



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Desenvolupament i evolució d'un sistema modificat de LA-ICP/MS per la caracterització no destructiva d'obres del Patrimoni Cultural

Eva Marín Aznar

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Programa de Doctorat:

Química Analítica del Medi Ambient i la Pol·lució

**Desenvolupament i evolució d'una sistema modificat de
LA-ICP/MS per la caracterització no destructiva d'obres del
Patrimoni Cultural**

Memòria presentada per na

Eva Marín Aznar

Per tal d'optar al títol de Doctora per la Universitat de Barcelona

Director

Dr. Jose Francisco Garcia Martínez

Professor Titular de la Facultat de Química
Universitat de Barcelona

Barcelona, 4 de Novembre de 2015

Als meus pares, Encarna i Albert

Gràcies

Agraïments

Han estat moltes persones les que han passat per aquesta tesi doctoral, en sóc conscient i m'alegra pensar que de totes n'hi ha una mica. Al llarg d'aquests anys hi ha hagut èpoques de tot i valoro haver tingut al meu costat gent de gran professionalitat, humanitat i rigor. En aquest temps, m'ha quedat clar que si has de fer un treball complicat, on t'hi jugues molt i hi has de posar ganes i esforç, procura rodejar-te dels millors, i això crec que ho he tingut o si més no s'hi ha apropiat molt, i per això estic agraïda i canvio d'etapa amb el convenciment de que m'emporto una gran experiència.

Una de les característiques que defineixen aquesta tesi crec que és el seu caràcter fortament interdisciplinari, fet que ha originat un treball ric en sí mateix i alhora m'ha donat la oportunitat d'aprendre moltíssim de moltes disciplines diferents i d'obrir el camp de visió en direccions que mai m'havia pensat que miraria. La interdisciplinarietat és a vegades difícil de combinar i entendre, és per aquesta raó que m'agradaria agrair especialment al Departament de Química Analítica, l'oportunitat que m'ha donat i que denota una actitud oberta i constructiva vers la recerca i les persones que hi són involucrades. Molt especialment al Grup de Recerca Qüestram, tan als professors com a tots els companys que han arribat i marxat, i alguns que encara es queden. Si es publicués un llibre de les aventures i desventures del laboratori 341 segur que estaria ple de grans moments, records dels més Immortals que són en el fons els millors.

Evidentment m'agradaria donar les gràcies al meu director de Tesi el professor Jose Francisco Garcia de qui m'emporto grans lliçons i acudits menys afortunats. Intentaré recordar la seva dedicació, honestedat en la recerca i la capacitat de motivar a les persones del seu voltant, també amb unes tècniques pedagògiques molt particulars que m'apunto. No és estrany que al seu voltant alhora s'hi trobi un petit grup de professionals també dels quals guardo un gran record i espero no acomiadar-me del tot encara. Dedicat *Al Comitè de Congressos i Güateques Científicos y de Divulgación*, moltes gràcies per ser-hi quan us he necessitat.

M'agradaria agrair als ser superior que va alinear les constel·lacions per permetre trobar-me com a col·laborador a Antoni Padró, de fet segur que ell em pot dir la constel·lació concreta que va ser. També a tots els membres de la Unitat d'Anàlisi de Metalls en especial a la Maite Romero. Han estat moltes hores, alegries i desesperacions però sempre he trobat en vosaltres

un suport, voluntat de resolució i companyerisme. Per això us estic agraïda des de tots els micros de la meva persona i us dedico secretament gran part del meu èxit doctoril.

Les coses haguessin estat francament complicades si no hagués trobat per les diferents aplicacions que hem experimentat amb el prototip, persones entregades i amb moltes ganes de treballar, aprendre i ajudar. Per això agraeixo als especialistes que han participat en els treballs experimentals. A en Ferran Laguarda de la Universitat Politècnica de Terrassa al llarg de les proves, explicacions i esquemes durant la construcció i optimització del sistema òptic. A l'Elena Boix, conservador del Museu d'Art de Girona a qui a més afegeixo a la llista d'amics a partir d'ara. Finalment el meu agraïment més gran a M^a Carme Sistach Química del Laboratori de l'Arxiu de la Corona d'Aragó qui m'ha obert un món nou en l'estudi dels Materials d'Arxiu i a qui considero realment un model a seguir.

Al llarg d'aquesta tesi han passat moltes coses, i la vida fora de la bombolla del laboratori ha anat canviant. Agraeixo el suport, paciència i comprensió de la meva família. Agraïment i devoció incondicional pels meus pares que m'han recolzat en tot moment, bons, dolents i d'altres difícils de definir, i que m'han ajudat a arribar fins a on sóc. Una abraçada molt gran als meus germans and Co. i als meus nebotets a qui espero veure més sovint a partir d'ara.

Finalment un pensament alegre pels que han viscut el dia a dia dels meus humors, fortunes i desesperacions amb els quals hi pogut desconnectar i riure'm de tot en un Dissabte Qualsevol en bona companyia, en una barbacoa amb els amics de la Sole a nivell lokal o als 5 del cotxe, on s'hi inclou el meu traductor d'articles personal, a aquests últims dient-los que això és un renéixer i que algun haurem de compraar una furgoneta. Per últim una abraçada per la Blanche, sempre al meu costat, a davant de l'ordinador o dormint sobre el *paper* aquell que més necessito.

A tots moltes gràcies des de la tranquil·litat i la satisfacció d'acabar sabent que al final tot ha sortit bé i que ha valgut la pena.

Índex

Resum	1
Objectius	7
1. Introducció	9
1.1. Recerca en Patrimoni Cultural	11
1.2. Estructura material dels objectes del Patrimoni Cultural	15
1.2.1. Característiques generals dels objectes del Patrimoni Cultural	15
1.2.2. Pintura de Cavallet	18
1.2.3. Materials d'Arxiu	37
1.3. Problemes d'Interès per a la Caracterització Material del Patrimoni Cultural	47
1.3.1. Contribució a Pintura: Motivació i Limitacions	50
1.3.2. Contribució a Materials d'Arxiu: Motivació i Limitacions	53
1.4. Introducció a les tècniques d'anàlisi per a l'estudi d'objectes del Patrimoni	56
1.4.1. Tècniques més usades en Patrimoni	60
1.4.2. Espectroscòpia d'Infraroig (FTIR)	61
1.4.3. Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM)	66
1.4.4. Espectrometria de Masses amb Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP/MS)	70
1.4.5. Ablació Laser- ICP/MS	73
1.5. Consideracions Finals	81
1.6. Referències	83
2. Desenvolupament del Sistema LA-ICP/MS: Capacitats i Limitacions	89
2.1. Introducció	91
2.2. Desenvolupament del Sistema: Descripció i Característiques	92

2.3. Integritat/Destructivitat	98
2.3.1.Pintura de Cavallet	99
2.3.2.Materials d'Arxiu	109
2.4. Pintura de Cavallet: Capacitats i Limitacions	111
2.4.1.Caracterització de Pintures Simulacre	112
2.4.2.Detecció i interpretació de les dades	113
2.4.3.Resolució en profunditat	116
2.4.4.Detecció de majoritaris en simulacres de pintura	118
2.4.5.Detecció de majoritaris i minoritaris en obra real	121
2.5. Materials d'Arxiu: Capacitats i Limitacions	128
2.5.1.Distribució heterogènia del sistema paper i tinta	128
2.5.2.Distribució de l'acidesa en paper i tinta. Relació amb la degradació	132
2.5.3.Tractaments de Conservació i Restauració	137
2.5.4.Avaluació de les capacitats del sistema LA-ICP/MS	140
2.5.5.Resum d'aplicacions en Materials d'Arxiu	176
3. Aplicació a Pintura de Cavallet	177
3.1. Characterization of Paintings by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (LA-ICP/MS)	179
3.1.1.Introduction	179
3.1.2.Materials and Methods	181
3.1.3.Results in mocks up analysis	183
3.1.4.Results in real paintings analysis	193
3.1.5.Partial Conclusions	197
3.2. The sixteenth century panel <i>Virgin with the Child and an Angel</i>, confluences of Material Characterization and Iconography. Implications regarding authorship	198
3.2.1.Introduction	200
3.2.2.The Painting	203
3.2.3.Technical Examination	204
3.2.4.Materials and Methods	

3.2.5.Results and discussion:	205
- Global and Punctual Analysis	
- Chemical Composition	
- Structure and iconographic interpretation	
3.2.6.Attribution to Jan Massys	219
3.2.7.Partial Conclusions	225
3.3. Referències Bibliogràfiques Pintura de Cavallet	226
4. Aplicació a Materials d'Arxiu	231
4.1. Distribution of Acidity and Alkalinity on Degraded Manuscripts Containing Iron Gall Ink	233
4.1.1.Introduction	233
4.1.2.Materials and Methods	235
4.1.3.Results and Discussion:	237
- Acidity distribution	
- Acidity and Alkalinity and degradation	
- Distribution and coexistence	
4.1.4.Partial Conclusions	248
4.2. Avaluació d'un procediment de calibratge per l'estudi de manuscrits mitjançant el sistema LA-ICP/MS	249
4.2.1.Introducció	249
4.2.2.Materials i Mètodes	254
4.2.3.Resultats i Discussió:	257
- Estabilitat instrumental	
- Heterogeneïtat dels manuscrits	
- Estratègies de calibratge	
4.2.4.Conclusions Parcial	297
4.3. Aplicació de la tècnica LA-ICP/MS a l'estudi de l'efecte de diferents solvents i tractaments relacionats amb la conservació de manuscrits	299
4.3.1.Introducció	299
4.3.2.Materials i Mètodes	302

4.3.3.Resultats i Discussió:	304
- Influència del tipus de solvent	
- Influència del tipus de tractament	
4.3.4.Conclusions Parcial	321
4.4. The GEOLNAN, a combined deacidification and reinforcement treatment for manuscripts featuring iron and metal gall inks	323
4.4.1.Introduction	323
4.4.2.Materials and Methods	326
4.4.3.Results and discussion:	331
- Ageing, GEOLNAN treatment and distribution	
4.4.4.Partial Conclusions	338
4.5. Tractaments de desacidificació i laminació per a la conservació de manuscrits degradats emprant micro i nano partícules alcalins	339
4.5.1.Introducció	339
4.5.2.Materials i Mètodes	341
4.5.3.Resultats i Discussió:	344
- Procediments de laminació i desacidificació	
- Distribució en superfície i fondària de les micro i nano partícules	
4.5.4.Conclusions Parcial	366
4.6. Referències Bibliogràfiques Materials d'Arxiu	368
5. Conclusions Finals	375

Resum

L'objectiu principal dels estudis en Patrimoni és proporcionar informació que permeti conèixer millor les activitats culturals de l'home, a través del seu reflex en els objectes que ha anat generant i conservant al llarg de la Història. Per a aquesta finalitat és necessari l'estudi formal i material d'aquests objectes per tal de poder-los relacionar amb un procés creatiu concret, imatge de la personalitat de qui els va crear i de l'entorn cultural que els engloba.

Cada objecte és diferent, té una composició inicial diferent i una evolució en el temps també diferent, generant problemes singulars que poden afectar a la seva composició i estructura. L'aprofundiment en cada problemàtica concreta requereix d'informació sobre les característiques materials, la distribució i l'estructura en cada cas particular. D'altra banda les característiques dels objectes del Patrimoni Cultural, la necessitat de la seva preservació i la diferent tipologia de problemes que els afecten, estableixen quines han de ser les capacitats de les tècniques d'anàlisi més adequades pel seu estudi.

Així és necessari el desenvolupament i aplicació de tècniques analítiques específiques que mantinguin la integritat física dels objectes però que permetin l'obtenció d'informació representativa, tant en superfície com en profunditat, dels components majoritaris i minoritaris tant dels originals com dels afegits històrics. A més, és també important obtenir informació d'alteracions conseqüència del canvi d'ús o gust, així com de processos d'envelliment o modificacions originats per intervencions de restauració. Aquests canvis tenen valor donat que incorporen a l'objecte l'activitat cultural i artística esdevinguda en el temps transcorregut des de la seva creació.

Els estudis inclosos en aquesta tesi doctoral s'han centrat en dues tipologies d'objectes diferents la Pintura de Cavallet i els Materials d'Arxius. Aquests dos camps resulten de gran importància ja sigui per la gran quantitat d'objectes existents, com per les problemàtiques particulars que presenten i que poden ser abordades amb la combinació dels estudis clàssics històrics/estètics i la determinació de la composició material.

Des d'un punt de vista analític, hi ha dos punts crítics per a la caracterització material d'objectes del Patrimoni Cultural: la Heterogeneïtat en la distribució dels materials per una banda; i la necessitat de preservar la integritat física dels objectes per l'altra. És per aquesta

raó que un dels procediments més compromesos i complicats dins del procés analític en aquest camp es troba en la presa de mostra i en particular, en el compromís entre Destructivitat i Representativitat. La Destructivitat va necessàriament relacionada amb la tècnica analítica utilitzada, la quantitat de mostra requerida i la manera d'extreure-la. La Representativitat vindrà determinada directament per la idoneïtat de les mostres extretes, la possibilitat o no de fer replicats i per les capacitats pròpies de les tècniques d'anàlisi emprades.

La major part de les tècniques utilitzades en el camp del Patrimoni, sobretot aquelles que requereixen de la presa de mostra, han estat escollides d'entre les que necessiten d'una quantitat molt petita de material per l'anàlisi. D'altra banda existeix un ventall ampli de tècniques d'anàlisi no destructives adaptades a les especificacions del camp. No obstant aquestes tècniques, majoritàriament espectroscòpiques, aporten informació superficial, perdent per tant informació de capes subjacents. D'aquesta manera quan es requereix l'anàlisi de capes que no es troben en superfície s'ha de prendre una mostra manualment.

Així el desenvolupament de tècniques no destructives o microdestructives noves o evolucionades resulta una necessitat paral·lela. Aquestes tècniques haurien de reduir el deteriorament associat a l'anàlisi i no presentar restriccions en les dimensions dels objectes ni la forma en el cas d'anàlisi *in situ*. En aquesta línia la recerca d'una alternativa a la presa de mostra manual mitjançant equips de suport especialitzats pot aportar certes avantatges en termes de destructivitat. Una de les tècniques basades en l'ús de làsers com a sistema de mostreig no manual és l' LA-ICP/MS capaç d'obtenir informació de la zona analitzada minimitzant considerablement el deteriorament produït en l'objecte.

Així l'objectiu d'aquest treball ha estat el disseny, construcció i avaluació d'un sistema d'Ablació Làser ICP/MS per l'anàlisi d'objectes del Patrimoni Cultural i la seva aplicació a l'estudi de problemes rellevants en Pintura de Cavallet i Materials d'Arxiu.

Les aportacions relatives al sistema d'Ablació Laser- ICP/MS han estat: el disseny d'un sistema òptic que permeti un deteriorament mínim (craters d'ablació petits) i una bona resolució espacial en superfície. Alhora, l'opció de realitzar polsos successius en un mateix punt capacita al sistema també per a l'obtenció de la informació estratigràfica en els casos que sigui necessari.

El sistema òptic construït permet la focalització del laser sobre un punt de la superfície concreta de l'objecte, sent possible la variació de l'energia i de l'àrea irradiada.

La cel·la d'ablació dissenyada és de fons obert amb capacitat de ser posicionada en qualsevol punt de la superfície d'una mostra/objecte, sense restriccions en les mides. La cel·la és subjectada sobre l'objecte mitjançant un sistema magnètic que evita el deteriorament de la superfície en contacte.

El baix límit de detecció de l'ICP/MS aporta l'avantatge de necessitar una quantitat molt petita de mostra sòlida, en el cas de mostres del Patrimoni Cultural, molt inferior que la que normalment es pot extreure de forma manual amb un bisturí. Aquesta característica minimitza el deteriorament i facilita la realització de replicats millorant la representativitat dels resultats i superant l'heterogeneïtat intrínseca de les zones estudiades. A més la capacitat de determinar la presència ja no només de majoritaris i minoritaris sinó també de compostos en concentracions molt baixes aporta, en moltes ocasions, la informació determinant que permet diferenciar trets significatius dels objectes, el seu origen, la seva manipulació i alteracions.

El funcionament general del sistema consisteix en la irradiació de la mostra mitjançant el laser a través d'una cambra estanca (cel·la d'ablació), de fons obert, situada a sobre la mostra i en contacte amb la superfície. En impactar sobre la mostra, el laser produeix un petit cràter llevant una quantitat de material de la superfície (ploma). Aquesta ploma de material és conduït per un flux constant de gas portador que travessa la cel·la d'ablació longitudinalment cap a la torxa de l'ICP/MS a través d'un sistema lineal de tubs.

Per ambdues aplicacions, Pintura i Materials d'Arxiu, l'avaluació de les capacitats del sistema s'ha realitzat atenent a la degradació/destructivitat associada als anàlisis i a la capacitat d'adquirir informació superficial i en profunditat amb bona resolució

En aquest sentit els estudis focalitzats en l'aplicació a Pintura de Cavallet han estat orientats a estudiar les capacitats del sistema per la determinació qualitativa i estratigràfica de les pintures analitzades, avaluant també la resolució en profunditat i la capacitat per determinar compostos minoritaris i capes primes no observades per amb altres tècniques analítiques. Alhora i com ja s'ha comentat la destructivitat associada als anàlisis és de gran importància pel valor intrínsec d'aquesta tipologia d'objectes.

Així l'aplicació del sistema a obra pictòrica s'ha desenvolupat, en una primera fase d'aproximació, sobre pintures simulacre elaborades en el laboratori i de composició i estructura conegudes. Aquestes pintures són representatives de dues de les tècniques pictòriques més emprades en pintura al llarg de la història: la pintura al tremp i la pintura a l'oli. Alhora l'estructura i materials constitutius corresponen a la combinació de pigments

orgànics i inorgànics amb diferents seqüències estratigràfiques que permeten establir algunes tendències generals.

Aquestes primeres experiències han possibilitat l'avaluació d'alguns paràmetres importants. En primer lloc la degradació produïda, en funció de la matriu de les mostres, és a dir de la tècnica pictòrica emprada i la naturalesa del pigment, respecte la influència del diàmetre de feix laser utilitzat. El sistema proposat permet l'anàlisi amb diferents diàmetres de feix intercanviables segons els requeriments de l'aplicació (20, 50, 100 i 200 micres de diàmetre). En concret resultats obtingut amb l'anàlisi mitjançant la mida intermitja de 100 µm de diàmetre ha permès comprovar que els cràters d'ablació originats no són observables sense magnificació i que alhora són equivalents a algunes irregularitats pròpies de les capes pictòriques. Relacionat amb la resolució en profunditat, anàlisis realitzats amb el mateix diàmetre presenten una resolució en profunditat de 1 -2µm per la pintura a l'oli i de 5-10 µm per la pintura al tremp, en ambdós casos suficient per la discriminació de les diferents capes que conformen les obres i en especial per la identificació de capes fines com veladures.

L'aplicació a obra real s'ha portat a terme seguint els mateixos criteris en dues pintures d'època antiga, ambdues amb problemes de contextualització i atribució. En el primer cas s'ha estudiat una pintura titulada *Retrato de Piero de Medici 'il gotoso'* realitzada a l'oli i atribuïda a Jacomo Pontormo, pintor manierista italià del s. XVI. Els resultats obtinguts ha permès la identificació de capes subjacents no determinades anteriorment sota el tocat i ha ampliant la informació per la seva atribució, aproximant-lo a una altre obra del mateix autor, suposada la seva parella, titulada de *Cosimo Pater Patriae*.

En el cas de la pintura al tremp, *Verge amb el Nen i un Àngel*, també d'atribució dubtosa, ha estat possible la caracterització general dels seus materials constitutius d'origen així com d'altres afegits històrics. Entre els pigments determinats s'ha identificat el Blau Esmalt de Cobalt que es troba en concentració baixa, i que no havia estat detectat per les tècniques convencionals. La presència d'aquest pigment, així com la resta de la informació sobre la composició, unida a la informació artística i iconogràfica de l'obra ha permès la contextualització de la obra a una època i zona geogràfica específiques, nord d'Europa i s. XVI, compatible amb l'atribució proposada a Jan Massys.

Amb aquests resultats el sistema es presenta com una bona eina complementària a les tècniques clàssiques utilitzades en patrimoni, en especial al SEM-EDS, atès el seu millor límit de detecció i la capacitat de detectar concentracions minoritàries en pigments i capes pictòriques.

