



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

INSTRUMENTACIÓN PORTÁTIL EN EL ESTUDIO DEL PATRIMONIO HISTÓRICO-ARTÍSTICO

Alumno/a: María del Carmen Gómez López

Julio, 2021



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

INSTRUMENTACIÓN PORTÁTIL EN EL ESTUDIO DEL PATRIMONIO HISTÓRICO-ARTÍSTICO

Alumno: Maria del Carmen Gómez López

Jaén, Julio, 2021

ÍNDICE

RESUMEN/ABSTRACT	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. La importancia del estudio del patrimonio cultural.....	2
1.2. ¿Qué aporta la química en el estudio del patrimonio?.....	3
1.3. ¿Cómo han evolucionado los métodos de estudio en el patrimonio?..	4
2. OBJETIVOS	7
3. PORTABILIDAD EN EL ESTUDIO DEL PATRIMONIO	8
3.1. Clasificación de las técnicas portátiles en el patrimonio	8
3.1.1. <i>Técnicas analíticas que proporcionan información elemental</i>	9
3.1.1.1. <i>Fluorescencia de rayos X (XRF)</i>	9
3.1.1.2. <i>Espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS)</i>	12
3.1.2. <i>Técnicas analíticas que proporcionan información estructural y/o molecular</i>	14
3.1.2.1. <i>Espectroscopía de reflectancia visible con fibra óptica (FORS)</i>	14
3.1.2.2. <i>Difracción de rayos X (XRD)</i>	16
3.1.2.3. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	18
3.1.2.4. <i>Espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRS)</i>	20
3.1.2.5. <i>Espectroscopía Raman</i>	22
4. APLICACIONES DE LAS TÉCNICAS PORTÁTILES EN EL PATRIMONIO	25
4.1. Clasificación de los materiales y objetos que se utilizan en el análisis del patrimonio cultural	25
4.1.1. <i>Estudios de materiales prehistóricos en cuevas</i>	26
4.1.2 <i>Estudios de pinturas murales</i>	28
4.1.3. <i>Estudios de materiales en yeserías</i>	30
4.1.4. <i>Estudios de pinturas sobre lienzos</i>	34
4.1.5. <i>Caracterización e identificación de materiales en manuscritos ilustrados</i>	
4.1.6. <i>Otros casos de estudio</i>	39
4.1.6.1. <i>Estudios de materiales en cerámicas arqueológicas</i>	39
4.1.6.2. <i>Estudios de materiales en piezas de bronce</i>	40
4.1.6.3. <i>Importancia de los estudios de degradación en monumentos</i>	41
4.1.7. <i>Limitaciones de la información con técnicas portátiles</i>	42
5. CONCLUSIONES	43
6. BIBLIOGRAFIA	44

RESUMEN

En este trabajo realizo una revisión bibliográfica sobre las técnicas de análisis portátiles más usadas en el patrimonio cultural material. La aplicación de la ciencia en el patrimonio comenzó en el año 1888 por el interés en las características de los materiales empleados para su conservación y restauración. En el siglo XIX se utilizaban técnicas destructivas con la desventaja de la toma de muestras. En el siglo XX-XXI se implantaron técnicas no destructivas para evitar el daño del material. Actualmente se utilizan técnicas no invasivas portátiles permitiendo realizar análisis *in situ*. Las más utilizadas son la fluorescencia de rayos X (XRF) y la espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) para la caracterización elemental y para la caracterización molecular y/o estructural se utilizan la espectroscopía de reflectancia UV-Vis-NIR con fibra óptica, espectroscopía Raman, espectroscopía por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR) y la difracción de rayos X (XRD). Principalmente se aplican en pinturas murales, cuevas prehistóricas, pinturas sobre lienzo, yeserías, manuscritos, piezas de bronce y monumentos.

ABSTRACT

In this paper, I make a bibliographic review of the most used portable analysis techniques in the material cultural heritage. The application of science in heritage began in 1888 due to the interest in the characteristics of the materials used for their conservation and restoration. In the 19th century, destructive techniques were used with the disadvantage of sampling. In the XX-XXI century, non-destructive techniques were implemented to avoid damage to the material. The most commonly used are X-ray fluorescence (XRF) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for elemental characterization and for molecular and/or structural characterization UV-Vis-NIR reflectance spectroscopy with fiber optics, Raman spectroscopy, Fourier transform spectroscopy (FT-IR), near infrared spectroscopy (NIR) and X-ray diffraction (XRD). They are mainly applied to wall paintings, prehistoric caves, paintings on canvas, plasterwork, manuscripts, bronze pieces and monuments.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La importancia del estudio del patrimonio cultural

El patrimonio cultural material es el conjunto de bienes, objetos y materiales que forman parte del pasado de nuestra sociedad y que se transmite de generación en generación.

Los bienes que componen el patrimonio cultural material se pueden clasificar de la siguiente manera:

TIPOS DE BIENES	DESCRIPCIÓN	EJEMPLOS
Bienes muebles	Aquellos que se pueden trasladar del lugar donde se encuentran	Pinturas Herramientas antiguas Cerámica
Bienes inmuebles	Aquellos que no se pueden transportar y deben permanecer en su lugar de origen	Pinturas mural y frescos Cuevas Edificios antiguos

Tabla 1.1 Clasificación de los bienes en el Patrimonio cultural (Elaboración propia)

Es importante que el patrimonio se conserve y se mantenga en las mejores condiciones posibles ya que es un legado de nuestro pasado. El conocimiento del patrimonio cultural nos ayuda a conocer nuestra historia, de dónde venimos, aporta información sobre las actividades que se realizaban en el pasado y que recursos tenían para ello (*Querol, 2010*). Es necesario conocer el patrimonio para poder darle un valor histórico y una identidad y así, de esta manera, preservarlo para que dicho valor siga presente en las generaciones futuras.

Con el paso de los años, los bienes culturales que componen el patrimonio pueden sufrir daños. Estos materiales se deterioran por las alteraciones físicas y químicas que produce el entorno. Estas alteraciones dan lugar a la corrosión, decoloración y otros procesos que aceleran la degradación de estos materiales (*Brunetti et al. 2010*). Por todas estas razones es necesario estudiar este tipo de materiales, para saber cuáles son sus características, que compuestos lo componen, el estado en el que se encuentran, la época en la que fueron contruidos o diseñados y el estilo que utilizaron a la hora de construirlos. Y finalmente desarrollar un tratamiento y una estrategia para su posible conservación y restauración (*Maier, 2014*).

1.2. ¿Qué aporta la química en el estudio del patrimonio?

Para conocer las distintas características de los materiales que componen el patrimonio cultural material es necesario el aporte de la ciencia, que mediante análisis químicos nos facilitan la comprensión de la composición química y las propiedades físicas de estos materiales (*Matteini y Arcangelo, 2001*).

La aplicación de la ciencia en el patrimonio cultural comenzó en el año 1888 con un primer laboratorio (Chemical Laboratory of the Royal Museums of Berlin) dedicado a resolver los problemas de la arqueología, historia y conservación. Este laboratorio se desarrolló con la idea de que el conocimiento científico de los bienes culturales va ligado a los conocimientos de la conservación y restauración (*Doménech-Carbó, 2009*). Gracias a estos estudios científicos podemos saber, por ejemplo, en una obra pictórica qué tipo de pigmentos, aglutinantes y colorantes se han utilizado.

Los pigmentos son partículas orgánicas e inorgánicas que pueden ser de color, blancas, negras o fluorescentes. Normalmente, en el arte se utilizan para dar color a los manuscritos, dibujos, pinturas y tejidos. Los colorantes, al igual que los pigmentos, se utilizan para dar color (*Matteini y Arcangelo, 2001*). Los aglutinantes, sin embargo, son sustancias utilizadas para aplicar los pigmentos.

La investigación sobre el patrimonio cultural precisa de un estudio completo en el que colabora la restauración, la conservación y la ciencia (*Mazzeo et al. 2011*).

La conservación es el procedimiento que se adopta para conseguir retrasar la degradación de los bienes culturales e incluso prevenir que estos sufran daños y se mantengan estables durante el mayor tiempo posible. Existen dos tipos de conservación: la conservación preventiva que se trata de aquella acción realizada de manera indirecta para disminuir los daños o las pérdidas de los bienes, mientras que la conservación curativa es aquella acción que se realiza directamente sobre el material para evitar su deterioro. Sin embargo, la restauración es el proceso encargado de conservar el valor histórico de los bienes culturales mediante modificaciones en el aspecto del objeto de estudio (*Urdangarín et al. 2020*).

Los procesos de conservación y restauración mantienen los valores históricos, artísticos, religiosos, culturales que tienen los objetos estudiados. Todos estos procesos deben ser apoyados por análisis químicos que son realizados por científicos (*Madariaga, 2015*). Por tanto, la química analítica se encarga de realizar análisis cualitativos y cuantitativos de los materiales del patrimonio cultural.

1.3. ¿Cómo han evolucionado los métodos de estudio en el patrimonio?

A principios del siglo XIX, los análisis se basaban en métodos de ensayo con la desventaja de que se necesitaba una gran cantidad de muestra para utilizar durante el proceso analítico. Dicho proceso constaba de diferentes pasos para extraer la máxima información posible del objeto de estudio. En primer lugar hay que definir el objetivo del análisis, recoger todos los datos históricos del objeto, evaluar el contexto mediante observaciones visuales y por último realizar el muestreo para elegir el método analítico adecuado (*Magdy, 2021*). En 1950, se comenzaron a utilizar técnicas cromatográficas, como la cromatografía de gases (GC), para la separación de compuestos. En combinación con esta técnica se utilizó la espectrometría de masas (GC-MS), que era muy útil para el estudio de compuestos complejos con alto peso molecular. Fue necesario el aporte de dicha técnica ya que para el análisis de los compuestos con alto peso molecular era difícil analizarlos solo mediante la cromatografía de gases (*Pérez-Alonso et al. 2006*).

Desde finales del siglo XX y principios del siglo XXI se vienen utilizando cada vez más técnicas no destructivas para evitar dañar el material y las muestras. De esta manera se empezaron a utilizar técnicas espectroscópicas UV-Vis, NIR, FT-IR, Raman, fluorescencia de rayos X y métodos microscópicos (microscopía de barrido de electrones) (*Madariaga, 2015*). La razón principal del uso de estas técnicas no destructivas es que nos permiten hacer medidas directas sobre la muestra.

Actualmente se potencia el uso de técnicas portátiles para la caracterización del material. Con estas técnicas se consigue aumentar el ritmo de los análisis y realizarlos a tiempo real, ya que son técnicas no invasivas y no es necesario la toma de muestras, si no que se mide directamente en el objeto de estudio. Estos

métodos han conseguido un éxito y un adelanto a la hora de estudiar objetos y materiales del patrimonio (Brunetti et al. 2016).

Las técnicas portátiles más utilizadas actualmente son: espectroscopias (UV-Vis, NIR, FT-IR, Raman y FORS), espectroscopía de rayos X (difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y LIBS).

A continuación se muestra los resultados de una búsqueda que he realizado en la base de datos Scopus (Elsevier) sobre el número de artículos que hay sobre cada tipo de técnicas analíticas en los últimos diez años, utilizando las frases clave que se ven en la figura (Figura 1.1).

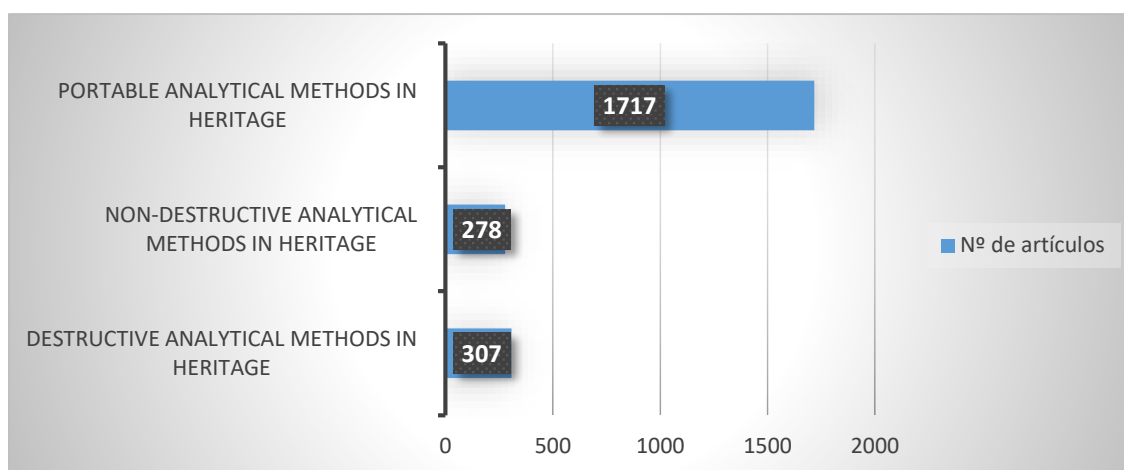


Figura 1.1. Gráfica sobre el número de artículos científicos que hay de los tipos de técnicas analíticas durante los últimos diez años. (Elaboración propia)

Como se ve reflejado en la figura 1.1 la mayoría de los artículos son de técnicas analíticas portátiles ya que fue necesario la implantación y el desarrollo de estas técnicas por la dificultad de la toma de muestra y que la gran parte del patrimonio consistía en objetos que no se pueden mover (Brunetti et al. 2016). Este trabajo se centra en el desarrollo de las técnicas portátiles que se utilizan en la actualidad para la caracterización e identificación de materiales en el patrimonio cultural.

Para ver más clara la diferencia he realizado una gráfica donde se observan los artículos por años de cada tipo de técnica, desde el año 2010 hasta el año 2021 (Figura 1.2).

