

Caracterización de materiales (pigmentos y cerámicas) para la conservación del patrimonio cultural y social en ciudad de La Habana

V. Herrera, M. Ortueta, I. Pupo, J. Estévez, J. Griffith
Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN)
victoria@ceaden.edu.cu

Resumen

Una de las direcciones de aplicación de la Ciencia de Materiales que realiza el Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear CEADEN es el apoyo mediante un grupo de técnicas físicas a la restauración y el mantenimiento de estructuras y objetos de la ciudad de La Habana, entre otras localidades de Cuba, que poseen interés artístico y social.

En el presente trabajo se abordan varias aplicaciones en la caracterización de materiales para contribuir a las actividades de conservación del patrimonio cultural e histórico cubano que se encuentra en La Habana. Se presentan dos ejemplos de análisis por las técnicas de Fluorescencia de Rayos X y Difracción de rayos X de los pigmentos de obras en lienzos y de la paleta de una reconocida artista de la plástica cubana; así como el de tejas cerámicas que fueron utilizadas en la restauración de los techos de la residencia conocida como Casa Verde de 5ta Avenida en el Municipio Playa.

Palabras clave: usos; materiales; objetos culturales; estimación de edad; análisis por fluorescencia de rayos x; difracción de rayos x; conservación.

Characterization of materials (pigments and ceramics) for the conservation of cultural and social heritage in the city of Havana

Abstract

One of the applications in Materials Science carried out at the Center for Technological Applications and Nuclear Development (CEADEN) is the technical support through several methods used, based on applied Physics for the restoration and maintenance of structures and objects holding artistic and social relevance in Havana city.

The aim of this paper is to present two examples of X-ray Fluorescence and Diffraction materials characterization, intended to support conservation and restoration activities of the Cuban cultural and historic heritage: analyzed objects were pottery roof tiles for the restoration of the mansion known as The Green House at 5th Avenue, Miramar, as well as pigments from a Cuban fine artist's canvas and palette.

Key words: uses; materials; cultural objects; age estimation; x-ray fluorescence analysis; x-ray diffraction; preservation.

Introducción

Muchos pigmentos y cerámicas antiguos o modernos, que son utilizados en las Artes Plásticas, están compuestos de sustancias orgánicas e inorgánicas, las que a su vez pueden ser cristalinas y amorfas. Para muchas aplicaciones de identificación de materiales, lo que incluye el análisis de obras de arte, se complementan entre sí dos técnicas basadas en los rayos X: mientras que la Fluorescencia de rayos X (FRX) permite la cuantificación precisa de los elementos presentes, la Difracción

de rayos X (DRX) ofrece estimaciones cualitativas y cuantitativas de la manera en que los elementos de la matriz de la muestra se encuentran enlazados en las diferentes fases. Por ello, la combinación de estas dos técnicas resulta extremadamente útil para determinar con precisión la composición de la muestra.

El uso de las técnicas de FRX es muy ventajosa en el estudio de objetos del patrimonio cultural debido a la concurrencia de tres características importantes: la capacidad de poder ser realizado de forma no destructiva o al menos, con mínima invasión de los objetos, la

posibilidad de determinar la presencia de un gran número de elementos químicos en una medición única y la posibilidad de obtener resultados en un tiempo y a un precio mucho menores en comparación con otros métodos analíticos de alcance similar [1].

Además, las pinturas al óleo generalmente son una mezcla de pigmentos en polvo con un aceite o resina apropiados que sirve como agente aglutinante. Muchos de estos pigmentos son inorgánicos, conformados por partículas de 0,1-0,8 μm . En general la composición química de los pigmentos es conocida. La mayoría son óxidos, hidróxidos, sulfuros y sulfatos de determinados metales. Cada pigmento puede ser caracterizado por entre uno y cinco constituyentes principales, que pueden ser considerados como elementos clave que pueden ser detectados por las técnicas de fluorescencia de rayos X. Los elementos detectables usualmente son suficientes para identificar un pigmento o una obra particular.

Frecuentemente es necesario establecer el material o la tecnología usada en un pigmento o una cerámica. Para este propósito la DRX es una importante técnica que proporciona información sobre la composición y la estructura, especialmente si se combina con otros métodos como la FRX [2-4]. Un ejemplo de su utilidad es la identificación por DRX del amarillo Pb-Sn en obras de arte del siglo XVIII. Este pigmento tiene dos formas: uno es el cristalino PbSnO_4 . La segunda forma está compuesta por la fase amorfa Pb-Si en una mezcla de PbSnO_3 . Del análisis de numerosos cuadros de pintores de los siglos XIV y XV, ha sido establecido que la primera variante no fue utilizada después de 1440.

