

Título: OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS Y SEPARATIVAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE MATERIAL COLORANTE EN PATRIMONIO CULTURAL

Nombre: López Montes, Ana María

Universidad: Universidad de Granada

Departamento: Química analítica

Fecha de lectura: 11/12/2015

Mención a doctor europeo: concedido

Programa de doctorado: QUÍMICA

Dirección:

- > **Codirector:** TERESA ESPEJO
- > **Codirector:** Anne-Laurence Dupont
- > **Codirector:** María del Rosario Blanc García

Tribunal:

- > **presidente:** JOSÉ LUIS VÍLCHEZ QUERO
- > **secretario:** ANA GARCÍA BUENO
- > **vocal:** JOSÉ LUÍS PÉREZ RODRÍGUEZ
- > **vocal:** Sigrid Miraboud
- > **vocal:** Adrián Durán Benito

Descriptores:

- > RESTAURACION DE OBRAS DE ARTE
- > QUIMICA ANALITICA
- > QUIMICA DE LOS COLORANTES

El fichero de tesis ya ha sido incorporado al sistema

- > <http://0-hera.ugr.es.adrastea.ugr.es/tesisugr/25617102.pdf>

Localización: TESIS UNIV. GRANADA. DPTO. QUÍMICA ANALÍTICA

Resumen: El objetivo principal de esta memoria de Tesis es contribuir al estudio de los materiales colorantes constituyentes del patrimonio cultural mediante la aplicación de técnicas separativas y espectroscópicas.

El contenido desarrollado por capítulos es el siguiente (Español/English):

Identificación de materiales colorantes tras un proceso de envejecimiento acelerado

La composición química y las características físicas de los materiales artísticos (soporte, capa pictórica, capa de protección) dependen de diferentes factores tales como la fuente de origen, el procedimiento utilizado para su aplicación, las condiciones de almacenamiento a través del tiempo y el proceso de envejecimiento. Se destaca, en este punto, la problemática de la identificación de los colorantes orgánicos después de su envejecimiento, ya que en muchos casos pueden haberse modificado sus características físicas o químicas.

Para la identificación de los colorantes bajo estas condiciones se realizó un estudio comparativo entre las muestras patrón sin envejecer y las muestras artificialmente envejecidas en una cámara climática sometiéndolas a condiciones drásticas de humedad, temperatura e iluminación.

Las técnicas que se emplearon para identificar y evaluar los cambios sufridos por estos colorantes fueron la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la espectroscopía UV-visible.

Chemical composition and physical characteristics of art materials (support, paint layer, protection layer) depend on different factors such as their origin, the application process, the storage conditions throughout the centuries and the ageing processes. It is important to acknowledge that the identification of aged organic dyes can be difficult due to the possible changes that their physical and chemical characteristics could have undergone with time.

A comparative study between standard samples and samples aged in a controlled climate chamber under extreme conditions of humidity, temperature and light was carried out.

The techniques of identification and evaluation used were High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and UV-visible spectroscopy.

Identificación simultánea de colorantes rojos naturales y goma arábiga en pergaminos manuscritos mediante Electroforesis Capilar

En este capítulo se presenta el desarrollo de una nueva y simple metodología para la identificación simultánea de los colorantes rojos naturales más usuales en manuscritos y goma arábiga como aglutinante, empleados durante la manufactura de documentos históricos.

Usando electroforesis capilar con detector de diodos en línea es posible identificar los 3 monosacáridos (L-arabinosa, D-galactosa y L-ramnosa) y el ácido D-glucurónico que componen la goma arábiga además de los componentes principales de los rojos seleccionados: ácido carmínico procedente de la cochinilla americana, alizarín y purpurín de la raíz de *Rubia tinctorum* y brazilina y brazilina de la madera de Brasil.

La metodología fue aplicada a la colección de pergaminos manuscritos conservados en el Archivo de la Real Chancillería de Granada (España).

La identificación simultánea de colorantes y gomas permite reducir considerablemente el número de muestras necesarias para estudiar los materiales presentes en documentos gráficos. La información obtenida facilita la contextualización histórica; ayuda a comprender mejor el proceso de manufactura y es el punto de partida para hacer comparaciones con otros documentos similares.

This chapter presents the development of a new simple methodology to simultaneously identify the most usual natural red dyes and gum Arabic employed during the manufacture of ancient graphic documents.

Using capillary electrophoresis with diode array detection it is possible to identify D-glucuronic acid and the three monosaccharides (L- arabinose, D-galactose and L-rhamnose) , which compose gum arabic as well as the principal components of the red dyes: carminic acid from American cochineal, alizarin and purpurin from *Rubia tinctorum* root and brazilin and brazilin from brazilwood.