D'altra banda l'aplicació a Materials d'Arxiu s'ha centrat en l'avaluació de les capacitats del sistema per la caracterització material de manuscrits antics compostats per paper de fabricació manual i escrits amb tinta ferrogàlica. Aquesta combinació de materials ha estat emprada d'una manera generalitzada des de l'antiguitat fins ben entrat el s. XIX suposant un dels suports per l'escriptura més importants a Europa Occidental. No obstant la reactivitat dels seus materials constitutius porten associats alguns processos de deteriorament i corrosió que comprometen la seva conservació a llarg termini.

Una de les limitacions principals per l'anàlisi de manuscrits és l'heterogeneïtat de la distribució dels seus materials constitutius. Aquesta heterogeneïtat condicionarà necessàriament la caracterització material en els estudis que tinguin com a objectiu entendre els processos de degradació i aplicar tractaments per la seva conservació. La determinació del pH, acidesa i alcalinitat en un ventall ampli de manuscrits en diferents estats de conservació posa en evidència la relació directa entre la presència de tinta i l'acidesa, sent aquesta una de les màximes responsables d'alguns dels processos de degradació més importants.

Seguint aquests experiments s'ha estudiat l'aplicació de diferents estratègies de conservació mitjançant tractaments de desacidificació que impliquen l'adició de compostos bàsics en els sistema paper/tinta, amb l'objectiu d'estabilitzar els manuscrits amb tinta ferrogàlica en vies de deteriorament. Així l'aplicació del sistema LA-ICP/MS ha estat orientada a avaluar l'eficiència dels tractaments de conservació mitjançant la caracterització material de les mostres i estudis de distribució tant dels materials originals com dels adicionats per a la neutralització. Aquests estudis demanen però la comparació de resultats entre mostres sotmeses a diferents tractaments que poden fer variar les característiques de la matriu, i amb elles l'eficiència d'ablació, condicionant així la intensitat del senyal detectada.

Així l'avaluació de les capacitats de resolució espacial i en profunditat en estudis de caracterització material en mostres de Material d'Arxiu ha requerit de l'establiment d'una metodologia d'anàlisi que inclou el calibratge per a l'obtenció d'informació semi-quantitativa i que avalua també l'estabilitat instrumental i la reproduïbilitat dels resultats en diferents matrius i situacions. En aquestes aplicacions concretes preval la gran resolució espacial en tots els eixos i la capacitat de realitzar mapes de distribució, en particular de la concentració i la distribució de la reserva alcalina en manuscrits abans i després de tractaments de conservació.

En ambdues aplicacions el tractament de les dades ha estat desenvolupat específicament per cada cas. S'han establert protocols d'anàlisi que permetin establir quin ha de ser el número de

determinacions replicades necessàries per millorar la reproduïbilitat i representativitat dels resultats obtinguts.

La singularitat de les obres, sobretot relacionada amb la seva elaboració manual i artesana i amb la seva història no permet l'elaboració de protocols generals, sent la tendència normal la d'elaborar estudis ben acotats i definits amb l'objectiu de resoldre problemes puntuals de cada cas.

Aquesta aproximació puntual, es veu reflexada en l'organització dels treballs realitzats en aquesta tesi doctoral que aborda, en cada aplicació, alguns dels paràmetres determinants que defineixen les capacitats i limitacions de la tècnica de Ablació Laser amb Espectrometria de Masses amb Plasma d'Acoblament Inductiu per l'estudi d'objectes del Patrimoni Cultural.

Objectius

L'objectiu general d'aquesta tesi doctoral ha estat el disseny, construcció i optimització d'un sistema d'Ablació Laser acoblat a un ICP/MS i la seva avaluació a través de l'aplicació a l'anàlisi de diferents objectes del patrimoni cultural.

Aquest objectiu general es divideix en tres objectius parcials:

- el disseny, construcció i avaluació de les capacitats d'un sistema d'ablació làser acoblat a un detector ICP/MS, configuració específica per l'estudi d'objectes del patrimoni.
- aplicació del sistema desenvolupat a l'estudi de Pintures de Cavallet.
- aplicació del sistema desenvolupat a l'estudi de Manuscrits.

El primer objectiu parcial inclou els següents objectius específics:

- disseny i construcció d'un sistema òptic que permeti la focalització de radiació làser en un punt definit de la superfície d'un objecte amb control sobre l'energia del feix i l'àrea irradiada.
- disseny i construcció d'una cel·la d'ablació que permeti el seu posicionament sobre l'objecte sense necessitat de presa de mostra.
- disseny i construcció d'un sistema de posicionament de la mostra que permeti l'anàlisi de punts molt propers entre sí.
- avaluació del funcionament del sistema, especialment del deteriorament produït en l'anàlisi de pintures i manuscrits.

El segon objectiu parcial inclou els següents objectius específics:

- avaluació de la resolució en fondària del sistema en l'estudi de pintures de cavallet.
- aplicació del sistema a una pintura a l'oli: comprovació del deteriorament, de la resolució estratigràfica i comparació dels resultats sobre composició obtinguda amb d'altres tècniques de referència, especialment en la detecció de compostos minoritaris.
- aplicació del sistema a una pintura al tremp: comprovació del deteriorament, de la resolució estratigràfica i comparació dels resultats sobre composició obtinguda amb d'altres tècniques de referència, especialment en la detecció de compostos minoritaris.

- Integració dels resultats sobre les característiques materials obtingudes amb el sistema per l'aprofundiment en el coneixement i atribució de les obres estudiades.

El tercer objectiu parcial inclou els següents objectius específics:

- avaluació de la resolució espacial en superfície del sistema en l'estudi de manuscrits.
- aplicació del sistema a l'estudi de manuscrits degradats que integra:
 - . estudi de la distribució de l'acidesa i l'alcalinitat
 - . establiment d'un sistema de calibratge per a l'anàlisi de manuscrits
 - . avaluació de l'efecte de tractaments amb solvents
 - . avaluació de l'efecte de tractaments de desacidificació i laminació.

Capítol 1. Introducció

1.1. Recerca en Patrimoni Cultural

La paraula Patrimoni prové del llatí *patrimonium* i fa referència als béns que pertanyen a una persona. El concepte també té una accepció vinculada a l'herència i els drets adquirits com a integrant d'una determinada comunitat o grup social. El Patrimoni per tant pot ser heretat per la pertinença a un col·lectiu, esdevenint un reflex d'una identitat comuna. Així és possible parlar de Patrimoni Cultural amb un significat ampli, més enllà d'un valor econòmic o una significació personal, que contribueixen a infondre'ns un sentiment d'identitat i de continuïtat en el temps.

Aquest sentiment existeix en tant que en som conscients i al manteniment d'aquesta consciència hi contribueix la conservació i l'estudi material de l'empremta física d'aquest Patrimoni. A més, els objectes estan sotmesos a unes transformacions vinculades als seus materials constitutius que han de ser seguides i estudiades, per tal de promoure la seva conservació en el temps.

La "*Convenció per a la protecció del Patrimoni Cultural i Natural del Món*" va ser adoptada per la Conferència General de l'Organització de les Nacions Unides per a l'Educació, la Ciència i la Cultura (UNESCO), el 16 de novembre de 1972, amb l'objectiu de promoure la identificació, protecció i preservació del patrimoni cultural i natural de tot el món en totes les seves expressions. A efectes de la Convenció es va considerar Patrimoni Cultural als monuments: obres arquitectòniques, d'escultura o pintura monumentals, elements o estructures de caràcter arqueològic, inscripcions, caveres i grups d'elements, que tinguin un valor universal excepcional des del punt de vista de la història, l'art o la ciència. Així mateix als conjunts com grups de construccions, obres de l'home o de la natura, inclosos els llocs arqueològics, que tinguin un valor universal excepcional des del punt de vista històric, estètic, etnològic o antropològic.¹

Així la reglamentació actual és amplia i específica alhora. Però aquesta preocupació per la protecció i salvaguarda del Patrimoni Cultural no ha existit sempre i ha anat evolucionant juntament amb la manera en que la societat ha valorat el seu llegat històric i artístic. El propi concepte de Patrimoni Cultural és subjectiu i dinàmic, no depèn només dels objectes o béns

sinó dels valors que la societat en general els atribueix en cada moment de la història. En aquest sentit l'interès social per la pertinença, conservació, exhibició i estudi del Patrimoni ha canviant molt amb el temps.

Tot i que actualment no tenim la mateixa manera de relacionar-nos amb els objectes del Patrimoni Cultural que els nostres avantpassats, aquesta preocupació té els seus orígens en l'antiguitat i, en aquest sentit, un dels representants de les primeres activitats acumulatives, de conservació i control del Patrimoni, en un inici a nivell local, va ser el *Col·leccionisme*².

El Col·leccionisme va ser el motor que va generar a occident, l'energia necessària per l'establiment d'una reglamentació primitiva per a la salvaguarda del patrimoni, de la seva regulació i protecció sobretot a partir del s. XV. Té els seus orígens en el que ha passat a la història com *Col·leccionisme Espoliador*² característic de les èpoques clàssiques quan l'acumulació de riqueses, objectes rars vinguts de diferents parts del món, atorgaven a qui les tenia un cert estatus social i prestigi. Objectes confiscats en conquestes, molt cops transformats i adaptats al nou gust de les societats que els acollia. Així serà l'Imperi Romà el primer en prestar atenció a l'efecte social que aquests objectes tenien, traslladats als nuclis urbans romans i exhibits en places, patis i en celebracions puntuals, amb la voluntat de mostrar la grandesa al poble i promoure un sentiment col·lectiu de superioritat. Es creava sense ser-ne conscients la primera idea de *Patrimoni Públic* d'una societat o un poble, no només amb el seu patrimoni propi sinó amb l'ampliació i riquesa d'objectes vinguts d'altres parts del món.

Més tard, en el sí d'una Europa emmarcada en el Renaixement, la societat experimenta un interès creixent per aquesta Antiguitat Clàssica i per l'Arqueologia. És especialment interessant l'efecte que el descobriment d'Amèrica tindrà en la societat moderna ja al s. XVI. En concret el naixement de l'Etnografia suposarà la implantació d'un concepte nou, el de *Patrimoni Cultural*. Així, es valora la importància dels objectes reflex d'una cultura d'interès col·lectiu, independentment de la seva antiguitat o valor estètic. Aquest concepte ràpidament es generalitza donant origen a l'actual noció de *Bé Cultural Col·lectiu* i que promourà, en segles posteriors, l'aparició d'un Mercat de l'Art Internacional i la idea del Patrimoni com a reflex dels pobles i les cultures que els generen.

L'Arqueologia esdevé pionera en el marc de la societat dels s. XVII i XVIII amb la creació de metodologies i criteris nous, amb una voluntat científica i objectiva que posteriorment es generalitzaran a altres àmbits. Amb el sentiment de *Patrimoni Cultural Col·lectiu i Públic* ja totalment establert en la societat del s XVIII, l'Art i la Cultura s'institucionalitza amb la creació

dels primers museu estatals. Les grans espoliacions realitzades a escala internacional, majoritàriament per França, Anglaterra i Alemanya a Egipte, Grècia i el Pròxim Orient, contribueixen a la creació de grans col·leccions que ompliran les sales de museus de nova creació com el British Museum fundat al 1753, el Louvre al 1771 o del Museo del Prado al 1787.

Una situació semblant es va repetir a finals del s. XIX amb el redescobriment del continent africà i de les seves cultures, promovent un interès creixent pels rituals, objectes de culte o d'ús quotidià, de les diferents societats i cultures d'aquests països. Conjuntament amb les expedicions tant a Àfrica com a Mesoamèrica, seran la proliferació de multitud d'excavacions arqueològiques, amb la conseqüent aparició de gran varietat d'objectes per ser dibuixats, descrits, catalogats i, en molts casos comercialitzats, la que impulsa la creació de nous mètodes museogràfics per assimilar tanta quantitat d'objectes nous.

Aquests primers museus però no es limiten a la col·lecció i preservació d'objectes de les arts plàstiques sinó que en aquell moment el museu es definia d'una manera molt diferent i englobava col·leccions heterogènies tant de la història de la humanitat o les arts industrials; com també de la història natural, la botànica, la biologia o la paleontologia, mesclant objectes de les revolucions industrial i tècnica. L'existència doncs de col·leccions molt variades i heterogènies promou la incorporació total i necessària de la ciència i els avenços tecnològics a l'estudi i coneixement dels béns culturals.

Aquest context doncs va impulsar una especialització entre els professionals del camp a finals del s. XIX i va promoure la creació de tallers i laboratoris nous, amb noves visions i possibilitats dins dels museus. D'aquesta manera el Museu deixa de ser un simple dipòsit i es consolida com a centre d'investigació que combina l'estudi clàssic històric i estètic, amb l'aplicació d'una metodologia científica incorporada provinent d'altres ciències experimentals. Apareix així la figura del *Conservador Científic* capaç d'assimilar totes les innovacions que l'estudi del patrimoni anava incorporant poc a poc. Els primers laboratoris descrits dins d'aquesta categoria seran el del Museu de Berlín documentat al 1888, el del British Museum 1918 i el del Museu del Louvre i l'Institut Max Doerner de Munich al 1931.

Un dels exemples més clars d'aquesta nova incorporació al camp es troba en la figura del científic francès L. Pasteur qui, encara que conegut mundialment per altres aportacions a la ciència, va significar un canvi importantíssim en el camp del patrimoni al ocupar una càtedra de Geologia, Física i Química a l'Escola de Belles Arts de París entre 1863 i 1867. Testimoni

d'això són les notes i textos de les seves classes conservades en el Butlletí del Laboratori del Louvre amb el títol traduït *Lliçons de Física i Química aplicades a les Belles Arts*³.

Aquesta confluència interdisciplinària i necessària suma els esforços de molts camps diferents i dista molt d'aquelles primeres figures històriques que vetllaven d'una manera més o menys professional per la salvaguarda d'un patrimoni que no sempre s'ha entès de la mateixa manera ni amb el mateix rigor i responsabilitat. El punt d'inflexió es troba en aquesta època concreta, a partir del s. XVIII i al llarg del s. XIX, quan es comença a veure l'objecte com un document amb significat històric i fins i tot arqueològic a més d'estètic, punt de partida dels criteris i mètodes que imperen en l'actualitat.

Així en l'anàlisi de les *instàncies històriques* relacionades amb un bé cultural ara es diferencien dos moments, dos períodes que en determinen les característiques i la naturalesa. La primera instància històrica, o primera historicitat va en relació al moment de la seva creació, mentre que el segon serà tot allò esdevingut durant el temps transcorregut des de la seva creació, fins al moment que arriba a formar part d'una col·lecció⁴. D'aquesta manera s'incorpora a l'objecte el valor que el temps i la història afegeixen, acceptant que el conjunt de *degradacions*, els *afegits històrics* i les *restauracions antigues* narren fets del passat, trobant un reflex de l'activitat humana en les diferents èpoques en les quals han existit.

Aquest doble valor que s'atribueix de manera intrínseca als objectes és important donat que n'augmenta la complexitat. No és tant sols que hi hagi una gran quantitat d'objectes diferents, sinó que alhora, aquests estan constituïts per materials diversos, originals o no. La conseqüència directa és la necessitat d'un col·lectiu especialitzat en els diferents camps d'actuació i que, partint d'una figura medieval del restaurador artesà i artista, ha evolucionat en un camp professional ampli, ric i fortament *interdisciplinari*.

La formació del col·lectiu especialitzat actual és relativament jove i combina metodologies de treball molt diverses, algunes basades en els estudis clàssics d'aproximació mitjançant *l'estudi estilístic*, la *recerca bibliogràfica* i la *catalogació organolèptica* dels objectes. Alhora però, i des d'èpoques recents, es valora també una mirada més objectiva resultat *d'anàlisis científics* de caracterització material, estudis estructurals i modelitzacions que intenten entendre no només els processos creatius, la naturalesa material o la contextualització dels objectes sinó que alhora, l'efecte del temps sobre la matèria de la qual estan constituïts, la compatibilitat dels materials afegits i, amb tot, la conservació a llarg termini.

Els nous treballs que es realitzaran orientats a l'estudi material dels objectes avalats per la Interdisciplinarietat dels equips, poden aprofundir en un coneixement diferent dels objectes. Conèixer la naturalesa material de les obres i les seves parts, les originals i la dels seus afegits històrics. La relació que existeix entre ells o la compatibilitat i els processos d'envelliment als quals estan sotmesos, elaborant un diagnòstic basat en el coneixement objectiu, és actualment la base de qualsevol estudi material i de conservació en Patrimoni Cultural.

1.2. Estructura material dels objectes del Patrimoni

1.2.1. Característiques generals dels objectes del Patrimoni Cultural

En l'actualitat existeix un ventall tant ampli i ric en objectes i col·leccions arreu del món que fa imprescindible acotar els diferents camps d'actuació, sobretot aquells orientats a l'estudi material. La gran quantitat de materials i formes que es poden trobar, els diferents estats de conservació que presenten fruit d'una evolució i envelliment en moltes ocasions particular a un objecte o conjunt d'objectes concrets, implica una aproximació que ha de ser conscient de la complexitat que les característiques intrínseques dels objectes del Patrimoni Cultural porten associada a la seva estructura i composició i que, inevitablement, condicionaran qualsevol procés analític.

Un estudi de caracterització material en Pintura, Escultura o Materials d'Arxiu, amb el seu component artístic i estètic original, no es plantejarà de la mateixa manera que aquell que treballa sobre materials arqueològics, paleontològics o etnogràfics, objectes tots ells amb una 'vida' i una evolució en el temps particular. En ocasions no és sols l'objecte, sinó que a més s'han de tenir en compte algunes de les característiques essencials que se'n deriven. El cas de les col·leccions d'instruments musicals és un exemple on, a part de promoure la preservació física dels objectes, és imprescindible mantenir el so original, fet que en condiona enormement qualsevol tractament i manipulació. Si, deixant de banda les col·leccions que es troben en museus i entitats privades, ens fixem en exemples com monuments, pintures murals i altres elements arquitectònics a l'aire lliure, aleshores són altres agents externs, com

les condicions ambientals o la pol·lució, els factors determinants per entendre l'evolució i conservació dels seus materials constitutius.

D'aquesta manera, la gran varietat d'àmbits d'actuació, cadascun amb les seves característiques i necessitats, determinaran en última instància, els objectius de qualsevol estudi. Les problemàtiques existents, la manera d'afrontar les diferents preguntes que es volen respondre i com avaluar-ne els problemes associats a la seva resolució, són factors que evidentment variaran en funció de cada cas.

Aquesta situació dificulta l'elaboració de metodologies d'anàlisi generalitzades i obliga a crear protocols i aproximacions concretes, amb la posterior possibilitat d'extrapolar els resultats i la metodologia a altres objectes i col·leccions, conscients però que aquesta no és una prioritat imprescindible.

Però si els objectes són molt variats entre ells, també ho són en la definició i composició de les seves parts.

L'Heterogeneïtat i diversitat de materials i formes és evident. Així un objecte pot estar constituït per materials molt variats, de distribució més o menys aleatòria, formant diferents elements, capes, pàtines, etc. Fer un zoom en una d'aquests estrats posa de manifest com aquesta heterogeneïtat intrínseca dels objectes culturals es va transmetent a tots els nivells fins a una dimensió microscòpica donant lloc a estrats de composició i naturalesa molt variades.

Aquesta característica dels objectes del Patrimoni Cultural, extremadament diferents entre ells i de composició variable i heterogènia en el sí de les seves parts, dificulta necessàriament el plantejament d'estudis de caracterització material.

La **integritat dels objectes** és un aspecte cabdal a tenir present en l'establiment dels procediments de caracterització material d'un objecte del Patrimoni Cultural. La quantitat de mostra requerida per dur a terme els anàlisis determinarà en la majoria dels casos l'elecció d'una tècnica analítica en detriment d'una altra. Moltes de les tècniques d'anàlisi requereixen la presa de mostra, és a dir l'extracció d'una petita porció del conjunt per realitzar l'anàlisi. Aquesta fase del procés analític en estudis de Patrimoni resulta ser una de les més complexes i comprometedores. Complexa per la necessitat de prendre mostres representatives de l'objecte, orientades alhora a respondre als objectius de l'estudi i, per l'altre, extremadament comprometedora per la **Destructivitat** associada que comporta.

