LIBS aplicado al análisis e identificación de pigmentos inorgánicos en pinturas dos pintores ecuatorianos, Antonio Salas y Joaquín Pinto

LIBS applied to the analysis and identification of inorganic pigments in paintings of two equatorian artists, Antonio Salas and Joaquín Pinto

José L. Vela M.⁽¹⁾, César Costa Vera^(1,2)

1. Departamento de Física, Escuela Politécnica Nacional, Ladrón de Guevara E11-253, Ed. Ing. Civil Piso 1, Quito, Ecuador.

2. Grupo Ecuatoriano de Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas –GETNano, Diego de Robles s/n y Vía Interoceánica, Quito, Ecuador

(*) Email: cesar.costa@epn.edu.ec

Recibido / Received: 15/05/2012. Revisado / Revised: 03/08/2012. Aceptado / Accepted: 13/09/2012.

DOI: <http://dx.doi.org/10.7149/OPA.45.3.335>

RESUMEN:

En este trabajo se demuestra el uso de la espectroscopia LIBS como un método rápido y confiable para la caracterización de algunos pigmentos inorgánicos en obras putativas seleccionadas de los pintores ecuatorianos del siglo XIX Antonio Salas y Joaquín Pinto. La intención de este esfuerzo es aportar con evidencia analítica al trabajo de historiadores, restauradores o evaluadores de arte preocupados por conocer en detalle los pigmentos usados y en general el trabajo de estos autores. La mayoría de obras patrimoniales estudiadas deben permanecer en sus lugares de exhibición, por lo que el estudio se realizó *in situ*. Para esto, se construyó un instrumento LIBS portable compuesto de un láser Nd:YAG, un espectrómetro portable, una fibra óptica, dos lentes y estructuras de soporte adecuadas. El estudio ha permitido la identificación con alta confiabilidad de algunos pigmentos inorgánicos utilizados para los colores rojo, blanco, verde, azul y en encarnaduras.

Palabras clave: LIBS, Obras de Arte, Pigmentos, Caracterización.

ABSTRACT:

In this work we demonstrate the use of LIBS spectroscopy as a fast and reliable method for identification of some inorganic pigments in selected artworks ascribed to the nineteenth-century Ecuadorian painters Antonio Salas and Joaquín Pinto. This effort intends to provide analytical information to historians, restorers or art evaluators on the nature of the pigments, and on the working technique of these authors in general. Most of the patrimonial works studied could not be removed from their exhibition venues and the analysis was performed *in situ*. For this, we built a portable LIBS instrument composed of a Nd:YAG laser, a portable spectrometer, an optical fiber, two lenses and suitable supporting structures. This work allowed the identification of the inorganic pigments used for the colors red, white, green, blue and incarnations with great confidence.

Key words: LIBS, Artwork, Pigments, Characterization.

REFERENCIAS Y ENLACES / REFERENCES AND LINKS

- [1]. C. Coupry, A. Lautié, M. Revault, J. Dufilho, "Contribution of Raman spectroscopy to art and history", *J. Raman Spectrosc.* **25**, 89-94 (1994).
- [2]. R. J. H. Clark, "Raman microscopy: Application to the identification of pigments on medieval manuscripts", *Chem. Soc. Rev.* **24**, 187-196 (1995).
- [3]. E. Ciliberto, G. Spoto, Edts., *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Vol. 155 in Chemical Analysis, J. D. Winefordner Series Edt., John Wiley & Sons (2000).

