalmente questo valore dipende dalla dimensione degli elementi del sensore e dall'ingrandimento ottico impostato al momento della ripresa. La risoluzione standard adottata dal Centro di Riflettografia IR e Diagnostica dei Beni Culturali dell'Università degli Studi di Milano è di 64 pixel/mm², una risoluzione che permette una buona lettura del riflettogramma al monitor di un PC e una riproduzione a stampa in dimensione reale percepita dall'osservatore come nitida.

Il principio di funzionamento di un sistema IPS, descritto in fig 2, è relativamente semplice. Le difficoltà maggiori nascono dalla stretta tolleranza di precisione richiesta per le parti meccaniche e il loro montaggio e dalla necessità di una accurata calibrazione della risposta del sensore. Viste le dimensioni estremamente piccole degli elementi del CCD, quadrati dai 20 ai 40 micron a seconda dei tipi, l'entità dello spostamento tra la ripresa di una sottoimmagine e l'altra deve avvenire con estrema precisione e lungo assi perfettamente ortogonali tra loro. Anche il sistema di attacco del sensore all'asse meccanico deve assicurare il perfetto allineamento tra i due. Mentre le caratteristiche dei CCD di tipo fotografico hanno raggiunto uno standard qualitativo davvero ragguardevole, quelle dei dispositivi InGa As sono ancora ben lungi dall'essere comparabili e ogni singola matrice deve quindi essere calibrata. In pratica il funzionamento ottimale del sensore di uno scanner riflettografico si ottiene solo uniformando tra loro le risposte dei singoli elementi del CCD. In assenza di una precisa calibrazione, nel riflettogramma finale le sottoimmagini non sarebbero tra loro ben raccordate e apparirebbe ben evidenziato il pattern del loro mosaico.



Figure 4. a) L'ampia scaffalatura montata di fronte al polittico di San Zeno; b) la torretta di elevazione del dispositivo riflettografico e il binario.

284

Con un prototipo IPS è stato possibile ottenere risultati ragguardevoli anche su tavole di grandi dimensioni considerato che montando un'ottica di 180 mm di focale si possono inquadrare aree di 50 x 50 cm alla volta. Con un dispositivo del genere, ad esempio, è stato esaminato l'intero Polittico di San Zeno del Mantegna all'interno della abazia di San Zeno a Verona.

Un notevole incremento di prestazioni è stato ottenuto con il recente prototipo di scanner a lente mobile MLS. Diversamente da quanto avviene nel sistema IPS, in questo dispositivo il sensore rimane immobile e la scansione è ottenuta attraverso il movimento dell'obiettivo, come illustrato nello schema di fig 3.

La caratteristica principale di un sistema MLS è quella di esaminare, a parità di condizioni di ripresa, un'area del dipinto più estesa di quella di un IPS. Per uno stesso obiettivo ed ingrandimento M vale infatti la seguente relazione tra le aree esaminate dai due dispositivi:

$$\text{MLS area} = \text{IPS area} \times (1+M)^2.$$

Si deduce facilmente che l'area esaminata è maggiore ad ingrandimenti più forti. I due seguenti casi pratici rendono chiaro il concetto:

un obiettivo di focale 360 mm può avere un cerchio immagine di circa 40 cm all'interno del quale uno

scanner IPS può esaminare un'area di 25 x 25 cm che, ad ingrandimento 1:1, corrisponde ad una identica area di dipinto. Con un dispositivo MLS si può esaminare invece un'area di dipinto di 50 x 50 cm, quattro volte maggiore.

Con il medesimo obiettivo ma ingrandimento 1:3, un IPS esaminerebbe un'area di dipinto di 75 x 75 cm e un MLS di 100 x 100 cm.

La prestazione è quindi maggiore quando si opera ad ingrandimenti maggiori, cioè proprio la condizione di ripresa cui si ricorre quando si intende ottenere la massima risoluzione per evidenziare, ad esempio, i tratti più sottili.