Els objectes tenen un *valor cultural i molts cops econòmic* que impossibilita l'obtenció de les mostres necessàries donada l'alta destructivitat que la seva extracció pot comportar. Això dificulta l'obtenció d'informació de tots els materials presents i de la seva distribució donat que en moltes ocasions les mostres s'han de reduir a aquelles significativament imprescindibles. Aquestes limitacions en el mostreig en objectes intrínsecament heterogenis, comprometen en última instància la **Representativitat** dels resultats obtinguts. Cal manifestar també que la complexitat de les obres i els problemes per una banda, i les limitacions de les tècniques d'anàlisi i el mostreig per una altra, fa que sigui molt habitual obtenir una informació només parcial sobre l'objecte i en algunes ocasions poc conclouent. És doncs necessari assolir un reconeixement previ i detallat de totes les parts dels objectes, originals i afegits històrics, amb la voluntat de minimitzar al màxim els factors d'error i, alhora, la generació d'un deteriorament innecessari.

Per tant el diàleg entre **Destructivitat i Representativitat** és un constant i una de les limitacions més importants en el camp de la caracterització material d'objectes del Patrimoni Cultural. No obstant la recerca en noves eines de treball, noves tècniques analítiques adaptades a les especificacions d'aquests tipus d'objectes i problemes en les últimes dècades, obre la possibilitat de desenvolupar tècniques d'anàlisi **poc destructives** o directament **no destructives** que poden donar la informació necessària sense comprometre l'estat de conservació dels objectes estudiats.

En el marc concret d'aquesta tesi, s'exposa no només el desenvolupament d'una tècnica analítica evolucionada i adaptada per l'estudi d'objectes del Patrimoni Cultural, sinó que alhora, es vol mostrar la seva aplicació en el sí d'unes problemàtiques concretes en diferents objectes. S'acota l'estudi de les capacitats i limitacions de la tècnica de *Ablació Làser amb Espectrometria de Masses amb Plasma d'Acoblament Inductiu (LA-ICP/MS)* a l'estudi específic en el camp de la Pintura, en especial de Pintura de Cavallet per una banda, i al camp dels Materials d'Arxiu, en particular a una varietat específica de manuscrits. Aquestes dues tipologies d'objectes tant diferents representen alhora dos dels camps més abundants i presents en col·leccions d'una manera generalitzada.

La *Pintura de Cavallet* molt valorada i assimilada per la societat actual, presenta problemàtiques molt interessants en el camp de l'estudi de materials relacionades amb la seva conservació, contribuint també a ampliar el coneixement de les col·leccions en termes d'origen, atribució i tècniques pictòriques en general.

Els *Materials d'Arxiu*, representen una de les tipologies de bé cultural més abundants, suport del coneixement i del llegat escrit al llarg dels segles. Alguns manuscrits però porten associat a la seva composició i a la reactivitat dels seus materials constitutius una degradació natural que genera un perill real de desaparició de molts exemplars, i que ha esdevingut una preocupació creixent dins del camp.

1.2.2. Pintura de Cavallet

Entendre la relació que existeix entre tots els elements que conformen una pintura, i en aquest cas una Pintura de Cavallet, implica mirar més enllà de la part que s'aprecia a ull nu en superfície. Una pintura, tot i que es pugui definir mitjançant la descripció dels seus diferents estrats, forma un tot indivisible en el qual cada detall influeix en el conjunt, no només en la seva contemplació estètica, sinó en la seva conservació i estabilitat.

En el marc d'aquesta tesi doctoral s'anomena *Pintura Antiga* a la producció artística pictòrica que es desenvolupa a Europa Occidental entre els segles XIV i XVI, encara que estrictament el terme és molt més ampli i es refereix també a èpoques molt anteriors i zones geogràfiques diferents. En el transcurs d'aquest treball doncs s'ha tingut l'oportunitat d'estudiar exemples de pintures de gran qualitat i interès que responen a unes característiques específiques comunes presents en la pintura del Renaixement i Manierisme. És per aquesta raó que el desenvolupament d'aquesta aplicació es centre en aquesta tipologia d'objectes, en detriment de la pintura d'època moderna la qual té, en general, unes característiques diferents.

Aquest apartat conté diferents punts destinats en un primer moment a la definició de l'estructura i les característiques bàsiques de la pintura de cavallet. Però la pràctica pictòrica no era una activitat lliure en aquella època i la creativitat s'acotava per mitjà d'uniques normes molt estrictes heretades de la tradició vigent. En aquest sentit conèixer les fonts bibliogràfiques que en determinen les paletes i els materials utilitzats, així com alguns estudis actuals de caracterització material, són fases prèvies imprescindibles.

En el transcurs de la tesi s'ha participat en l'estudi d'una pintura amb atribució provisional, avaluant les capacitats de tècnica de LA-ICP/MS, en combinació amb altres tècniques d'anàlisi, per aportar la informació que permeti relacionar-la amb el principal candidat d'autoria, el pintor flamenc Jan Massys. L'atribució d'una pintura pot passar per diferents fases com són l'estudi de la documentació antiga o la consulta d'altres treballs d'anàlisi actuals. Però en moltes ocasions la identificació d'un material concret pot resultar un recurs determinant.

Així en aquest capítol es fa una descripció de l'estructura, composició i context de creació de la pintura antiga.

La Pintura de Cavallet: Definició i estructura

Una Pintura no és res més que una superfície policromada. Pintura i Policromia són termes que s'utilitzen per indicar el revestiment d'una superfície d'un material determinat mitjançant unes capes de color, en general d'una naturalesa i materials diferents. Tot i així la Pintura, a diferència de la Policromia, porta incorporada la representació d'una imatge o un motiu decoratiu en dues dimensions. Algunes vegades la imatge és abstracta, geomètrica i esquemàtica, mentre que d'altres vol crear la il·lusió de volums o espais mitjançant el joc de llums i ombres, la perspectiva o l'ús de textures. Imatge i recursos expressius donen valor a l'objecte i s'han de respectar i mantenir en el transcurs de qualsevol tractament o anàlisi.

La Pintura de Cavallet, a diferència d'altres tipologies com la pintura mural, està sustentada per un suport mòbil. Per sobre d'aquest suport, les Pintures es presenten com una superposició esquemàtica de tres capes: *una capa de preparació*, blanca o colorejada, seguides d'una *capa pictòrica* i, finalment, aquestes acostumen a estar recobertes per una última capa de vernís o *capa de protecció*⁵. Una visió esquemàtica de l'estructura d'una pintura es pot veure en la Figura 1.1.

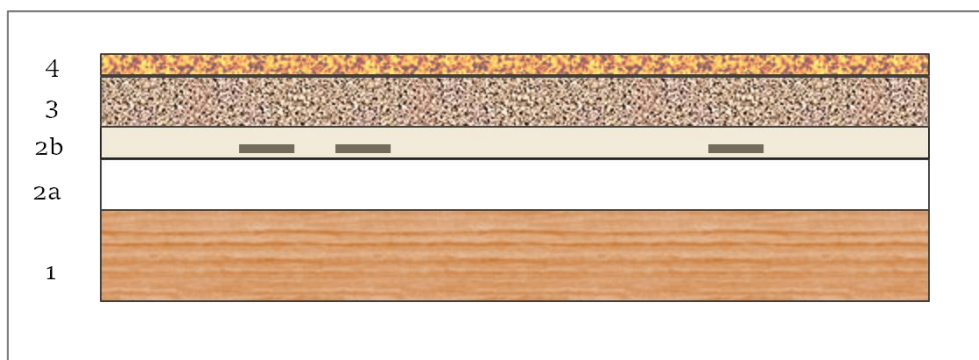


Figura 1.1. Visió esquemàtica de l'estructura estratigràfica d'una pintura sobre taula. 1) suport; 2a) capa de preparació; 2b) capa d'imprimació que inclou el dibuix preparatòria; 3) capa pictòrica i 4) capa de protecció.

- El **Suport** és la part que sustenta la pintura. N'hi ha d'orgànics com la fusta (pintura sobre taula) o la tela (pintura sobre llenç); mentre que els inorgànics han estat menys utilitzats i es poden trobar alguns exemples de pintura sobre metall o sobre pedra. El suport més antic utilitzat en pintura de cavallet a Europa Occidental és de fusta. Va ser utilitzada ja per grecs i egipcis, el seu ús es generalitza a partir del s. XI, arribant al seu

moment de màxima esplendor als segles XIV i XV. Durant el Renaixement però serà substituït per la tela, encara que es manté el seu ús fins al s. XIX moment en el qual es deixa d'utilitzar definitivament⁶.

Els dos estrats entremitjos (capa de preparació i capa pictòrica) estan constituïts essencialment per un sòlid polvoritzat (pigment o càrrega inerta) en suspensió en una substància filmògena líquida (l'aglutinant) la qual dóna cohesió a les partícules i adhereix la capa formada al substrat inferior. Entre aquests es poden trobar altres additius que modifiquen les propietats de les capes com secatius, retardants, etc. sense ser considerats però components essencials de les mateixes.

- Les substàncies *filmògenes* o *aglutinants* s'anomenen tradicionalment medis o vehicles. Són substàncies orgàniques que s'apliquen en forma líquida viscosa però que en assecar solidifiquen i formen una pel·lícula dura i flexible. Aquests es poden classificar en aglutinants, vernissos o adhesius segons la funció que fan en cada cas.
- Els colors com *pigments*, *laques colorejades* o *carregues* inertes es diferencien entre sí per la capacitat intrínseca de donar opacitat i color a les capes que conformen. Els pigments tenen la característica de no ser solubles en el medi i són en general de naturalesa inorgànica, encara que es poden trobar també alguns compostos orgànics utilitzats com colorants i laques, aquestes últimes solubles en el medi. Mentre que els pigments tenen un color intens les càrregues acostumen a ser blanquinoses i amb menys poder cobrent.

En termes generals la mescla d'un pigment i un aglutinant donarà lloc a una capa pictòrica mentre que un aglutinant i una càrrega formaran la capa de preparació.

- **La capa de preparació i d'imprimació** correspon a l'estrat o conjunt d'estrats que es troben entre el suport i la capa pictòrica. La seva finalitat, com el seu nom indica, és la d'adequar el suport, preparar-lo, per l'aplicació de la pintura. En ocasions està compost per varies capes superposades, entre elles la capa d'imprimació que, tot i ser d'una composició molt semblant a la de la preparació, normalment es defineix com una capa més fina, llisa i amb una finalitat específica: per una banda, crear una pel·lícula aïllant que impedirà que la capa de preparació absorbeixi en excés els materials de les capes superiors i si ho fa sigui d'una manera homogènia i constant; per l'altre se li atribueixen propietats òptiques donat que poden ser colorejades i influir en l'apreciació cromàtica final de la capa pictòrica. Les càrregues més utilitzades

tradicionalment són la creta (Carbonat de Calci) i el guix (Sulfat de Calci). Els aglutinants més habituals eren de tipus proteic i es corresponen en general a coles animals com la cola de conill o la cola d'ossos.

- El **dibuix preparatori** pertany a una fase prèvia a l'aplicació de la capa pictòrica pròpiament. S'entén com un element a part, ja que moltes vegades no forma un estrat concret ni es considera un capa contínua. El dibuix es podia elaborar per incisió, realitzant un esbós esquemàtic mitjançant marques en la capa de preparació, es podia dibuixar en sec (mitjançant un carbó, sanguina o grafit) o en un medi humit a pinzell. En ocasions s'aprecia un alt grau d'acabat i detall fins i tot amb volums i ombres. En d'altres pot ser totalment absent com en el cas de la pintura directa sense esbós previ (*pintura alla prima*).

El dibuix preparatori pot ser aplicat directament sobre la capa de preparació de manera directa i ràpida, segons l'expertesa del pintor. En aquests casos donaran lloc a plantejament de dibuix ràpids, expressius i amb modificacions. El cas contrari es troba quan mitjançant un sistema de suport independent, un cartró, una plantilla o una quadrícula, es traspasa el dibuix donant lloc a traços més nets i controlats, amb poques modificacions. En molts casos és possible localitzar traces i marques que identifiquen el sistema utilitzat de traspàs.

- **Les capes pictòriques**, són en sí la capes que donen el valor fonamental a l'obra i es presenta composta per una o més capes formades per un agent colorant (pigment, laca colorejada, etc) i un aglutinant. La utilització d'un aglutinant en detriment d'un altre donarà lloc a la definició de les diferents *tècniques pictòriques* com són la pintura a l'oli, el fresc, el tremp o l'aquarel·la. Aquest estrat correspon a un complexitat molt elevada no només a nivell de distribució i heterogeneïtat dels materials, sinó que la definició dels seus materials, característiques i estructura en l'aplicació porta associada gran quantitat d'informació en relació a l'època, l'autor o els processos de degradació que hi tenen lloc.
- Les **capas de superfície** o de protecció és un estrat opcional i no sempre hi és present. Generalment es tracte d'una capa de vernís, és a dir una substància filmògena i un dissolvent, formada per resines naturals que protegeix la capa pictòrica d'agents externs com la llum, la pols i l'erosió.

Aquesta diversitat de materials defineix en sí capes molt heterogènies, on la distribució moltes vegades aleatòria dificulta la caracterització material. Tenint present que en la majoria

d'ocasions no s'hi troben compostos purs, sinó que és molt més freqüent trobar combinació de diferents pigments (amb diferents proporcions), mescles d'aglutinants o capes amb densitats diferents (combinació d'ambdós) en funció de la intencionalitat de l'artista o de l'atzar.

Característiques de la pràctica de la Pintura de Cavallet

Per entendre la relació entre les diferents parts descrites és important conèixer els materials constitutius però alhora la manera i la tècnica d'aplicar-los. Els *processos creatius* i les *tècniques artístiques* han anat variant en el temps i es poden relacionar moltes vegades amb una època determinada de la història.

- Les **tècniques pictòriques** descriuen la manera de preparar els colors, d'aplicar-los i els efectes expressius que es poden aconseguir, recursos que van estretament relacionats amb el tipus d'aglutinant utilitzat. En termes generals han evolucionat des d'una antiguitat clàssica, on prevalia la tradició i les normes estrictes dels tractats de pintura de cada època i regió amb una utilització limitada de materials; a una època moderna on l'experimentació i l'aparició de nous materials, sobretot presents en la pintura contemporània, obre un nou món de materials sintètics i amb ells noves maneres de pintar i d'expressar-se.
- D'altra banda, el **procés creatiu** és potser un terme molt més relacionat amb les escoles, els tallers i el caràcter propi de cada persona. El procés creatiu explica els processos individuals que cada artista utilitza per la creació d'una obra, en aquest cas d'una pintura. De la mateixa manera que en el cas anterior l'aprenentatge en un taller serà més estricte i correspondrà a la manera de fer del Mestre. D'altra banda la pintura moderna presentarà característiques que allunyen les obres de cada artista relacionat amb la manera de construir les capes de color, els colors utilitzats o els recursos expressius i l'experimentació. Aquestes trets personals en moltes ocasions denoten la mà d'un artista o grup d'artistes concrets.

Per definir una pintura i descriure-la de manera rigorosa es fa referència a la tècnica pictòrica i al suport. D'aquesta manera es pot trobar una pintura al *trempe sobre fusta* o una *pintura a l'oli sobre tela*. Descriure el suport no presenta gaires complicacions a diferència de la dificultat que pot presentar fer un anàlisi a ull nu de les diferents tècniques pictòriques que es poden trobar. Les tècniques pictòriques venen generalment diferenciades pel tipus d'aglutinant. Una de les primeres tècniques pictòriques documentades en pintura és el Tremp.

- **La Tècnica de la Pintura al Tremp** compren diferents procediments pictòrics que utilitzen l'aigua com a vehicle més important per dissoldre l'aglutinant o per diluir la pintura. Les principals matèries aglutinants amb les quals es pot fer un tremp són: les coles animals, les gomes, la caseïna, la llet o l'ou. És per aquesta raó que cal afegir a la descripció el qualificatiu corresponent: Tremp de cola, Tremp d'ou, etc.

A banda de la pintura al fresc, el tremp va ser la més utilitzada des de l'antiguitat fins a la generalització de la pintura a l'oli a meitats del s. XV.

- **La Tècnica de la Pintura a l'Oli** és la realitzada amb colors o pigments molt dispersos en un oli secant generalment de llinosa o de nous. La pintura a l'oli es va fer molt popular per ser una tècnica molt versàtil, d'assecatge lent i que per tant permetia esborrar, corregir allò pintat, aconseguir efectes d'opacitat, transparència, llum i ombres que superaven al Tremp. Una característica essencial és la possibilitat de fer *Veladures*, que en termes generals corresponen a una capa molt diluïda d'aglutinant i pigment i que per tant forma una capa fina de gran transparència. Aquesta s'utilitza un cop la pintura està gairebé acabada i modula els volums i l'estètica final.

Cada tècnica pictòrica presenta unes característiques pròpies en general definides pel tipus d'aglutinant utilitzat que, entre altres, definiran la manera d'aconseguir els colors, efectes de llum, les veladures i transparències, etc. Un color es pot construir amb capes úniques d'un sol pigment o de barreja de pigments, o bé per superposició de capes de pigments purs o barrejats, capes fines a vegades molt diluïdes, que sumades formen el color que es vol.

Relacionat amb això i contraposant les dues tècniques més utilitzades en el període estudiat, la tècnica al Tremp sigui quin sigui el seu medi (cola, ou, llet..) és una tècnica a l'aigua i per tant d'assecatge ràpid si la comparem amb la pintura a l'oli. Durant l'aplicació de la pintura al Tremp, una capa de color pot mantenir-se humida i permetre la seva manipulació només durant uns pocs minuts. Aquesta característica impedeix la realització de degradats i ombres en humit així com la barreja in situ de pigments. L'alternativa és la construcció dels colors i els volums per capes superposades, una darrera l'altre i sempre un cop la primera ja està totalment seca. Això donarà lloc a capes potser heterogènies però amb mesclures senzilles de materials, amb la dificultat de ser realment primes i per tant difícils de localitzar i caracteritzar en un anàlisi (de l'ordre de poques micres de gruix).

No és el cas de la pintura a l'Oli, la qual es manté apte per treballar al llarg d'una setmana a vegades dues segons el medi utilitzat. Això implica que un color es pot construir en la paleta,

mesclant pigments i aplicant-los directament ja amb el to que es desitja, però també es poden mesclar directament durant el procés. Això dona lloc a capes menys definides, més heterogènies amb mescles més riques i en la majoria de casos més gruixudes, exceptuant les veladures (de l'ordre de desenes a centenars de μm depenent de l'estil).

Aquestes dues tècniques han estat les més populars al llarg de molts segles i es consideren avui dia tècniques clàssiques i imprescindibles. La tècnica de la pintura al Tremp, molt lligada a l'aplicació sobre suport de fusta, ha existit en una forma més o menys evolucionada des de èpoques prehistòriques, però va tenir el seu moment de màxima esplendor durant l'època medieval des dels segles XII al XVI. No obstant va ser substituïda poc a poc per la utilització de la pintura a l'oli que, tot i que ja es coneixia des del segle XIII s'implantarà i generalitzarà al llarg del XV dins del marc del Renaixement juntament amb la utilització de la tela com a material de suport⁶.

Altres tècniques pictòriques, sobretot ja en època moderna, han incorporat materials nous els quals, en la majoria de casos, han estat descoberts i sintetitzats en èpoques posteriors. Amb la industrialització i els avenços en el camp de la pintura artística aquests materials s'han anat especialitzant per cobrir les noves necessitats tècniques i d'expressió sobretot al llarg dels segles XIX i XX. Aquest fet fa que el ventall de possibilitats augmenti dràsticament i que, degut a les diferències que existeixen entre els materials i les tècniques utilitzats en època antiga, i els presents en pintura moderna o contemporània, els estudis de caracterització material tendixin a considerar cada marc per separat.

Característiques de la Pintura Antiga. Les fonts bibliogràfiques

Una de les característiques de la pintura Europea d'aquests període, essencialment de temàtica religiosa, és el nivell de regularització i control que l'Església i els Gremis de Pintors exercien directament sobre la praxis i que en última instància garantia la qualitat i l'excel·lència de la producció.

La tradició jugava un paper molt important i les tècniques artístiques i els processos creatius s'anaven heretant de mestres a aprenents. Les fonts bibliogràfiques de l'època descriuen amb tot detall tant la manera d'elaborar els diferents materials necessaris: des la preparació de pigments fins a receptes de destil·lació d'olis essencials; com la manera adequada d'aplicar-los. Es definien molt rigorosament la jerarquia dels colors que, en funció del seu preu, importància i valor anaven destinats a pintar unes parts determinades de les composicions o unes altres.