- [4]. P. Pouli, D. C Emmony, C. E Madden, I Sutherland, "Analysis of the laser-induced reduction mechanisms of medieval pigments", *Appl. Surf. Sci.* **173**, 252-261 (2001).
- [5]. C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafiropulos, S. Georgiou, V. Tornari, *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage: Principles and Applications*, Taylor and Francis, New York (2007).
- [6]. M. Castillejo, M. Martín, M. Ouija, E. Rebollar, C. Domingo, J. García-Ramos, S. Sánchez-Cortés, "Effect of wavelength on the laser cleaning polychromes on wood", *J. Cult. Heritage* **4**, 243-249 (2003).
- [7]. T. Flores, L. Ponce, B. Moreno, M. Arronte, M. Fernández, C. García, "Limpieza de obras de arte con láser de Nd:YAG", *Revista de Metalurgia* **34**, nº 2, 98-100 (1998).
- [8]. D. Anglos, "Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology", *Appl. Spectrosc.* **55**, 186A-205A (2001).
- [9]. L. Burgio, R. J. H. Clark, T. Stratoudaki, M. Doulgeridis, D. Anglos, "Pigment identification in painted artworks: A dual analytical approach employing laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy", *Appl. Spectrosc.* **54**, 463-469 (2000).
- [10]. M. Castillejo, M. Martín, D. Silva, T. Stratoudaki, D. Anglos, L. Burgio, R. J. H. Clark, "Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy", *J. Molec. Struct.* **550-551**, 191-198 (2000).
- [11]. T. Kim, B. T. Nguyen, V. Misassian, C.-T. Lin, "Paints and coatings monitored by laser-induced breakdown spectroscopy", *J. Coating Technol. Res.* **4**, 241-253 (2007).
- [12]. D. Myers, *The Art is Creation: Color of Art Pigment Database* (2011).
http://www.artiscreation.com/Color_index_names.html
- [13]. A. Kriznar, J. Höfler, A. Ruiz-Conde, P. J. Sánchez-Soto, "Caracterización arqueométrica de pigmentos y soportes procedentes de pinturas murales góticas (S. XIII-XV)", *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* **46**, 76-85 (2007).
- [14]. National Institute of Standards and Technology (2011).
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [15]. S. Gaspard, M. Ouija, M. Castillejo, P. Moreno, C. Méndez, A. García, C Domingo, "Femtosecond laser cleaning of paintings: Modifications of tempera paints by femtosecond laser irradiation", *Lasers in the Conservation of Artworks - Proceedings of the International Conference LACONA 7*, pp. 41-47 (2008).
- [16]. A. Sansonettia, M. Realini, "Nd:YAG laser effects on inorganic pigments", *J. Cult. Heritage* **1**, S189-S198 (2001).
- [17]. M. Castillejo, C. Domingo, F. Guerra-Librero, M. Jadraque, M. Martín, M. Ouija, E. Rebollar, R. Torres, "From the lab to the Scaffold: Laser cleaning of polychromed architectonic elements and sculptures," Chap. 22 in *Lasers in the Conservation of Artworks*, Springer Proceedings in Physics, J. Nimmrichter, W. Kautek, M. Schreiner, Edts., 116 (III), pp.185-189 (2007).

1. Introducción

Las obras de arte son de gran importancia en la historia de una nación, las pinturas indican muchos aspectos de la vida en una época y rasgos de personalidad de un autor, y constituyen además parte del patrimonio cultural. La valoración analítica de los componentes de una pintura contribuye de manera importante a lograr una comprensión cabal de la obra para historiadores, restauradores, críticos y evaluadores de arte. Los trabajos necesarios para hacer la evaluación de una obra en particular pueden ser muchos y muy variados, y abarcan en general, diversos aspectos históricos, y estilísticos, así como, estudios físicos y químicos detallados. Un

aspecto de interés básico es la identificación de los pigmentos inorgánicos en la obra pues aportan información acerca de las técnicas y materiales disponibles para el autor en una época dada. En situaciones de conflicto esta información puede ser decisiva cuando se trata de hacer la identificación o autenticación de la obra y su procedencia. Idealmente, el mejor método de análisis físico químico es el que se realiza con la menor cantidad de daño en la obra, con un muestreo mínimo, alta sensibilidad y gran poder de discriminación y certeza. En muchos casos, las obras son parte de exhibiciones o son de manipulación delicada por lo que requieren que los análisis se realicen en el sitio de permanencia de la obra.