Poter ampliare l'area esaminata anche di poco, purché si mantenga una risoluzione alta, è un vantaggio sensibile in molte occasioni. Si pensi al caso dell'indagine di opere di grandi dimensioni, come i polittici che sovente possono misurare alcuni metri quadrati. La ripresa di queste opere prevede la registrazione di riflettogrammi di zone contigue che in seguito vengono ricomposti a formare l'immagine finale. Tanto maggiore sarà l'area esaminabile con una singola battuta, tanto minore sarà il numero complessivo delle riprese necessarie per esaminare l'intero dipinto. Con un sistema MLS si riducono i tempi di ripresa e di post-processing delle immagini e quindi anche i relativi costi.



Figure 5. L'alta finestra laterale che produceva una illuminazione laterale.

L'efficacia del sistema MLS è ben chiarita dalla descrizione dei seguenti casi pratici dove i riflettogrammi sono stati studiati per ricavare il tracciato della prospettiva.

Il Polittico di San Zeno del Mantegna

Gli accordi per l'indagine riflettografica dell'opera, posta sopra l'altare del presbiterio dell'abazia di San Zeno a Verona, prevedevano che questa venisse esaminata sul posto. Delle sei tavole che la compongono, solo le tre maggiori dovevano essere considerate, dato che le predelle non sono originali. L'altezza delle tavole è di circa 210 cm e tenuto conto di quella dell'altare, dei gradini che lo precedono, delle predelle e dello spessore della cornice, era stato calcolato che il sistema di ripresa si sarebbe dovuto muovere tra i tre ed i cinque metri dal suolo. Sulla base di rilievi in loco è stato quindi predisposto lo schema di una scaffalatura per collocare la strumentazione alla giusta altezza, fig 4a. Il piano di calpestio della scaffalatura doveva essere particolarmente ampio e solido per installarci il preciso sistema di posizionamento del prototipo riflettografico, composto dai due binari e dalla torretta di elevazione visibili in fig 4b. Dovendo eseguire delle riprese di precisione anche il posizionamento del sistema di ripresa di fronte al dipinto doveva essere il più accurato possibile, per minimizzare la distorsione geometrica delle singole battute e semplificare il loro montaggio. La convinzione era quella di poter usare un

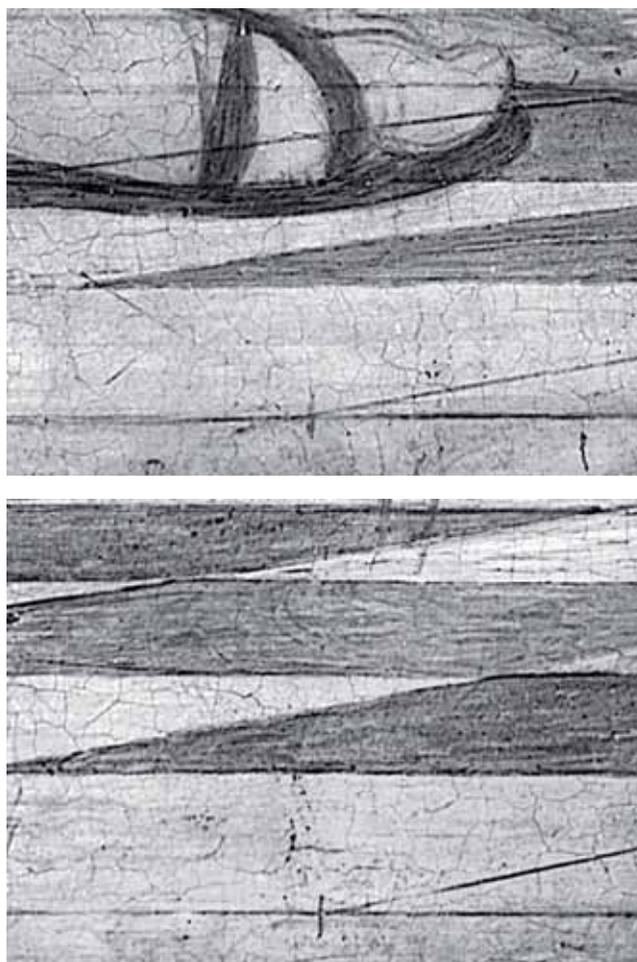


Figure 6. Piccoli riferimenti verticali posti dall'autore per il tracciamento pavimento.