Són doncs les regulacions dels Gremis, els cànons de l'Església i la bibliografia de l'època i la tradició, les que determinaven i regulaven la praxis de la pintura en el Renaixement per tot Europa Occidental. Això implica necessàriament que al llarg d'aquest període la producció artística sigui molt definida en materials i tècniques, fet que per una banda suposa un avantatge per la caracterització material (materials coneguts i de número limitat), però porta la limitació associada de la dificultat de discriminar artistes d'aquest període per la similitud en els materials utilitzats i la praxis.

Un exemple de font de documentació són els *contractes de les obres* entre els comitents i els artistes, els quals aporten informació interessant pel reconeixement de les obres. Aquests contenen una informació molt variada. En general es donava molta importància al tema a representar, el cost i el mètode de pagament, així com a la data d'entrega del treball acabat. A vegades també s'hi incorporaven esbossos preliminars per evitar confusions i disputes un cop acabada l'obra. S'hi afegia també una descripció dels procediments, des del tall de la fusta fins a l'aplicació de les capes de color⁷.

Degut al pas del temps, a les diferents etapes iconoclastes i a les guerres, molts exemples de pintura Renaixentista, sobretot de temàtica religiosa, no han sobreviscut. No obstant es coneix la seva existència gràcies a aquests registres que fins i tot en ocasions han permès reconstruir les obres de manera teòrica, la seva història o l'atribució d'alguna de les seves parts avui exemptes i descontextualitzades.

Altres fonts de documentació de caràcter no oficial són els llistats d'*inventaris* d'establiments que subministraven productes per a la producció artística. No se'n troben molts exemples però es donen alguns casos com el de Mathis Neithardt-Gothard (circa 1460-1528)⁸ i un inventari compilat al 1528 a Frankfurt (cita). La llista inclou suports com teles, algunes pedres de moldre, llibrets d'or i plata per realitzar els fons metàl·lics i una llista de pigments com: Ocre, Blanc de Plom, Mini, dos graus d'Orpiment, Vermelló, Berkgrin (Malaquita), Blygel (probablement Groc de Plom Estany), Verdgrís i algunes laques com el Vermell de París.

També contenen molta informació valuosa els *diaris d'artista*, els *llibres de secrets* dels tallers o la *correspondència* entre els pintors i els comitents de les obres. No obstant els exemples són escassos i es tendeix a utilitzar les fonts literàries *oficials* de l'època de les quals sí que se'n coneixen l'existència i el contingut.

Hi ha un gran número de *tractats de pintura* que descriuen diferents temes relacionats amb la praxis diària dels artistes al s XVI. Un dels més coneguts i que encara tenia molta influència era

el *Il Libro dell'Arte* de Cennino Cennini⁹, considerat el primer tractat de pintura moderna publicat a Itàlia a finals del s XIV. En ell s'hi descriuen no només els pigments més adequats per pintar diferents motius, sinó la manera de preparar-los. Centrat majoritàriament en la pràctica del tremp, també parla de la pintura a l'oli, del daurat o del fresc.

Pel què fa al nord d'Europa existeix també una literatura abundant. Són interessants del s. XVI els anomenats *kunstabüchlein* (de l'alemany Llibre d'Art)⁷. Aquí es recopilava part de la tradició regional. Es tractava de petits llibres locals que recollien temes d'artesanía o d'ús domèstic molt variats, des de com treure taques de la roba, fins a la preparació de tintes i laques per l'ús particular i la decoració.

No obstant precursors d'aquest llibrets de secrets locals són els manuscrits antics que formaven part d'una tradició que podia remuntar-se a temps passats ja siguin d'origen Àrab o Grec. Exemples molt importants com el *Mappae Clavicula*¹⁰ que es va popularitzar molt al segle s XIII en endavant, combinava el coneixement de la Grècia clàssica amb fonts de l'orient mitjà i la Índia. O el cas també del *De diversis artibus* escrit pel monjo Theophilus¹¹ aproximadament a l'any 1125 i ja llavors una de les més valorades fonts del passat a nivell internacional.

Una dels tractats més interessant que contenien receptes específicament de preparació de pigments al s XVI va ser el *Traktaat om kleuren te bereiden* (de l'holandès Tractat per preparar el color)⁷. En aquest llibre s'hi descriuen una selecció dels pigments més usuals i el seu tractament, com per exemple la preparació del Blau de Coure artificial. D'altra banda és el *Manuscrit d'Estrasburg*⁷ compilat per Jehan le Begue a París al 1431 un dels millors i més coneguts llibres sobre la pràctica de la tècnica de pintura. Ja no tant en relació a la preparació dels materials sinó a la descripció de les diferents tècniques i la millor manera d'aplicar-les.

Tot i que les fonts bibliogràfiques i els tractats de pintura eren presents a tot Europa i s'influenciaven i transcrivien contínuament, la disponibilitat de materials no era igual a tot arreu. D'aquesta manera es poden trobar, tot i dins d'unes normes comunes, alguns trets característics que diferencien tant la manera de pintar com els materials utilitzats en diferents zones geogràfiques, en especial entre els països del Nord d'Europa i els del Sud, com es detallarà en l'apartat corresponent.

Característiques de la Pintura Antiga. La paleta

Per tal d'elaborar una relació dels materials més utilitzats en la pràctica de la pintura essencialment sobre taula, al llarg dels s XV-XVI al nord d'Europa, es poden consultar les fonts

clàssiques o bé els treballs de caracterització material recents elaborats per entitats com Museus o Centres d'Investigació. En aquest sentit és molt interessant la consulta d'un article publicat per la National Gallery de Londres al 1997, *Methods and Materials of Northern European painting in the National Gallery, 1400-1550*⁷.

L'objectiu d'aquest estudi era elaborar un catàleg on hi apareguessin totes les obres produïdes al sud dels Països Baixos al llarg dels segles XV i XVI presents en la seva col·lecció. El resultat és una visió general d'un conjunt d'unes 200 peces analitzades i estudiades com a conjunt sota un mateix objectiu i uns mateixos mètodes. Els resultats obtinguts permeten elaborar un llistat dels materials més utilitzats reals amb els corresponents artistes. La Taula 1.1 mostra un resum tabulat de resultats (al final de l'apartat).

- Tractant-se de pintura sobre taula, les obres van ser realitzades sobre suport de fusta. Les *fustes* que s'utilitzaven habitualment per la pràctica artística eren cuidadosament seleccionades. En general tota la pintura del s XIV, XV i XVI es va fer sobre suport de roure. És especialment característica de l'Europa del Nord sobretot a la zona del mar Bàltic, Alemanya i Països Baixos. No obstant es comercialitzava per tot Europa per ruta marítima mitjançant la Hans League arribant fins a Espanya i Itàlia. Hi ha altres zones com són el sud d'Alemanya i tota Àustria on també es poden trobar fustes més toves com de llimoner o faig.
- Les *capes de preparació* més abundants són de creta aglutinades amb una cola animal. Altres fonts depenent de la zona geogràfica o del jaciment han identificat dolomita amb el seu component de Magnesi característic. S'ha trobat també de manera general una *imprimació* en totes les obres analitzades nord europees, molt prima i constituïda per una càrrega i un aglutinant. És molt normal que aquestes estiguin en concordança amb les altres capes, per exemple la càrrega utilitzada serà la mateixa que en la capa de preparació (creta, guix, dolomita), mentre que l'aglutinant serà el mateix que l'utilitzat en la capa pictòrica (oli, tremp de cola).

En alguns casos les imprimacions estaran colorejades. No obstant el més habitual són les capes blanques i el pigment de Blanc de Plom el que es troba en més ocasions. Les capes que presenten un color ho faran sempre amb un to suau i pàl·lid. En el cas de marrons es trobaran Òxids de Ferro (terres i sienes), així com en les capes grises es trobarà mescla de Blanc de Plom i Negre de Carbó. En alguns casos la imprimació presenta un to rosat, tinta neutra càlida, que serà resultat de la mescla Blanc de Plom i una mica de pigment vermell a vegades directament Mini. En casos puntuals es dona l'aplicació d'una imprimació selectiva que anirà en funció dels

colors a aplicar en la capa pictòrica trobant així en una mateixa pintura diferents capes d'imprimació.

- El *dibuix preparatori* es troba normalment sobre la capa de preparació i, molt interessant en ocasions sota la capa d'imprimació. Els dibuixos preparatoris podien ser de dos tipus en relació a la tècnica: del tipus sec o del tipus humit. Secs serien la creta vermella o el carbonet per una banda amb el llapis de plata o plom; per l'altre els humits corresponents a un material negre en un fluid (pigments Negre de Fum i un aglutinant com una goma laca) o una tinta ferro gàl·lica entre els més comuns.

Finalment la *capa pictòrica* és en si l'estrat més complex i l'estructura varia en funció de la tradició i la tècnica pictòrica utilitzada. El conjunt de pigments i additius característics d'un pintor, un grup de pintors o un moviment artístic s'anomena *paleta*.

Els cinc pigments més utilitzats i imprescindibles en la paleta dels artistes del Renaixement eren l'Atzurita pel blau, el Verdgrís com a verd més utilitzat així com el Vermelló, el Blanc de Plom i els Òxids de Ferro. Els aglutinants més habituals eren l'oli de llinosa, l'oli de nous, el tremp a l'ou i el tremp a la cola per les preparacions.

- Els **Blaus** més cars eren l'Ultramar i l'Atzurita, i el seu ús estava molt reglamentat pel Gremi.

L'Ultramar, també conegut per Lazurita o Lapizlazuli pel mineral del qual prové, s'extreia preferentment durant el s XV i XVI d'un jaciment del Badakastan (Afganistan) i s'importava a Europa segurament via Venècia. Pel seu cost elevat l'ús era molt limitat i és normal trobar-lo com a veladura per sobre d'altres blaus i en molt petites quantitats per fer ombres en zones de vermell.

L'Atzurita per la seva banda s'extreia bàsicament d'un jaciment a Hongria encara que hi havia mines més petites per tot Europa. També era un pigment car i el seu ús estava molt restringit i ben definit. Es pot utilitzar barrejat amb altres pigments per fer verds, blaus o violetes ja sigui en capes mescla o en superposició de capes de colors. Se'l pot trobar com a veladura sobre una capa d'Índi o també es pot trobar una capa d'Atzurita de bona qualitat per sobre d'una de més baixa qualitat fet que donaria una capa uniforme però amb una distribució de tamany de partícula no aleatòria.

Finalment l'Índi, colorant natural i un dels pigments orgànics més importants de l'època, s'extreia d'una planta asiàtica que s'importava a Europa on es tractava i

comercialitzava. La indústria més important estava situada a Erfurt, Alemanya. És molt normal trobar-lo barrejat per fer colors secundaris com el verd. No s'utilitzava mai en capes finals pel seu poc poder cobrent.

- La paleta era bastant rica en **Vermells** dels quals el més important era el Vermelló (Cinabri) que tot i trobar-se a la natura també es podia sintetitzar. És una convenció general anomenar Cinabri al pigment natural i Vermelló a l'artificial però la terminologia no sempre es igual sobretot en textos antics. El Cinabri més valorat s'extreia d'unes mines espanyoles situades a Almadén, Ciudad Real, i es comercialitzaven per tota Europa. Es pot trobar sol o acompanyat formant molts tipus d'estructura de secció diferents. Es molt normal trobar-lo com a veladura final sobre àrees vermelles fetes amb laques, fet que donaria un to homogeni. També mesclat amb ultramar s'utilitzava per modular ombres.

El ventall de Laques Vermelles, colorants orgànics provinents d'insectes o plantes, precipitats sobre un substrat inorgànic com l'alúmina; és molt ampli. La més famosa era la laca Madder encara que tenia un poder cobrent moderat i perdia color amb el temps, s'utilitzava molt per tenyir teixits. La laca Kermes, provinent de l' insecte *cochinilla* i importada d'Amèrica era molt valorada per la pràctica pictòrica.

- En el segle s XVI hi ha dos **Verds** importants, deixant de banda mescles de colors primaris. El més popular era el Verdgrís i secundàriament tot i que molt utilitzada també la Malaquita, ambdós pigments de Coure. No obstant cal tenir en compte que molts pintors medievals no feien servir el verd, sinó que l'aconseguien majoritàriament amb la mescla de groc i blau, en general Groc de Plom i Estany i Indi.
- Els **Grocs** a part del ja mencionat Groc de Plom que era difícil de sintetitzar, eren bàsicament terres òxids de ferro grogues o algunes laques puntuals.
- Finalment pel què fa als **Blancs i Negres**, el blanc per excel·lència era el Blanc de Plom i el Negre el de Carbó o el de Fum. No obstant cal tenir present que molt pocs pintors utilitzaven el negre sinó que aconseguien les zones d'ombres d'un color barrejat-lo amb Ultramar. Només en zones molt fosques es pot identificar un negre com a tal.

La presència d'aquests materials, la manera de construir les capes i la predilecció d'un artista per uns mètodes o uns altres, són reflex d'un *modus operandi* concret, tant de les tècniques pictòriques com dels processos creatius. La definició d'ambdós pot determinar l'autoria, la datació o la zona geogràfica d'execució, contribuint al millor coneixement d'un artista, una

època de la història de l'art, o paral·lelament de fets socioculturals com les relacions comercials i econòmiques en l'Europa del Renaixement.

Contextualització de la pintura a l'Europa del s XVI.

La Pintura del s. XVI a Europa es podria definir com estacionària. Fets els grans descobriments i avenços tècnics en èpoques anteriors amb les figures cèlebres de Leonardo da Vinci, Miquel Angel o el germans van Eyck al llarg del s. XV, els segles posteriors tot i caracteritzats per una pintura de gran qualitat, les innovacions seran lentes. Els dos focus artístics més reconeguts seran els Països Baixos i Itàlia. El s. XVI es caracteritza per un diàleg constant entre aquests dos centres fruit de la relació i els viatges d'artistes de sud a nord i viceversa. Aquesta influència es comença a notar en la pintura flamenca al voltant del 1500 amb el que ha passat a la història com a *Manierisme Flamenc*.

Aquest moviment tindrà un dels seus màxims exponents en *l'Escola d'Anvers*, fundada al 1500 per Quentin Massys. Així *els Manieristes d'Anvers* serà un terme per definir pintors que mostren una certa influència italiana però que alhora continuen amb l'estil i els temes dels antics mestres flamencs emmarcats en un gòtic retardatari.

- **Jan Massys** (1509-1573), és un dels artistes que s'han treballat en aquesta tesi. Fill del fundador de l'Escola d'Anvers, formarà part d'aquest grup de pintors en ser acceptat al 1530 com a mestre al Gremi de Sant Lluc d'Anvers en actiu a partir de 1470. El seu cas és un exemple clar i reflex de les circumstàncies que poden acompanyar a la producció artística d'un pintor concret en aquest període on la limitació és essencialment la documentació escassa referent tant a la seva vida com a les obres que va realitzar.

En base a la seva biografia, l'obra de Jan Massys pot ser dividida en tres episodis concrets: la seva primera època d'aprenentatge del 1509-1544, les pintures que pertanyen al seu període d'exili (1544-1555) i finalment la seva època de maduresa de retorn a Anvers fins a la seva mort (1555-1573)¹².

Així com existeix documentació extensa sobre la última etapa de la seva vida, a partir de 1555, moment en el qual tendeix a signar i datar les seves obres, no és el cas de les dues èpoques anteriors. No es coneixen amb certitud algunes de les etapes de producció artística més importants, com són la seva època d'aprenentatge o el període d'exili en el qual viatge pel sud d'Europa. Està acceptada la gran influència que Quentin exerceix sobre el seu fill al llarg de tota la seva època d'aprenent de la qual es localitzen varies obres d'atribució dubtosa. Hi ha casos de pintures que van ser realitzades suposadament pels dos pintors conjuntament, així

com obres de Jan que resulten còpies molt properes a obres que feia Quentin, fet que encara en dificulta més l'atribució¹³.

La dificultat principal en l'atribució d'obres en aquest context artístic és la falta de documentació i per tant la interpretació dels resultats demana, en moltes ocasions, la comparació amb d'altres estudis de caracterització material i la consulta de bases de dades específiques per tal d'establir similituds entre diferents obres. No obstant una de les limitacions actuals més importants és la manca d'estudis de conjunts, fet que implica trobar en la bibliografia casos puntuals que cal entrellaçar i interpretar.

Una possible via d'atribució o si més no d'informació per contextualitzar una obra, podria ser centrada en la localització d'un material, un pigment per exemple, concret i rar que per les seves característiques permetés situar un context històric i artístic. Un cas aparegut al llarg de les investigacions realitzades en el marc d'aquesta tesi és el Pigment Blau Esmalt de Cobalt.

- El pigment **d'Esmalt de Cobalt**, també es pot trobar referenciat com: *Enamel Blue*, *Saffer Blue* o *Saxony Blue*¹⁴. És un pigment considerat de baixa qualitat encara que va ser molt popular des de la segona meitat del s. XVII fins al s. XIX, i es pot trobar en molts exemples de pintura de cavallet per tota Europa. Dins la paleta de l'època es troba entre els blaus més utilitzats juntament amb l'Atzurita i l'Ultramar encara que aquests dos eren considerats de millor qualitat i tenien un preu més elevat. La seva popularitat va disminuir al llarg del segle s. XVIII segurament coincidint amb el descobriment d'altres blaus millors com el Blau de Prússia o el Blau de Cobalt.

Es desconeix el moment d'incorporació d'aquest material a la paleta artística encara que s'han trobat exemples en pintura de cavallet des d'abans del s. XV. No es parla d'aquest pigment en cap dels tractats de pintura més populars de l'època com el Theophilus, el Manuscrit d'Estrasburg o el tractat de Cennino Cennini. Apareix per primera vegada en un llistat en *el Borghini's Treatise* de 1589¹⁵ però no es fa referència a les seves característiques ni als seus usos. Armenini al 1587¹⁵ en canvi apunta ara sí les dificultats de la seva utilització. Es tracte d'un pigment inestable i ja des de finals del mateix s. XVII comencen a proliferar comentaris en escrits de tècniques pictòriques de l'època desaconsellant-ne el seu ús degut a la seva lenta pèrdua de color, virant a gris amb el pas del temps¹⁶.

No obstant sembla que va ser un pigment molt utilitzat i un dels motius de la seva popularitat sembla correspondre a un període que coincideix amb un descens en la comercialització d'Atzurita, l'altre blau més popular. Per una banda la font més important d'Atzurita al llarg del

s. XVI i XVII era Hongria. Aquesta però amb continuats enfrontament bèl·lics amb l'Imperi Otomà va patir una forta davallada de producció i el mercat es va veure mancat d'aquest pigment en diferents períodes. L'altre gran exportadora d'Atzurita era Alemanya amb les seves mines a Wallerfanger^{17 18}.

Aquest context es pot veure reflectit en els registres de les empreses exportadores de matèries primeres que actuaven per tot Europa i portaven els pigments als establiments per a la seva venda. Les Farmàcies n'eren un dels principals proveïdors de l'època i es pot trobar en els seus llibres de registre molta informació sobre els pigments disponibles i el seu cost. A Alemanya en el marc del s. XVI i segons els llibres de preus de les diferents farmàcies en actiu, sembla que l'Ultramar no estava disponible. Paral·lelament el seguiment dels preus de l'Atzurita al llarg de la primera meitat del s. XVI posa de manifest com aquest va veure triplicat el seu preu entre 1488 i 1553^{19 20}.

Aquests dos fets, la manca de comerç amb Hongria i el consegüent augment de preu de l'Atzurita alemanya i de l'Ultramar, l'altre pigment més popular, segurament va afavorir que els pintors del nord d'Europa incorporessin el pigment Blau Esmalt de Cobalt en les seves paletes.

Aquest efecte es notarà menys a Itàlia on el port de Venècia suposava una entrada continuada de matèries primeres pel mediterrani i amb elles l'abastiment continuat de lapis lazuli (Ultramar) provinent de l'Afganistan. És per aquesta raó que l'ús del Blau Esmalt de Cobalt serà molt restringit a Itàlia fet que fa que es trobin menys exemples de pintura de cavallet amb la presència d'aquest pigment.