The methodology was applied on the collection of manuscript parchments from the Archive of Royal Chancellery of Granada (Spain).

The simultaneous identification of dyes and gums allowed to considerably reduce the number of samples needed to study the materials used in graphic documents. The analyses facilitate historical contextualization. They also help to better understand the manufacture process and serve as a starting point to draw comparisons with other similar documents.

Los colorantes rojos (s. XIX y XX) de la colección proveniente del Institut Supérieur Industriel de Verviers (Bélgica) : estudio histórico y espectrofotométrico

El centro Ernest-Babelon cuenta, actualmente, con la colección de colorantes industriales destinados al teñido de textiles proveniente del Instituto Superior Industrial de Verviers (Bélgica), cedida una vez que cesó su actividad. Los productos custodiados representan un conjunto de material industrial de valor inestimable del siglo XIX.

Los análisis para la caracterización de los colorantes efectuados en el Centro han sido la espectrometría de absorción por reflexión difusa, la espectrometría de fluorescencia de rayos X y la colorimetría. El hecho de disponer de muestra permitió efectuar otros análisis espectrales complementarios con espectrofotometría UV-vis, disponible en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Granada (España), trabajo realizado durante una colaboración entre ambos organismos.

Su clasificación y caracterización por métodos de análisis espectrométricos podrán representar una contribución importante en arqueología industrial. Esta caracterización no será únicamente un conjunto de datos, sino que permitirá establecer una base de referencia correspondiente a un periodo insuficientemente representado hoy en día, además de engrosar el campo de estudios sobre pigmentos y colorantes en un espacio temporal distinto a la prehistoria o la Edad Media.

The Center Ernest-Babelon hosts an important collection of textile industrial dyes from the Superior Industrial Institute of Verviers (Belgium). The collection was donated to the Center when the Institute was closed down. This industrial materials collection from the 19th century has an inestimable know-how value.

At the Center, absorption spectroscopy/diffuse reflectance, X-ray fluorescence spectrometry and colorimetry were used in order to characterize these dyes. The availability of the samples allowed carrying out additional analyses with UV-vis spectrophotometry in the Analytical Chemistry Department of the University of Granada (Spain) through collaboration between the two institutes.

The classification and characterization by spectrometry techniques will be an important scientific contribution to industrial archaeology. The large set of data gathered through the characterization will not only be quantitative but should enable establishing a database of dyes from this insufficiently represented period of time, in contrast to the large amount of available studies on prehistoric and medieval pigments and dyes.

Identificación de colorantes sintéticos en las primeras fotografías a color empleando electroforesis capilar

acoplada a un detector de masas con ionización por electronebulizador

En este capítulo se ha empleado electroforesis capilar acoplada a un detector de diodos en línea (CE-PDA) y un detector de masas con ionización por electronebulizador (CE-ESI-MS) para la separación e identificación de 23 colorantes orgánicos sintéticos, los más empleados en autocromos, las primeras fotografías a color de inicios del siglo XX. Tanto el grupo de los colorantes catiónicos como los aniónicos han podido ser separados en 15 min usando una metodología simple por CE-PDA. Esta fue empleada como paso previo para el desarrollo de una metodología por CE-ESI-MS optimizando los parámetros más relevantes del detector y la interfase. Los parámetros que más influencia ejercieron sobre la sensibilidad de la detección fueron la composición del líquido adicional, la presión del gas nebulizador, el flujo del gas de secado y su temperatura. Estos fueron optimizados en modo positivo y negativo para los colorantes catiónicos y aniónicos respectivamente, pudiendo realizar ambos de manera sucesiva sobre una única muestra para detectar la presencia de colorantes de ambos grupos.

La aplicación del procedimiento analítico desarrollado por CE-ESI-MS se realizó sobre una base de filmcolor, la última versión del autocromo. Los resultados demostraron la presencia de cuatro colorantes catiónicos y tres aniónicos. Además se observaron las trazas de otros cuatro posibles colorantes sobre este mismo filmcolor.

Capillary electrophoresis with photodiode array detection (CE-PDA) and with electrospray ionisation-mass spectrometry (CE-ESI-MS) was used for the separation and the identification of 23 synthetic organic dyes, among those used in early 20th century colour photographs such as autochromes. Both cationic and anionic dyes could be separated within 15min using a single CE-PDA method. The method was used as the basis to develop a CE-ESI-MS methodology through the optimization of the relevant ESI and MS parameters. Sheath liquid composition, nebulising gas pressure, drying gas flow rate and drying gas temperature were found to influence the sensitivity of the detection. These parameters were optimized in positive and negative ion modes for cationic dyes and anionic dyes, respectively. The two analyses could be carried out successively on a single sample.