Algunos métodos físicos como la de espectroscopia Raman [1,2], así como también la espectroscopia UV-VI-IR, o la fluorescencia de rayos X [3], se vienen usando para la caracterización con resultados muy favorables. Recientemente, se ha introducido la espectroscopia LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) para la identificación de pigmentos inorgánicos así como para la limpieza de obras de arte [4-9]. LIBS ofrece ventajas importantes sobre otros métodos, entre las que se pueden mencionar, la rapidez de obtención de datos, el casi inexistente proceso de preparación de muestras, la alta sensibilidad en la detección de muchos elementos y la posibilidad de hacer *fingerprinting*, es decir, el uso del espectro LIBS completo o como lista de picos espectrales como elemento identificador en si del material usado en la pintura, aun sin necesidad de hacer la identificación elemental de los componentes individuales [10,11]. LIBS se considera como un método mínimamente invasivo ya que típicamente el área de muestreo es del orden de los 100 micrómetros. Adicionalmente, la facilidad de hacer la toma de datos directamente sobre la obra de arte y en el sitio donde esta esté, hace de LIBS una técnica muy interesante [8,9].

El presente trabajo muestra la factibilidad de identificar los componentes elementales característicos de pigmentos inorgánicos en pinturas patrimoniales mediante LIBS. Para esto se usa el conocimiento existente de las composiciones de muchos de los pigmentos tradicionales utilizados en una determina época y sitio. En algunos casos, la detección de unos pocos picos espectroscópicos correspondientes a algunos elementos distintivos constituyentes, permite hacer una identificación positiva de los posibles pigmentos candidatos [12]. Sin embargo, en muchos casos la identificación univoca de un pigmento requiere del uso de otras técnicas de caracterización como fluorescencia de rayos X, Raman, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia UV-VI-IR [13].

Para este trabajo se ha preparado inicialmente una base de datos espectrales de pigmentos estándar y se han comparado los espectros obtenidos en las obras de arte reales para intentar esta caracterización. El estudio se

hizo principalmente sobre algunos colores básicos en las pinturas (azul, rojo, blanco y verde) y en las encarnaduras de las caras o manos de las figuras humanas.

La calidad de los espectros obtenidos en el laboratorio fue mucho más alta que la de aquellos obtenidos con el instrumento portable, tanto en resolución instrumental como en sensibilidad y rango espectral. Sin embargo, en la mayoría de los casos la estrategia de análisis con el equipo portable permitió caracterizar los pigmentos con alta certidumbre gracias a las firmas espectrales de algunos elementos importantes y la composición inferida. Así por ejemplo, el color rojo bermellón fue caracterizado sin ambigüedad gracias la presencia de los picos de mercurio en 435.73 nm y 546.19 nm, en muchas de las obras de Antonio Salas. Así mismo, la evidencia espectral permitió identificar con un elevado grado de certidumbre los pigmentos correspondientes al azul ultramarino, blanco de zinc, blanco de plomo, y verde claro, en colores puros y en encarnes en algunas de las obras.

Los resultados positivos logrados en este trabajo muestran la capacidad analítica de LIBS, aunque resulta claro que para mejorar la capacidad analítica en la identificación de estos pigmentos se deberán introducir a futuro mejoras en el instrumento portable.

2. Metodología

2.a. Instrumento

Para este trabajo se utilizaron dos instrumentos LIBS. El primero usado en el análisis de los estándares es un sistema LIBS-2000+ de mesa (Ocean Optics Inc., Dunedin, Florida) con rango espectral de 200-1100 nm y resolución de 0.1nm-0.3nm/pixel. Este equipo está provisto de un láser Nd:YAG emitiendo pulsos en 1064 nm con duración de 10 ns y energía de hasta 250 mJ por pulso. Los espectros se obtuvieron con ayuda de un sistema de temporización que es parte del sistema. La temporización es importante para eliminar el *background* electrónico y mejorar sustancialmente la calidad de los espectros obtenidos.