El Nord més limitat en opcions, va aprofitar l'existència d'unes mines de Cobalita (CoAsS) i Smaltita (CoAs₂) a Saxònia a Alemanya, descobert i extret des de mitjans s. XVI, generalitzant-ne l'ús en pintura de cavallet²¹. Exemples com el cas del pintor Vermeer de Delf en la seva obra *Diana i les seves acompanyants* (1632-1675) o bé *Família davant un fons de paisatge* de Frans Hals (NGL n°2285) de 1654. En aquest últim cas tot el cel blau que ara és gris pàl·lid, presenta el pigment d'Esmalt de Cobalt i no s'ha identificat cap més blau en tota la composició. D'aquesta manera es podria concloure que degut a les seves qualitats limitades, en moltes ocasions es reservava a zones de color blau de poca importància com figures secundàries, o per grans zones de color com cels blaus, arquitectura etc.

D'altra banda també s'ha documentat excepcionalment en zones de gran importància com podria ser el cas de la pintura *La Pietat* atribuït al *Mestre de les Mitges Figures* on es troba aplicat en el vestit de la Verge. Aquest pintor, o grup de pintors, estan documentats a Anvers

en el període de 1527 a 1540²². En aquesta obra la paleta de blaus conté dos pigments: l'Atzurita i l'Esmalt de Cobalt. S'ha determinat Atzurita en àrees petites com llavis, ombres en colors violetes, blancs dels drapejats i en algunes zones puntuals de l'arquitectura. D'altra banda, el pigment blau més abundant és l'Esmalt i es troba en el mantell de la Verge, en grans àrees de l'arquitectura i del fons com muntanyes, en tot el cel blau i en alguns punts d'ombres també en els vermells. No obstant totes aquestes zones avui dia han perdut el to blau i només els resultats dels anàlisis puntuals han revelat la seva presència.

Per tant i com a conclusió, els resultats en relació a un material concret poden amb l'ajuda de la consulta de fonts bibliogràfiques antigues, combinada amb la recerca actual en materials constitutius, clarificar problemes concrets d'atribució i datació de les obres. En aquest cas el Blau Esmalt de Cobalt és un material que es comença a utilitzar de manera molt puntual aproximadament des de finals del s. XIV i molt especialment al llarg del s XVI majoritàriament al Nord d'Europa i és en sí un dels exemples de material que pot servir per discriminar un artista, una zona geogràfica o una època.

Aquests estudis, tot i que a vegades infravalorats per dificultats intrínseques associades a aquesta tipologia de pintura, han donat en moltes ocasions resultats de gran importància i que han contribuït en la Història de l'Art en l'aprofundiment del coneixement de determinats artistes.

Taula 1.1. Resum dels materials utilitzats en pintura al s. XVI

Materials més utilitzats en pintura al s. XVI citats en la bibliografia de l'època			
Color	Pigments	Composició Química	Característiques Bàsiques
	Atzurita	$2\text{CuO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Els dos pigments blaus per excel·lència, de preu elevat i utilització molt regulada pel gremi.
	Ultramar	$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{AlO}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$	Blau sintètic equivalent a l'atzurita
	Verditer	$[\text{ZCuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$	Poc poder cobrent, s'utilitzava més en capes subjacents. Juntament amb groc era molt utilitzat per fer verd.
Blaus	Índigo	Orgànic + Al	Més utilitzat en segles posteriors però ja se'n troba en obres de la National Gallery s. XVI
	Esmalt	$\text{K}_2\text{Co}(\text{Al})$, silicat (glas)	
Verds	Verdgrís	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	El verd més popular
	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Molt utilitzat té dos graus de qualitat en funció del tamany de gra
			Materials i usos en pintura
			<u>Suport:</u> Nord Europa i Han League: roure Països del centre: Llimoner, faig, etc...
			<u>Capa preparació:</u> Nord Europa: CaCO_3 + cola animal Sud Europa: CaSO_4 + cola animal Altres: Dolomita: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ + cola animal
			<u>Capa imprimació:</u> Materials constitutius amb concordança amb les capes contigües, amb més

Verditer	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Verd sintètic menys popular	contingut de cola.
Ocres	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{Fe}_2\text{O}_3$	Groc més utilitzat conegut des de l'antiguitat	Coloracions: Blanques: Blanc de Plom + preparació
Groc plom estany	Pb_2SnO_4	Pigment difícil de fabricar es troba en zones de clar intens	Marrons: Òxids de Fe + preparació
Groc		Poc cobrent no s'usa gaire en pintura i molt en la pràctica de la miniatura	Grises: Blanc Plom + negre carbó + preparació
Grocs orgànics	Orgànic + Al	Té diferents graus de fosca a clar pigment molt valorat i utilitzat	Roses: Blanc de Plom + òxids Fe/mini + preparació
Orpiment	As_2S_3		Beix: Blanc de Plom + òxids de Fe + negre carbó + preparació
Cinabri/vermelló	HgS	El vermell més utilitzat però de preu elevat, s'usa molt en zones d'importància rellevant de la composició.	Bols: Bol d'Armènia (argila)
Òxids de Fe vermell	Fe_2O_3	Vermell molt utilitzat, conegut des de l'antiguitat	<u>Dibuix Preparatori</u> : Dues tipologies:
Vermells		Pigment molt utilitzat es troba en combinació amb veladures de pigments laca o vermelló	De tipus sec: - creta vermella - carbonet
Vermell de Plom (mini)	Pb_3O_4	Directament relacionat amb l'orpiment les fonts dubten si es feia servir o no.	- llapis de plom o plata
Realgar	As_2S_2		

						De tipus humits: - pigment fosc + aglutinant - tinta ferro gàl·lica
	Madder laca	Orgànic + Al	Laca d'un to vermell apagat era molt utilitzada en el s.XVI			
	Kermes laca	Orgànic + Al	Laca d'un to vermell grana intens era molt utilitzada en el s. XVI			
Marrons	Siena i ombra	Fe ₂ O ₃ , MnO ₂ , argiles	Molt utilitzat, conegut des de l'antiguitat			<u>Capa pictòrica:</u>
Blancs	Blanc de Plom	2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	Pigment més utilitzat fins al s. XX que es prohibeix el seu ús per la seva alta toxicitat			Aglutinants més usuals: - oli de nous - oli de llinosa - tremp a l'ou - tremp de cola (per preparacions)
	Creta	CaCO ₃	Més considerat com una càrrega es pot trobar en capes pictòriques tot i que el seu ús és més comú en les capes de preparació.			<u>Capes de superfície:</u> No hi ha gaire informació, pocs vernissos originals es troben avui dia encara presents en les obres.
Negre	Negre de fum	C,H,O	Tot i que estan referenciats alguns negres, cal remarcar que pocs pintors el feien servir, i es troba només en zones puntuals molt fosques o en lletres.			
	Negre d'ossos	C, Ca ₃ (PO ₄) ₂				

1.2.3. Materials d'Arxiu.

Avaluar els materials constitutius dels Materials d'Arxiu i en concret dels manuscrits, la seva distribució i els canvis que produeixen els diferents procediments de restauració és una tasca interessant i complexa. Malgrat la gran quantitat de tècniques analítiques disponibles per la caracterització material d'aquest tipus d'objecte, les limitacions estan més relacionades amb els objectes en sí, que en les capacitats tecnològiques actuals. L'heterogeneïtat intrínseca de la distribució dels materials constitutius combinada amb la necessitat de conservar la integritat física dels papers i els llibres dificulten l'experimentació.

En aquest apartat es fa una descripció dels materials constitutius d'un tipus de manuscrit concret, manuscrits de producció tradicional manual escrits amb tinta ferro-gàl·lica. Relacionat amb la seva naturalesa i reactivitat s'enumeren alguns dels processos de degradació més comuns i seguidament es citen alguns dels tractaments relacionats més utilitzats en el camp de la conservació de Materials d'Arxiu.

La producció i utilització del paper manufacturat com a suport més popular per l'escriptura perdura en el temps des del s. XIII fins pràcticament al s. XIX. Paral·lelament la tinta ferro-gàl·lica, també molt popular, s'usa des del s. I fins ben entrat el s. XVIII. La magnitud de la pèrdua és incomptable i és per aquesta raó que arxius i biblioteques del tot el món es troben avui desenvolupant projectes de digitalització massa per tal de, si més no, conservar digitalment tot aquest llegat que poc a poc es va perdent. D'altra banda tot i que la digitalització és una opció per tal de conservar la informació, l'objecte en sí està destinat a desaparèixer.

És per això que simultàniament a la digitalització, la comunitat científica en col·laboració amb arxius i biblioteques i centres de recerca, focalitzen els seus esforços en el desenvolupament de metodologia específica per pal·liar l'efecte corrosiu de les tintes ferro-gàl·liques sobre els suports. Intentar entendre i minimitzar els processos de degradació promoguts bàsicament per l'acidesa de la tinta. La caracterització dels materials constitutius, l'experimentació en processos de desacidificació i el desenvolupament de tecnologia específica per estimar l'abast de les degradacions, són camps d'investigació en ple rendiment en l'actualitat.

Materials d'Arxiu: Definició i estructura

L'escriptura està tradicionalment lligada a la pròpia història de la humanitat i el seu desenvolupament com a suport gràfic ha perdurat en el temps fent possible la transmissió del coneixement acumulat. Dos són els elements claus per el desenvolupament de l'escriptura: 1)

el *Support* que constitueix la base sobre la qual es disposa l'element gràfic de l'escriptura; 2) la *Tinta* que engloba compostos variats entre els quals es destaca la presència d'un dissolvent, un colorant i com a mínim un compost que dóna cohesió a la mescla un cop seca.

En un primer moment i lligat als orígens més antics de l'escriptura, es podia utilitzar com a suport qualsevol material dur i de manufactura simple com la pedra, els ossos, metalls, fusta i pell d'animals per, posteriorment, generalitzar l'ús de les fibres vegetals. En termes generals els tres suports més utilitzats en la Història han estat el Papir, el Pergamí i finalment el Paper, tots ells amb característiques materials molt diferents i que sovint es confonen²³.

- **El Papir** és en sí el nom d'una planta aquàtica molt comuna en alguns indrets de la conca del Mediterrani particularment a Egipte. Entre d'altres funcions es destaca la de suport de manuscrits antics els quals n'hereten el nom. Les tiges de la planta es tallaven verticalment formant cintes primes. Les pàgines es construïen entrelaçant les fibres que un cop unides formaven rotlles al voltant d'un suport de fusta.
 - **El Pergamí** per contra és un suport fet a partir de la pell de la vaca, l'ovella o la cabra, polida especialment per escriure-hi a sobre. La pell segueix un procés d'eliminació del pèl, d'adob i estirament per aconseguir les làmines amb les que s'elaboraran els llibres i rotlles a l'Edat Antiga i Medieval. Va ser el principal material sobre el que s'elaboraven els documents a l'Europa Occidental fins a l'arribada i popularització del paper.
 - **El Paper** és una làmina constituïda per un entramat de fibres de cel·lulosa provinents del cotó o el lli, i altres substàncies que en milloren les propietats per fer-lo apte per l'escriptura. Ha estat una de les invencions més importants de la història.
- El Paper: origen i materials constitutius

Els orígens del *Paper* es troben documentats a la Xina, encara que la tradició d'aquest país, rica en llegendes, en dificulta l'atribució a una data i lloc exactes. No obstant el document més antic que es coneix en l'actualitat va ser descobert en aquest país al 2006 i data del s. VIII aC. Tot i la magnitud de la seva importància, va ser un invent que no va transgredir les muralles xineses fins ben entrat el s. VIII moment en que entra en contacte amb la cultura musulmana. El paper arriba a Europa a través de les conquestes àrabs i en concret per Xàtiva al 1056. Poc a poc es va popularitzant i ja a partir del s. XIII tota la documentació es farà en aquest suport substituint al pergamí²⁴.

El paper que s'utilitza des d'aquest moment i fins a la industrialització serà *fabricat a mà* i mitjançant la manipulació de fibres vegetals provinents de plantes com el cànem el lli o el cotó. Els processos de fabricació es mantindran sense grans canvis fins a la invenció al s. XVIII de la màquina de fabricar paper en continu, de fibres obtingudes preferentment de la fusta i que rep el nom de *paper de pasta mecànica*. Les característiques i propietats d'aquest paper són molt diferents a les del paper manual i tant en temes d'identificació com de conservació presenta una evolució específica.

Una de les característiques del paper *fabricat manualment* és l'elaboració tradicional de cada full individualment amb un procediment acorat i minucios que es duia a terme en els molins paperers. El primer pas per obtenir el paper consisteix en la preparació de la polpa que s'obtenia de la manipulació de draps. En general els draps són amarats amb calç i aigua durant un període determinat que varia en funció del molí i la tradició local. Posteriorment els draps desfibrats són dipositats en grans receptacles amb aigua i altres additius com aprestos, càrregues, pigments o altres colorants que els atorgaran un acabat determinat. Amb l'ajuda d'un motlle format per un marc de fusta i una malla metàl·lica es configura la pàgina submergint-lo en la mescla i deixant escórrer l'aigua sobrera. El resultat serà un full individual on en moltes ocasions es pot distingir el tram de la malla metàl·lica utilitzada (corondells i puntillons corresponents a les marques verticals i horitzontals de la malla del motlle). Aquestes marques juntament amb les marques d'aigua o filigranes poden donar informació sobre el molí, l'època i el procés de fabricació.

Per tant el paper és en sí un suport senzill on hi intervenen pocs materials. Tot i així el resultat final és una trama de fibres de cel·lulosa on hi ha distribuïts materials variats de manera aleatòria i en molt poca concentració (comparat amb la quantitat relativa de cel·lulosa). En concret els pigments i sobretot les càrregues apareixen en el paper per millorar la seva opacitat mentre que les coles i aprestos contribueixen a formar un suport impermeable on escriure sense que la tinta es distribueixi per tot de manera descontrolada²³.

- *Les càrregues* responsables de l'opacitat, brillantor i blancor són en general compostos de Calci en forma de Carbonat que contribueixen a més a donar-li el que en el camp dels materials d'arxiu s'anomena *reserva alcalina*.
- Per altra banda, *els adhesius* usats més comuns en papers destinats a contenir escriptura són el midó, la cola animal i la gelatina.

- Finalment els papers també poden contenir determinades impureses provinents majoritàriament de l'aigua utilitzada durant el procés de fabricació com són; Calç, elevades quantitats d'òxid de Sílice o sals de Manganès i Ferro, entre d'altres.

El paper va suposar una innovació de gran envergadura i la seva expansió va ser ràpida generalitzant-se el seu ús per tot Europa. Per aquesta raó en el transcurs de més de set segles d'història i coincident amb el desenvolupament de les Arts, les Ciències i la Tecnologia, s'han omplert grans quantitats de fulls de paper escrits a mà (manuscrits) on s'ha plasmat l'evolució de la societat. En l'actualitat és un dels objectes del Patrimoni Cultural més abundant i, degut a la seva fragilitat, higroscopicitat i reactivitat dels seus materials constitutius, suposa un repte en termes de conservació.

Un dels elements lligats a l'escriptura i en conseqüència als manuscrits és *la Tinta*. De tintes n'hi ha de molts tipus diferents, unes més estables que d'altres i són elles, juntament amb les condicions d'emmagatzematge i exposició en Arxius i Biblioteques, les responsables d'alguns dels processos de degradació més importants en el camp de la Conservació de Materials d'Arxiu.

- Les Tintes: origen i materials constitutius

Avui dia es defineix una *Tinta* com aquella preparació més o menys fluida que s'utilitza per escriure, dibuixar, imprimir o reproduir textos i figures sobre paper o altres suports. De receptes de fabricació de tinta n'existeixen una gran varietat, encara que totes comparteixen quatre ingredients principals²³:

- *un colorant*: substància constituïda per un pigment d'origen natural o sintètic que proporciona un color característic a la tinta.
- *un solvent*: definit com el medi en el qual es dispersen els ingredients per proporcionar la fluïdesa necessària per escriure. Els solvents més habituals són l'aigua per les tintes d'escriure (tintes cal·ligràfiques) i l'oli per les tintes d'impressió.
- *un aglutinant*: substància gomosa que té com a funció donar cohesió a les partícules colorants i alhora adhesionar-les al suport.
- *els additius* complementaris poden ser molt variats i es classificarien en espessants, humectants, antisèptics, etc.

Per ser un element que es coneix des de l'antiguitat no està molt clar en quin moment es desenvolupen les primeres tintes. No obstant escriptura i tintes van estretament lligades i per tant és possible que es formulessin les primeres tintes de manera simultània tant a Mesopotàmia com la Xina o Mesoamèrica. La variació en els materials constitutius de cada grup donarà lloc a una tinta diferent. Així des d'un punt de vista històric es pot veure com la composició de les tintes ha anat variant al llarg del temps i en funció als diferents usos als quals anava destinada.

Existeixen diverses classificacions per les tintes, encara que és habitual utilitzar com a criteri aquell que contempla la finalitat del seu ús. Segons el procediment d'aplicació sobre el suport, les tintes es classifiquen en *tintes cal·ligràfiques*, si s'utilitzen per escriure a mà; *tintes d'impressió* si ho fan en impremta; i finalment *artístiques* per dibuixar i pintar.

Dins del grup de *tintes cal·ligràfiques* es poden trobar tintes diferents, de fluïdesa i viscositat variables. Es diferencien bàsicament per l'agent colorant que contenen. Entre les més importants es troben la *Tinta de Sèpia* que es prepara a partir de l'extracte insoluble en aigua de l'arbre *Sepia officinalis*; i la *Tinta de Carbó* o negre de fum component bàsic de la qual és el carbó que s'obté de la combustió de matèries orgàniques. Aquestes dues tintes disperses en aigua i un aglutinant donen lloc a tintes extremadament estables sense molts problemes de conservació. Una tercera tinta anomenada *Tinta de Bistre* s'obté de la cocció del sutge i presenta una coloració més gris ocre. És menys estable que les tintes anteriors i en concret sensible a la llum per decoloració.

Existeix un altre grup de tintes anomenat *Tintes Metalòcides* les quals deuen la coloració a un metall combinat amb un àcid que actua de mordent. Entre aquestes tintes la més important a occident i de la que se n'han conservat més exemplars escrits és la *Tinta Ferro-gàl·lica*. Aquesta tinta està formada en termes generals per la combinació d'una salt de ferro i àcid tànnic.

– Tintes Ferro gàl·liques: Origen i característiques

Els seus orígens es troben en l'antiguitat clàssica i s'atribueix el descobriment a Plini el Vell al s. I dC. No obstant la preocupació creixent en relació a les seves propietats corrosives va fer que es deixés d'utilitzar a mitjans del s. XIX i ja durant el s. XX va ser totalment desplaçada pel desenvolupament de tintes sintètiques²⁵.

Una tinta ferro gàl·lica és en sí una solució composta per quatre ingredients bàsics: extractes d'àcid gàl·lic/tànnic obtingut del roure, *Vitriol* que és el nom tradicional amb el que es coneixia antigament el *Sulfat de Ferro (FeSO₄)*, *goma aràbiga* com a aglutinant i *aigua* com a diluent.

Al llarg del segle s'han desenvolupat centenars de receptes de tintes d'aquest tipus amb concentracions variables dels seus materials constitutius i no existeix cap fórmula estàndard ni normalitzada. No obstant de la seva formulació se'n deriva una alta reactivitat, sobretot relacionada amb l'acidesa intrínseca de la mescla que, exposada a l'aire i en contacte amb la cel·lulosa del paper, desencadena processos greus de corrosió.

Processos de degradació en manuscrits escrits amb tinta ferrogàlica

La *cel·lulosa* és el component principal del paper. Es tracte d'un polisacàrid amb una estructura de cadena lineal de centenars a milers de monòmers D-glucosa units amb enllaços $\beta(1-4)$. La cel·lulosa emmagatzemada sota les condicions adequades d'humitat i temperatura és un material molt durable. No obstant la presència d'alguns elements, com àcids o ions metàl·lics, poden reduir-ne considerablement l'estabilitat. D'aquesta manera l'aplicació de tintes ferro gàl·liques per l'escriptura sobre paper comporta necessàriament alguns problemes importants de conservació.

Les *tintes ferro gàl·liques* contribueixen a la presència d'àcid sulfúric. La seva formació va unida a la producció de la tinta i als seus materials constitutius d'origen donat que és un compost que es forma com a producte de la reacció entre els extractes de tanins i el sulfat de ferro. En aquesta reacció es forma per una banda un complex ferrogàlic i per l'altre àcid sulfúric²⁶.