binario unico, sufficientemente lungo da consentire di collocare il sistema di ripresa di fronte a tutte e tre le tavole. Si dovette purtroppo constatare che queste non erano perpendicolari all'interno della monumentale cornice: la tavola di destra ad esempio presentava un notevole piede. Questo inconveniente ha imposto l'impiego di un binario più corto che doveva essere posizionato parallelo alla base di ciascuna delle tavole e la regolazione dell'inclinazione della torretta di elevazione agendo sui piedi di livellamento del binario fino ad accertare che il sistema riflettografico si muovesse in un piano parallelo alla tavola.

Perchè il riflettogramma finale fosse impiegabile per il rilievo del tracciato prospettico, era imprescindibile che al momento della ripresa venisse posta la massima attenzione affinché le registrazioni risultassero per quanto possibile esenti dalle distorsioni geometriche dovute alla non perpendicolarità del sistema di ripresa alla superficie del dipinto.



286

Figure 7. Tracciato della prospettiva del polittico di San Zeno del Mantegna.

Con il prototipo IPS è stato necessario eseguire 18 battute per ciascuna delle tre tavole, che misurano rispettivamente 212 x 134 cm, 212 x 125 cm e 213 x 134 cm. In tutto durante la fase di post-processing sono così state trattate 54 immagini, un lavoro complesso per l'elevato numero della riprese che dovevano essere corrette a causa della loro disuniforme luminosità. Questa era stata causata dalla presenza di una potente lampada del sistema di illuminazione, che non era stato possibile spegnere, e dall'ampia finestra laterale che si vede in fig 5.

Il tracciato delle linee di fuga è stato ricavato al CAD ed ha richiesto una notevole attenzione date le notevoli distanze tra le estremità del polittico, da cui bisognava tracciare le linee, ed i punti di fuga. L'alta risoluzione delle immagini ha permesso di riconoscere anche i tratti più sottili del disegno delle varie componenti architettoniche, soffitto, travi, pilastri, pavimento etc., ed alcuni piccoli segni di cui l'autore si era servito per la suddivisione della pavimentazione, due dei quali sono riconoscibili in fig 6a,b. I tratti del disegno di ciascuno di questi elementi architettonici sono stati

evidenziati e sovrapposti al riflettogramma, ciascuno con un colore diverso, mentre linee di fuga, ottenute dal loro prolungamento, sono state rese in una tonalità più chiara dello stesso colore, fig 7.

Le linee della tavola centrale convergono verso un punto situato sulla linea mediana poco sotto il pannello che ricopre il trono dove si incontrano anche le linee della pavimentazione. Dalle parti alte delle tavole laterali, le linee confluiscono verso due punti che si trovano sulla linea mediana una decina di centimetri sopra quello della tavola centrale e tra loro separati da uno scarto minimo, 2,1 cm.

Il risultato a cui si è giunti è del tutto soddisfacente se si tiene conto delle condizioni in cui sono state effettuate le riprese, delle grandi dimensioni in gioco e di alcune alterazioni delle tavole come il disassamento alla base della tavola di sinistra, mostrato in fig 8, dovuto ad una lunga frattura restaurata. Infine se nulla possiamo dire sull'impegno dell'artista per una precisa esecuzione del tracciamento prospettico, non possiamo non osservare come questi abbia lavorato su tre tavole distinte e con ogni probabilità in epoche diverse.



Figure 8. La spaccatura nella parte bassa della tavola di sinistra provoca un disallineamento del disegno sottostante.



Figure 10. La parete a grandi finestre, visibile sul fondo della sala, diffonde sul dipinto una luce laterale.