Para las mediciones en los museos y repositorios de obras de arte patrimoniales reales se construyó un instrumento LIBS portable, el cual consta de un láser colimado (aproximadamente 8 mm de diámetro) pulsado Kriger de Nd:YAG de 25 mJ de energía y una duración de 1 ns por pulso, emitiendo en longitud de onda de 1064 nm y capaz de realizar un disparo por segundo. Montada sobre un riel, la cabeza láser emite un pulso que se enfoca con una lente (50 mm de distancia focal) al final del riel, en la posición de la obra. La señal de la chispa es recogida por una lente que se conecta con una fibra óptica, que a su vez transporta la luz recogida a un espectroscopio HR4000 (Ocean Optics Inc.). Este espectrómetro portable basado en un sensor CCD de 4096 elementos discretos o píxeles, tiene un intervalo espectral de análisis de 200-980 nm y una resolución de 0.24 nm/píxel. Detalles del instrumento utilizado se muestra en la Fig. 1. Bajo estas condiciones la señal del láser cae fuera del rango espectral del espectrómetro y aparece en los espectros, con lo que se evita la saturación del sensor. El equipo portable no cuenta con un sistema de temporización de la adquisición de datos todavía, lo cual es una de las mejoras más importantes que se harán el futuro inmediato.

Para la colección, análisis, y visualización de los espectros se usó el programa SpectraSuite (Ocean Optics Inc.). Adicionalmente, se utilizó la base de datos del programa OOILIBS (Ocean Optics Inc.) para la identificación de los principales picos. Los principales picos por pigmento correspondientes a las obras reales se compararon con la lista de picos correspondientes a los pigmentos estándar, así como con resultados reportados en fuentes bibliográficas [5,6]. Algunos picos de los pigmentos no se encontraron en estas fuentes y por esta razón se creó una lista propia de los picos principales que pueden ser observados. En casos de duda se ha consultado en la base de datos del NIST.[12-14].

2.b. Procedimiento

Antes de empezar a realizar la toma de datos en cada caso, la óptica del LIBS portable debió ser

Fig. 1. Fotografía del instrumento LIBS portátil construido para hacer las mediciones in situ. La cabeza láser se alinea sobre un riel con una lente de enfoque. Al final del riel se obtiene el punto impacto donde se genera la chispa LIBS. La luz de esta chispa es recogida con ayuda de una lente conectada con una fibra óptica y llevada al espectrómetro que se ve debajo de la cabeza láser. Los circuitos de disparo y la PC de análisis no son visibles en la fotografía.

calibrada para que el pulso converja sobre la muestra. Para esto se utilizó una placa plana de aluminio, ubicada adecuadamente. Luego, una vez elegido el punto de medición, el instrumento se llevó manualmente hacia la superficie de la obra, la misma que se puso en contacto con el final del riel de soporte. Ya que la longitud de onda de el láser empleado (1064 nm) cae fuera del rango de sensibilidad del espectrómetro, el pico de emisión del láser no se detectó en los espectros. Sobre cada punto de interés se realizaron típicamente tres disparos de láser y se colectaron los espectros individuales. De estos espectros se consideró el de mejor calidad para el análisis posterior. Debido a las dificultades prácticas para alinear apropiadamente y con la comodidad suficiente el instrumento con la obra en su posición de exhibición, no fue siempre posible adquirir espectros con la calidad suficiente para el análisis posterior. En este caso, el pigmento en cuestión no pudo ser identificado.

La lista de obras estudiada se indica en la Tabla I. La mayoría de las obras corresponden a Antonio Salas y dos obras se atribuyen a Joaquín Pinto, pintores ecuatoriano del siglo XIX. Todas las obras están en museos y conventos de la ciudad de Quito y el análisis se hizo en el sitio que se indica. Las obras fueron seleccionadas en acuerdo con investigadores del Instituto Nacional de Patrimonio Cultural y los permisos correspondientes fueron obtenidos por su

gestión. Paralelamente a nuestro trabajo, otros estudios sobre estas mismas obras se realizaron y están en proceso de difusión.