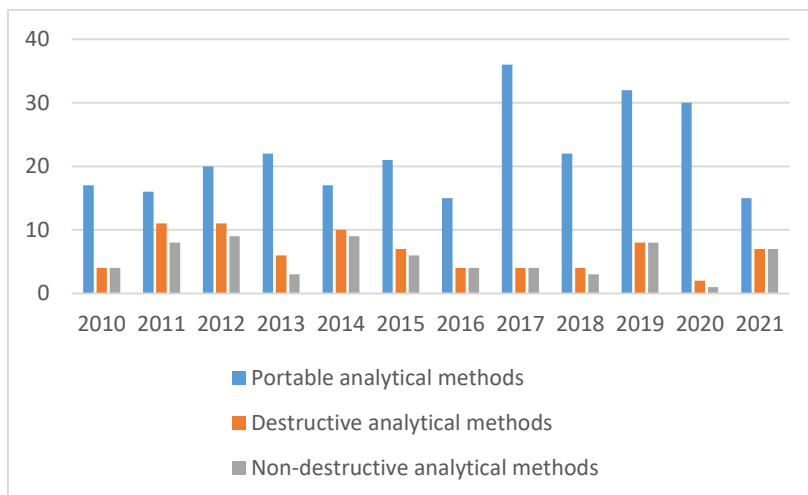


Figura 1.2. Gráfica sobre la evolución de los tipos de técnicas analíticas en los últimos diez años. (Elaboración propia)

Como se ha visto en la figura 1.2, desde el año 2010 ha aumentado el número de artículos de las técnicas analíticas portátiles hasta la actualidad. Las técnicas analíticas portátiles son técnicas no invasivas con la capacidad de aportarnos información útil para caracterizar las obras de arte en el patrimonio. Realizan análisis químicos para la caracterización molecular y elemental, dependiendo de la información que sea necesaria. En la figura 1.3 se recogen los resultados de una búsqueda de artículos sobre las técnicas portátiles más utilizadas para demostrar cuales son las más utilizadas para los distintos análisis (Figura 1.3). La búsqueda la he realizado a través de la base de datos Scopus (Elsevier) utilizando como frase clave “Portable techniques in cultural heritage” y más tarde he filtrado a esa frase cada una de las técnicas analíticas portátiles.

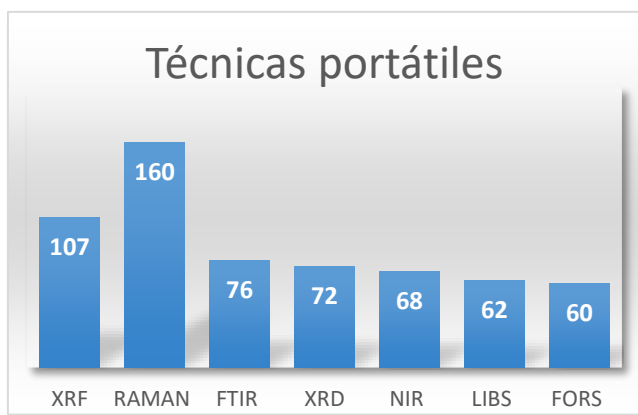


Figura 1.3. Gráfica sobre el número de artículos donde se utilizan las diferentes técnicas analíticas portátiles en el campo del patrimonio cultural. (Elaboración propia)

Como se puede apreciar en la figura 1.3, la espectroscopía Raman y la fluorescencia de rayos X (XRF) son las técnicas portátiles más utilizadas en el patrimonio cultural. La espectroscopía Raman es la técnica portátil más usada para la obtención de la composición molecular y mineralógica de los objetos estudiados en el patrimonio (*Bersani y Madariaga, 2012*). Es la técnica no invasiva más adecuada para la caracterización de los componentes que componen los materiales de las obras de arte y restos arqueológicos.

La caracterización molecular se complementa con la elemental. La fluorescencia de rayos X (XRF) es la técnica más utilizada para los análisis elementales de los materiales. Se utiliza principalmente para la caracterización de la composición elemental de obras de arte y restos arqueológicos.

2. OBJETIVOS

- La hipótesis de partida de este Trabajo Fin de Grado es el interés que despierta la posibilidad de realizar análisis *in situ* para caracterizar los materiales empleados en la elaboración de los objetos del patrimonio histórico-artístico. Para ello, se realiza una revisión bibliográfica para conocer cuáles son las técnicas analíticas portátiles que se utilizan en la actualidad para el estudio del patrimonio cultural material.

Como objetivos específicos tenemos:

- Conocer las técnicas analíticas más empleadas en el estudio del patrimonio.
- Estudiar los fundamentos teóricos de las técnicas empleadas para entender la viabilidad de su utilización de manera portátil.
- Discutir cuáles son los objetos del patrimonio material que más se estudian en estos tipos de análisis y la información obtenida.

3. PORTABILIDAD EN EL ESTUDIO DEL PATRIMONIO

3.1. Clasificación de las técnicas portátiles en el patrimonio

Como ya hemos visto en el apartado anterior, las técnicas portátiles más utilizadas son la fluorescencia de rayos X (XRF), la espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRS) y espectroscopía de reflectancia UV-Vis-NIR con fibra óptica (FORS). Por ello, este trabajo se va a centrar en éstas principalmente.

Las técnicas analíticas se pueden clasificar dependiendo de la información que nos aportan cada una de ellas. Por un lado se encuentran aquéllas que nos proporcionan información elemental del material y por otro lado tenemos las técnicas analíticas que nos aportan información estructural y/o molecular. En la siguiente tabla indico la clasificación de estas técnicas y que información nos aportan cada una de ellas (Tabla 3.1).

TÉCNICA ANALÍTICA	NOMBRE	INFORMACIÓN
TÉCNICAS ANALÍTICAS ELEMENTALES	Fluorescencia de Rayos X (XRF)	Establece la composición elemental e identificación de los elementos químicos
	Espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS)	Se utiliza para la identificación elemental del material
TÉCNICAS ANALÍTICAS ESTRUCTURALES Y/O MOLECULARES	Difracción de rayos X (XRD)	Análisis estructural de las fases cristalográficas de materiales
	Espectroscopía Raman	Análisis de la composición molecular de la muestra
	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	Estudio de los grupos funcionales y la especiación molecular de elementos químicos orgánicos e inorgánicos
	Espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRS)	Identificación de componentes químicos a partir de espectros de absorción en el infrarrojo cercano
	Espectroscopía de reflectancia UV-Vis-NIR con fibra óptica (FORS)	Caracterización del color

Tabla 3.1. Clasificación de las técnicas analíticas portátiles e información que nos aportan cada una de ellas. (Elaboración propia)

3.1.1. Técnicas analíticas que proporcionan información elemental

3.1.1.1. Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF) se utiliza desde el año 1970 como una técnica analítica aplicada en el patrimonio cultural para la obtención y detección de la composición química de los materiales. Con la implantación de los equipos portátiles, en muchos museos y laboratorios se están utilizando para su propia caracterización de objetos y colecciones metálicas (*Ruvalcaba et al. 2010*). La fluorescencia de rayos X es una técnica con alta sensibilidad y realiza análisis cuantitativos.

La fluorescencia de rayos X (XRF) es un método espectroscópico que permite la identificación de elementos químicos en una muestra a partir de la información obtenida por la emisión de rayos X secundarios, que son emitidos desde la muestra después de que esta sea irradiada por un haz de rayos X primarios. Cuando este haz de rayos X irradia la muestra, estos son absorbidos por el material. Si dichos rayos X tienen la suficiente energía, los electrones son

expulsados a la capa interna creando vacantes que se llenan de electrones de la capa externa emitiendo rayos X específicos donde la energía es igual a la diferencia entre las energías de enlace de las dos capas que se implican en el proceso (Bezur *et al.* 2020). Cada elemento químico tiene un conjunto de niveles de energías características, es decir, cada elemento tiene unos rayos X determinados que son únicos para cada uno de ellos.

En la siguiente figura (Figura 3.1) se muestra la secuencia de la producción de los rayos X.

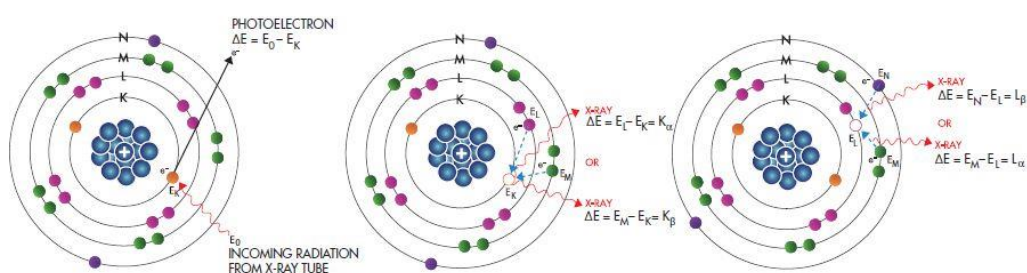


Figura 3.1. Diagrama que ilustra el procedimiento de la fluorescencia de rayos X (Bezur *et al.* 2020)

El resultado de este tipo de análisis son espectros con picos característicos que corresponden a las emisiones XRF propias de un elemento. Midiendo las energías de los rayos X y sabiendo que energías son las características de cada elemento podemos identificar dichos elementos en la muestra (Figura 3.2). La profundidad de este análisis de rayos X depende de la composición que tenga la matriz de la muestra, del tipo de excitación y de los parámetros del montaje experimental (Ureña *et al.* 2013).

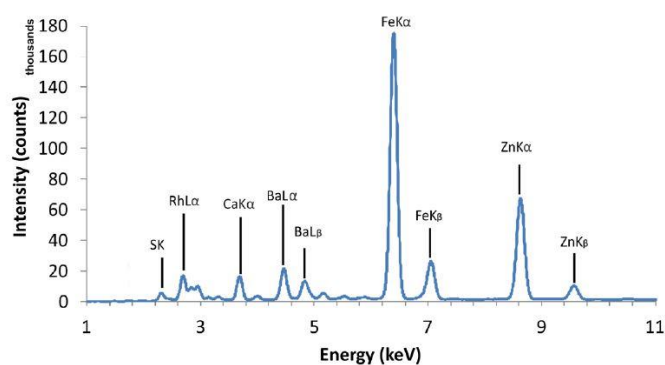


Figura 3.2. Ejemplo de un espectro XRF de una pintura compuesta de pigmentos inorgánicos (Bezuri *et al.* 2020)

Esta técnica sólo es capaz de detectar la concentración de elementos que tienen un Z entre 11-92. No es posible la determinación de elementos como el hidrógeno, oxígeno, carbono y nitrógeno porque tienen una baja energía de rayos X. La cantidad mínima que se detecta de cada elemento depende del equipo, del espectro de energía y de la intensidad del haz excitado (Karydas, 2007).

Para poder distinguir las líneas espectrales de los rayos X que se producen, se utiliza la notación Siegbahn, que en 1991 fue sustituida por la nomenclatura de la IUPAC, aunque en la mayor parte de los análisis se sigue utilizando dicha notación (Tabla 3.2). Esta notación tiene como denominación primaria la capa que se llena (por ejemplo K, L y M) con una letra griega como α , β , γ y como denominación secundaria la transición específica (Bezuri *et al.* 2020).

Series K		Series L		Series M	
Transiciones que dan origen a las líneas		Transiciones que dan origen a las líneas		Transiciones que dan origen a las líneas	
Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
K α 1	K-L3	L α 1	L3-M5	M α 1	M5-N7
K α 2	K-L2	L α 2	L3-M4	M α 2	M5-N6
K β 1	K-M3	L β 1	L2-M4	M β	M4-N6
K β 2 I	K-N3	L β 2	L3-N5	M γ	M3-N5
K β 2 II	K-N2	L β 3	L1-M3		
K β 3	K-M2	L β 4	L1-M2		
K β 4 I	K-M2	L β 5	L3-O4,5		
K β 4 II	K-N5	L β 6	L3-N1		
K β 4x	K-N4	L β 7	L3-O1		
K β 5	K-M5	L β 8	L3-N6,7		

Tabla 3.2. Notación Siegbahn y IUPAC de las transiciones de rayos X

Existen dos tipos de espectrómetros XRF: los espectrómetros por dispersión de longitud de onda (WD-XRF) y los espectrómetros por dispersión de energía (ED-XRF). No todos los espectrómetros de fluorescencia de rayos X son portátiles, solo los tipo ED-XRF, que constan de una fuente de excitación que se trata de un tubo de rayos X de baja potencia, un detector de la radiación para medir la energía y el analizador multicanal (MCA) (Lacarte *et al.* 2010). Existen dos tipos de detectores utilizados en ED-XRF, los detectores de Si y HPGe que nos aportan resoluciones energéticas de unos 140 eV, pero estos detectores de Si y HPGe requieren sistemas de refrigeración basados en nitrógeno líquido y esto dificulta la portabilidad. El otro tipo de detectores se trata de diodos Si-PIN que se refrigeran térmicamente y eléctricamente y que nos ofrece una resolución de un rango entre 200-300 keV (Figura 3.3).

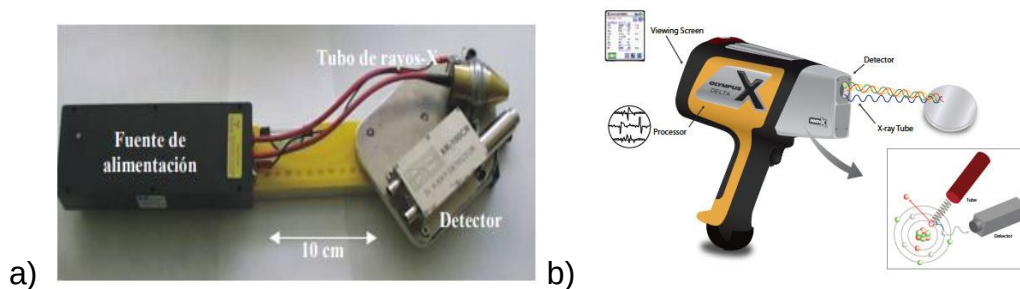


Figura 3.3. a) Espectrómetro EDXRF portátil con detector Si-Pin y b) Analizador XRF DELTA Premium (DP-50) (Lacarte *et al.* 2010)

La ventaja de esta técnica es su análisis portátil y que la mayor parte de las veces se utiliza para dar una primera caracterización a cualquier estudio. Pero existe un inconveniente en el caso de las pinturas, y es que solo se obtienen resultados cualitativos siendo difícil la cuantificación fiable en el caso de las complejas de las pinturas (Brunetti *et al.* 2016).