La tavola centrale del Trittico di San Colombano di Jan Provoost

Le riprese di questa tavola sono state eseguite all'interno del Museo di Palazzo Bianco a Genova. L'opera misura 258 x 202 cm, è appoggiata ad una mensola a circa 80 cm da terra ed è sostenuta al soffitto da due cavi metallici. Questo genere di sostegno, unito al fatto che lo spessore della tavola è stato ridotto a meno di un centimetro durante un antico restauro, ne determina una notevole instabilità. Le maggiori difficoltà durante le riprese sono state determinate dalle notevoli dimensioni della tavola e dal fuori parallelismo rispetto alla parete. La parte alta del dipinto era aggettante di alcuni centimetri nella rispetto alla base e la scarsa rigidità del supporto ne



Figure 9. Il sistema MLS di fronte alla tavola centrale del trittico di San Colombano di Jan Provoost.

consentiva anche una minima torsione. Se dal punto di vista conservativo questa situazione era ininfluente, non poco complicava invece le riprese. Anche in questo caso si è fatto ricorso al sistema meccanico di movimentazione dell'apparecchiatura di ripresa già descritto, che si è cercato di regolare al meglio perché questa si muovesse in un piano il più parallelo possibile alla superficie del dipinto.

In questa occasione si è potuto pienamente apprezzare per la prima volta il vantaggio di usare un prototipo MLS su un'opera di grandi dimensioni: sono infatti bastate 16 battute per l'intero dipinto mentre per ognuna delle tavole del Polittico di San Zeno, di circa 210 x 130 cm, ne erano state necessarie 18. La fig 9 mostra il sistema di ripresa di fronte al dipinto e la fig 10 la collocazione delle tre tavole che compongono polittico. Si può notare la forte illuminazione laterale proveniente dalla parete di fondo, a grandi finestre, che anche in questo caso non era stato possibile oscurare. Il fastidioso inconveniente è stato ovviato in fase di post-processing dei riflettogrammi grazie al fatto di aver



Figure 11. Il tracciato della prospettiva della tavola centrale del polittico ha evidenziato due punti di fuga lungo la linea mediana.