En cerámicas, igualmente, los famosos guerreros de terracota y sus caballos hallados en la tumba del primer Emperador chino (221 A.C) también fueron analizados por Difracción de Rayos X y Espectrometría Mossbauer con vistas a determinar la temperatura y la atmósfera empleadas en su producción. Se determinan temperaturas de 980 ± 50 °C en una atmósfera reductora [5].

En relación con su carácter no destructivo, el análisis de obras de artes valiosas como pinturas, miniaturas o esculturas es éticamente aceptable solo si no se inflige daño al artefacto o al menos el daño sea despreciable. Esta condición es satisfecha por método de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (RTFRX) que utiliza micromuestras (menos de 1 μg).

De forma similar, existe instrumentación de DRX adecuada para análisis no destructivos: métodos fotográficos (Debye Scherrer, Guinier, Seemahn-Bohlin) o microdifractómetros [6]. Los equipos convencionales usualmente requieren mayores cantidades de muestra y su aplicación sobre objetos reales depende del caso en particular. No obstante, ellos juegan un importante papel en la obtención de información de los compuestos de la pieza cuando están disponibles adecuadas cantidades de muestra. Por ello la DRX es sistemáticamente aplicada también en las ciencias de la Conservación y Arqueometría.

En el presente trabajo se abordan las aplicaciones realizadas por el CEADEN en la caracterización de materiales para contribuir a las actividades de conserva-

ción del patrimonio cultural e histórico cubano que se encuentra en La Habana. En este tema son presentados dos ejemplos del análisis por las técnicas de Fluorescencia de Rayos X y Difracción de rayos X: a) de los pigmentos de obras en lienzos y de la paleta de una reconocida pintora cubana; y b) el de tejas cerámicas que fueron utilizadas en la restauración de los techos de la residencia conocida como Casa Verde de 5ta Avenida en el Municipio Playa.

Toda la actividad realizada se inserta en el Sistema de Gestión de Calidad de acuerdo a la norma NC-ISO-IEC 17025 de los Laboratorios de Materiales y Análisis Químico del CEADEN.

Materiales y métodos

La identificación de pigmentos en lienzos fue realizada de forma no destructiva mediante la técnica Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total FRXRT. Las muestras fueron suministradas en viales por el Consejo Nacional de Patrimonio Cultural.

Para los pigmentos de la paleta de la artista (rojo, amarillo, violeta y negro) y en las tejas cerámicas, la identificación elemental fue realizada por Fluorescencia de rayos X energodispersiva.

La composición de fases de pigmentos y las tejas cerámicas fue analizada por el método difractométrico, en el cual para los pigmentos fue utilizada la radiación de cobre Cu Ka con filtro de níquel y en los de cerámica, la de hierro Fe Ka con filtro de manganeso. En ambos casos el detector utilizado fue un centellante de NaI.

Los detalles de la metodología empleada en ambas técnicas para la caracterización de estos materiales se refieren en [7]. Las tejas, tanto las originales como las importadas fueron analizadas en estado de suministro y después de haber sido retirado el recubrimiento que poseen.

Resultados

Caracterización de pigmentos por FRXRT de lienzos de una artista de la plástica cubana

En la figura 1 se presentan algunos espectros FRXRT de pigmentos de tres lienzos. La tabla 1 muestra los resultados de la composición química cualitativa. En todos los espectros aparecen las líneas del calcio, zinc y bario, lo que sugiere que la artista usó cal (carbonato de calcio CaCO_3) o litopón ($\text{ZnS}+\text{BaSO}_4$) para preparar la base blanca. La aparición de titanio en varios pigmentos podría ser debida a la obtención de tono claro. Además, se debe tener en cuenta que la tonalidad lograda por la artista frecuentemente es el resultado de la mezcla de varios compuestos, por lo que en los espectros se puede observar las líneas de varios elementos.

Caracterización por FRXED y DRX de pigmentos de la paleta de una artista cubana de la plástica.