Dos són els mecanismes de degradació induïts en el paper per la presència d'aquesta tinta: *hidròlisi àcida i oxidació* de la cel·lulosa. Aquestes dues reaccions tenen com a conseqüència la ruptura de l'enllaç $\beta(1-4)$ glicosídic entre les unitats de glucosa de la cel·lulosa. D'aquesta manera es produeix una reducció en la cadena que comporta una disminució de la resistència mecànica del paper.

El coneixement de les causes de degradació i les reaccions que hi tenen lloc, permet desenvolupar tractaments d'estabilització dels paper amb tinta ferrogàlica. Aquests tractaments haurien de contenir doncs algun compost bàsic per combatre la hidròlisi àcida i antioxidants per inhibir la degradació de les cadenes de cel·lulosa promoguda pels ions metàl·lics.

- La influència del pH

Les tintes ferrogàliques són àcides. Es per aquesta raó que es considera un factor localitzat, donat que gran part de l'acidesa total prové de la tinta; és en sí un factor de distribució

heterogènia on hi intervenen condicions com la quantitat de tinta aplicada, el gruix de la línia i el gramatge del paper. En manuscrits amb corrosió extrema el pH superficial sobre el traç pot arribar a valors entre 3 i 3.5.

Les dades recopilades sobre l'estat de conservació en manuscrits suggereix que la catalogació de 'no àcid' es pot aplicar a un manuscrit fins a un valor de pH ≥ 5.5 , encara que en termes químics sí que ho sigui. Per norma general els manuscrits amb un pH no inferior a aquest valor conserven les qualitats estructurals suficients com a suport. Un paper àcid amb valors de pH superficial entre 3 i 4 mostren que més del 50% de les fibres estan degradades²⁷.

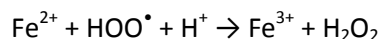
Aquesta alteració consisteix en que la fibra mostra una fragmentació total, parcial o a vegades només una dilatació en les zones formades per una cel·lulosa amorfa (Figura 1.2). Les cadenes de cel·lulosa s'orienten longitudinalment entre sí dins de la fibra i formen una estructura cristal·lina molt estable. No obstant al llarg d'aquesta cadena hi ha zones amorfes que faciliten l'entrada dels ions. Quan la fibra pateix hidròlisi àcida i corrosió simultànies aquesta és la primera zona que apareix debilitada, amb un inici de fragmentació parcial o total debilitant la consistència del foli.



Figure 1.2 . Fibril·lació de les fibres de lí. (a) Fibres en bon estat de conservació (b) Fibres poc degradades (c) Fibres amb degradació avançada.(coloració mitjançant el reactiu de Herzberg, 400x)

– Fenòmens d'oxidació catalitzats per ions metàl·lics

Els processos de degradació per oxidació de la cel·lulosa venen induïts per la presència de ions de Fe (II) i d'oxigen en l'atmosfera. Aquests metalls de transició amb un medi àcid són els responsables de la formació de peròxid d'hidrogen i un radical peròxid.²⁶



Aquests catalitzen la formació de radicals hidroxil, molt reactius, mitjançant una reacció Fenton. El Fe (II) és oxidat pel peròxid d'hidrogen passant a Fe (III), formant alhora un radical hidroxil i un anió hidroxil.



La formació de radicals [·OH] deguda a l'acció catalitzadora de metalls de transició com el Ferro o el Coure està també altament condicionada per el valor del pH. L'activitat dels ions d'aquests metalls és màxima entre pH=2 i pH=4, encara que la seva capacitat de degradació es redueix molt quan el pH es manté entre 5.5 i 7.5. Així mateix aquesta creix exponencialment en pHs molt alcalins superiors a 7.7. D'aquesta manera l'interval òptim acceptat per la conservació dels manuscrits amb tinta ferro gàl·lica, es troba entre 5.8 i 6.2²⁵.

Per aquest motiu l'objectiu de molts dels tractaments és aconseguir un estabilització del pH duradora (i a gran escala si és possible) i alhora trobar una combinació que sigui capaç d'inhibir l'activitat oxidativa d'aquests ions de transició.

Només alguns agents complexants poden bloquejar la reacció Fenton. Un dels més utilitzat és l'àcid fític, el qual és un antioxidant natural present en llavors i fruits secs. Combinat amb una salt de Calci o de Magnesi forma el Fitat de Calci) o de Magnesi ambdós molt utilitzats en processos de conservació de materials d'arxiu.

Tractaments antioxidants i de desacidificació

El pH condiona per una banda la hidròlisi de la cel·lulosa i per una altre potencia l'activitat oxidativa dels ions Fe i Cu ambdós presents en la formulació de les tintes ferrogàl·liques. L'aplicació de compostos alcalins per incrementar el pH pot contribuir a la millora de les condicions del manuscrit si es mantenen els valors del pH dins d'un interval entre 5.8 i 6.2 alentint els dos processos de degradació descrits²⁸.

No obstant els tractaments de desacidificació són a priori difícils de controlar sobretot a nivell experimental. Molts d'aquests tractaments porten associada l'aplicació de gran quantitat d'humitat localitzada o de processos de rentat per immersió on hi intervenen banys essencialment d'aigua.

Aquests tractaments poden afectar la composició dels manuscrits a diferents nivells. Per una banda poden promoure la dissolució de part dels materials constitutius del paper i de la tinta, canviant les seves propietats i aspecte. Per l'altre la dissolució dels compostos i la migració dels

ions ferro poden contribuir a la dispersió de la corrosió, des del traç a les zones de paper adjacents.

Per això han de complir alguns trets importants com per exemple que no siguin molt agressius ni modifiquin en excés la composició inicial dels manuscrits, especialment en els casos que siguin tractaments que s'hagin de fer cada cert temps. Alhora s'ha de disposar d'algun mètode analític pel control de l'efecte dels tractaments en el temps per poder avaluar l'eficàcia per una banda i la necessitat de repetir el procés en cas necessari.

Alguns dels tractaments desenvolupats recentment estan focalitzats en primer lloc en controlar el pH dels manuscrits com un dels condicionants principals de la degradació del paper. Aquests estan basats en l'addició d'un agent àlcali al sistema del paper per tal d'augmentar el pH. D'entre ells el més popular és l'anomenat *Bookkeeper*.

- El **Bookkeeper**²⁸ és un procediment que es basa en l'addició de partícules d'òxid de Magnesi en l'entramat del fibres, en general per immersió en un fluid poc reactiu. Les partícules d'òxid de magnesi ràpidament es transformen en Hidròxid de Magnesi que és el que actuarà com agent àlcali en el tractament. Tot i que experimentalment els resultats obtinguts es corresponen amb els objectius del tractament, els seus efectes no han estat prou estudiats encara. No obstant pels bons resultats obtinguts a curt termini i la simplicitat de la seva aplicació és un dels més utilitzats en l'actualitat.

Altres tractaments intenten combinar la desacidificació amb un agent antioxidant simultàniament. Un dels més generalitzats és l'ús del *Fitat de Calci* ($C_6H_6Ca_6O_{24}P_6$)

- El procés de desacidificació amb **Fitat de Calci**²⁶, com a complexant dels ions Ferro i també d'ions Coure s'aplica mitjançant un bany. Posteriorment es desacidifica amb un segon bany de bicarbonat de Calci per reduir el pH per una banda (rentant el manuscrit) i per dipositar una càrrega alcalina que permeti mantenir el pH en l'interval d'interès per un cert temps. Aquesta combinació de tractaments, usat per a manuscrits amb corrosió per tinta ferrogàlica, garanteix la preservació dels documents degradats. No obstant s'aconsella la seva aplicació principalment per a aquells manuscrits que conserven la seva consistència. Aquesta és una limitació del tractament donat que en ocasions els suports estan molt afectats, amb corrosió avançada, i no es poden manipular. És per aquesta raó que es busquen mètodes alternatius com el cas de la desacidificació i *laminació* simultànies.

- La **laminació**²⁹ és el procediment de restauració pel qual a un suport molt fràgil, amb pèrdues grans i mancat totalment de la cohesió de les seves parts; se li afegeix un suport auxiliar per tal de mantenir la seva estructura i alhora la llegibilitat de la informació que conté. Generalment s'aconsegueix mitjançant la incorporació d'un paper japó de gramatge baix (3g/m^2) per les dues bandes del manuscrit. Aquest paper auxiliar s'adhereix al manuscrit amb l'aplicació d'un adhesiu com la Gelatina en solució en aigua. Recentment en estudis realitzats en l'Arxiu de la Corona d'Aragó de Barcelona, s'han fet assajos experimentals en els quals s'ha afegit a aquesta gelatina d'encolat una certa concentració d'un agent àlcali pel control del pH. Aquest procediment s'aplica a pinzell i no és necessari la immersió dels fulls en un bany ni el desmuntatge de les enquadernacions en cas de llibres complerts. Cal destacar que es tracte de procediments manuals, delicats i que requereixen d'un control i expertesa alts. Els resultats d'aquestes recerques es troben avui en procés de desenvolupament i una de les tècniques utilitzades per l'avaluació de la seva aplicació ha estat LA-ICP/MS amb combinació amb altres tècniques analítiques habituals en el camp.

La majoria de tractaments però són en sí suspensions d'un material en un medi que desapareix en evaporar-se. Aquestes partícules es dipositen en l'entramat de les fibres del paper de manera aleatòria fet que pot portar certs problemes de distribució i penetració. Per resoldre aquest punt des de fa uns anys s'ha incorporat la nano tecnologia en el desenvolupament d'alguns procediments de desacidificació experimentals. La utilització d'un agent àlcali sintetitzat en forma de nano partícula pot contribuir a una millor distribució en superfície i una major penetració dins la trama del paper. En aquest sentit i dins el marc del projecte Europeu *NanoForArt*³⁰ es desenvolupen noves estratègies i materials per la conservació de Materials d'arxiu^{31,32}. Els resultats d'alguns d'aquets experiments han estat estudiats en el marc d'aquesta tesi en col·laboració amb l'Arxiu de la Corona d'Aragó i la Universitat de Florència.

Queda pales doncs com la caracterització dels materials constitutius, l'experimentació en processos de desacidificació i el desenvolupament de tecnologia específica per estimar l'abast de les degradacions i l'efecte dels tractaments són camps d'investigació en ple rendiment en l'actualitat.

1.3. Problemes d'interès per la Caracterització Material del Patrimoni Cultural

En el passat, l'apropament a una obra d'art/objecte del Patrimoni Cultural, s'ha realitzat principalment a través d'un enfocament historicoartístic. També les intervencions sobre una obra destinades a restaurar-la o a conservar-la han estat tradicionalment basades en criteris principalment empírics, acumulats al llarg d'anys de tradició. En l'actualitat però, aquesta aproximació es veu cada cop més complementada per nous enfocaments i noves fonts d'informació.

L'obra d'art figurativa existeix en tant que està constituïda de matèria, y la seva *vida* i evolució no és més que una evolució espontània o forçada d'aquesta. La química i altres ciències experimentals, investiguen la matèria i, en aquest sentit, poden resultar útils per a el coneixement en profunditat de la seva naturalesa i evolució. D'altra banda la disposició d'aquesta matèria, la intencionalitat i la representació no són aleatòries i donen el valor a l'objecte. Sense elles aquest perdria el seu contingut expressiu i per tant la seva existència no tindria significat.

Per aquests motius en la conservació d'una obra d'art és absolutament necessari que a ple s. XXI coexisteixin l'anàlisi crític i estètic de l'expressivitat de la obra i, alhora, l'anàlisi científic encaminat al coneixement i salvaguarda de la matèria que els constitueix.

En aquesta línia els àmbits d'actuació són molt variats i es poden descriure com diferents camps que busquen entendre, no només la gènesi de l'objecte, sinó també *l'ambient* en el qual es troba conservat o els materials utilitzats per la seva *restauració* i *conservació*. Aquests camps es poden agrupar segons els diferents problemes considerats en els estudis de caracterització material³³.

- *Anàlisis dels materials constitutius i de la tècnica/tecnologia d'execució (1)*. Aquests treballs resulten d'utilitat per al coneixement historicoartístic d'una obra, d'una escola o d'un període artístic; també d'un objecte cultural i el seu àmbit de creació, els usos, context social i històric, etc. Pot aportar llum a processos de degradació o facilitar l'elecció dels mètodes més oportuns per la seva restauració i condicions de conservació, mitjançant el coneixement dels seus materials constitutius.
- *Datació i autenticació (2)*. Els estudis anteriors, en ocasions demanen la resolució de problemes d'autenticació i datació. Problemes que en el passat s'abordaven

recurrent exclusivament a criteris estilístics, estan avui dia rebent una important contribució de l'aplicació de mètodes científics. Tot i així els resultats obtinguts amb aquestes mètodes, no sempre són concloents i determinants fet que promou la combinació d'aquests estudis materials, amb un reconeixement estètic i històric.

- *Aproximació al estat de degradació (3).* L'estudi preliminar de l'estat de conservació i dels processos de degradació que presenta el Patrimoni com a conseqüència del pas del temps i de la intervenció de l'home en diferents moments, té una importància fonamental. La matèria, i amb ella l'aspecte de l'objecte, estan sotmesos a contínues transformacions. Des d'un punt de vista artístic això pot provocar modificacions en els seus valors estètics respecte als originals; des del físicoquímic, es produeix una alteració dels materials, sobretot d'aquells que estan en contacte amb factors ambientals i atmosfèrics. El coneixement d'aquestes transformacions i de les seves causes a través de la identificació dels materials existents en l'obra, són la base prèvia de qualsevol intervenció de manteniment, restauració i conservació en l'actualitat.
- *Identificació de les possibles restauracions anteriors (4).* En moltes ocasions, els objectes han patit al llarg de la seva vida intervencions de restauració que han introduït canvis nous i transformacions no previstes. Generalment, aquests materials pateixen degradacions diferents que els originals. Aquestes transformacions fan que deixin de complir els criteris estètics o de conservació i compatibilitat pels quals van ser incorporats i en moltes ocasions s'ha d'avaluar la seva retirada o substitució.

En la conservació i restauració dels objectes del patrimoni cultural, el criteri actual és el de *Mínima Intervenció* amb la voluntat de no introduir noves fonts de degradació. No obstant, en ocasions es busca l'eliminació dels materials afegits en intervencions anteriors, o la seva substitució en la mesura del possible, per proporcionar condicions més estables. Per poder realitzar aquesta tasca és important, abans de res, conèixer l'existència, naturalesa i estat de conservació, d'aquests materials cosa que sols és possible mitjançant l'anàlisi dels materials constitutius.

- *Selecció dels nous materials per a la restauració (5).* Actualment la indústria ofereix una gran varietat de productes de síntesi, entre els quals es poden escollir aquells que es consideren més adequats per intervencions de restauració. Es tracte en general de materials pensats i dissenyats amb propietats més específiques que els utilitzats tradicionalment en el passat. No obstant aquests materials nous, els quals tindran un envelliment i evolució en el temps desconeguts per la falta d'experiència, han de ser

provats, posats en condicions extremes i avaluada la seva idoneïtat i estabilitat abans de la seva incorporació als objectes.

- *Control de les intervencions de conservació (6).* Un cop seleccionats i aplicats certs materials o mètodes, es fa imprescindible un control sistemàtic del comportament d'aquests materials utilitzats en restauració i en conservació. És tractarà de la vigilància de les possibles interaccions adverses que puguin donar-se entre les substàncies originals en contacte amb les de nova aplicació.
- *Control i disseny de les condicions de conservació (7).* Cada material, original, afegit històric o producte d'una restauració, està subjecte a degradacions promogudes per reaccions internes en els objectes, o induïdes per agents externs. La Conservació Preventiva encarregada del disseny i estudi de les condicions ambientals, d'il·luminació i emmagatzematge, es serveix cada cop més del coneixement dels materials constitutius i la seva evolució per elaborar modelitzacions, protocols i plans d'emergència pel control global de col·leccions.

Els treballs continguts en aquesta tesi tracten diferents aspectes de tres temes principals. Dues tipologies d'objectes: Pintura de Cavallet i Materials d'arxiu; i el desenvolupament d'una tècnica específica per l'anàlisi d'objectes del Patrimoni Cultural.

El bolc dedicat a la Pintura de Cavallet en aquest treball correspon a un estudi que combina el coneixement dels materials constitutius i de la tècnica d'execució tant per l'estudi de la Pintura Manierista Italiana del pintor *Jacopo Pontormo* com la del pintor nord europeu *Jan Massys*. Els objectius específics seran en primer lloc el coneixement dels materials constitutius de les obres, amb la conseqüent avaluació de les capacitats de les tècniques analítiques emprades en cada cas. L'objectiu final però serà la contribució a la datació de les obres i en última instància l'atribució a un artista concret si és possible.

Per tant es tracta d'un estudi que combina els punts 1 i 2 descrits anteriorment. En aquest cas la metodologia d'investigació utilitzada és molt clara. S'han seleccionat les tècniques analítiques més adequades per l'estudi, entre elles la proposada per la tesi. Un cop obtinguts els resultats, la interpretació de la informació en un estudi d'aquestes característiques requereix la recerca i coneixement dels materials utilitzats en pintura de cavallet en les diferents èpoques d'execució, tant mitjançant la consulta de fonts bibliogràfiques antigues com d'estudis de caracterització material actuals.

Els treballs presentats en el bloc de Materials d'Arxiu, estan orientats a estudiar i entendre alguns dels processos de degradació més importants en el camp. Avaluar les possibles solucions proposades i finalment la recerca i avaluació de nous materials i tractaments per la seva restauració i conservació.

La metodologia de treball inclou gran quantitat de treball experimental i es correspon a estudis dels tipus 3, 5 i 6, és a dir, el reconeixement i comprensió de processos de degradació, la proposta d'intervencions i materials de conservació i el control de l'efecte i evolució d'aquests tractaments en el temps. La interpretació dels resultats demanarà el coneixement propi dels materials, les seves característiques i la interacció amb aquells de nova aplicació.

En aquest sentit, els dos blocs d'aquesta tesi doctoral són, en sí prova de la gran varietat d'estudis que es poden realitzar i la diferent aproximació i metodologia aplicada a l'estudi del Patrimoni Cultural que es pot utilitzar.

1.3.1. Contribució a Pintura. Motivació i limitacions

Seguint esquemes anteriors existeixen diferents maneres d'aproximar-se al coneixement d'una pintura. En el cas d'estudis de caracterització material de pintures de cavallet les diferents aproximacions passen pel coneixement de dos aspectes molt importants: la tècnica pictòrica i el procés creatiu utilitzats.

Aquesta informació es pot adquirir a partir de: 1) el coneixement estructural general de l'objecte/pintura, 2) la caracterització material dels seus estrats i 3) la distribució d'aquests materials i la relació entre ells. Amb aquesta informació no sols és possible el reconeixement i contextualització de la pintura, en una època i cercle artístic concret, sinó que en ocasions pot contribuir a l'atribució definitiva a un autor determinat.

En aquest context el procés analític aplicat segueix la seqüència habitual de: identificació i plantejament del problema, la selecció dels mètodes més adequats, la obtenció dels resultats i la interpretació orientada a resoldre el problema inicial.

No obstant existeixen alhora dues fases diferenciades en el desenvolupament del procés: primer l'estudi de l'estructura i distribució dels materials mitjançant tècniques *d'anàlisi global* i posteriorment la determinació de la composició de les diferents àrees d'interès mitjançant tècniques *d'anàlisi puntual*.

1) Anàlisi i definició de l'estructura: Anàlisi Global

Aquesta primera fase es durà a terme mitjançant tècniques d'anàlisi en la seva majoria no destructives. Tècniques de diagnòstic per imatge com la Reflectografia d'Infraroig o les Radiografies, les quals aporten una informació general de l'estructura de l'obra i dels seus estrats.

Els resultats obtinguts contribueixen a la descripció dels diferents materials constitutius sense arribar a identificar la seva naturalesa. Aquesta informació permet elaborar un primer mapa de distribució dels materials constitutius, incloent la localització dels afegits històrics. En aquesta fase es realitza una primera aproximació a definir les àrees d'interès per posteriorment plantejar el mostreig. És una fase imprescindible i permet assolir un coneixement general de l'objecte.

2) Caracterització material dels seus estrats: Anàlisi Puntual

Aquesta segona fase demana l'anàlisi concret dels materials constitutius i es durà a terme amb tècniques d'anàlisi puntual. D'entre aquest grup de tècniques analítiques es tendirà a seleccionar aquelles més adients al tipus d'informació que es vol extreure sempre procurant mantenir un compromís entre la informació que es busca i la destructivitat que l'anàlisi porta associada.