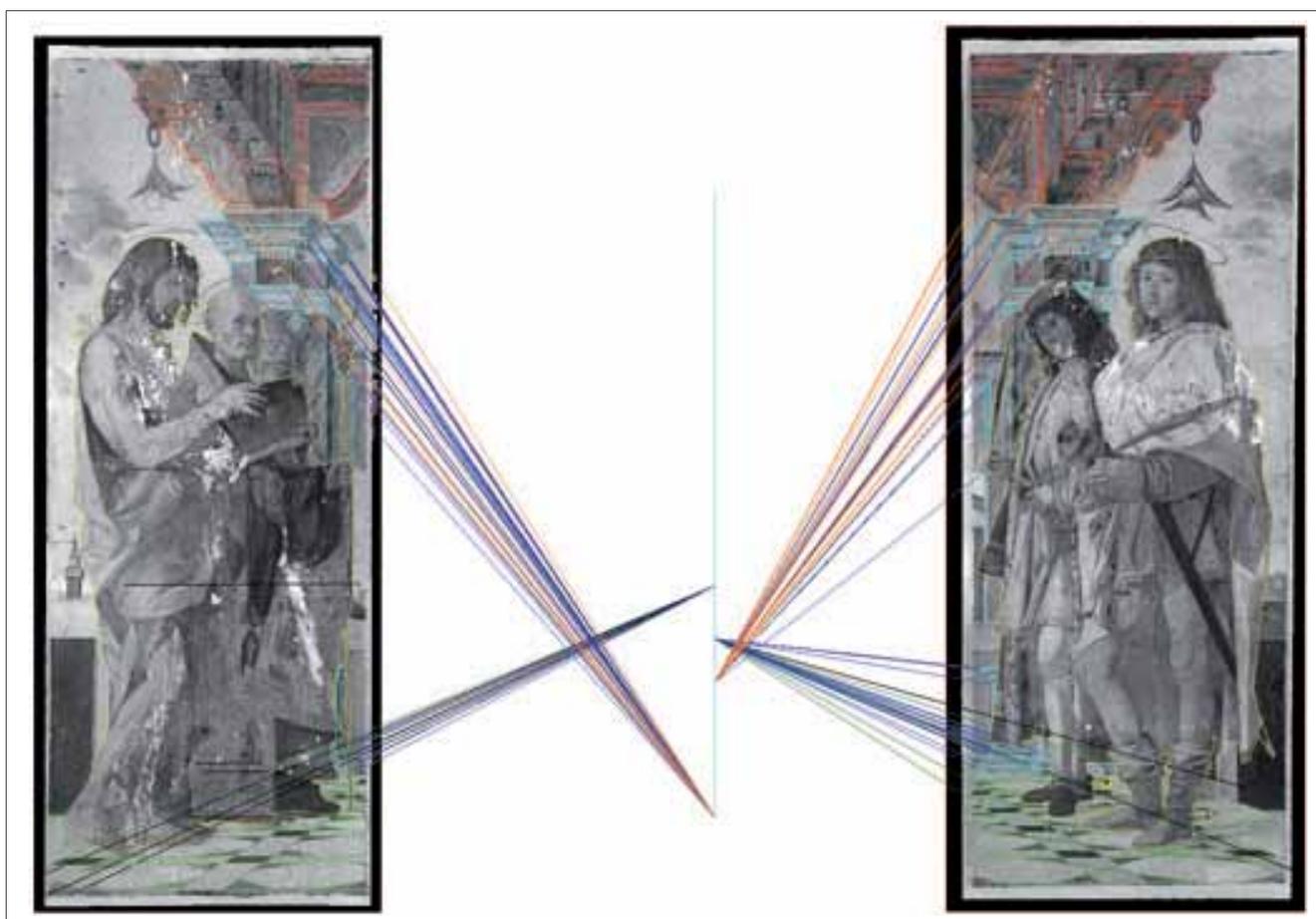


Figure 12. L'anomalo tracciato della prospettiva delle due tavole del polittico dei Santi Nazario e Celso di Bartolomeo Montagna.

incluso nelle riprese della parte superiore della tavola anche una zona della parete retrostante. Da queste immagini della parete è stato possibile ricavare i valori del gradiente di illuminazione che hanno permesso di correggere la disuniforme luminosità delle immagini.

Anche qui il tracciato della prospettiva è stato eseguito al CAD a partire dal riflettogramma finale dell'intera tavola (fig 11). Prolungando i tratti del disegno del soffitto si è visto come le linee di fuga convergessero in una zona ben determinata tra la coda e l'ala della colomba. Analogo procedimento è stato applicato al disegno della finestra, dell'armadio sulla parete di fondo e della cappa del camino e si è appurato come le linee di fuga convergessero nella stessa zona. Un esame attento del riflettogramma ha permesso di identificare in questa zona il punto dove l'artista aveva fissato un piccolo chiodo a partire dal quale aveva tracciato il disegno con l'ausilio di una funicella o di una riga.

Per quanto riguarda la parte inferiore del dipinto, le linee di fuga sono state tracciate a partire dal disegno

della panca, della base del camino e del pavimento. Per quanto riguarda quest'ultimo si è fatto riferimento ai chiodi di fissaggio delle assi che presentano un ottimo allineamento. Anche in questo caso le linee di fuga convergono in un preciso punto dove è stato identificato un segno analogo a quello trovato per le linee della parte superiore, sempre sulla mediana della tavola ma circa 21 cm più in basso. A riprova che questi due segni fossero proprio i punti di fuga, è stato eseguito il tracciamento inverso delle linee, si è cioè verificato che tracciando le linee a partire da questi punti esse si sovrapponevano al disegno. La perfetta corrispondenza ha confermato indirettamente la precisione delle riprese e del loro montaggio oltre al fatto che la prospettiva a due punti va considerata come un artificio costruttivo voluto dall'artista.

Sono state identificate anche altre linee tra le quali vale la pena di notare alcune diagonali a livello della pavimentazione, tracciate per determinare la suddivisione delle tavole.

Il Polittico dei Santi Nazaro e Celso di Bartolomeo Montagna

Questi due dipinti, di 209 x 70 cm, facevano parte del polittico realizzato dal Montagna per la chiesa dei santi Nazaro e Celso di Verona. Di questa opera rimangono anche le tre tavole di minori dimensioni della parte superiore mentre sono andate perdute la tavola centrale, una Vergine con il Bambino, e la cornice [3].