3.1.1.2. Espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS)

El fenómeno de la espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) se basa en la emisión de la luz por parte de los átomos excitados en un plasma generado por la interacción láser/materia (Senesi *et al.* 2021). Dichas emisiones características de cada átomo permiten realizar un análisis de la composición elemental de la materia (Figura 3.4).

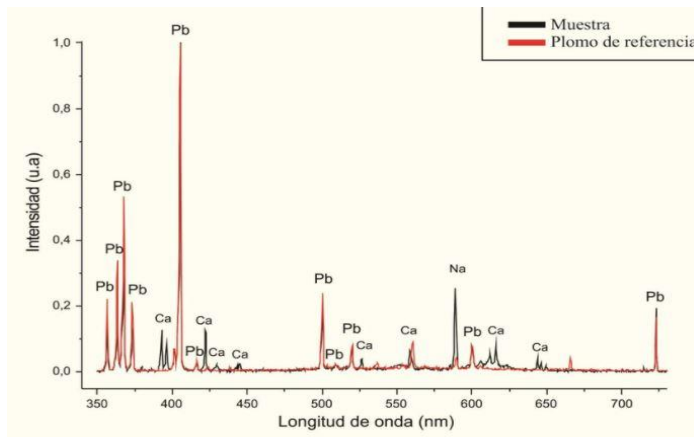


Figura 3.4. Espectro LIBS de un objeto de metal. La parte negra muestra la composición del objeto y la parte roja muestra la composición de un patrón de referencia. (Gottfried *et al.* 2009)

El espectrómetro LIBS consta de un láser y un sistema de detección para recoger y medir las líneas de emisión atómica (Figura 3.5). El sistema de detección está formado por un elemento de dispersión, un detector óptico, un analizador de detección y un ordenador. El objetivo del láser es producir la suficiente energía para generar el plasma. Las longitudes de onda del láser asociadas a las emisiones atómicas de los elementos y una baja energía del láser son las características adecuadas para la generación de dicho plasma. Se utilizan láseres con unas longitudes de onda con un rango desde la región infrarroja (IR) a la ultravioleta (UV) del espectro (Raia y Thakurc, 2020). Un requisito muy importante en esta técnica es que la energía del láser que incide sobre la muestra debe ser más elevada que la energía de ruptura.

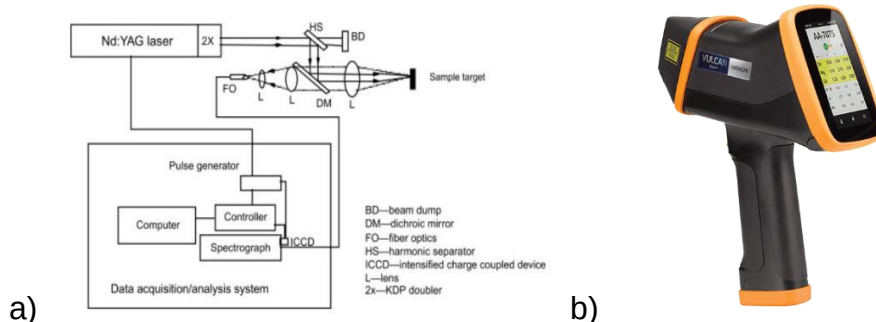


Figura 3.5. a) Sistema de detección portátil LIBS y b) Analizador LIBS portátil de la gama Vulcan (Raia y Thakurc, 2020)

El láser que se utiliza es un láser tipo Nd:YAG de conmutación de Q y desdoblamiento de frecuencia que nos produce la energía. El láser se enfoca con un espejo dicróico y una lente de cuarzo para el enfoque. Tiene dos lentes de cuarzo para la emisión del plasma a un haz de fibras. La emisión del plasma es recogida de forma perpendicular a la del láser. Como sistema de detección se puede utilizar un tubo fotomultiplicador (PMT), una matriz de fotodiodos (PDA) o un dispositivo de carga acoplada (CCD) que nos produce resultados rápidos.

La espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) es una técnica que realiza análisis químicos elementales rápidos, cuantitativos y cualitativos en muestras que se pueden presentar en estado sólido, líquido o gaseoso. Pero la mayor parte de los análisis son sobre muestras sólidas (*Chen et al. 2020*). La instrumentación de esta técnica apareció en 1980 y no fue hasta 1990 cuando se empezó a utilizar en los laboratorios y a comercializar.

Con esta técnica se puede determinar la composición elemental de un mineral, roca o fósil.

3.1.2. Técnicas analíticas que proporcionan información estructural y/o molecular

3.1.2.1. Espectroscopía de reflectancia UV-Vis-NIR con fibra óptica (FORS)

La espectroscopía de reflectancia UV-Vis-NIR con fibra óptica es una técnica espectroscópica que se basa en detectar las transiciones electrónicas en las regiones UV-Vis y los sobretonos vibracionales en el rango del infrarrojo cercano (NIR). Del espectro obtenido podemos deducir bastante información, como la composición molecular del material en las regiones del Vis-NIR y el color del material en la región Vis que nos sirve para caracterizar e identificar los procesos de degradación y de limpieza (Figura 3.6).

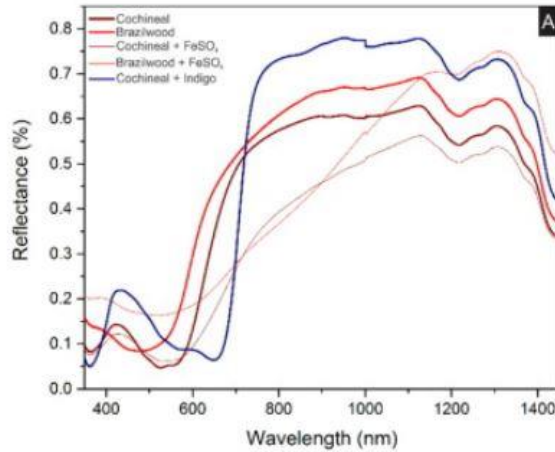


Figura 3.6. Ejemplo de un espectro FORS en la región Vis-NIR obtenido de fibras frescas teñidas. (Maynez-Rojas *et al.* 2017)

Para caracterizar la información que se obtiene del espectro de reflectancia se utilizan bases de datos espectrales. Todas las muestras de referencia tienen sus propias bandas características, que son utilizadas para poder comparar con espectros y así identificar los componentes que estamos midiendo (Maynez-Rojas *et al.* 2017). En la siguiente figura se muestran espectros de referencia de distintos pigmentos azules sobre pergamino en las regiones Vis-NIR (Figura 3.7).

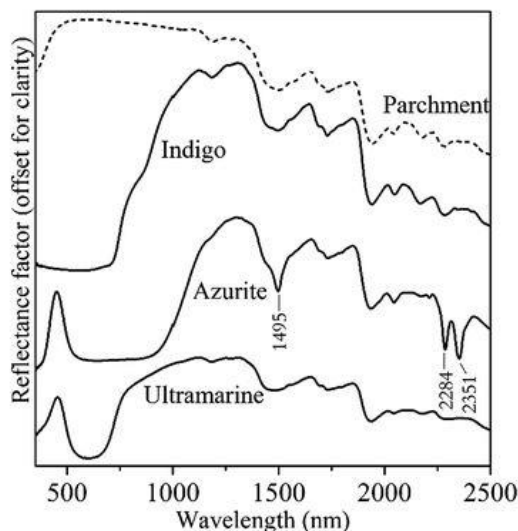


Figura 3.7. Espectros de reflectancia de los tres pigmentos azules más identificados en las obras de arte medieval y renacentista. (Ricciardi, 2016)

Esta técnica utiliza espectrofotómetros portátiles con fibra óptica para obtener un espectro de reflectancia de la superficie analizada. El equipo puede constar de tres detectores, cada uno para diferentes rangos (Cucci et al. 2013) (Figura 3.8).

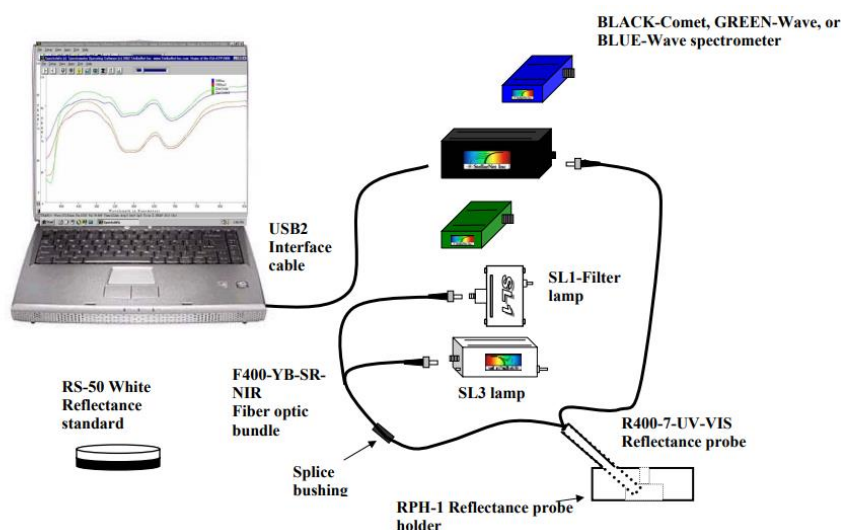


Figura 3.8. Esquema de un espectrofotómetro portátil de fibra óptica (FORS). (Ricciardi, 2016)

Se trata de una técnica rápida, no invasiva y que se utiliza para identificar tintes y pigmentos. Principalmente se utiliza para la identificación de los materiales que se emplean en la producción de obras artísticas como los manuscritos, pinturas murales, tintes y pigmentos inorgánicos (Maynez-Rojas et al. 2017).

3.1.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

Este método se basa en la difracción de la radiación producida por la materia cristalina. El haz de rayos X incide sobre el cristal y esta hace que los rayos se manifiesten en forma de dispersión. Dichos rayos generan interferencias constructivas o destructivas produciendo la difracción (Pérez-Monserrat, 2021) (Figura 3.9).

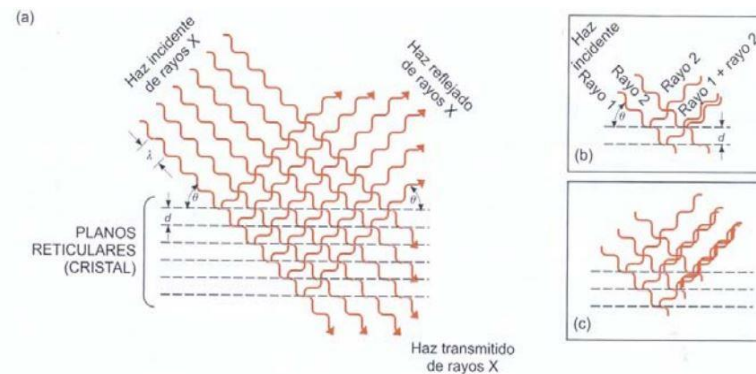


Figura 3.9. Fenómeno de la difracción de rayos X. Interacción de los rayos X con la materia cristalina. a) Interferencia constructiva, b) interferencia destructiva y c) no se produce difracción. (Pérez-Monserrat, 2012)

La difracción de rayos X depende de las características del material cristalino sobre el que incide los rayos X, del ángulo de incidencia de la radiación y de la longitud de onda de dicha radiación.

Toda estructura cristalina consta de unos planos reticulares por los que es posible su identificación mediante un difractograma (Aulet *et al.* 2016). Cada estructura cristalina tiene unos picos característicos y se identifican prestando atención a los picos con mayor intensidad (Figura 3.10).

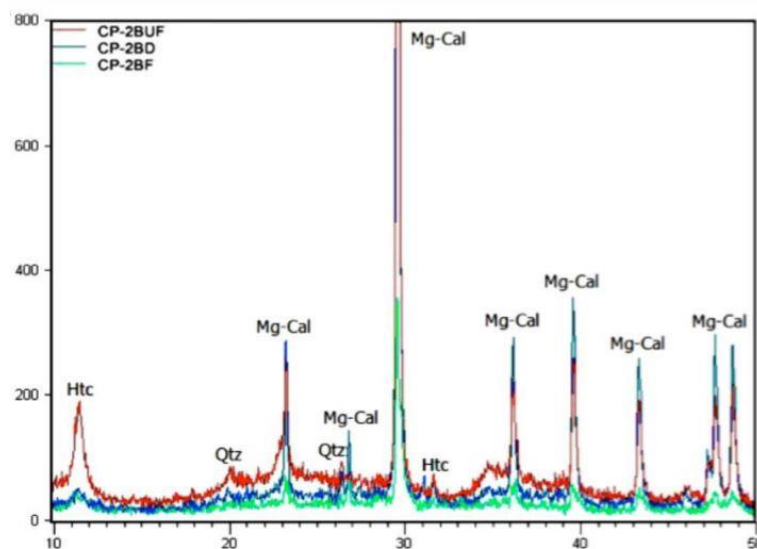


Figura 3.10. Ejemplo de un difractograma de un mortero histórico. (Aulet *et al.* 2016)

El analizador XRD portátil consta de un tubo de rayos X y un detector tridimensional permitiendo la obtención de patrones rápidos (Figura 3.11).



Figura 3.11. Analizador portátil XRD de la marca Olympus

Es una técnica que se utiliza para el análisis cualitativo, cuantitativo y estructural de redes cristalinas orgánicas e inorgánicas que se aplica en materiales como rocas, minerales, plásticos, metales y materiales de construcción. Su aplicación más importante es la identificación de minerales y presencia de polimorfos. Normalmente esta técnica se utiliza para complementar los diferentes métodos como XRF, FT-IR y Raman porque gracias a esta técnica podemos asegurarnos sobre el material debido a que existe una amplia base de datos de referencia.