Los disparos de láser se hicieron sobre puntos escogidos de las obras. Los criterios de selección fueron: 1) el punto corresponde a un color de los indicados antes (en algunos casos se midió también se midieron colores marrón, sin embargo), 2) En lo posible, el punto no debe contener sobreposición de pinturas diferentes, y 3) No debe haber acumulación de barniz, daños, resquebrajaduras o desprendimientos. En cada caso se hizo la medición evitando en lo posible dejar marcas en la obra. Se observó que en general el impacto del láser no deja huellas notables sobre las obras, excepto en el caso de los pigmentos rojos. En esta caso un ennegrecimiento alrededor del punto de impacto del láser fue observado con un área de afectación significativamente mayor (~3-5mm) que el punto de impacto (~100 micrómetros).

TABLA I

Obras estudiadas en este trabajo, nombre de la obra con su respectivo autor y ubicación en la que se exhibe

Nombre de la obra	Ubicación
La Anunciación	Museo de San Agustín
Visita a Sta. Isabel	Museo de San Agustín
El verdadero Rostro de Jesús	Museo de San Francisco
Obispo Fray J.M. Plaza	Museo de San Francisco
Cristo de la Columna	Catedral Metropolitana
Sta. Rosa de Lima (# 14)	Convento de Sta. Catalina
Sta. Rosa de Lima (# 17)	Convento de Sta. Catalina
Santander	Archivo Flores
Farfán	Archivo Flores
Sta. Mónica	Museo Banco Central del Ecuador
Sta. Ana y San Joaquín con la Virgen	Museo Banco Central del Ecuador
La caída en el camino del Calvario (J. Pinto)	Museo Metropolitano
Sta. Lucia(J. Pinto)	Museo Metropolitano

2.c. Muestras estándar

Con el objeto de crear una base de datos espectral de referencia, además de las obras patrimoniales, se hicieron mediciones bajo condiciones controladas de pigmentos estándar. Los materiales correspondientes fueron

proporcionados generosamente por el laboratorio de Análisis Químico del Instituto Nacional de Patrimonio Cultural del Ecuador (INPC). Estos estándares se prepararon de la siguiente manera. Se uso aceite de linaza de grado artístico de origen comercial para diluir los pigmentos y se adelgazó la mezcla, si era necesario, usando diluyente (*thinner*). Una pequeña cantidad del pigmento en polvo se mezcló con estos compuestos para formar una pasta de pintura, la pasta se depositó sobre paletas de madera y adicionalmente sobre portaobjetos de vidrio de microscopio. Se dejó secar las muestras por dos días y luego se procedió a analizarlas con el LIBS 2000+. Los espectros recogidos se clasificaron y se analizaron para identificar los picos más importantes correspondientes a elementos distintivos de la composición elemental. En este trabajo las muestras preparadas sobre madera fueron mejores ya que la interferencia con elementos inorgánicos procedentes del sustrato fue prácticamente inexistente. Una valiosa base de datos espectral es el resultado de este trabajo. Los picos presentes en los espectros de esta base para los colores estudiados en el campo sirvieron como referencia para los espectros obtenidos en las obras patrimoniales.

3. Resultados

El análisis de los espectros correspondientes a los pigmentos estándar obtenidos en el laboratorio arrojó un gran número de picos por pigmento. Muchos de estos son picos característicos de los componentes elementales de la sustancia y fueron importantes en la identificación de los pigmentos en las obras reales posteriormente.