Illustriamo per ultimo il caso del tracciamento della prospettiva di queste due opere perché costituisce un caso particolarmente emblematico di come diversi fattori possano concorrere a produrre un risultato clamorosamente errato. Alcuni di questi non erano prevedibili e tanto meno sono ascrivibili all'imperizia di chi ha eseguito l'indagine riflettografica.

Diversamente da come si era proceduto nei due casi descritti, l'esame di queste due opere era stato eseguito nello stesso locale dove venivano restaurate. Lo spazio a disposizione era molto più limitato e l'unica possibilità di eseguire le riprese era quella di montare i dipinti in orizzontale su un normale cavalletto. Per registrare le diverse battute, il dipinto veniva spostato in orizzontale e in verticale di fronte al sistema di ripresa che rimaneva fisso insieme a quello di illuminazione. Date le dimensioni, per ognuno dei dipinti sono state necessarie dieci battute, registrate con un prototipo IPS. I riflettogrammi finali ottenuti dalla loro ricomposizione, non presentavano ad un primo esame alcuna anomalia: il disegno preparatorio e gli interventi di restauro apparivano ben leggibili e dettagliati. Se questa fosse stata la finalità dell'indagine i riflettogrammi sarebbero stati giudicati di ottima qualità.

Il rilievo del tracciamento della prospettiva aveva invece prodotto un dato decisamente inaspettato, come mostrato in fig 12. La trabeazione nella parte alta di entrambe le opere apparteneva evidentemente ad una unica struttura architettonica che, al pari della pavimentazione, era sicuramente raffigurata anche nella tavola centrale. L'anomalia del tracciato, ricavato con le identiche modalità impiegate negli altri casi, era talmente macroscopica da non poter essere ascritta all'artista: le linee di fuga convergevano verso quattro punti distinti. Questo dato era anche in netto contrasto con quanto annotato dal Cavalcaselle, che aveva apprezzato la "prospettiva giusta" di queste opere [3]. Non era quindi giustificata l'incongruenza del tracciamento che appariva assai differente per i due dipinti e mostrava discrepanze notevoli anche all'interno delle singole opere tra la parte alta della trabeazione e quella bassa del pavimento.

Per individuare le cause del problema, il processo di ripresa e la modalità di elaborazione delle immagini

sono stati attentamente esaminati dato che le distorsioni eventualmente introdotte dovevano essere di piccola entità, visto che non erano state rilevate durante l'esame dei riflettogrammi eseguito prima del rilievo della prospettiva. Come già accennato, le riprese erano state effettuate sul posto, nel locale dove le opere venivano restaurate. La pavimentazione non era perfettamente piana e provocava ad ogni spostamento una diversa inclinazione del cavalletto che reggeva il dipinto: prima di ogni ripresa andava quindi ritrovata la perpendicolarità tra il dipinto e il sistema di ripresa. Questa operazione era stata sicuramente eseguita con molta attenzione e quindi un eventuale non perfetto allineamento non poteva aver generato, da solo, distorsioni geometriche così macroscopiche. C'era poi la considerazione che in ciascuno dei due dipinti sia le linee di fuga della trabeazione che quelle della pavimentazione, se considerate separatamente, apparivano convergere correttamente. Si aveva notizia che durante le operazioni di un precedente restauro, all'inizio del secolo scorso, i dipinti avevano subito un trasporto su tela, una operazione delicata che avrebbe certamente potuto generare delle distorsioni. Riesaminando direttamente le opere fu effettivamente riscontrata la presenza di una deformazione non trascurabile, sicuramente sorta dopo il trasporto su tela.

A determinare una prospettiva così marcatamente anomala era quindi stata una concorrenza di diverse cause di piccola entità. Le principali delle quali erano senza dubbio il trasporto su tela e le condizioni di ripresa, che avevano generato una distorsione minima all'interno delle singole immagini ma il cui effetto sarebbe diventato drammatico alla fine del montaggio delle diverse battute, come detto relative a due file da cinque per ognuno dei dipinti.