3.1.2.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja estudia la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Se basa en la absorción de la radiación infrarroja de una molécula en vibración. Dicha molécula absorbe la energía de un haz de fotones cuando la energía incidente es igual a la energía que se necesita para que ocurra una transición vibracional.

La mayor parte de los instrumentos FT-IR utilizan un interferómetro de Michelson (Figura 3.12). Este interferómetro consta de una fuente de luz, un divisor de haz, dos espejos (uno móvil y otro fijo) y un sistema de detección (Rees, 2010).

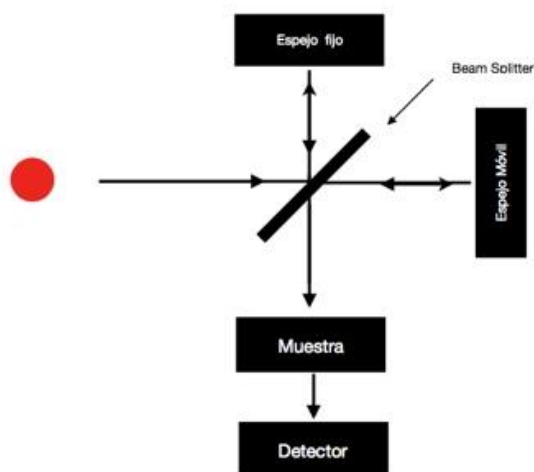


Figura 3.12. Esquema de un interferómetro Michelson FTIR. (Rees, 2010)

Para poder utilizar la técnica, necesitamos una fuente de luz continua. La luz pasa a través de este y se dirige directamente a la muestra produciendo un interferograma donde se representa la intensidad de la luz en función de su posición. La señal es transformada por Fourier y así es como se produce cada absorción IR frente a la del número de onda y esto es lo que se conoce como un espectro (*Miliani et al. 2012*) (Figura 3.13).

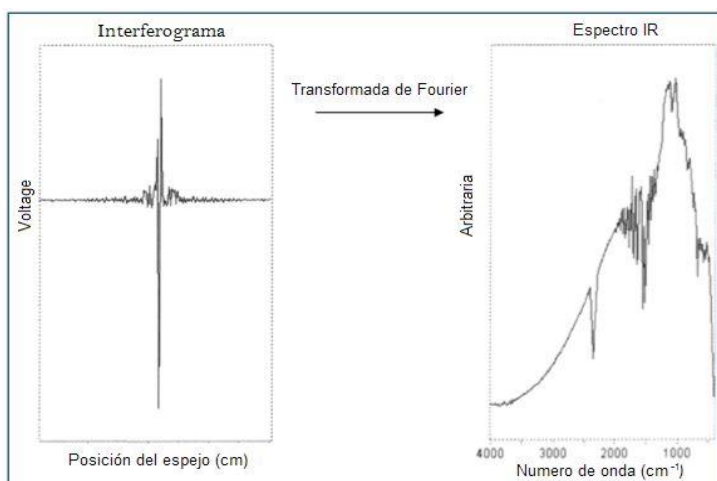


Figura 3.13. Interferograma y espectro FTIR. (Rees, 2010)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica que se utiliza para el estudio de los grupos funcionales y la especiación molecular de los elementos químicos orgánicos. Con este método se desarrollan análisis sobre la caracterización de los grupos funcionales obteniendo como resultado bandas que son producidas por los grupos funcionales y se asignan de la siguiente manera (Figura 3.14).

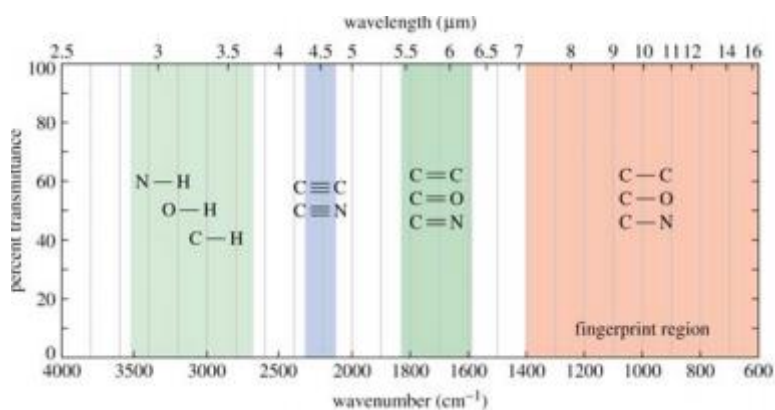


Figura 3.14. Asignación de bandas IR de los grupos funcionales

Gracias a dicha asignación es posible la identificación de estos grupos funcionales en espectros de bandas y esto nos permite la caracterización de los pigmentos, aglutinantes y barnices en pinturas (Figura 3.15).

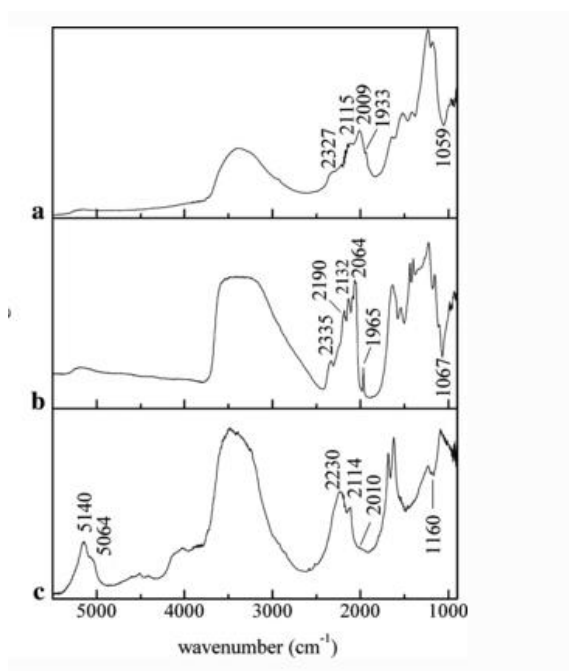


Figura 3.15. Espectro FTIR de pigmentos blancos a) anglesita, b) barita y c) yeso. (Miliari *et al.* 2012)

3.1.2.4. Espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRS)

La espectroscopía de infrarrojo cercano es una técnica que utiliza la región del infrarrojo cercano para identificar componentes químicos a partir de espectros de absorción a distinta longitud de onda producida por los distintos grupos funcionales. El resultado de estos análisis son bandas que producen los grupos funcionales como por ejemplo C-H, N-H y O-H (Figura 3.16).

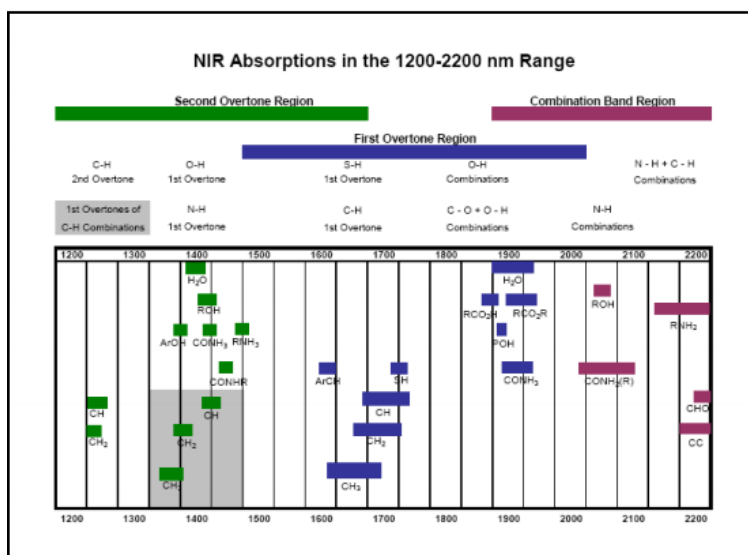


Figura 3.16. Asignación de bandas IR de los grupos funcionales (Pasquini, 2003)

El espectro NIR se produce a partir de la energía de radiación que se transfiere a la energía mecánica asociada al movimiento de los átomos que se unen mediante enlaces químicos en la molécula (*Ureña et al. 2013*) (Figura 3.17).

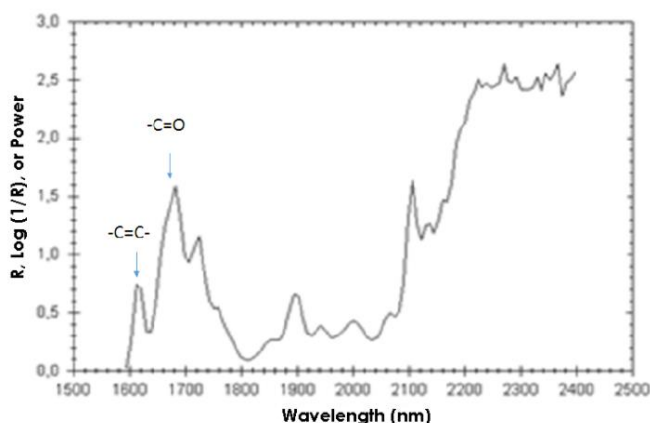


Figura 3.17. Espectro NIR de un polímero. (Ureña et al. 2013)

El espectrómetro NIR consta de una fuente de radiación, un selector de longitud de onda y un sistema de detección (Figura 3.18). Los detectores más utilizados para esta región son de materiales fotoconductores de silicio, PbS e INGaAs, estos detectores muestran una relación señal/ruido muy elevada para medir (Ureña et al. 2013).

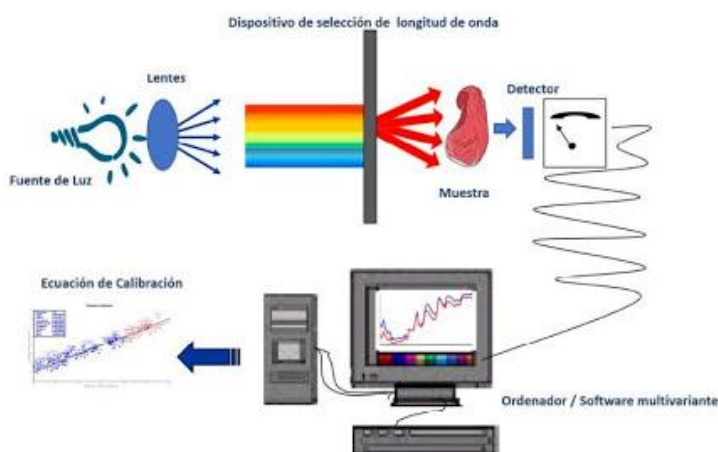


Figura 3.18. Esquema de un equipo NIRS. (Ureña *et al.* 2013)

Es una técnica que realiza análisis cuantitativos y cualitativos en materias primas de diferentes parámetros analíticos.

3.1.2.5. Espectroscopía Raman

El efecto Raman se trata de un efecto de dispersión inelástica que fue descubierto por C.V Raman en 1928 cuando realizó estudios con trabajos por J.W Rayleigh y finalizó con el estudio de la dispersión elástica de un haz de luz, obteniendo el premio Nobel de Física en el año 1930 (Becker *et al.* 2011).

La espectroscopía Raman por tanto se basa en la dispersión de la luz en todas las direcciones con una longitud de onda y frecuencia similar a la del haz de luz original. Esto es lo que se denomina dispersión de Rayleigh, la cual no nos informa sobre la estructura de la molécula. Sin embargo, una pequeña fracción de la luz dispersada se relaciona de manera inelástica con la materia dando lugar un intercambio de energía entre la radiación y la materia que produce un cambio en la frecuencia de la luz incidente. Esto es lo que se conoce como dispersión Raman, que es la que nos ofrece la información sobre la estructura de la molécula (Ruiz-Moreno *et al.* 1996). Esta dispersión se produce debido a la transferencia de energía de la luz incidente a la materia dando lugar a una excitación vibracional de las moléculas.

La dispersión Rayleigh se produce cuando el haz de luz dispersado tiene la misma frecuencia que la luz incidente y no existe transferencia de energía, lo que nos da lugar a una colisión elástica entre el haz de luz y la materia. Por lo

tanto la molécula se excita a un nivel de energía imaginario y luego vuelve a su estado original. Esta dispersión por tanto no nos aporta ninguna información sobre la molécula.

La dispersión Raman se produce cuando hay un intercambio de energía entre el haz de luz incidente y el dispersado producidos por choques inelásticos que da lugar a dos efectos diferentes. El efecto Raman Stokes que tiene lugar cuando el haz de luz incidente transmite energía a la molécula dejándola en un estado energético superior al estado original, esto sucede porque la frecuencia del haz de luz dispersado es menor que la del incidente. Cuando el haz de luz dispersado tiene una mayor energía a la del incidente dando lugar a una frecuencia mayor, estamos ante el efecto Raman anti-Stokes (Figura 3.19).

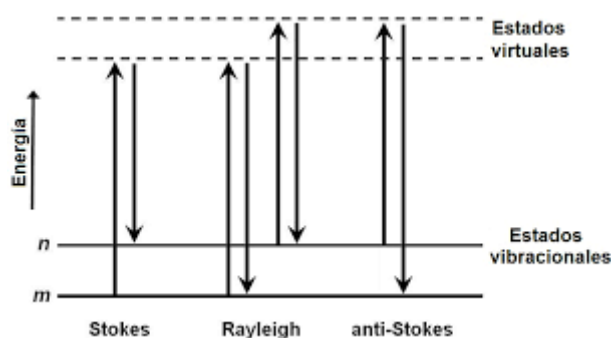


Figura 3.19. Esquemas de las dispersiones Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes. (Nakamoto, 1986)

Estas diferencias de energía son las que nos aportan la información molecular y vibracional, que es única para cada molécula. Los espectros que se obtienen cuando se realiza el análisis son comparados con espectros de materiales de referencia. Estos espectros se guardan en bases de datos espectrales Raman (Vandenabeele et al. 2007). Este tipo de espectros contiene la información en la posición de las bandas Raman, que son características para cada material. Mediante estas bandas es posible la identificación del material (Figura 3.20).