En los espectros de las obras patrimoniales la cantidad de picos encontrados fue típicamente mucho más baja que en el laboratorio debido a la calidad final de los espectros. La calidad de los espectros adquiridos con el equipo portable en los sitios donde están las obras de arte fue limitada e inferior a la de los espectros obtenidos en el laboratorio. En este caso, se define la calidad en base a la intensidad general del espectro y a la presencia de picos específicos relacionados con los pigmentos, bien

diferenciados del *background* electrónico en el espectro LIBS. Varias razones se pueden indicar para esta situación, en particular, se puede postular que la presencia de materiales orgánicos tales como barnices o ceras sobre la pintura misma, utilizados para protegerla o contaminantes depositados a lo largo del tiempo, que condicionan la calidad de los espectros desde las primeras capas superficiales. Debe recordarse aquí que en este estudio debido a las condiciones de las obras solamente se tomaron espectro con un único o con pocos disparos sobre el mismo punto. Además, las condiciones de rugosidad propias de la obra o la inclinación relativa de estas frente al instrumento de medición, incidieron fuertemente sobre los resultados, en particular, sobre la cantidad de luz registrada. En algunos casos, aun cuando se registraron espectros, estos no contuvieron picos característicos, sino que más bien estuvieron dominados por el *background* y por algunos pocos picos que fueron evidentes en casi todos los casos y no permiten identificar elementos particulares. Algunos picos obtenidos en estos casos muestran características espectrales compatibles con aquellas de estructuras moleculares orgánicas [6,17]. Responsable directo de esto fue la falta de un sistema de temporización adecuado para la adquisición de los espectros, que se usa tradicionalmente con la técnica LIBS, y que permite abrir y cerrar de manera oportuna y con una duración óptima el dispositivo CCD sensor en el espectrómetro. Es ampliamente conocido que la apertura oportuna del sensor permite eliminar la luz procedente del *background* electrónico y capturar esencialmente la luz con picos espectrales característicos. Adicionalmente sin la capacidad de definir el tiempo de apertura total del sensor no permite modificar la sensibilidad instrumental al dar paso a mayor o menor cantidad de luz según se requiera durante la adquisición. Sin embargo, la cantidad de luz adquirida fue en nuestro caso limitada mayoritariamente por la pobre alineación entre el sistema óptico de captura espectral, la superficie de la obra y el haz láser que se logra trabajando sobre obras montadas y condiciones no óptimas en los repositorios.

Otro factor que interviene es la calidad de los espectros adquiridos fue la limitada cantidad de

disparos que se pudieron realizar en cada caso y en cada punto debido a los requerimientos de los custodios de las obras. En nuestro caso el límite en el mejor caso fue de tres disparos. Esto no siempre permite atravesar las capas superficiales, como el barniz y alcanzar directamente la capa pictórica que contiene el pigmento [6]. Para ilustra esta situación, la Tabla II compara los picos encontrados con intensidad suficiente en los estándares y las obras reales para el mercurio.

De todas formas, usando la base de datos de referencia y en otros casos, la base de datos del NIST, se logró determinar como fuertes candidatos a algunos de los pigmentos que se indican a continuación. Así por ejemplo, se sugiere el uso del rojo bermellón y del azul ultramarino, basados en los picos que se muestran en la Fig. 2, e indicados en la Tabla III. Igualmente, el blanco de plomo se pudo caracterizar por la presencia de plomo (con un pico en 405.72 nm, por ejemplo), y el blanco de zinc por la obvia presencia de zinc (472.12 nm). Por otro lado, el verde claro presente en algunas de las obras se puede asociar con el óxido de calcio, gracias a la presencia de picos de calcio (422.7 nm, 445.37 nm, y 616.76 nm), aunque no se tiene una certeza debido a que los carbonatos y la calcita típicamente utilizada como carga cambien tienen calcio.

Debe indicarse que la identificación de pigmentos no se puede hacerse directa y únicamente por la presencia de algunas líneas espectrales del pigmento, especialmente para los casos de Pb, Zn y Ca, debido a la cantidad de pigmentos con estos elementos. En algunos, sin embargo, el color y la composición elemental esperada de los pigmentos correspondientes a ese color como en el blanco de plomo o el blanco de zinc que usados tradicionalmente, pueden permitir establecer la naturaleza del pigmento con cierta certidumbre.