En la tabla 2 se refieren los resultados del análisis de dos de los pigmentos (amarillos y rojos) que conforma-

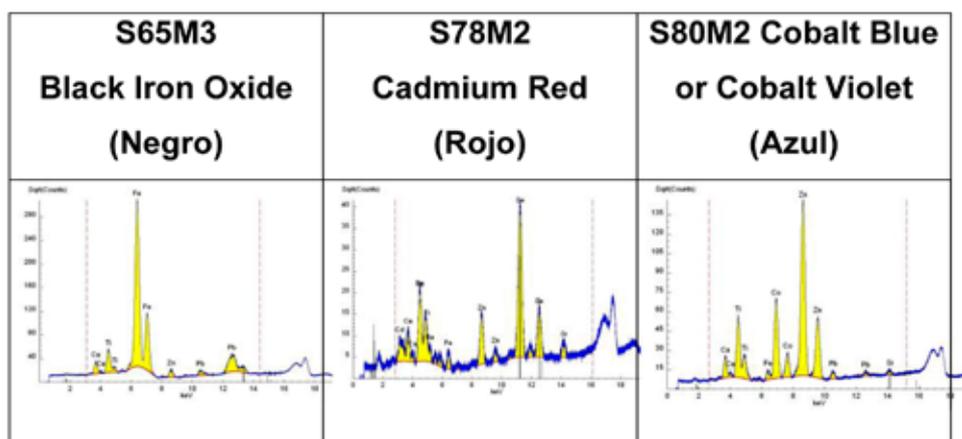


Figura 1. Espectros de FRXRT seleccionados de los pigmentos estudiados en lienzos [7].

ban la paleta de dicha artista. El análisis detallado del total de los pigmentos analizados se da en [7].

Para el ejemplo del pigmento de color amarillo, los autores destacan que son reportados más de 10 tipos de acuerdo a su componente básico. Los amarillos de cadmio están compuestos básicamente de sulfuro de cadmio CdS.

Tabla 1. Caracterización cualitativa de los pigmentos seleccionados [7]

Código de muestra	Color	Elementos químicos	Pigmentos probables
S65M3	Negro	Ca, Ti, Zn, Fe	Oxido de hierro negro
S78M2	Rojo	Ca, Cd, Se Ba, Zn, Sr	Rojo cadmio
S80M2	Azul claro	Ca, Ti, Co, Zn	Azul cobalto o Violeta cobalto + Blanco titanio

Tabla 2. Composición elemental y de fase de cinco de los pigmentos estudiados de la paleta. [7]

Color	Muestra	Resultados DRX	Resultados FRX	Clasificación del Pigmento
Amarillo	Pp1	$Cd_{1-x}Zn_xS$, $x @ 0,195$	Cd, Zn	Amarillo Cadmio
	Pp8	$\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethita), $Fe_{3,12}((Si_{1,51}Fe_{0,49})O_5)(OH)_4$ (Cronstedtita), $BaFe_3(Si,Fe)_4(OH)_{10}S$ (Anandita)	Fe, Ba, Zr	Amarillo ocre o Siena
Rojo	Pp2	$(CdS_{1-x}Se_x)$, $x @ 0,43$ $BaSO_4$	Ba, Cd, Se	Rojo Bario Cadmio
	Pp4	$(Ba,Pb)SO_4$ $Ba_{0,75}Sr_{0,25}SO_4$ Fase amorfa	Ba, Pb, Sr, As, Cu,	No clasificado
	Pp19	$CdS_{1-x}Se_x$ $0,43 < x < 0,48$	Se, Cd	Rojo Cadmio

Para la muestra Pp1 el difractograma indica que el Cd y el Zn se hallan dentro de la celda hexagonal del sulfuro $Cd_{1-x}Zn_xS$, donde $x @ 0,195$, lo cual es consistente con la presencia de Zn en los espectros FRXED. No obstante, dada su estequiometría esta muestra puede ser clasificada como Amarillo cadmio.

Por su parte los tonos Ocre, Siena o Amarillo de Marte son descritos como una mezcla de óxidos de hierro. Así, se observa que la muestra Pp8 es rica en hierro, de acuerdo a la FRXED, mientras que su patrón de difracción coherentemente indica una mezcla del oxihidróxido de hierro trivalente tipo goethita $\alpha\text{-FeOOH}$ y dos silicatos complejos $Fe_{3,12}((Si_{1,51}Fe_{0,49})O_5)(OH)_4$ (Cronstedtita) y $BaFe_3(Si,Fe)_4(OH)_{10}S$ (Anandita)

Caracterización mediante FRXED y DRX de los materiales de tejas cerámicas

El estudio efectuado comprobó la similitud en calidad de las tejas originales y las importadas para la restauración. El análisis por fluorescencia FRXED arroja la presencia de hierro Fe, zirconio Zr, Rubidio Rb, Cobre Cu, Calcio Ca, Titanio Ti, Plomo Pb, Estroncio Sr e Itrio Y en concentraciones similares en ambos tipos de tejas. El plomo se concentra en el recubrimiento que ambas poseen.