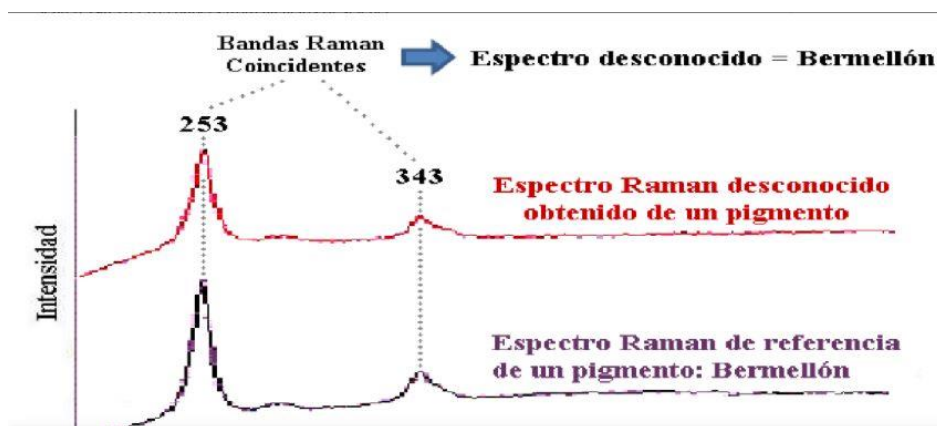


Figura 3.20. Espectro Raman obtenido del pigmento bermellón y espectro de referencia del pigmento bermellón. (González Vidal, 2011)

El espectrómetro portátil Raman se compone de una fuente de radiación láser, una lente, un sistema de selección de la longitud de onda, una sonda de fibra óptica y un detector (Figura 3.21).

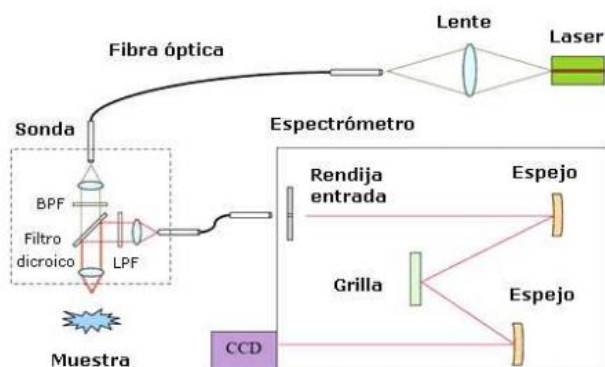


Figura 3.21. Esquema de un espectrómetro portátil Raman. (La Nasa *et al.* 2019)

La espectroscopía Raman es la técnica portátil más utilizada en el patrimonio cultural para conocer la composición molecular de los materiales. Pero presenta varios inconvenientes: las bandas que tienen los espectros Raman son débiles por la poca cantidad de radiación que se dispersa de manera inelástica, nos resulta poco útil si los componentes que tiene la muestra se encuentran en el orden de trazas y la interferencia de la fluorescencia que aparece de manera sincronizada con el efecto Raman (Domingo, 2011).

La espectroscopía Raman es la técnica más utilizada para la identificación de pigmentos presentes en las pinturas. El único inconveniente es que el efecto

Raman es muy débil cuando no tiene resonancia por lo tanto es necesario que tenga un detector muy sensible. En el caso de los pigmentos orgánicos, su uso es mucho más complejo ya que nos dan una señal débil o fluorescente (Kaszowska et al. 2016).

4. APLICACIONES DE LAS TÉCNICAS PORTÁTILES EN EL PATRIMONIO CULTURAL

4.1. Clasificación de los materiales y objetos que se utilizan en el análisis del patrimonio cultural

En este apartado voy a explicar algunas de las diferentes aplicaciones de las técnicas portátiles en objetos y materiales que componen el patrimonio cultural. Para clasificar los materiales que se caracterizan e identifican en estos tipos de análisis he buscado en la base de datos “Scopus”. Como frases clave he propuesto “X-Ray Fluorescence applications in heritage” y el resultado ha sido 146 artículos, “Applications of Raman Spectroscopy in heritage” con 127 artículos y “Applications of Fourier Transform Spectroscopy in heritage” con 105 artículos. Para clasificar estos artículos he filtrado palabras dentro de esa búsqueda en base a cuales eran los objetos que más se analizaban con dichas técnicas. Las principales palabras filtradas han sido “paintings” y “archeological artefacts”, y a partir de ahí he clasificado cuales eran los objetos que principalmente se estudian para la aplicación de estas técnicas.

OBJETO	Nº DE ARTÍCULO
Manuscritos	44 artículos
Cerámicas	25 artículos
Pintura mural	21 artículos
Cuevas	15 artículos
Pintura sobre lienzo	12 artículos
Yeserías	10 artículos

Tabla 4.1. Clasificación de los objetos más estudiados en el análisis del patrimonio cultural por técnicas portátiles (Elaboración propia)

4.1.1. Estudios de materiales prehistóricos en cuevas

Antes de la implantación de las técnicas portátiles, el estudio de este tipo de materiales se dificultaba ya que era necesario la toma de muestras para el análisis y la mayoría de las cuevas estaban hechas por materiales muy frágiles e implicaban la destrucción del material. Pero con la implantación del uso de los equipos portátiles se ha facilitado el análisis porque ya no es necesario la toma de muestras, si no que se trabaja directamente en el interior de la cueva. Las técnicas portátiles más utilizadas son la espectroscopía Raman y la fluorescencia de rayos X (XRF).

En la cueva de Villars se ha utilizado un equipo portátil XRF para el análisis elemental de los pigmentos. Al realizar el análisis se detectó la presencia de manganeso y hierro, que son los principales elementos de las pinturas prehistóricas. Se detectó óxido de manganeso en las figuras de los animales y algunos restos de carbón en algunas zonas (Figura 4.1).



Figura 4.1. Análisis XRF portátil en la cueva de Villars (Francia). (Beck *et al.* 2013)

En la cueva de Rouffignac se llevó a cabo un análisis Raman para detectar las figuras al carbón (Figura 4.2). En esta cueva se identifican figuras de animales como los mamuts que se realizan con pigmento negro.



Figura 4.2. Análisis portátiles en la cueva de Rouffignac. (Beck *et al.* 2013)

Anteriormente en esta cueva se había realizado análisis XRF y confirmaron que las figuras estaban compuestas por óxidos de manganeso como pigmentos. Pero al realizar el análisis Raman se observaron zonas que contenía carbón obteniendo espectros que confirmaban el uso del hollín (Figura 4.3) (Beck *et al.* 2013).

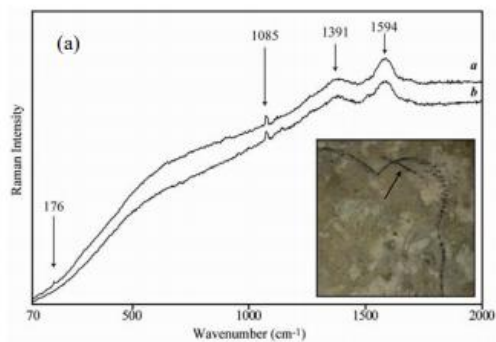


Figura 4.3. Espectros Raman obtenidos en la cueva de Rouffignac. (Beck *et al.* 2013)

Otros casos de estudios sobre materiales prehistóricos en cuevas son:

TÍTULO	AUTOR	ZONA DE ESTUDIO	TÉCNICA	RESULTADOS
Non-invasive portable instrumentation to study Palaeolithic rock: the case of La Peña Cave in San Roman de Candamo (Asturias, Spain)	Olivares <i>et al.</i> 2013	Cueva de la Peña de Candamo, situada en Asturias (España). Reconocida como patrimonio cultural en 2008 por la UNESCO.	Raman EDXRF	La paleta pictórica estaba formada por tonos rojos, marrón, ocre y negro. -Zonas negras: se identificó el pigmento negro de humo -Zonas rojas: hematita y goethita Mediante EDXRF -Zonas rojas y amarillas: Ca, Fe, Si y Al -Zonas negras: Si y Al
Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy (France)	Ospitali <i>et al.</i> 2006	Pinturas murales paleolíticas situadas en la Cueva de Roucadour (Francia).	Microscopía Raman	Se analizaron figuras pintadas en rojo y negro. Zonas rojas: como pigmento principal se obtuvo la hematita. Tonos rojos oscuros (granos de magnetita, óxido de manganeso y carbono) y claritos (calcita o cuarzo). Se encontraron restos de rutilo y yeso. Zonas negras: cristales de oxihidróxido de manganeso y carbono amorfo. Se encontraron restos de anatasa.
A Unique Collection of Palaeolithic Painted Portable Art: Characterization of Red and Yellow Pigments from the Parpalló Cave (Spain)	Roldán <i>et al.</i> 2016	Cueva del Parpalló, situada en Gandía (España). Es uno de los yacimientos paleolíticos principales de la región mediterránea.	EDXRF FTIR XRD	Se analizaron zonas de color rojo y amarillo. Zonas amarillas: banda débil correspondiente a la goethita. Zonas rojas: presencia de hematita En el análisis XRD se detectaron tres fases: calcita, dolomita y cuarzo con elementos como el Ca, Fe, Mn, Ti, K y Si.

Tabla 4.2. Algunos casos de estudio de materiales prehistóricos en cuevas. (Elaboración propia)

4.1.2. Estudios de materiales en pinturas murales

El objetivo principal de estos análisis es determinar la naturaleza de los pigmentos que se utilizan para decorar las pinturas murales así como los aglutinantes, los procedimientos con los que ha sido elaborada, el estilo de pintura que se utilizó y la época en la que se produjo. Y con todos estos datos plantear un tratamiento para su posterior restauración (*Rusu et al. 2016*).

Para entender mejor estos tipos de análisis voy a poner un ejemplo de un caso de estudio de una pintura mural. Es el caso de la pintura mural de Vincenzo Pasqualoni en el ábside de S. Nicola in Carcere en Roma, que fue realizada a mediados del siglo XIX y se utilizaron nuevos pigmentos que fueron industrializados en esa época, por lo tanto ampliaron su paleta con nuevos tonos. Se realizó un análisis químico para la identificación de los pigmentos que componía la paleta de colores que utilizó el artista en esta pintura.

Se utilizaron técnicas no invasivas para no afectar a la obra, utilizando las técnicas analíticas portátiles como la fluorescencia de rayos X (XRF), reflectancia UV-Vis-NIR, espectroscopía por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía Raman.

Para averiguar que técnicas de estilo utilizó el artista se realizó un análisis Vis-NIR-IR. En la región Vis pudieron apreciar la identificación de la incisión, el *espolvero* y las *giornata*.

Se realizaron análisis Raman, FTIR y XRF para la identificación de los pigmentos originales que se utilizaron en la paleta. Tras estos análisis se obtuvieron los siguientes espectros (Figura 4.4) donde se pudieron identificar la lista de los pigmentos utilizados comparando los espectros con la base de datos de todos los pigmentos que hasta ahora han sido investigados. Se pudo conocer que la paleta incluía pigmentos antiguos como el ocre rojo, goethita, oropimente, esmalte, malaquita y tierra verde y por otro lado pigmentos modernos como el ultramarino artificial, verde cromo y fenicochroita. Y finalmente, la técnica XRF permite detectar la presencia de óxido de cinc (ZnO) utilizado en la restauración (Romani et al. 2020).

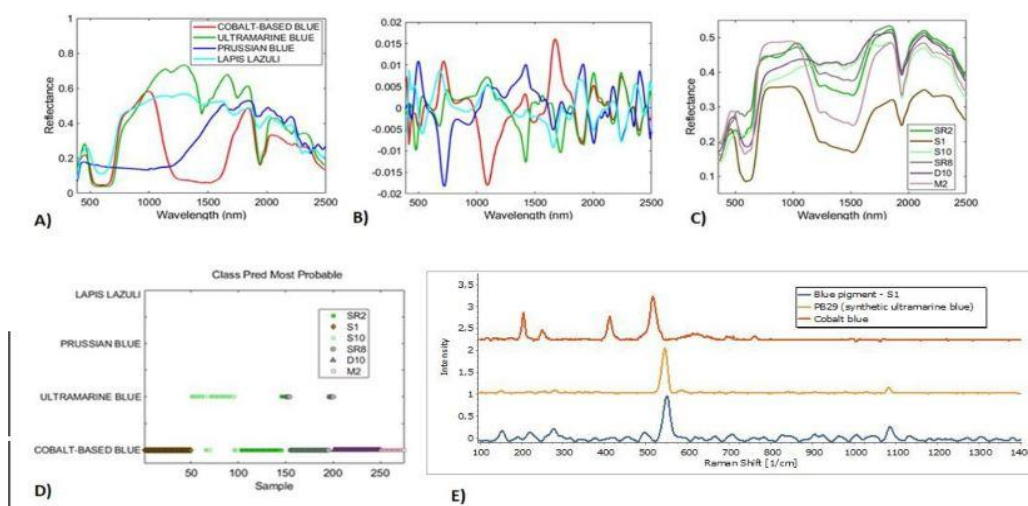


Figura 4.4. a) Espectro Vis-IR relativos pre-procesados, b) Espectros recogidos en el ábside de la pintura, c) Resultados de la predicción, d) Espectro de la capa azul del ábside y e) Espectros Raman de la capa azul. (Romani *et al.* 2020)

Otros casos de estudio sobre pinturas murales fueron los siguientes:

TITULO	AUTOR	OBJETO DE ESTUDIO	TÉCNICA	RESULTADOS OBTENIDOS
Non-invasive mapping methods for pigments analysis Roman mural paintings	Dal Fovo <i>et al.</i> (2020)	Pinturas murales situadas en dos villas antiguas, una de ellas en Quarto Flegreo y otra en Pozzuoli en Roma entre los siglos V y I a.C.	XRF FORS	En las zonas rojas se obtuvo la presencia del cinabrio mediante la técnica FORS comparando con su espectro de referencia. La presencia del pigmento cinabrio con base de cobre sugirió la técnica de pintura utilizada que fue el uso del secco.
Analysis of mural paintings using in situ non-invasive XRF, FTIR spectroscopy and optical microscopy	Vornicu <i>et al.</i> (2013)	Pintura mural de la iglesia Fundenii Doamnei de Bucarest, pintada en 1757	XRF FTIR	El análisis XRF indicó que en la capa de preparación utilizaron CaCO_3 . La paleta contenía los siguientes pigmentos: bermellón, azurita, oro, plomo blanco, negro de humo, azurita, ocre, azul ultramarino. Mediante este análisis se pudo deducir que la técnica que se utilizó fue al secco a base de aceite de semilla y yema de huevo.