Les Pintures es presenten com una superposició esquemàtica de tres capes: una capa de preparació seguida d'una capa pictòrica i per últim una capa de protecció. Les capacitats de resolució de les diferents tècniques analítiques per definir els materials constitutius de les capes en sí mateixes (intra-capa) o de diferenciar entre les capes existents (inter-capa), són de gran importància per tal d'interpretar la informació que de cada estrat es pot extreure.

En aquest sentit l'heterogeneïtat juga un paper importantíssim i s'ha de tenir present per tal d'obtenir resultats representatius tant de la composició superficial com en profunditat, tenint present, com ja s'ha apuntat, que en la majoria d'ocasions no s'hi troben compostos purs, sinó que és molt més freqüent trobar combinació de diferents pigments, mescles d'aglutinants o capes amb densitats diferents en funció de la intencionalitat de l'artista o de l'atzar.

Per a la interpretació dels resultats és necessari considerar la composició química i la distribució dels materials determinada, però també la interpretació de la informació continguda en fonts antigues i la comparació amb d'altres resultats d'estudis recents en mateix àmbit.

Malgrat la importància de la contextualització dels resultats, l'existència d'estudis de conjunts d'obres d'artistes que puguin establir tendències són escassos i en moltes ocasions no es troben publicats. En el cas particular de Jan Massys per exemple, no s'han trobat estudis que treballin directament la seva producció artística i per tant, l'atribució de les seves pintures s'ha de realitzar de manera indirecte, comparant amb obres d'artistes coetanis.

A més els resultats obtinguts en estudis recents posen de manifest que els materials identificats en obres del període comprès entre els s. XV- s. XVI no són molt variats. Degut a la tradició i les normes estrictes de la pràctica de la pintura artística per una banda, i a la disponibilitat de materials per una altra, les paletes dels artistes eren molt limitades i per tant estan ben establertes i definides. Aquest fet facilita la interpretació dels anàlisis, però suposa una limitació per la dificultat de discriminar entre artistes o centres artístics molt propers en el temps i l'espai (zona geogràfica). D'aquesta manera tot i la identificació dels materials constitutius, en alguns casos no serà possible l'atribució encara que sí que es podrà potser acotar un àmbit i un context.

Que la paleta no sigui molt extensa no disminueix l'heterogeneïtat, sinó que defineix igualment capes on la distribució moltes vegades aleatòria dificulta la caracterització material. A més, en l'estudi material de les obres pictòriques també és molt important la informació estratigràfica i aquesta no és sempre senzilla d'obtenir.

En aquest sentit les capacitats de resolució no només en superfície sinó també en profunditat de les tècniques analítiques, és important per l'establiment de la tècnica pictòrica i el procés creatiu utilitzat. Alhora la utilització de tècniques analítiques de límit de detecció baix permeten la identificació ja no només dels components majoritaris sinó que alhora d'aquells minoritaris que mesclats en baixes proporcions poden donar una informació detallada i diferenciadora dels materials constitutius presents.

El procés creatiu en pintura antiga, relacionat amb la construcció dels colors, evidentment supeditats a les normes tècniques i els cànons de l'època, deixarà poc marge a l'experimentació individual. No obstant sempre és possible localitzar un tret particular d'un artista, un procediment que s'ha anat transmetent d'un mestre a una línia de pintors successors o l'adaptació d'una innovació tecnològica contemporània recent per un artista i per altres no. Així el coneixement dels materials constitutius, la seva distribució i la definició de la tècnica pictòrica permetrà, de vegades, evidenciar un *fingerprint* de l'artista que contribuirà en el procés d'atribució.

Així la combinació de la documentació i l'anàlisi és necessària. En aquest sentit l'experiència de l'analista serà important en la interpretació dels resultats per tal de seleccionar i contrastar quina de les moltes hipòtesis possibles és la més provable en cada cas.

1.3.2. Contribució a Manuscrits- Motivació i Limitacions

Els Materials d'Arxiu són en sí objectes que es veuen afectats ràpidament per molts factors que en disminueixen l'estabilitat causant importants processos de degradació. Un dels camps més desenvolupats en aquest àmbit està relacionat amb la Conservació Preventiva, és a dir dissenyar estratègies de conservació global amb l'objectiu de definir les condicions òptimes d'emmagatzematge, exposició i transport que minimitzin l'efecte de factors de degradació com la llum, la humitat relativa, la temperatura o d'agents contaminants atmosfèrics, per una conservació a llarg termini.

En el camp concret dels manuscrits antics (paper manufacturat a mà) escrits amb tintes ferrogàliques, la degradació va associada a la seva formulació i combinació de materials. L'estudi de la seva evolució és, en l'actualitat, una de les prioritats en la recerca relacionada amb la caracterització material orientats a estudiar i interpretar els processos de degradació i envelliment.

La producció i utilització del paper manufacturat com a suport més popular per l'escriptura perdura en el temps des del s. XIII fins pràcticament al s. XIX. Paral·lelament la tinta ferrogàlica, també molt popular, s'usa des del s. I fins ben entrat el s. XVIII. D'aquesta manera és evident com la majoria de grans obres de la literatura universal, tractats filosòfics, teològics i científics, estan escrits amb aquesta combinació de materials. En el camp de les arts el cas és el mateix. Compositors tant importants com Johann Sebastian Bach o pintors de la importància de Vincent van Gogh i els seus coetanis, van plasmar el seu geni en fulls escrits amb tinta ferrogàlica i per tant, el seu llegat es troba avui en vies de desaparició.

No obstant la composició i història de cada manuscrit determinarà el seu estat actual de manera que hi haurà un gran ventall de situacions, des de manuscrits no degradats a d'altres amb corrosió molt avançada.

Els tractaments de conservació a aplicar s'haurien de dissenyar en funció als diferents casos. A més s'ha de tenir present que no tots són fulls sinó que hi ha gran quantitat de llibres. Aquests

presenten la dificultat afegida d'haver de desmuntar les enquadernacions, fet que ocupa molt de temps, i pel cas d'exemplars degradats suposa un risc de pèrdua considerable.

Aquesta variabilitat en l'evolució de la degradació implica la necessitat de desenvolupar metodologia sistemàtica, ja siguin visuals, físics o químics, per estimar l'estat de conservació i la seva evolució. Un dels factors físics que determinen l'estat avançat de degradació és la fragilitat. Durant els processos d'envelliment els papers es tornen fràgils fins a un punt que es pot comprometre la seva integritat física.

Però la degradació no és constant ni entre un grup de llibres, ni en un mateix llibre i tampoc dins d'un mateix full. Els processos relacionats amb la degradació de la cel·lulosa per afecte de les tintes ferrogàliques (hidròlisi àcida i oxidació per afecte d'ions metàl·lics) són de distribució heterogènia, sent més gran en les zones que contenen traç que en les zones de paper.

Així com a conseqüència d'aquesta l'heterogeneïtat intrínseca dels papers (presència de càrregues, aprestos i additius) combinada amb l'aplicació localitzada de tinta, els resultats de les determinacions seran d'una reproduïbilitat baixa i per tant serà necessari repetir les anàlisis en diferents parts dels manuscrits, per tal d'obtenir resultats representatius del full. A nivell pràctic la necessitat de replicats es confronta amb la integritat dels objectes, com ja s'ha apuntat anteriorment.

En altres camps aquest problema es resoluria amb la utilització de materials de referència, mostres fetes al laboratori o altres recursos que permetessin la realització dels experiments sense comprometre material original, per posteriorment extrapolar-ne els resultats. Aquests materials actuals no contemplen però l'efecte del pas del temps ni com aquestes variacions poden afectar als resultats dels anàlisis. Tot i acceptada aquesta limitació s'han desenvolupat protocols d'envelliment artificial que, tot i no representar estrictament la realitat, resulten una aproximació acceptada i permet el desenvolupament en el camp.

Aquesta dificultat no és específica sinó que es troba associat a qualsevol variant de document i efecte a qualsevol metodologia analítiques que es pugui utilitzar. La necessitat de conèixer la composició dels papers i les tintes amb una bona resolució espacial és intrínseca al coneixement de la distribució dels materials i alhora, dels elements problemàtics. L'aplicació de tractaments de conservació com els procediments de desacidificació demanen estimar els canvis que s'esdevenen en els objectes com a conseqüència a la seva incorporació.

Realitzar estudis de caracterització material que impliquin obtenir resultats comparables de dues situacions diferents, abans o després d'un bany, o de possibles matrius diferents (dins

tinta i fora tinta), implica en segons quines tècniques analítiques d'un calibratge molt específic. No obstant la manca de patrons certificats amb analits semblants a les mostres, o que tinguin comportaments similars és molt difícil, donada per una banda la gran quantitat de casos existents i alhora el seu estat de conservació l'envelliment i la degradació.

L'acidesa és una de les màximes responsables d'alguns dels processos de degradació més importants. En general s'acostuma a expressar en termes de pH, encara que la determinació del pH del paper, un material sòlid, és una tasca difícil. En la majoria dels casos aquesta dificultat s'afronta mostrejant una certa quantitat de paper i realitzant una extracció i posterior mesura de l'acidesa. Per realitzar mesures reproduïbles del *pH d'extracció* i comparables es poden trobar descrites normes estàndard amb tots els detalls experimentals^{34,35}.

Les restriccions en el mostreig és aquí també una limitació donada l'heterogeneïtat de la distribució tant de l'acidesa, més relacionada amb la tinta; com de la reserva alcalina més associada al paper. Per aquesta raó i per tal de poder fer varies determinacions replicades en diferents zones s'ha desenvolupat un procediment específic per materials d'arxiu. La determinació del *pH en superfície* mitjançant un elèctrode de membrana plana porta associada una destructivitat molt baixa encara que alhora es compromet la representativitat al ser en sí una mesura de superfície, fet que obvia una possible distribució no homogènia de l'acidesa en profunditat. A més les mesures de pH de superfície necessiten de l'aplicació d'una petita quantitat d'aigua fet que pot deixar marques o produir la solubilitat local d'alguns compostos, especialment de la tinta. Malgrat això per aquest procediment s'han desenvolupat normes estàndard donada la senzillesa del procediment i la seva popularitat³⁶.

De la mateixa manera el desenvolupament de tècniques analítiques no destructives o mínimament destructives, que possibilitin obtenir resultats representatius sobrepassant l'heterogeneïtat pròpia d'aquestes mostres per una banda i, alhora, permetin el desenvolupament dels anàlisis en mostra real, és una necessitat en el camp.

1.4. Introducció a les tècniques d'anàlisi

Cada objecte és diferent, té una composició inicial diferent i una evolució en el temps també diferent. Alhora aquests objectes estan afectats per problemes singulars i necessiten, per a la seva resolució, obtenir informació sobre les característiques materials, la distribució i l'estructura. Les característiques dels objectes, la necessitat de la seva preservació i la diferent tipologia de problemes que els afecten, estableixen quines han de ser les capacitats de les tècniques d'anàlisi per l'estudi d'objectes del Patrimoni Cultural.

Poc destructives

Com ja s'ha comentat anteriorment un dels punts crítics dins del procés analític en objectes del Patrimoni Cultural es troba, sense cap mena de dubte, en la presa de mostra i en particular, en el compromís entre Destructivitat i Representativitat. La Destructivitat va necessàriament relacionada amb la tècnica analítica utilitzada, la quantitat de mostra requerida i la manera d'extreure-la. La Representativitat vindrà determinada directament per la idoneïtat de les mostres extretes, la possibilitat o no de fer replicats i amb les capacitats pròpies de les tècniques d'anàlisi emprades.

La major part de les tècniques utilitzades en el camp del Patrimoni, sobretot aquelles que requereixen de la presa de mostra, han estat escollides d'entre les que necessiten d'una quantitat molt petita de material per l'anàlisi. Així malgrat el desenvolupament recent de multitud de tècniques no destructives, en l'actualitat encara preval l'ús de tècniques molt establertes, com per exemple la *Microscòpia Electrònica de Rastreig* o l'*Espectroscòpia d'Infraroig*, ambdues molt utilitzades en el camp per la informació útil que proporcionen negligint doncs la seva destructivitat associada. Per tant en moltes ocasions no es tracte de plantejar la diferència entre tècniques no destructives i destructives, sinó que resulta més necessari definir què es considera destructiu i quin és el nivell de compromís al qual es pot arribar per tal de resoldre una problemàtica d'interès.

- En Pintura sempre es podrà trobar una zona poc important o que no dificulti la contemplació estètica del motiu per extreure una mostra. No obstant el compromís és baix i resulta difícilós prendre una mostra representativa donada la similitud entre els colors, les tècniques pictòriques i els afegits històrics, fet que demana l'anàlisi de diferents zones, en ocasions que resulten iguals a ull nu però que l'anàlisi les revela diferents.

- En Manuscrits la dificultat és la poca quantitat de material que tenen ja les pròpies mostres en sí. Els compostos del paper i de la tinta estan heterogèniament distribuïts en l'entramat del paper en molt poca concentració si el comparem amb la quantitat de cel·lulosa, això implica la necessitat de mostres més grans que a part de resultar suficients per l'anàlisi, siguin representatives de la realitat.

Així, finalment, el desenvolupament de tècniques no destructives o micro destructives resulta una necessitat paral·lela. Aquestes tècniques haurien de respondre a algunes característiques específiques com, aportar un nivell de deteriorament mínim produït per la tècnica o la manipulació i no presentar restriccions en les dimensions dels objectes ni la forma en el cas d'anàlisi *in situ*.

Aquestes tècniques minimitzen per una banda l'estrés produït durant el mostreig donat que es poden analitzar zones diferents i contrastar els resultats. Alhora permeten la realització de mostres replicades fet que afavoreix la representativitat dels resultats i la interpretació, sense afectar la conservació dels objectes.

No obstant aquestes mateixes tècniques no destructives, en la majoria dels casos tècniques espectroscòpiques, treballen sobre la superfície de les mostres, o en aquest cas dels objectes directament; obtenint informació sobre la composició superficial amb una penetració de poques micres de profunditat. La seva aplicació no és fàcil i una limitació important ve donada per la multitud de capes de superfície (vernissos, enlluïts, ceres o contaminacions puntuals) presents en els objectes. El cas de l'anàlisi d'una pintura la qual porta un vernís de protecció és un exemple clar d'aquesta limitació donat que demanarà, en el cas de voler accedir a la capa pictòrica, la retirada puntual del vernís. Aquesta fase en moltes ocasions no és possible en termes de conservació o, en el cas que és pugui dur a terme s'ha de tenir en compte la interferència que els residus de vernís pot implicar en els resultats.

Encara més limitat és l'accés a capes subjacents i estrats inferiors. Així tot i tractar-se de tècniques molt apreciades en el camp, en aquells estudis on sigui necessari obtenir informació d'aquestes capes, serà alhora imprescindible la presa de mostra. És per aquesta raó que una bona resolució espacial en superfície però també en profunditat són paràmetres molt desitjables i necessaris per l'anàlisi completa de molts dels objectes del Patrimoni Cultural.

Amb resolució espacial

El coneixement dels materials constitutius, i la seva distribució, en un objecte complex, format per zones de naturalesa diferent ja apreciable a ull nu i alhora de capes estratificades,

implicarà l'anàlisi en superfície i també en profunditat. Les capacitats de les tècniques analítiques d'elaborar mapes de distribució amb una alta resolució espacial en superfície, afavoreix la representativitat dels resultats i la selectivitat en la identificació dels compostos presents, sobrepasant la limitació associada a l'heterogeneïtat de les mostres. Així mateix el coneixement de capes subjacents, les quals porten associada també molta informació, demanen alhora la possibilitat de realitzar anàlisis en profunditat amb una resolució suficient que permeti discriminar entre els diferents estrats que conformen l'objecte.

- En estudis en Pintura aquesta necessitat és evident donada la complexitat en la formació dels colors, és a dir la presència de mescles heterogènies de diferents compostos barrejats o colors fets per superposició de capes. A més la configuració estratificada dels materials constitutius (capes de preparació i pictòrica) cadascuna amb una informació associada de rellevància, fa necessària una alta selectivitat.
- En el cas dels Manuscrits la resolució és important tant en estudis de caracterització material de paper i tintes, com en aquells que busquen avaluar els efectes de tractaments de conservació, avaluant la distribució homogènia dels materials de nova aplicació tant en superfície com en profunditat.

Informació qualitativa o quantitativa

A més, l'elecció de la tècnica analítica vindrà determinada pel tipus d'informació que es vol adquirir. En general en estudis d'aquest tipus, l'anàlisi químic té més sentit des d'un punt de vista *qualitatiu* que no pas *quantitatiu*. En moltes ocasions és imprescindible conèixer amb exactitud la naturalesa de les espècies químiques presents; en canvi en relació a la quantitat, en general serà suficient un anàlisi qualitatiu o semi quantitatiu.

- En el cas de les Pintures, i en concret en estudis d'atribució, la identificació dels materials constitutius serà suficient i la limitació estarà més orientada a la interpretació dels materials identificats en relació al context històric, artístic o geogràfic. Aquest fet fa sigui molt més útil aquell resultat que no sols és capaç d'identificar certes substàncies, sinó que alhora sigui capaç d'atribuir-los un origen, i per tant faciliti la interpretació.
- En canvi els estudis de Manuscrits que busquen la comparació de situacions i l'obtenció de resultats informatius en relació a canvis en la composició, canvis efecte de tractaments, la quantificació serà desitjable, ja sigui en termes totals o establint relacions relatives.

En general però en ambdós casos per obtenir dades quantitatives representatives seria necessària la presa de gran quantitat de mostres i els seus replicats, cosa que implica una destructivitat que és pràcticament impossible d'afrontar.

Límit de Detecció Baix

D'altre banda, tot i que potser no es cerca la quantificació, el *límit de detecció* de les tècniques d'anàlisi utilitzades és un factor molt important. La capacitat de determinar la presència ja no només de majoritaris i minoritaris sinó també de compostos en concentracions molt baixes aporta, en moltes ocasions, la informació determinant que permet diferenciar trets significatius dels objectes, el seu origen, la seva manipulació i alteracions. Per tant la sensibilitat dels mètodes emprats és un factor a tenir en compte i que no sempre es considera en aquest camp.

- En Pintura pot contribuir a la localització d'un material concret o d'un *fingerprint* que, contribueixi a l'autenticació. En el cas dels Manuscrits on els canvis en relació els tractaments no sempre estan parametritzats, és necessari comptar amb límits de detecció baixos que permetin identificar aquets canvis induïts pels diferents tractaments.

Així en ambdós casos els requeriments són força exigents buscant doncs tècniques d'anàlisi amb una bona resolució espacial en superfície i profunditat combinada amb una sensibilitat elevada però alhora que suposin una destructivitat baixa per les obres estudiades.

La tècnica proposada

La tècnica de l'Ablació Làser- ICP/MS vol donar resposta a aquestes especificacions en el camp i es presenta com una bona alternativa complementària a les tècniques ja existents. Per una banda l'ús d'un sistema d'ablació laser com a procediment de mostreig implica una destructivitat molt baixa i, per tant, permet l'obtenció de mesures replicades. El disseny d'aquest sistema mòbil i sense restriccions en les dimensions de les mostres possibilita l'anàlisi directe sense necessitat de prendre una mostra prèvia a l'anàlisi, amb una alta resolució espacial en superfície i en profunditat.

D'altra banda la combinació amb l'ICP/MS, tècnica molt robusta i sensible, contribueix a la obtenció de resultats de majoritaris i minoritaris. L'anàlisi quantitatiu i també la identificació de materials en molt baixes concentracions, a nivell de traces, es pot assolir, encara que és necessari elaborar estratègies de calibratge adequades per les diferents matrius de mostres.

1.4.1. Tècniques més usades en Patrimoni

Dues són les tècniques instrumentals d'anàlisi més utilitzades en patrimoni, l'Espectroscòpia d'Infraroig (FTIR) i la Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM-EDS/EDX); les quals permeten la determinació de compostos orgànics i inorgànics a més de l'obtenció d'imatges i mapes de distribució. Malgrat tractar-se de tècniques destructives com ja s'ha comentat, la quantitat de mostra necessària per realitzar els anàlisis és suficientment petita com per avalar-ne l'ús en el camp del Patrimoni Cultural.