Por DRX en ambas tejas se observa la composición adecuada de este tipo de cerámicas, en las cuales la fase principal es el cuarzo ($\alpha\text{-SiO}_2$) y en menores concentraciones son identificados la Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$), la Mullita ($Al(Al_{0,83}Si_{1,08}O_{4,85})$), y el compuesto del tipo $K_2ZrF_9(OOH)$.

Los productos cerámicos con contenidos de Mullita presentan altas propiedades mecánicas y térmicas. Las mismas características que hacen de la Mullita resistente a la deformación plástica, dificultan su densificación. Por ello el óxido de itrio es uno de los aditivos más utilizados para reducir la temperatura de sinterización de la Mullita. [8]. Igualmente, la incorporación de zirconio también permite alcanzar altas propiedades de dureza, resistencia mecánica y a la erosión, así como proporcionar estabilidad a las altas temperaturas [9], mientras que los hidróxidos, fosfatos y otros compuestos de zirconio forman parte de pigmentos y esmaltes aplicados [10].

El estudio contribuyó a establecer criterios para el adecuado procedimiento de montaje de las nuevas tejas, a partir de la seguridad de su calidad en estado de suministro.

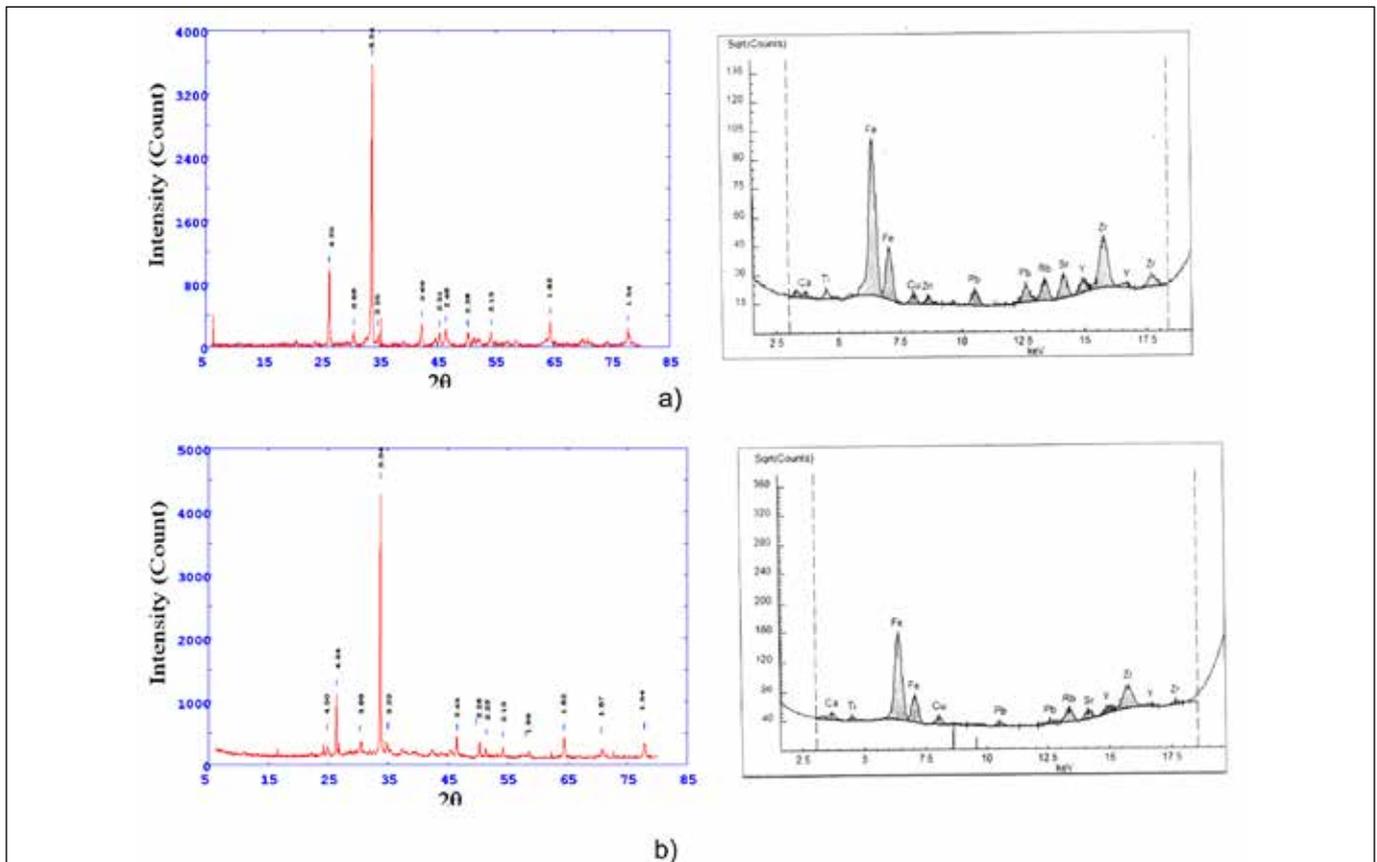


Figura 2. Difractogramas y espectros de fluorescencia de rayos X energodispersiva (FRXED) del material de las tejas originales de la Casa Verde y de las importadas para la restauración. Radiación empleada en los difractogramas: FeK α a) Teja original. b) Teja importada.

Conclusiones

Fue realizada satisfactoriamente la aplicación de las técnicas de Fluorescencia y Difracción de rayos X en la caracterización de materiales relacionados con el patrimonio cultural de la ciudad de La Habana, como son tejas cerámicas para la restauración de los techos de una de las residencias de mayor valor arquitectónico de la capital y los pigmentos depositados en lienzos y los empleados en la paleta de una artista de la plástica cubana.

A tales efectos las técnicas aplicadas fueron la Fluorescencia en su variante de Reflexión total FRXRT para condiciones poco invasivas como es el análisis en lienzos, mientras que cuando existe disponibilidad suficiente de muestra fue aplicada la Fluorescencia energodispersiva FRXED combinada con la técnica convencional de Difracción de rayos X DRX.