Tabla 4.3. Algunos casos de estudio sobre pinturas murales (Elaboración propia)

4.1.3. Estudios de materiales en yeserías

Al principio, el análisis de las características de las yeserías se realizaba con muestras que se tomaban en distintas zonas y se utilizaba la técnica de

microscopía electrónica de barrido combinada con la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX) con el fin de la identificación de las técnicas que se emplearon y los pigmentos utilizados. Con el paso de los años y la evolución de las técnicas analíticas no invasivas, se empezaron a analizar este tipo de muestras mediante métodos no invasivos in situ, como es el caso de la espectroscopía Raman (Arjonilla *et al.* 2019). Estos análisis nos aportan información sobre los procedimientos de degradación de los materiales, la identificación de pigmentos y las características de las decoraciones y con qué estilo se realizaron.

Un ejemplo de este tipo de análisis es el realizado en las yeserías situadas en las bóvedas de la Sala de las Camas en el Baño Real del Palacio de Comares en la Alhambra (Figura 4.5). El objetivo de este análisis fue la obtención de información sobre los materiales que componen estas yeserías que fueron completamente restauradas en el siglo XIX. Para ello se utilizaron las técnicas de micro-espectroscopía Raman y la fluorescencia de rayos X (XRF).



Figura 4.5. Restauración de la Sala de las Camas en el Baño Real del Palacio de Comares en la Alhambra en el siglo XIX. (Arjonilla *et al.* 2019)

Se propuso el análisis de las zonas de colores como el rojo, azul, verde, marrón y negro. Las zonas rojas y azules se caracterizaron con instrumentos portátiles. Se detectaron la presencia de mercurio y azufre en el rojo indicando que podía ser el pigmento cinabrio o bermellón. El azul ultramar se identificó por la técnica Raman. En el caso de las zonas verdes se identificó un pigmento de cobre-arsénico que no pudo ser identificado de manera segura, pero las bandas Raman eran típicas de arseniato apuntando a los pigmentos de arseniato de cobre. En las zonas negras encontraron las bandas características del carbono amorfo y por último en la parte marrón se detectó el negro de humo junto con hematita que se dedujeron con los espectros EDXRF que contenía hierro (Figura 4.6).

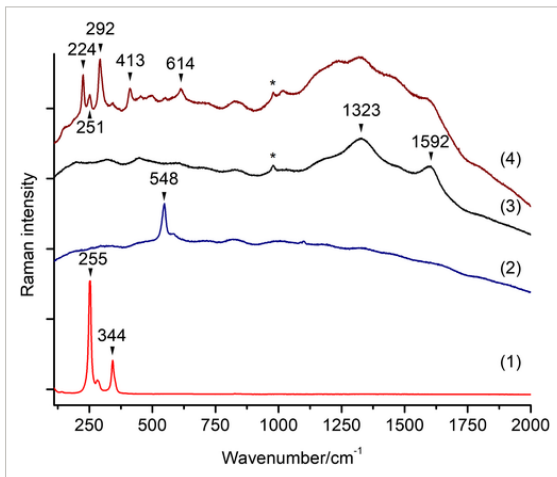


Figura 4.6. Espectros Raman obtenidos de los pigmentos 1) cinabrio/bermellón (HgS), 2) azul ultramar ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$), 3) carbono amorfo y 4) mezcla de hematita con negro de humo (Fe_2O_3). (Arjonilla *et al.* 2019)

Los resultados también detectaron la presencia de una capa gruesa de soporte de yeso que contenía blanco de plomo $(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2\text{Pb}_3$ mezclado con bario y sulfatos de plomo. El análisis Raman fue principal para la detección de los procesos de alteración como los procesos de disolución/cristalización.

Otro ejemplo de estudio sobre los materiales en yeserías es el que se realizó en las yeserías decoradas nazaríes situadas en las bóvedas de la Sala de los Reyes en el Palacio de los Leones de la Alhambra (Granada, España). Estas bóvedas están construidas con yeso y una estructura de madera. Suelen estar decoradas con una amplia gama de colores únicos del Islam occidental.

Para la caracterización de los materiales se utilizó la técnica portátil microscopía Raman (Figura 4.7).

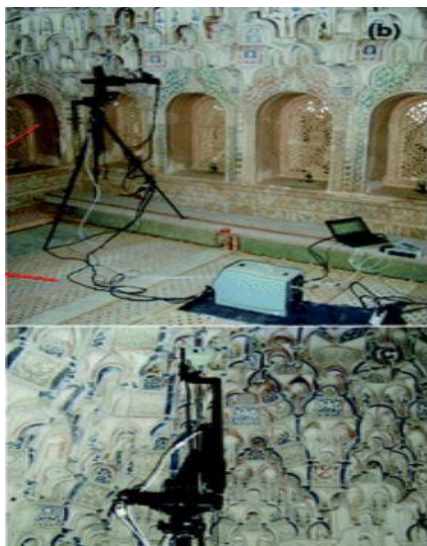


Figura 4.7. Sección vertical de una bóveda en el Salón de los Reyes. Microespectrómetro Raman ubicado en la bóveda 4, b) instrumento completo colocado en la parte superior del andamio y c) detalles de la sonda del microscopio. (Dominguez-Vidal *et al.* 2012)

En primer lugar se investigó el sustrato de yeso para aportar información sobre la técnica de ejecución. Se encontraron dos sustratos de yeso (uno de yeso grueso con impurezas de calcita y otro de yeso puro con espectros de sulfato cálcico dihidratado).

En estas decoraciones, los colores rojo y azul/verde son los principales. Pero también se encontró el color negro en el contorno de los dibujos. En las zonas negras se detectó el pigmento negro de humo. En las zonas azules el pigmento utilizado es el lapislázuli (Figura 4.8). En las zonas verdes no se consiguieron espectros de suficiente calidad debido a la fluorescencia de algunas zonas provocada por la presencia de un aglutinante orgánico, por lo tanto se tuvieron que recoger muestras para el laboratorio y utilizar un láser diferente para su análisis.

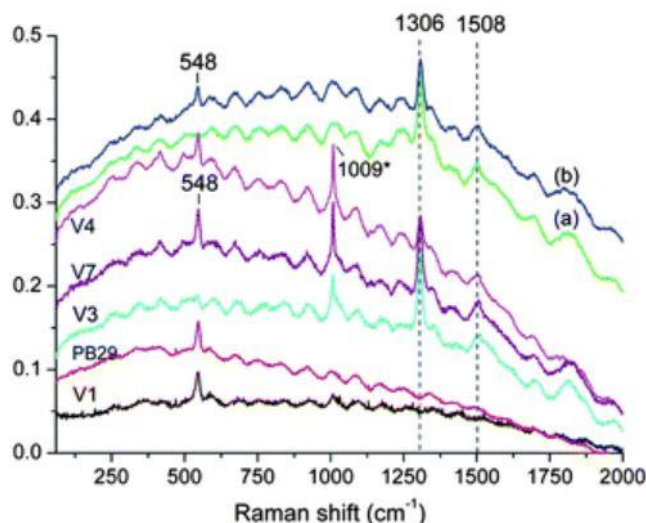


Figura 4.8. Espectros Raman obtenidos de a) pigmento lapislázuli natural ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$) y b) fragmento de roca lapislázuli (Dominguez-Vidal *et al.* 2012)

Respecto a las zonas rojas, se identificaron la presencia de dos pigmentos: el cinabrio y el minio. El color rojo, se degradó por la presencia de anglesita y calomel (Figura 4.9).

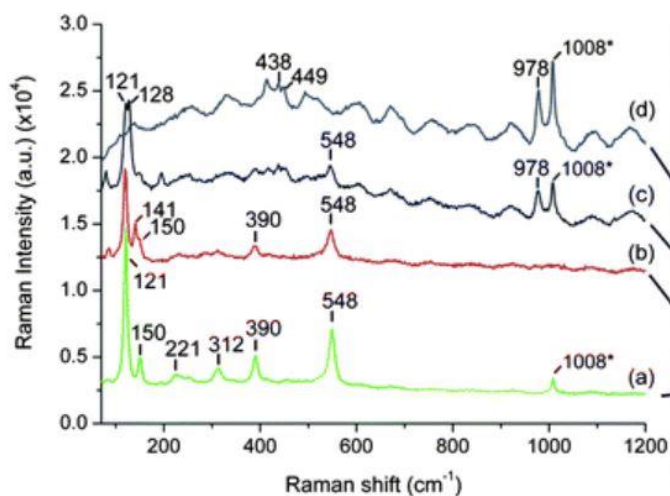


Figura 4.9. Espectros Raman correspondientes a a) pigmento minio inalterado, b) pigmento minio alterado, c) pigmento minio alterado por anglesita y d) anglesita sin restos de minio. (Dominguez-Vidal *et al.* 2012)

4.1.4. Estudios de pinturas sobre lienzos

El objetivo de estos análisis es la identificación de los materiales pictóricos y las técnicas de ejecución sobre lienzos.

Un ejemplo de este tipo de análisis fue el caso de estudio de dos lienzos del siglo XIV pintados por Lorenzo Veneziano. En particular los lienzos son la “*Madona delle Stelle de la Iglesia de Santa Corona de Vicenza*” y la “*Madonna dell’Umiltà e donatrice de la Iglesia de Santa Maria Maggiore de Trieste*” en Italia (Figura 4.10).



Figura 4.10. Pinturas sobre lienzo pintadas por Lorenzo Veneziano. (Rebollo et al. 2013)

Para este tipo de análisis se utilizó la fluorescencia de rayos X (XRF) y la espectroscopía de reflectancia (FORS).

Realizando estos análisis se pudieron identificar pigmentos como el blanco de plomo, azurita, cinabrio y esmalte. Dichos pigmentos son característicos de la paleta utilizada por L. Veneziano. Estos lienzos están compuestos por yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) natural que se componen de impurezas de celestina (SrSO_4). La presencia de cadmio o esmalte indica que las obras han sufrido procesos de restauración. La detección de Zn, As y Sb en las zonas azules sugirió que la azurita procedía de una fuente natural.

4.1.5. Caracterización e identificación de materiales en manuscritos ilustrados

La caracterización e identificación de pigmentos en manuscritos es importante para conocer con exactitud su fecha, el estilo de trabajo que ha utilizado el artista y los tratamientos posibles de restauración y conservación.

Se utilizan técnicas portátiles como la fluorescencia de rayos X (XRF), la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), la espectroscopía Raman y la espectroscopía de reflectancia UV-Vis-NIR con fibra óptica (FORS).

Un ejemplo es el caso de un manuscrito ilustrado que fue pintado a finales del siglo XV por Andrea Mantegna y se trata de la Virgen con el niño delante de las ruinas (Figura 4.11).

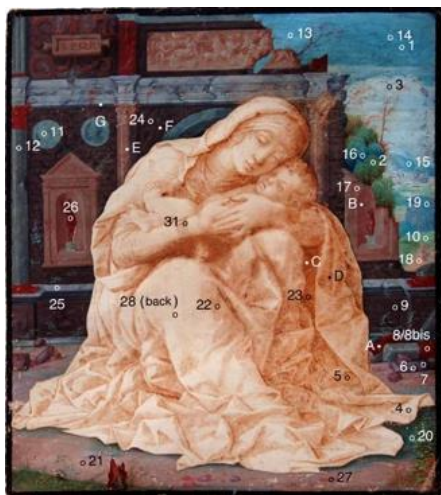


Figura 4.11. Manuscrito ilustrado pintado por Andrea Mantegna, Virgen con el niño delante de las ruinas. (Madonna della Tenerezza) (Bruni *et al.* 2008).

Se realizó un análisis químico para la identificación de sus pigmentos, tintes y aglutinantes utilizando la espectroscopía Raman, FT-IR y FORS y EDXRF para identificar los elementos químicos.

El análisis FT-IR permitió deducir los materiales del soporte del pergamino, con este análisis pudieron saber que el pergamino no estaba pintado y que se utilizó la piedra pómez para alisar dicho pergamino. Con el análisis EDXRF se descubrió que la figura de la Virgen con el Niño fue pintada antes del paisaje con una tinta metálica ya que existía presencia de Fe, Cu y Zn. Con el análisis Vis-IR se confirmó la presencia de dichas tintas metalizadas con el espectro obtenido. El paisaje fue pintado por algunas zonas con plata. Los análisis FTIR, FORS y Raman se utilizaron para la detección de los siguientes pigmentos: malaquita, azurita, amarillo de plomo-estaño, bermellón (mezcla de color rojo-naranja) (Figura 4.12).

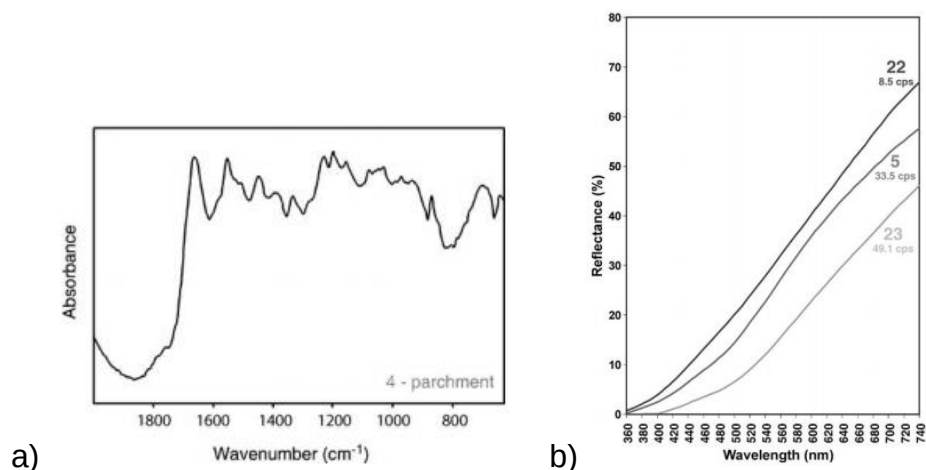


Figura 4.12. Espectros obtenidos durante el análisis: a) Espectro FT-IR mostrando las bandas típicas del pergamino, b) Espectros Vis-IR de las tintas metálicas (Bruni *et al.* 2008).