En el caso de los encarnes, se pudo concluir en algunos casos, que se habían preparado de la mezcla de rojo bermellón y uno de los 2 tipos de blancos hallados.

El proceso de identificación de picos característicos, se aplico a todas las obras. En la mayoría de obras se logró caracterizar como

TABLA II

Comparación de los picos de mercurio que se encuentran en las muestras reales y las muestras de laboratorio.

Muestra	Longitud de onda picos de mercurio
Real	435.73 nm. 546.19 nm.
Estándar	230,04 nm. 296,24 nm. 404.65 nm. 435.73 nm. 546.19 nm. 671.64 nm

TABLA III

Identificación de pigmentos y picos característicos de muestras reales. Elementos de diagnóstico para los pigmentos rojo bermellón y azul ultramarino y ubicación de los picos característicos dentro del espectro.

Elemento diagnóstico	Pigmento caracterizado	Longitud de onda picos representativos
Mercurio	Rojo bermellón	Hg 435.73 nm Hg 546.19 nm
Sodio, Aluminio, Calcio, Silicio	Azul silicato de sodio	Ca 422.7 nm Al 394.4 nm Al 396.15 nm

Fig. 2. Detalle las longitudes de onda características de espectros de los pigmentos identificados en la Tabla III. Superior: perteneciente al rojo bermellón, inferior: perteneciente al azul silicato de sodio.

mínimo 2 tipos de pigmentos como se ve en la Tabla IV. Es importante resaltar que se pudo detectar grandes diferencias en la selección de los pigmentos usados entre los distintos autores, quizás debido a su contemporaneidad y quizás a que usaban técnicas similares. Esta identificación es por supuesto provisional, dado que una confirmación independiente con otros estudios y otras técnicas analíticas es necesaria para mejorar la certeza. Sin embargo, los resultados son prometedores y muestran la capacidad analítica de LIBS en este tipo de problemas.

TABLA IV

Pigmentos caracterizados por obra, detectados por autor. El *encarne es un color mezcla de blanco y rojo, pero se lo incluye ya que estos pigmentos fueron detectados juntos, los elementos encontrados consta su longitud de onda, todas están en nm.

Nombre de la obra	Elementos encontrados	Pigmentos posibles
La Anunciación	Hg(546.19), Ca(422.7, 445.37, 616.76), Pb(405.72, 561.07)	Bermellón Verde Claro Encarne*
Visita a Sta. Isabel	Ca(422.7, 616.76), Pb(405.72, 561.07) Hg(567.23)	Verde Claro Encarne*
El verdadero Rostro de Jesús	Pb(405.72), Hg(567.23)	Blanco Plomo Bermellón
Obispo Fray J.M. Plaza	Hg(435.73, 546.19)	Bermellón
Cristo de la Columna	Pb(561.07) Hg(567)	Blanco Plomo Bermellón
Sta. Rosa de Lima (# 14)	Pb(405.72), Hg(435.73, 546.19)	Blanco Plomo Bermellón
Sta. Rosa de Lima (# 17)	Pb(405.72), Hg(404.68, 435.73, 546.19)	Blanco Plomo Bermellón
Santander	Hg(546.19, 567.23, 614.72)	Bermellón Encarne
Farfán	Pb(405.72), Hg(546.19, 567.23)	Blanco Plomo Bermellón Encarne
Sta. Mónica	Hg(546.19)	Bermellón
Sta. Ana y San Joaquín con la Virgen	Hg(546.19)	Bermellón
La caída en el camino del Calvario (J. Pinto)	Zn(472.12), Ca(422.7), Al(394.4, 396.15)	Blanco de zinc azul ultramarino
Sta. Lucia (J. Pinto)	Hg(546.19)	Bermellón