In view of the application to cultural heritage objects, the CE-ESI-MS analytical procedure was applied to identify the dyes in a filmcolor artefact, late version of the autochrome. The results complemented and enhanced current knowledge as four cationic dyes and three anionic dyes were identified. Four additional dyes are proposed as possibly present as traces.

Análisis de un pergamino real iluminado del s. XV usando un sistema portátil XRF-XRD y técnicas micro invasivas

En este capítulo se ha empleado un equipo complementario no invasivo de difracción de rayos X (XRD) y fluorescencia (XRF) para la identificación in situ de materiales inorgánicos en un valioso pergamino iluminado, actualmente conservado en el Archivo de la Real Chancillería en Granada (España), en el cual el rey Enrique IV (1425-1474) confiere el título de nobleza a Gil Fernandez y Alonso Covo. Para el estudio por electroforesis capilar (CE) de los materiales orgánicos se recurrió a la toma de micromuestras, que también se emplearon para el análisis por espectroscopía micro-Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), que ayudaron a confirmar la naturaleza de los materiales que habían sido identificados mediante XRD-XRF. Se detectó oro y plata además de óxido de plomo y cinc en los amarillos, azurita en el azul, bermellón y minio

en los colores rojos y malaquita en los verdes. La calcita fue aplicada en la totalidad de la superficie de las hojas mientras que el yeso solo aparece en las áreas de texto. El texto del pergamino se realizó con tintas con base de hierro.

Estos análisis ayudarán a situar este documento en su contexto histórico; además sirven como punto de partida para el estudio comparativo con otros documentos similares.

A system of complementary X-ray diffraction (XRD) and fluorescence (XRF) was used for non-invasive in situ identification of inorganic materials in a highly valuable illuminated parchment, now preserved at the Archive of the Royal Chancellery in Granada (Spain), via which King Enrique IV (1425 - 1474) conferred nobility on Gil Fernandez and Alonso Covo. The study of organic matter, by capillary electrophoresis (CE), could not be performed without taking microsamples that had also been used to confirm - by micro-Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM-EDX) - the nature of inorganic materials that had been identified by XRD-XRF.

Gold and silver were detected as well as lead tin oxide in yellow, azurite in blue, vermilion and minium in reddish colours and malachite in green. Calcite was applied to the entire sheets and gypsum to the text area. Iron-based ink was used for the parchment text.

These analyses enable the document to be put into its historical context; they serve as a starting point in a comparative study with other similar documents.

Bibliografía

¿ Aceto M., Agostino, A., Fenoglio, G., Idone, A., Gulmini, M., Picollo, M., Ricciardie, P., Delaneyf, J.K. Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical Methods* 6 (2014) 1488-1500.

¿ Balfour-Paul. J. ¿Indigo¿, British Museum Press. London (1998).

¿ Blanc, R., Espejo, T., López-Montes, A., Torres, D., Crovetto, G., Navalón, A., Vilchez, J.L. Sampling and identification of natural dyes in historical maps and drawings by liquid chromatography with diode-array detection. *J. Chromatography A*, 1122 (2006) 105-113.

¿ Bomford, D. ¿The History of colour in Art¿, en *Color: Art & Science*, T. Lqmb, J. Bourriau Edts., Cambridge University Press (1995).

¿ Clamenti, C., Nowik, W., Romani, A., Cibin, F., Favaro, G. A spectrometric and chromatographic approach to the study of ageing of madder (*Rubia tinctorum* L.) dyestuff on wool. *Analytica Chimica Acta* 596 (2007) 46-54.

¿ Clarke, M., The analysis of medieval European manuscripts. *Reviews in conservation* 2 (2001) 3-17.

¿ Duran, A., Castaing, J., Walter, P., X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory made systems. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 99 (2010) 333-340.

¿ Durán, A., López-Montes, A., Castaing, J., Espejo, T. Analysis of a royal 15th Century illuminated parchment using a portable XRF-XRD system and micro-invasive techniques. *J. Archaeological Science* 45 (2014) 52-58.

¿ Farry, L., Oxspring, D.A., Smyth, W.F., Marchant, R. A study of the effects of injection mode, on-capillary stacking and off-line concentration on the capillary electrophoresis limits of detection for four structural types of industrial dyes. *Anal.Chim.Acta* 349 (1997) 221¿229.