En conclusión, gracias a todos estos análisis se pudieron detectar que los materiales que componen el manuscrito pertenecían a la época del Renacimiento y se dedujo que el pintor utilizó más de una capa de pigmentos para realizar dicho manuscrito (Bruni *et al.* 2008).

Otro ejemplo fue el de dos manuscritos carolingios que se conservaron en la biblioteca de la abadía Kremsmuenster en Austria. Estos dos manuscritos son conocidos como Códices Millenarius Maior y Millenarius Minor (Figura 4.13).



Figura 4.13. Manuscritos conocidos como a) Millenarius Maior (MMA) y b) Millenarius Minor (MMI) (Frühmann *et al.* 2018)

Para este análisis se utilizaron técnicas como la fluorescencia de rayos X (XRF), la espectroscopía por transformada de Fourier (FT-IR) y la espectroscopía Raman. El objetivo de este análisis era identificar las tintas y pigmentos utilizados.

Los principales elementos detectados en el pergamino fueron el K, Ca y Fe y también se detectaron trazas de P y S. Así como carbonatos de calcio en la superficie del pergamino indicando blanqueamientos del soporte. En las tintas negras/marrones se identificó una mezcla de tinta de hiel de hierro con negro de humo (Figura 4.14).

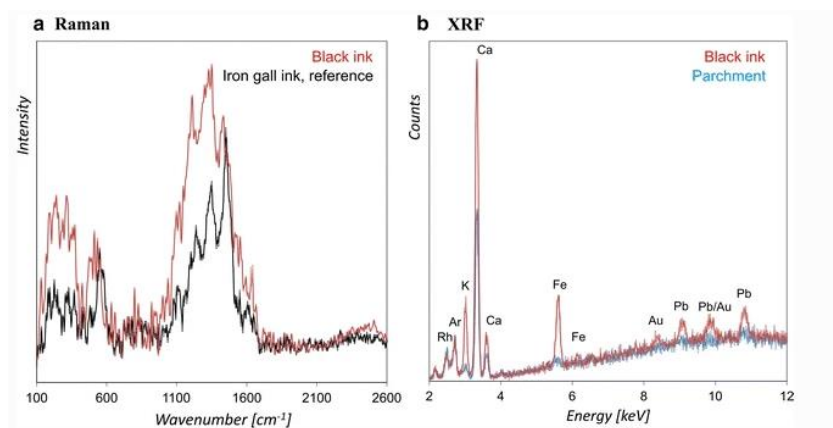


Figura 4.14. a) Espectro Raman de la tinta negra (rojo) y un espectro de referencia de la tinta ferrogálica (negro) y b) espectro XRF de la tinta negra (rojo) en comparación con el pergamino (azul) (Frühmann *et al.* 2018)

En las tintas rojas se identificó en el manuscrito MMA el pigmento minio (Pb_3O_4), mientras que en el manuscrito MMI se determinó una mezcla del pigmento bermellón con el minio.

Ambos manuscritos tienen presente revestimientos de plata y oro. El análisis XRF mostró la presencia de las aleaciones de plata-cobre y oro-cobre.

En las partes de color azul intenso se detectó Cu mediante XRF y se identificó el pigmento azurita por Raman, mientras que las zonas de color azul oscuro se detectó Ca y S por XRF identificándose el pigmento índigo ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$) (Figura 4.15).

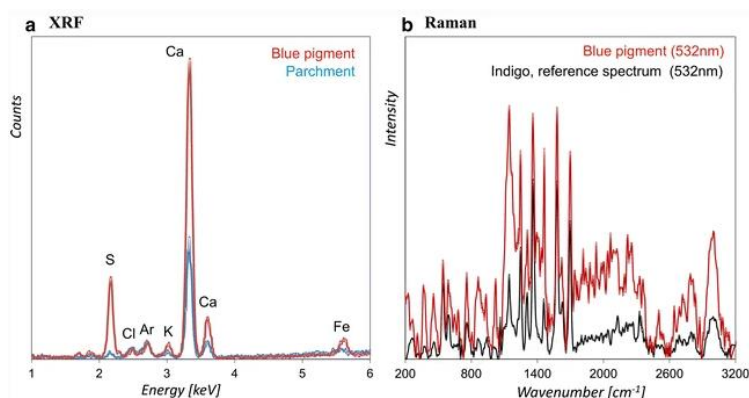


Figura 4.15. a) Espectro XRF del pigmento azul (rojo) en comparación con el pergamino (azul) y b) Espectro Raman del pigmento azul (rojo) en comparación con un espectro de referencia del pigmento índigo (negro) (Frühmann *et al.* 2018)

4.1.6. Otros casos de estudio

4.1.6.1. Estudios de materiales en cerámicas arqueológicas

El análisis de pigmentos de los minerales antiguos aporta información para poder diferenciar la evolución artística y cultural que se produce.

Un ejemplo de este tipo de análisis fue la cerámica policroma Nasca, realizada en el valle de Ica y Nasca en Perú en el año 100 a.C. hasta el 650 d.C (Figura 4.16).

Se han utilizado la combinación de las técnicas de XRD y XRF portátiles para el análisis de la composición química y mineralógica de los pigmentos que componen estas cerámicas.



Figura 4.16. Fragmentos investigados en la cerámica de Nasca de Cahuachi (Perú) (Romano *et al.* 2011)

En todas las zonas se detectó la presencia de Al, Si, Mg, K, Ca y Ti. Los pigmentos blancos se caracterizaban por un alto contenido en Ca, los negros por Fe y Mn y los rojos, naranjas y grises por un alto contenido en Fe (Figura 4.17).

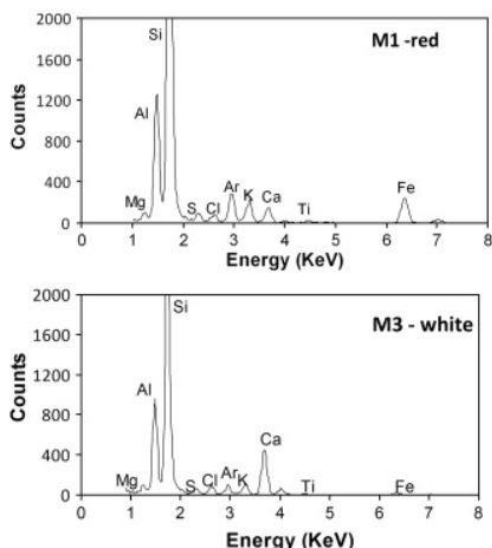


Figura 4.17. Espectros XRF de los pigmentos rojo y blanco. (Romano *et al.* 2011)

Los pigmentos blancos se caracterizaron principalmente por la gehlenita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) formada por la cocción de calcita mezclada con arcilla. Los pigmentos rojos, naranjas y grises como hematita (Fe_2O_3) que se produjo después de la cocción (Romano *et al.* 2011).

4.1.6.2. Estudios de los materiales en bronce

Para el estudio de la composición elemental de este tipo de piezas principalmente se utilizan técnicas portátiles como la fluorescencia de rayos X (XRF) y la espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) (Figura 4.18). El uso de la combinación de estas técnicas demostró que ambas se pueden utilizar para la comparación de las aleaciones de cobre y poner de manifiesto las posibles diferencias en el origen de los materiales y el proceso de fabricación (Ferretti *et al.* 2007).



Figura 4.18. Instrumentos utilizados para las mediciones en los bronce de Porticello (el instrumento LIBS colocado a la derecha de la imagen, mientras que el XRF está en el trípode) (Ferretti *et al.* 2007).

4.1.6.3. Importancia de los estudios de degradación en monumentos

El análisis de los monumentos que componen el patrimonio cultural histórico resultaba complicado antes del desarrollo de las técnicas analíticas portátiles debido a su inmovilidad y la necesidad de la toma de muestras para el análisis.

Dichos monumentos son los que tienen más probabilidades de que se produzca el proceso de degradación debido a distintos factores como los agentes atmosféricos, el entorno geográfico, la formación de sales debido a la humedad, las variaciones de temperatura en presencia de agua (Tatis Castro y Barbosa López, 2013). Durante los últimos años, debido al aumento de estos factores de deterioro se ha cobrado mayor importancia al estudio de estos productos de degradación gracias al desarrollo de las técnicas analíticas portátiles. Estas técnicas presentan ventajas sobre el estudio de los monumentos, ya que son objetos que no se pueden mover de su lugar y es imposible el análisis de ellos mediante equipos de mesa. Gracias a estas técnicas los resultados se obtienen a tiempo real siendo posible la decisión del tratamiento adecuado para su posible restauración al instante. Las técnicas más utilizadas son la fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y la espectroscopía Raman. De esta manera y gracias a este tipo de análisis es posible extraer información sobre la materia prima por la que está compuesta y también el entorno en el que se encuentra (Costantini *et al.* 2018).

Como es el caso del estudio de degradación de las esculturas de piedra de caliza que decoran el trasaltar del siglo XV en la catedral de Burgos (Figura 4.19).



Figura 4.19. Análisis mediante la técnica Raman en los relieves de la escultura de la catedral de Burgos (Gázquez *et al.* 2015)

4.1.7. Limitaciones de la información con técnicas portátiles

Hay casos de estudio en los que la aplicación de las técnicas portátiles no es suficiente para obtener toda la información en profundidad sobre la estructura o el objeto de estudio. Por lo que es necesario el apoyo de técnicas más específicas para ampliar la capacidad de observación del objeto. Se utilizan técnicas de imagen para decidir la zona del muestreo para la extracción de la máxima cantidad de datos a partir de la menor cantidad de muestras (Anca Sandu *et al.* 2019).

Un ejemplo de estudio fue el caso de la obra de arte del “Cristo con ángeles que cantan y hacen música” pintada por Hans Memling, situada en el Museo Real de Bellas Artes de Amberes (Figura 4.20). El estudio se dividió en dos fases: en primer lugar se realizaron análisis químicos mediante técnicas portátiles, y en segundo lugar se estudiaron las zonas que no pudieron ser tratadas y lo hicieron mediante métodos basados en la radiación de sincrotrón. Como técnicas portátiles se utilizaron: XRF, FORS, XRD, FTIR y Micro-Raman.



Figura 4.20. Cuadro de “Cristo con Ángeles que cantan y hacen música” situado en el Museo Real de Bellas Artes de Amberes. (Van der Snickt *et al.* 2011)

En las zonas blancas, se identificaron la hidrocerusita ($2\text{PbCO}_3\text{-Pb(OH)}_2$) y la cerusita (PbCO_3). Las señales de Pb obtenidas en el espectro XRF dedujeron la presencia de blanco de plomo ($(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2\text{Pb}_3$). Aun así, fue necesario el análisis de muestras seleccionadas para obtener fases minerales más específicas del blanco de plomo y situar el Pb obtenido en la estratigrafía de la pintura. En las zonas azules se detectó la combinación del pigmento azul azurita ($2\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$) con otros pigmentos como el negro de hueso, el blanco de plomo, el amarillo y estaño (Pb_2SnO_4). También se empleó el pigmento azul ultramar ($\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$). Esta información se comprobó con los espectros XRF con la presencia de Pb y Cu. En las zonas verdes se detectaron la combinación de los pigmentos combinados como el verdi-gris ($\text{Cu(CH}_3\text{COO)}_2\text{-nCu(OH)}_2$) y amarillo de plomo-estaño. En estas zonas fue necesario la extracción de muestras adicionales para aclarar la naturaleza química del Cu y situar estos elementos en la estratigrafía.

En conclusión, el análisis de muestras adicionales en este caso de estudio fue necesario para complementar y obtener la naturaleza de todos los materiales en las distintas capas. El muestreo de las zonas blancas y verdes permitió la deconvolución de la estratigrafía de la pintura y así obtener una mejor comprensión de los productos de degradación (Van der Snickt *et al.* 2011).

5. CONCLUSIONES

En esta revisión bibliográfica se han expuesto las técnicas analíticas portátiles más utilizadas en el estudio de las obras de arte, como pinturas, cerámica, piezas de bronce y monumentos. Se ha demostrado que estas técnicas tienen varias ventajas, como su carácter no invasivo, el análisis a tiempo real, ayudar a evaluar

el estado físico de las obras de arte, permiten identificar y caracterizar los materiales de los que se componen, conservando su valor histórico y estético. Para la caracterización elemental de los materiales se utilizan principalmente la fluorescencia de rayos X (XRF) y la espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS), mientras que para la caracterización molecular y/o estructural se utilizan técnicas como la espectroscopía Raman, espectroscopía por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía de reflectancia UV-Vis-NIR con fibra óptica (FORS), espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRS) y la difracción de rayos X (XRD).

Pero hay veces en las que estas técnicas no son suficientes para la caracterización de los materiales y es necesario la extracción de muestras y llevarlas al laboratorio para completar el análisis debido a limitaciones a la hora de observar los materiales.

Por tanto esta revisión subraya la importancia de la utilización de las técnicas portátiles para el estudio de los materiales antes de llevar a cabo la restauración, conservación o procesos de limpieza.