Como se ya se indicó, el análisis de los pigmentos rojos provocó un oscurecimiento alrededor del área donde se realizó la toma de datos. Estudios anteriores por otros autores de elementos policromados con LIBS han reportado también este fenómeno para pigmentos rojos basados en sulfuro de mercurio (bermellón) pero no para otros basados en óxido de hierro. [6,16-18] Múltiples causas podrían adscribirse a este efecto, entre otras la degradación térmica de las capas superficiales conjuntamente o en sinergia con la presencia de contaminantes orgánicos en la superficie [6].

Una observación especial se pudo hacer en el caso de la obra *La Caída en el Camino del Calvario* de Joaquín Pinto (Museo Metropolitano), dado que se tuvo acceso a regiones pintadas no cubiertas con barniz debajo del marco. Los espectros muestran una diferencia importante en los espectros del color azul (ultramarino, según nuestra identificación) obtenida en estos dos lugares. Como era de esperarse quizás, espectros con más picos característicos del pigmento se obtienen en la zona sin barniz (ver Fig. 3). Esta observación tiene relevancia cuando se discute la posibilidad de usar los espectros LIBS a manera de huellas digitales (*"fingerprinting"*) para caracterizar las

pinturas correspondientes, así como para identificar los sitios más adecuados para muestrear en forma general.

4. Conclusiones

En este trabajo se demuestra la factibilidad de usar LIBS como técnica para la caracterización de pigmentos inorgánicos en pinturas patrimoniales de manera rápida y en el sitio donde se encuentra la obra. En particular, se ha logrado identificar con alguna certeza algunos pigmentos usados en los colores rojo bermellón, azul ultramarino, blanco de zinc, blanco de plomo, y verde claro, en colores puros y en encarnes de las obras de Antonio Salas y Joaquín Pinto. El uso de estos pigmentos resulta ser concordante con los registros bibliográficos históricos. Se ha logrado además, construir una base de datos espectrales para muchos de los pigmentos inorgánicos que se han utilizado y aun se usan en este tipo de obras de arte, a partir de estándares analizados en el laboratorio. El uso de otras técnicas analíticas para confirmar la validez de las identificaciones es por su puesto, necesaria.

La técnica permite obtener posibles candidatos, a partir de los picos espectrales característicos elementales consistentes con una composición química conocida del pigmento.

Con los resultados obtenidos es de esperarse que mejoras instrumentales y metodológicas adecuadas la calidad del análisis y la cantidad de pigmentos y la certeza de su identificación mejoren sustancialmente. Los factores más importantes en nuestro caso, nos parecen ser la dificultad de aplicar el instrumento a los cuadros en sus ubicaciones originales, la limitación en número de disparos y la falta de un sistema de temporización adecuado en el sistema construido para la adquisición de los espectros. La presencia de material orgánico depositado sobre la pintura tales como barnices de uso común o contaminantes, afecta la calidad de los espectros obtenidos. Adicionalmente, estos materiales orgánicos podrían ser causantes del daño térmico observado en el análisis del rojo bermellón, un factor que debe ser estudiado y controlado para evitar daños en las obras.

Fig. 3. Espectros del pigmento azul ultramarino en la obra *La Caída en el Camino del Calvario* de Joaquín Pinto (Museo Metropolitano), a) sin recubrimiento, y b) con recubrimiento de barniz. Nótese la mayor cantidad de picos propios del pigmento en a), especialmente alrededor de los 780 nm.

Agradecimientos

Los autores agradecen al INPC (Instituto Nacional de Patrimonio Cultural) por facilitarnos el acceso a las obras y por proveer de estándares, la Fundación Alexander von Humboldt, Bonn, Alemania, al International Programme in the Physical Sciences (IPPS), Uppsala University, y a Ocean Optics Inc., Dunedin FL, por su contribución a la adquisición del equipo utilizado en este trabajo.