Conclusione

Possiamo terminare dicendo che per un'indagine riflettografia mirata anche allo studio della prospettiva non è sufficiente che sia utilizzato un dispositivo ad alta risoluzione e in grado di eseguire riprese di aree che siano le più ampie possibili, come garantito ad esempio dal nostro prototipo MLS. A questo si deve accompagnare comunque un sistema meccanico di movimentazione del dipinto, o del sistema di ripresa, di particolare robustezza e precisione. Solo in questo modo si possono minimizzare il numero delle battute e le difficoltà delle operazioni di post-processing e montaggio del mosaico delle singole immagini e giungere ad un risultato finale veramente affidabile. Tutte le operazioni,

dalla ripresa al tracciato finale della prospettiva, non può tuttavia prescindere dalla perizia dell'operatore, soprattutto nel caso di opere di dimensioni particolarmente grandi.

Ringraziamenti

L'autore ringrazia il Dr. Luca Consolandi senza il cui contributo la progettazione del prototipo MLS e le indagini riflettografiche descritte non sarebbero state possibili, e l'Architetto Giovanna Brevi per aver ricavato i tracciati prospettici descritti dai disegni preparatori.

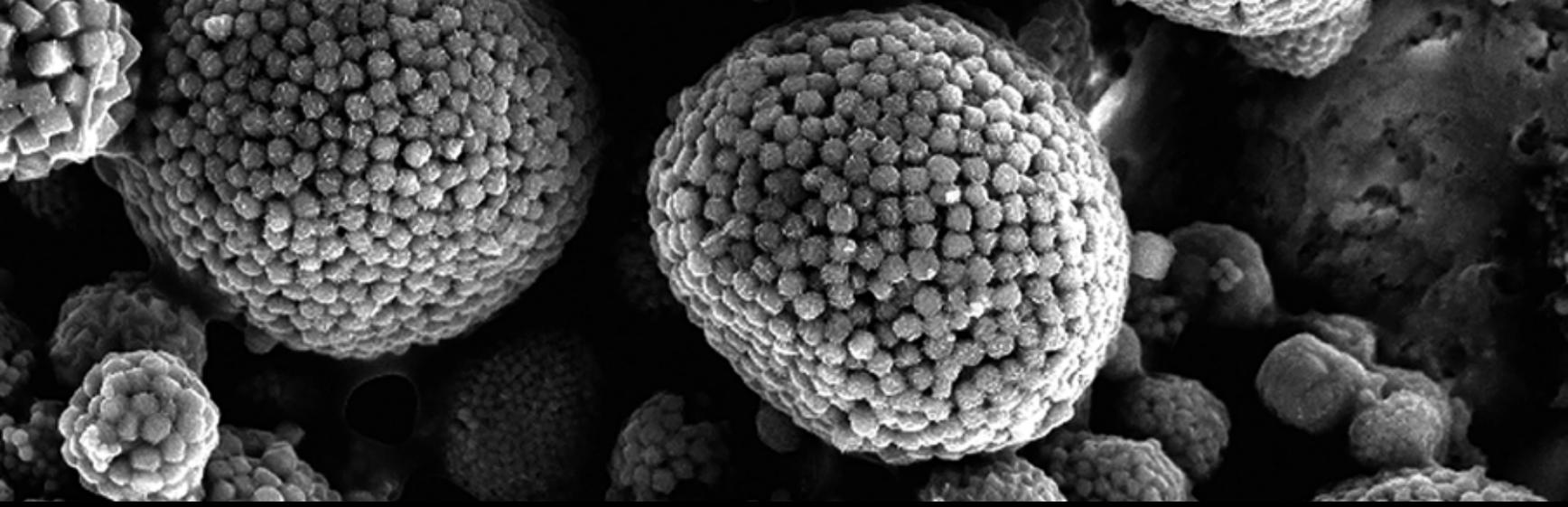
Bibliografia

[1] B. E. BAYER, B. E.: *Color imaging array*, US Patent N. ° 3971065.

<http://www.siliconimaging.com/RGB%20Bayer.htm>

[2] BERTANI, D., y CONSOLANDI, L. (2006): "High Resolution Imaging in the Near Infrared", en *Digital Heritage*, Elsevier, pp. 207-234.

[3] RIGONI, C. (2006): "Catalogo delle opere: 135 a-e", en *Mantegna e le Arti a Verona: 1450-1500*, pp. 393-398.



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE CULTURA