¿ Gettens, R.J., Stout, G.L., ¿Painting Materials: a Short Encyclopedia¿, Dover Publications, Inc., New York (1996).

¿ Gianoncelli, A., Castaing, J., Ortega, L., Dooryhée, E., Salomon, J., Walter, P., Hodeau, J.L., Bordet, P. A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects. *X-Ray Spectrom.* 37 (2008) 418-423.

¿ Gilabert, E. J. ¿Química textil. Tomo II. Materias colorantes.¿ Universidad Politécnica de Valencia, Valencia (2003).

¿ Größl, M., Harrison, S., Kaml, I., Kenndler, E. J. Characterisation of natural polysaccharides (plant gums) used as binding media for artistic and historic works by capillary zone electrophoresis. *J. Chromatography A* 1077 (2005) 80-89.

¿ Hunt, R. W. G. The colour science of dyes and pigments. *Journal of Modern Optics*, 33 (8) (1986) 949-650.

¿ Lavédrine, B., Gandolfo, J.-P., « L¿autochrome Lumière, secrets d¿atelier et défis industriels », Collection archéologie et histoire de l¿art no. 29CTHS, Paris (2009).

¿ López-Montes, A., Blanc, R., Espejo, T., Huertas-Perez, J.F., Navalón, A., Vilchez, J.L. Simultaneous identification of natural dyes in the collection of drawings and maps from the Royal Chancellery Archives in Granada (Spain) by CE. *Electrophoresis* 28 (2007) 1243-1251.

¿ López-Montes., A. Dupont, A.L., Desmazières, B. Lavédrine, B. Identification of synthetic dyes in early colour photographs using capillary electrophoresis and electrospray ionization ¿ mass spectrometry, *Talanta* 114 (2013) 217-226.

¿ Mazanek, M., Kaml, I., Kenndler, E. Capillary electrophoresis: an alternative to chromatography for analysis of natural organic binders, *Studies in Conservation* 51 (2006) 139.

¿ Miliani, C., Domenici, D., Clementi, C., Presciutti, F., Rosi, F., Buti, D., Romani, A., Laurencich Minelli, L., Sgamellotti, A. Colouring materials of pre- Columbian codices: non-invasive in situ spectroscopic analysis of the Codex Cosp. *J. Archaeometry Science* 39 (2012) 672-679.

- ¿ Puchalska, M., Orlinska, M., Ackcha, M.A., Polec-Pawlak, K. y Jarosz, M. Identification of anthraquinone coloring matters in natural red dyes by electrospray mass, *J. Mass Spectrometry* 38 (2003) 1252-1258.
- ¿ Rondao, R., Seixas de Melo, J. S., Vasco D., Bonifacio, B., Melo, M. J. J. Dehydroindigo, the Forgotten Indigo and Its Contribution to the Color of Maya Blue. *Physica. Chemistry A*, 114 (2010) 1699-1708.
- ¿ Sayewetz, A. « Revue générale des matières colorantes », août 1 939, (1939) 1.
- ¿ Selim, K., Tsimidou, M., Biliaderis, C.G. Kinetic studies of degradation of saffron carotenoids encapsulated in amorphous polymer matrices, *Food Chemistry* 71 (2000) 199-206.
- ¿ Suzuki, S., Shirao, M., Aizawa, M., Nakazawa, H., Sasa, K., Sasagawa, H. Determination of synthetic food dyes by capillary electrophoresis . *J. Chromatography A* 680 (1994) 541¿548.
- ¿ Uda, M., Ishizaki, A., Satoh, R., Okada, K., Nakajima, Y., Yamashita, D., Ohashi, K., Sakuoroba, Y., Shimono, A., Kojima, D. Portable X-ray diffractometer equipped with XRF for archaeometry. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 239 (2005) 77-84.
- ¿ Vogt, C., Vogt, J., Becker, A., Rohde, E., Separation, comparison and identification of fountain pen inks by capillary electrophoresis with UV-visible and fluorescence detection and by proton-induced X-ray emission. *J. Chromatography A* 781 (1997) 391¿405.
- ¿ VV.AA. « Institut Supérieur industriel textile. 100ème anniversaire 1894-1994 », Rubrique littéraire par anniversaire, Liege (1994).
- ¿ Wallert, A. Verzino, R. Colours in 15th Century Italian Manuscripts, *Restauro* 92, 3 (1986) 52-70.
- ¿ Wouters, J., Verhecken, A., The coccid insect dyes: HPLC and computerized Diode-Array análisis of dyed yarns. *Studies in Conservation* 34 (1989) 189-200.