6. BIBLIOGRAFÍA

ANCA SANDU, I.C., CANDEIAS, A., VAN DEN BERG, K.J., SANDBAKKEN, E.G., STOREVIK TVEIT, E. y VAN KEULEN, K. (2019): "Multi technique and multiscale approaches to the study of ancient and modern art objects on wooden and canvas support", *Physical Sciences Reviews*, pp. 1-31

ARJONILLA P., AYORA-CAÑADA M.J., RUBIO DOMENE R., CORREA GÓMEZ E., DE LA TORRE-LÓPEZ M.J. y DOMÍNGUEZ-VIDAL A. (2019): "Romantic restorations in the Alhambra monument: Spectroscopic characterization of decorative plasterwork in the Royal Baths of Comares", *Journal of Raman Spectroscopy*, Special Issue, pp. 184-192

AULET A., CETRANGOLO G., DOMENECH L., ROMAY C., SABALSAGARAY S., DALCHIELE E. y MORQUIO A. (2016): "Estudios morfológicos y físico-mecánicos de morteros de cal del patrimonio arquitectónico", pp. 1-8

BECK L., GENTY DOMINIQUE, LAHLIL S., LEBON M., TEREYGEOL F., VIGNAUD C., REICHE INA, LAMBER E., VALLADAS H. y KALTNECKER E. (2013): "Non-destructive Portable Analytical Techniques for Carbon In-Situ Screening Before Sampling for Dating Prehistoric Rock Paintings", *University of Arizona*, pp. 436-444

BECKER G.B., RUIZ-MORENO S., LÓPEZ-GIL A., PÉREZ-RUEYO R. y SONEIRA FERRANDO M.J. (2011): "Análisis No Destructivo de Obras de Arte con Espectroscopía Raman", *Buran* (26), pp. 5-10

BERSANI D. y MADARIAGA J.M. (2012): "Applications of Raman spectroscopy in art and archaeology", *Journal of Raman Spectroscopy*, 43, pp. 1523-1528

BEZUR A., LEE L., LOUBSER M. y TRENTIELMAN K. (2020): "Handheld XRF in Cultural Heritage: A Practical Workbook for Conservators", Getty Conservation Institute, pp. 1-191

BRUNETTI B., MILIANI C. y ROSI F. (2016): "Non-invasive Investigations of Paintings by Portable Instrumentation: the MOLAB Experience", *Top Current Chemistry* (374), pp. 2-35

BRUNETTI B.G., SGAMELLOTTI A. y CLARK A.J. (2010): "Advanced techniques in Art Conservations", *Account of Chemical Research*, pp. 693-694

BRUNI S., CAGLIO S., GUGLIELMI V. y POLDI G. (2008): "The joined use of n.i. spectroscopic analyses-FTIR, Raman, visible reflectance spectrometry and EDXRF to study drawings and illuminated manuscripts", *Applied Physics A*, 92, pp. 103-108

CHEN T., ZHANG T. y LI HUA. (2020): "Applications of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with machine learning in geochemical and environmental resources exploration", *Trends in Analytical Chemistry*, 133, pp. 1-14

COSTANTINI, I., CASTRO, K. y MADARIAGA, J.M. (2018): "Portable and laboratory analytical instruments for the study of materials, techniques and environmental impacts in medieval mural paintings", *Analytical Methods*, 10, pp. 4854-4870

CUCCI C., BIGAZZI L. y PICOLLO M. (2013): "Fibre Optic Reflectance Spectroscopy as a non-invasive tool for investigating plastics degradation in contemporary art collections: A methodological study on an expanded polystyrene artwork", *Journal of Cultural Heritage*, 14, pp. 290-296

DAL FOVO, A., MAZZINGHI, A., OMARINI, S., PAMPALONI, E., RUBERTO, C., STRIOVA, J. y FONTANA, R. (2020): "Non-invasive mapping methods for pigments analysis Roman mural paintings", *Journal of Cultural Heritage*, Volume 43, pp. 311-318

DOMÉNECH-CARBÓ A., DOMÉNECH-CARBÓ M.T. y COSTA V. (2009): "Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration", *Springer Berlin Heidelberg*, pp. 1-32

DOMINGO CONCEPCIÓN. (2011): "Técnicas de Espectroscopía Raman aplicadas en Conservación", *Instituto de Estructura de la Materia (CSIC)*, pp. 1-26

DOMINGUEZ-VIDAL ANA, DE LA TORRE-LÓPEZ M.J., RUBIO-DOMENE R. y AYORA-CAÑADA M.J. (2012): "In situ non-invasive Raman microspectroscopic investigation of polychrome plasterwork in the Alhambra", *Analyst*, 137, pp. 5763-5769

FERRETTI, M., CRISTOFORETTI, G., LEGNAIOLI, S., PALLESCI, V., SALVETTI A., TOGNONI, E., CONSOLE, E., y PALAIA, P. (2007): "In situ study of the Porticello Bronzes by portable X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy", *Spectrochimica Acta part B: Atomic Spectroscopy*, volume 62 (12), pp. 1512-1518

FRÜHMANN, B., CAPPAS, F., VETTER, W., SCHREINER, M. y PETRUS, F. (2018): "Multianalytical approach for the analysis of the Codices Millenarius Maior and Millenarius Minor in Kremsmuenster Abbey, Upper Austria", *Heritage Science*, pp. 6-10

GÁZQUEZ, F., RULL, F., MEDINA, J., SANZ-ARRANZ, A., y SANZ, C. (2015): "Linking groundwater pollution to the decay of 15th-century sculptures in Burgos Cathedral (Spain)", *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1-13

GONZÁLEZ VIDAL, J.J. (2011): "*Identificación automática de espectros Raman de pigmentos mediante análisis por componentes principales*", Proyecto Final de Carrera, Universidad Politécnica de Cataluña.

GOTTFRIED J.L., DE LUCIA F.C. y MUNSON C.A: (2009): "Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges and futures prospects", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume 395, pp. 283-300

KARYDAS A.G. (2007): "Application of a portable XRF spectrometer for the non-invasive analysis of museum metal artefact", *Annali di Chimica*, Volume 97 (7), pp. 419-432

KASZOWSKA Z., MALEK K., SATANISZWESKA-SLEZAK E. y NIEDZIELSKA K. (2016): "Raman scattering or fluorescence emission, Raman spectroscopy study on lime-based building and conservations materials", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, volume 169, pp. 7-15

LA NASA J., MODUGNO F., COLOMBINI M.P. y DEGANI I. (2019): "Validation Study of Selected Ion Flow Tube-Mass Spectrometry (SIFT-MS) in Heritage Science: Characterization of Natural and Synthetic Paint Varnishes by Portable Mass Spectrometry", *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 30, pp. 2250-2258

LACARTE ANZANO J., LASHERAS R.J. y BELLO-GALVÉZ C. (2010): "Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS): una técnica emergente en la química analítica", *ciencia*, 18 (3), pp. 179-187

MADARIAGA J.M. (2015): "Analytical chemistry in the field of cultural heritage", *Analytical Methods* (7), pp. 4848-4876

MAGDY, M. (2021): "Analytical Techniques for the Preservation of Cultural Heritage: Frontiers in Knowledge and Application", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*

MAIER MARTA S. (2014): "Análisis químico del patrimonio cultural: aplicaciones y perspectivas", *Revista Química Viva*, 2, pp. 7-14

MATTEINI M. y ARCANGELO M. (2001): "La Química en la Restauración", *Editorial Nerea*

MAYNEZ-ROJAS M.A, CASANOVA GONZÁLEZ E. y RUVALCABA-SIL J.L. (2017): "Identification of natural red and purple dyes on textiles by Fiber-optics Reflectance Spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 178, pp. 239-250

MAZZEO R., RODA A. y PATRI S. (2011): "Analytical chemistry for cultural heritage: a key discipline in conservation research", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, pp. 2885-2887

MILIANI C., ROSI F., DAVERI A. y BRUNETTI B.G. (2012): "Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists pigment", *Applied Physics A (106)*, pp. 295-307

NAKAMOTO K. (1986): "Infrared and Raman Spectra", Wiley-Interscience, 4ª edición

OLIVARES, M., KASTRO, C., CORCHÓN, M.S., GÁRATE, D., MURELAGA, X., SARMIENTO, A. y ETXEBARRIA, N. (2013): "Non-invasive portable instrumentation to study Palaeolithic rock paintings: the case of La Peña Cave in San Roman de Candamo (Asturias, Spain)", *Journal of Archaeological Science*, volume 40 (2), pp. 1354-1360

OSPITALI, F., SMITH, D.C. y LORBLANCHET, M. (2006): "Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy (France)", *Journal of Raman spectroscopy*, volume 37 (10), pp. 1063-1071

PASQUINI C. (2003): "Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Volume 14 (2), pp. 1678-4790

PÉREZ-ALONSO, M., CASTRO, K. y MADARIAGA, J.M. (2006): "Vibrational Spectroscopic Techniques for the Analysis of Artefacts with Historical, Artistic and Archaeological Value", *Current Analytical Chemistry*, Vol. 2 (1), pp. 89-100

PÉREZ-MONSERRAT M.E. (2021): "Técnicas de caracterización petrológicas: Microscopía óptica de polarización (MOP) y Difracción de Rayos X (XRD)", *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*, pp. 23-30

QUEROL M. (2010): "Manual de gestión del Patrimonio Cultural", Ediciones AKAL, pp. 544

RAIA V.N y THAKURC SURYA N. (2020): "Instrumentations for LIBS and recent advances", *Laser-Induced breakdown spectroscopy* (Second Edition), 5, pp. 107-136

REBOLLO E., NODARI L., RUSSO U., BERTONCELLO R., SCARDELLATO C., ROMANO F., RATTI F. y POLETTI L. (2013): "Non-invasive multitechnique methodology applied to the study of two 14th century canvases by Lorenzo Veneziano", *Journal of Cultural Heritage*, Issue 3, pp. 153-160

REES OLIVER J. (2010): "Fourier Transform Infrared Spectroscopy: developments, techniques and applications", *Chemical Engineering Methods and Technology*, pp. 1-27

RICCIARDI PAOLA. (2016): "UV-Vis-NIR reflectance spectrophotometry in cultural heritage: Background paper", *Analytical Methods Committee*, 8, pp. 5894-5896

ROLDÁN GARCÍA, C., VILLAVARDE BONILLA, V., RÓDENAS MARÍN, I. y MURCIA MASCARÓS S. (2016): "A Unique Collection of Palaeolithic Painted Portable Art: Characterization of Red and Yellow Pigments from the Parpalló Cave (Spain)", *Plos One* (10), pp. 1-8

ROMANI M., CAPOBIANCO G., PRONTI L., SECCARONI C., PUIU A., FELICI A.C., VERONA-RINATI G., CESTELLI-GUIDI M., TOGNACCI A., VENDITTELLI M., MANGANO M., ACCONCI A., BONIFAZI G., SERRANTI S., MARINELLI M. y FANTONI R. (2020): "Analytical chemistry approach in cultural heritage: the case of Vincenzo Pasqualoni's wall paintings in S. Nicola in Carcere (Rome)", *Microchemical Journal*, Volume 156, pp. 1-10

ROMANO, F.P., PAPPALARDO, L., MASINI, N., PAPPALARDO, G. y RIZZO F. (2011): "The compositional and mineralogical analysis of fired pigments in Nasca pottery from Cahuachi (Peru) by the combined use of the portable PIXE-alpha and portable XRD techniques", *Microchemical Journal*, volume 99, pp. 449-453

RUIZ-MORENO S., SEDÓ M.J., YÚFERA J., MANZANEDA M., SONEIRA M.J., BREITMAN M., MORILLO P. y GRACIA I. (1996): "La Espectroscopía Raman Aplicada a la Identificación de Materiales Pictóricos", *Mundo Electrónico* (165), pp. 41-44

RUSU R.D, SIMIONESCU B., OANCEA A.V., GEBA M., STRATULAT L., SALAJAN D., URSU L.E., POPESCU M.C., DOBROMIR M., MURARIU M., COTOFANA C. y OLANU M. (2016): "Analysis and structural characterization of pigments and materials used in Nicolae Grigorescu heritage paintings", *Espectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, volume 168, pp. 218-229

RUVALCABA SIL J.L., RAMÍREZ MIRANDA D., AGUILAR MELO V. y PICAZO F. (2010): "A portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage", *X-Ray Spectrometry*, Volume 39 (5), pp. 307-358

SENESE G.S., HARMON RUSSELL S. y HARK RICHARD R. (2021): "Field-portable and handheld laser-induced breakdown spectroscopy: Historical review, current status and future prospects", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 175, pp. 1-27

TATIS CASTRO, R.D y BARBOSA LÓPEZ, A.L (2013): "Enfoque químico del deterioro y biodeterioro de rocas calcáreas conformantes de monumentos patrimoniales de importancia histórica y cultural", *Revista Luna Azul*, número 36, pp. 247-284

URDANGARÍN CANO-MAGDALENO A., LOBO CHAPA E., MELENDEZ DAURA C. y TANG X. (2020): "La importancia de conservar el patrimonio", *Acervo cultural*, <http://generaciondospuntocero.com/la-importancia-de-conservar-el-patrimonio-cultural/>

UREÑA M.J.A, MORENO A.J.P, DE LARRIVA J.E.M., BALLESTEROS A.O. y NEIRA J.B. (2013): "Applications of Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) technology in the characterization of construction materials in exceptional buildings: First results", *Proceedings of the Digital Heritage*, pp. 515-519

VAN DER SNICKT, G., MILIANI, C., JANSSENS, K., BRUNETTI, B.G., ROSI, F., WALTER, P., CASTAING, J., DE NOLF, W., KLAASSEN, L., LABARQUE, I. y WITTERMANN, R. (2011): "Material analyses of 'Christ with singing and music-making Angels', a late 15th-C panel painting attributed to Hans Memling and assistants: Part I. non-invasive in situ investigations", *J.Anal.At.Spectrom*, 26, pp. 2216-2229

VANDENABEELE P., EDWARDS HOWELL G.M. y MOENS L. (2007): "A decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology", *Chemical Reviews*, pp. 675-686

VORNICU, N., BIBIRE, C. y IVANOV, D. (2013): "Analysis of mural paintings using in situ non-invasive XRF, FTIR spectroscopy and optical microscopy", *X-Ray spectrometry*, Volume 42 (5), pp. 380-387