Los resultados de la aplicación de estas dos últimas son compatibles, lo que permite fundamentar la clasificación de los pigmentos estudiados, así como la evaluación de la conformidad de las tejas cerámicas analizadas.

Referencias

- [1]. JENKINS R. X-ray fluorescence spectrometry. Chemical analysis series. John Wiley & Sons, Inc., 1999. Second edition. v. 152.
- [2]. PADILLA R, RONDÓN SY, HERRERA V. Las técnicas nucleares en el estudio de bienes del patrimonio cultural: alcance y potencialidades. Nuclear techniques for the study of cultural heritage: scope and potential. Congreso Internacional. Patrimonio Cultur-

- al Contexto y Conservación. Centro Nacional de Conservación, Restauración y Museología. La Habana, 9-13 de abril 2001.
- [3]. DUPOUY JM. The application of scientific methods of investigation to works of arts and archaeological objects. *Química Nova*. 1996; 19(2): 190-194.
- [4]. HOCHLEITNER B, DESNICA V, MANTLER M, SCHREINER M. Historical pigments: a collection analyzed with X-ray diffraction analysis and X-ray fluorescence analysis in order to create a database. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003; 58(4):641-649.
- [5]. ZHONGTIAN S, et. al. Mossbauer study of the warrior figures of pottery in the grave site of the first chinese Emperor (221 B.C). *Hyperfine Interactions*. 1988; 41(1): 847-850.
- [6]. CILIBERTO E & SPOTO G. Modern analytical methods in art and archaeology. Chemical analysis series. John Wiley & Sons, Inc., 2000. v. 155.
- [7]. ORTUETA M, HERRERA V, ESTÉVEZ JR, MESA G, PUPO I, MONTERO A, GRIFFITH J, ALMEIDA LM. Analytical characterization of paint pigments by XRF and XRD techniques. Proceedings of XII Workshop on Nuclear Physics WONP'2009 and VI International Symposium on Nuclear and Related Techniques. NURT'2009. Havana, Cuba. Feb 9-12, 2009. Conference record PS68.
- [8]. RAMIREZ DE ARELLANO LOPEZ A, MELENDEZ MARTINEZ JJ, et. al. Deformación plástica de compuestos mullita/óxido de itrio. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*. 2001; 40(3): 215-220.
- [9]. ASIAN METAL. Zirconium uses [website]. Available in: <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/zirconium/application.shtml> [consulta: marzo, 2019].
- [10]. University of Pretoria. Applications of zirconium [website]. Available in: <https://repository.up.ac.za/bitstream/handle/2263/27817/03chapter3.pdf?sequence> [consulta: marzo, 2019]

Recibido: 23 de abril de 2019

Aceptado: 31 de julio de 2019