Encara que el SEM és la tècnica d'anàlisi elemental més utilitzada, és una tècnica destructiva i per tant és possible que no sempre sigui aconsellable la seva utilització. Una molt bona alternativa per aquesta situació i també molt utilitzada en el camp és la Florescència de Raig X.

La Florescència de Raig X és una tècnica basada en l'emissió per part de la mostra de rajos X després d'haver estat excitada per un feix primari d'aquesta mateixa naturalesa. L'energia de la radiació d'excitació i la longitud d'ona dels rajos secundaris que es generen estan relacionats amb el número atòmic de l'element responsable del fenomen i permet la seva identificació. Els instruments permeten en general la identificació de tots els elements de la Taula Periòdica amb nombre atòmic superior a 15, cosa que suposa una limitació donada la importància d'elements com el Na, Mg o l' Al per la caracterització material d'objectes del Patrimoni Cultural. Una segona limitació és que només proporcionen informació de la capa superficial. Existeixen equips comercials portàtils i tot i les limitacions esmentades, són de gran utilitat en estudis de patrimoni *in situ* sense necessitat de moure els objectes dels seus emplaçaments.

Paral·lelament per l'anàlisi de compostos orgànics i alguns d'inorgànics la tècnica que més s'utilitza en l'estudi d'objectes del patrimoni cultural és l'Espectroscòpia d'Infraroig. Però les característiques de la tècnica no permet en molts casos la identificació precisa de mesclures molt complexes com veurem en l'apartat corresponent, i és necessari la utilització de tècniques de separació cromatogràfica per tal de realitzar la identificació. La complexitat de les mostres, el tractament previ i el detall de la informació obtinguda fa que les tècniques cromatogràfiques siguin aplicades generalment a estudis concrets.

A part de les tècniques esmentades també són emprades altres com l'Espectroscòpia Raman, la Difracció de Raig X i d'altres tècniques complementàries. No obstant SEM-EDS i l' FTIR són tècniques tant establertes en el camp que en moltes ocasions s'utilitzen en recerca com a fonts d'informació de suport per avaluar els resultats obtinguts amb tècniques experimentals en vies de desenvolupament. En el marc d'aquest treball s'han utilitzat aquestes dues tècniques

analítiques per avaluar els resultats obtinguts amb la sistema d'Ablació Laser-ICP/MS i és per aquesta raó que se'n fa una descripció a part.

1.4.2. Espectroscòpia Infraroja amb Transformada de Fourier

L'espectroscòpia infraroja, correspon a l'interval de freqüències entre 14 000 i 10 cm^{-1} . Dins d'aquest interval el més emprat en l'estudi del Patrimoni és l'infraroig mitjà (4000 -500 cm^{-1}). A banda de les mesures fetes per transmissió, els equips inclouen accessoris adaptats que han fet possible realitzar mesures de reflexió especular i difosa, de reflexió total atenuada (ATR) o de transmissió amb microscopi emprant petites quantitats de mostra. Molt recentment la possibilitat de realitzar mapes amb una alta resolució permet estudis no només de caracterització sinó alhora de distribució. L'espectroscòpia infraroja permet analitzar mostres sòlides i s'utilitza sola o en combinació amb altres tècniques, donant informació sobre la composició molecular.

Els fotons corresponents a l'infraroig mitjà (mid-IR), no tenen energia suficient per a provocar transicions electròniques en els àtoms, però sí que poden aconseguir vibracions dels enllaços covalents de les molècules orgàniques. Les *freqüències vibracionals* són determinades bàsicament per la forma de les molècules, la força dels enllaços i les masses dels àtoms. Si els moviments de les molècules són propis i únics de la seva estructura, les mesures realitzades amb aquesta tècnica permetran la identificació dels compostos presents mitjançant les seves *bandes d'absorció* característiques en l'espectre³⁷.

L'espectroscòpia infraroja és una tècnica d'anàlisi tradicional aplicada a l'estudi i caracterització de molècules i permet identificar compostos orgànics i inorgànics. En relació a això però cal destacar que alguns pigments inorgànics, en particular els òxids, no donen senyal en l'Infraroig mitjà. Aquesta és una limitació en estudis de Patrimoni donat que molts pigments corresponen a aquesta estructura.

És en sí una tècnica bàsicament d'anàlisi qualitativa encara que pot arribar també a donar informació quantitativa de la composició de les mostres. També és possible fer una estimació de la relació dels compostos presents mitjançant la intensitat relativa de les bandes, sempre comparades amb les intensitats de bandes d'un mateix espectre. Aquesta comparació pot donar informació de la importància relativa d'un grup funcional específic respecte un altre, ambdós presents a la mostra.

Tècniques d'espectroscòpia d'Infraroig emprades en estudis de Patrimoni

La configuració dels equips i els diferents accessoris permeten l'aplicació de l'espectroscòpia d'infraroig en diferents modes que venen determinats per la manera en què la radiació interacciona amb la mostra i com es recull el senyal resultant, produint espectres d'absorció molt característics de cada mode de treball. La utilització d'una o altre tècnica dependrà del tipus d'objecte estudiat i la quantitat de mostra disponible per l'anàlisi. En concret resulten d'especial interès les tècniques remotes pel seu caràcter no destructiu.

– Mode de transmissió

És un dels modes més antics i versàtils. En aquest cas el feix travessa la mostra i l'espectre resultant contindrà totes les freqüències del feix inicial menys aquelles que han estat absorbides per la mostra. Quan es disposa d'una quantitat elevada de mostra es poden elaborar pastilles de KBr (material transparent a l'infraroig) amb la mostra mesclada. D'altra banda per mostres d'entre 1-2mm de diàmetres es requereix l'ús d'un condensador de feix. En aquest cas el suport de mostra més habitual és la cel·la de diamant on s'hi col·loca la mostra, i es pressiona per reduir-ne l'espessor. Sovint en aquest procés es segreguen els diferents materials que componen la mostra i es pot seleccionar millor la zona d'interès per l'anàlisi. En moltes ocasions si la mostra és inferior a 1 mm és necessari l'ús del microscopi. Aquesta és sovint la millor opció, micro-transmissió, per l'anàlisi de mostres petites extretes d'objectes del Patrimoni Cultural. Les àrees analitzades són inferiors a 100 micres i per tant s'ha de tenir present la contribució de l'heterogeneïtat en els resultats. La principal dificultat en aquest cas és seleccionar el punt de la cel·la de diamant per on és fa passar el feix, ja que diferents zones dins d'una mateixa mostra, degut a l'heterogeneïtat, correspondran a materials diferents.

En mode transmissió a més de poder adquirir espectres d'absorció individuals de les zones d'interès seleccionades amb el microscopi, també és possible elaborar mapes de distribució amb una resolució espacial de desenes de micres, molt elevada. Aquesta *opció d'Imaging* presenta la limitació pràctica del temps necessari per adquirir aquests mapes i que alhora és representatiu d'una àrea aproximada total de 300 micres quadrades.

– Mode de Reflexió

Existeixen altres tècnica en constant desenvolupament, que permeten la realització d'anàlisis no destructives.

La *reflexió total atenuada* (ATR) una de les més utilitzades, es dona quan un feix de llum incident és internament reflectit en un material d'alt índex de reflexió (cel·la de reflexió) situat en contacte amb la mostra. La qualitat de l'espectre depèn de l'angle d'incidència, la profunditat de penetració, el nombre de reflexions i la diferència d'índex de refracció entre mostra i el cristall.

El modes de *reflexió externa* es troba en ple desenvolupament ja que permeten l'anàlisi no destructiu mitjançant l'ús d'accessoris com fibres òptiques (midIR-FORS) tant per la irradiació directa de l'objecte com per recollir la senyal de tornada de la superfície. Una versió que no requereix de fibres òptiques són els equips compactes que es posicionen molt a prop de l'objecte per dur a terme l'anàlisi gràcies a l'acoblament d'un mòdul de reflexió frontal a un espectròmetre FTIR (MA-rFTIR).

En moltes ocasions aquestes tècniques remotes no destructives (midIR-FORS i MA-rFTIR) presenten certes limitacions en especial en la interpretació dels espectres degut a la distorsió de les bandes per la presència de reflexió difosa i especular conjuntament. Són espectres molt diferents dels de transmissió, i per tant molt difícils d'interpretar en la majoria de casos per falta de bases de dades complertes. Pel cas del mode ATR una restricció en el seu ús també pot venir donada per la manera d'establir el contacte directe entre mostra i detector i la degradació associada que pot provocar. Per exemple en alguns casos aplicats a pintura es desaconsella donada la pressió que s'ha de realitzar per potenciar el contacte entre detector i mostra, donant com a resulta marques en les capes pictòriques.

En els casos que ho requereixi, la presa de mostra per l'anàlisi per Espectroscòpia d'Infraroig produeix en els objectes del patrimoni un deteriorament mínim. Per tant tot i ser per definició una tècnica destructiva la informació que se n'obté avala sobrerament l'ús.

- En l'actualitat és una tècnica que s'aplica molt en Pintura en mode de transmissió amb microscopi per la determinació de vernissos, adhesius, aglutinants, molts pigments i càrregues així com sals contaminants i materials no originals utilitzats en restauració. La manipulació de les mostres sota microscopi permet seleccionar la zona analitzada i per tant es poden intentar minimitzar els efectes de l'heterogeneïtat de les mostres així com fenòmens de solapament i emmascarament per la coincidència de bandes de diferents compostos presents en les mostres.

Els modes de reflexió en pintures també s'utilitzen però amb certes limitacions. La seva aplicació no és fàcil per una limitació important que ve donada per la multitud de

capas de superfície (vernissos, enlluïts, ceres o contaminacions puntuals) presents en els objectes. Encara més limitat és l'accés a capas subjacents i estrats inferiors.

- En manuscrits l'anàlisi mitjançant Espectroscòpia d'Infraroig permet conèixer la composició de la tinta i del paper en mode de transmissió així com possibles alteracions relacionades amb la degradació i l'envelliment. També permet valorar la reserva alcalina dipositada i, amb l'opció d'alguns equips de fer mapes de distribució (imaging) de compostos concrets permet també avaluar l'eficàcia dels tractaments. Aquesta instrumentació permet no només caracteritzar els compostos de la tinta i el paper, sinó també avaluar els seus estats de degradació i oxidació en funció dels canvis espectrals observats.

Capacitats i Limitacions en estudis de Patrimoni

Relacionats amb la presa i manipulacions de les mostres:

- Els modes de reflexió no requereix de la presa de mostra però permeten només la caracterització a nivell superficial.
- Els modes de transmissió són destructius i impliquen l'elecció i extracció d'una mostra representativa. No obstant permet obtenir informació en profunditat, encara que en mostres complexes impliquen la separació manual dels diferents materials per aconseguir espectres més ben definits.

Relacionats amb la interpretació dels espectres d'absorció resultants cal diferenciar la identificació d'un compost en una mostra homogènia de la caracterització material en mostra heterogènies complexes. En aquest segon cas es poden donar diferents situacions:

- Concentracions baixes no es detecten o queden emmascarades, límit de detecció elevat.
- L'interval de l'infraroig mitjà no permet la identificació dels òxids donat que aquests presenten les bandes d'absorció fora de l'interval del mid-IR.
- La interpretació es fa mitjançant la comparació amb bases de dades. En mode de transmissió les bases de dades estan ben establertes i són molt amples. En Reflexió els espectres presenten distorsions molt variables que dificulten la construcció de bases de dades que contemplin totes els factors.

- Canvis espectrals induïts per canvis en els compostos com a conseqüència de l'envelliment són difícils de incloure en les base de dades.

En conjunt, tant pel coneixement dels compostos possibles com per la interpretació i reconeixement dels espectres, l'experiència de l'analista és un factor de gran importància per a la identificació de mostres complexes.

Aplicació en el camp del Patrimoni

L'aplicació d'aquesta tècnica d'anàlisi en estudis d'objectes del Patrimoni resulta imprescindible malgrat les limitacions ja descrites. En moltes ocasions s'utilitza combinada amb tècniques de Microscòpia Electrònica de Rastreig per tal d'obtenir per una banda informació elemental de la composició i, posteriorment la contribució de compostos orgànics i d'alguns inorgànics. En moltes ocasions les mesclades presents en les mostres són complexes, els espectres resultants poc concloents o donen una informació general d'un compost sense arribar a identificar-ne la naturalesa exacte. Per una identificació més precisa dels compostos orgànics presents es poden utilitzar tècniques cromatogràfiques de separació, encara que aquestes resulten molt més lentes i complicades tant de preparació com d'interpretació dels resultats.

Una de les restriccions més importants en l'ús de la tècnica d'espectroscòpia d'infraroig és l'anàlisi de mostres complexes provinents d'objectes del Patrimoni Cultural per la confluència de dos fenòmens:

L'alta heterogeneïtat i, en el cas del mètode tradicional amb presa de mostra manual, la disponibilitat de molt poca mostra. Això donarà lloc a l'adquisició d'espectres molt complexos i difícils d'interpretar amb la impossibilitat de realitzar mesures replicades en mostres germanes.

A més, i en segon lloc, les característiques pròpies d'aquestes mostres que moltes vegades contenen material envellit o que ha patit canvis estructurals i de composició degut a processos de degradació molt variats. Aquests canvis impliquen l'obtenció d'espectres d'infraroig amb bandes lleugerament diferents, amb solapaments i desplaçaments, que les fa molt difícils d'identificar fins i tot amb l'ús de bases de dades d'espectres molt completes.

Pel què fa a les tècniques remotes, no destructives, l'espectroscòpia d'IR en el camp de la caracterització material d'objectes del Patrimoni Cultural s'està consolidant com imprescindible i alhora es comença a utilitzar ja no només en recerca sinó que alhora en

estudis rutinaris tant en centre de recerca com en laboratoris de museus. En general però es tracte d'anàlisis de superfície i molts cops es perd la informació de les capes subjacents. A més la interpretació d'espectres complexos i distorsionats obtingut mitjançant tècniques remotes són de molt difícil interpretació i es troba avui dia en vies de desenvolupament.

1.4.3. Microscòpia Electrònica de Rastreig

La microscòpia electrònica de rastreig ha estat extensament utilitzada en estudis d'anàlisi de superfície en molts camps diferents entre ells el de Patrimoni Cultural, especialment amb combinació de dispositius de microanàlisi per Florescència de raigs X per energia dispersiva (SEM-EDX).

El fonament del microscopi electrònic de rastreig està definit pels fenòmens que es produeixen com a conseqüència de la interacció d'un feix d'electrons d'altres energies amb la matèria de la mostra. Aquestes interaccions poden ser elàstiques o inelàstiques i generaran diverses senyals conseqüència de la presència d'electrons retrodispersats, electrons secundaris i de l'emissió de raigs X³⁷.

- Les *interaccions elàstiques* afecten fortament les trajectòries dels electrons del feix incident, sense que alterin significativament les seves energies. D'aquesta manera el feix primari incideix en la mostra i després d'un seguit de col·lisions internes alguns electrons en tornen a sortir amb una direcció diferent, fet pel qual se'ls anomena *electrons retrodispersats*. La intensitat d'emissió d'electrons retrodispersats depèn del número atòmic dels àtoms de la mostra, així els àtoms més pesats produeixen major quantitat d'electrons retrodispersats.

La imatge resultant serà en Blanc i Negres on les diferents variacions de lluminositat, estan relacionades directament amb els diferents números atòmics dels materials que formen la zona escombrada de la mostra i per tant revelen les variacions de la composició.

- En les *interaccions inelàstiques*, l'energia dels electrons és transferida total o parcialment a la mostra sense afectar, apreciablement, la seva trajectòria. D'aquí el sòlid emetrà *electrons secundaris* i *raigs X*.

Els *electrons secundaris*, amb energies de pocs eV, són resultat de la interacció entre els electrons del feix incident i els electrons més externs dels àtoms de la mostra. Els electrons secundaris s'escapen de molt poca profunditat, de manera que el seu diàmetre d'emissió és molt proper al diàmetre del feix incident.

La imatge resultant serà en Blanc i Negre també encara que la informació que se'n desprèn és topogràfica i per tant no depenen de la composició química de la mostra.

- Els raigs X es produeixen quan la col·lisió dels electrons del feix arranquen electrons dels orbitals més propers als nuclis dels àtoms de la mostra donant lloc a un orbital amb una posició buida. Els raigs X que es generen corresponen a l'emissió de l'energia que es desprèn resultat d'una redistribució electrònica en els orbitals més exteriors que passen a omplir l'espai buit. Els raigs X són emesos amb una longitud d'ona característica i amb una intensitat proporcional a la concentració relativa de l'element que les genera. Així les diferents línies d'emissió són característiques de l'element que les emet i d'aquesta manera es pot establir la composició qualitativa dels materials que formen la mostra mitjançant l'obtenció d'un espectre d'emissió de raig X.

El microscopi electrònic de rastreig permet obtenir una visió de la morfologia de la mostra amb una resolució de la superfície de l'objecte molt més elevada que un microscopi òptic (entre 0.6 i 6 nm segons el model) i més augmentada (fins a 100.000 augments). A més també permet obtenir la composició elemental de la mostra analitzada (si es disposa de l'accessori de microanàlisi), bàsicament de materials inorgànics compostos d'elements amb nombre atòmic superior a $z=4$. Aquesta opció pot donar lloc per una banda a un espectre de línies d'emissió característic de cada material, o bé un mapa de distribució d'un element concret seleccionant-lo prèviament.

En termes generals la informació adquirida no permet establir les concentracions totals dels diferents elements presents en les mostres, donant com a resultat un anàlisi qualitatiu i de distribució de majoritaris i minoritaris. No obstant és possible establir relacions d'intensitat relativa entre les diferents línies d'emissió, possibilitant la interpretació d'alguns compostos o establint relacions relatives entre mostres d'un mateix conjunt.

En ocasions puntuals, en mostres planes i molt ben polides, és possible l'obtenció de resultats quantitius en comparar la intensitat dels Raig X. Aquesta possibilitat però no és molt utilitzada en estudis de Patrimoni i s'utilitza en casos concrets generalment en anàlisi d'objectes metàl·lics. Els límits de detecció són relativament elevat i per estudis de Patrimoni pot arribar a valors de 1-3%.

En termes de resolució, l'escombratge de la superfície de la mostra és programat. El requeriment bàsic és que ha de generar un feix d'electrons el més fi i estable possible, amb l'avantatge que tant l'energia del feix com el punt o àrea escombrada han de ser regulables en

funció de la mostra que es vol analitzar. Per això la resolució en superfície (X,Y) és molt bona, superior a la grandària de les partícules que formen els objectes del patrimoni, i es pot controlar manualment de forma ràpida i senzilla sent l'operador el que estableix en tot moment la zona estudiada.

No obstant pel què fa a la resolució en fondària (Z) no és una característica que es tingui molt present donat que, un feix d'electrons amb una energia cinètica al voltant de 10-30 keV, penetrarà en la mostra una profunditat d'una micra aproximadament i s'estendrà lateralment una distància similar, depenent de la naturalesa de la mostra.

Capacitats i Limitacions en estudis de Patrimoni

La quantitat de material necessari per aquest tipus d'anàlisi és molt petit, i pot ser de l'ordre de micres cúbiques, fet que li atorga una gran aplicabilitat en el camp del Patrimoni Cultural.

No obstant les característiques de treball dels equips, sota buit, impossibiliten l'anàlisi i observació in situ i per tant demanen la presa de mostra. Les mostres poden ser molt variables en dimensions i forma, des de partícules molt petites o polsim a entitats més grans, però han de ser introduïdes en la cambra de buit per tant tot i que és una tècnica molt versàtil hi ha certes limitacions.

- En mostres extretes en estudis en Pintura s'acostuma a treballar en dos formats. Per una banda pot tractar-se simplement de partícules extretes de zones conegudes d'algun estrat o tractar-se d'estratigrafies completes de totes les capes presents.

Les mostres extretes en forma de secció comporten un pretractament. La inclusió de la mostra (amb totes les seves capes) en resina permet manipular-la amb seguretat. Mitjanant un tall transversal que situa l'estratigrafia en superfície es poden realitzar anàlisis puntuals de capes subjacents mantenint la posició i relació dels anàlisis amb les capes contigües.

- En anàlisi de Materials d'Arxiu en canvi, serà possible situar directament sobre el porta mostres una porció de manuscrit (de mida molt variable fins a pocs centímetres quadrats) sense necessitat de cap pretractament específic per aquest tipus de mostra.

En la majoria dels casos però les mostres s'han de recobrir amb un material conductor generalment carbó, per evitar acumulació de càrrega en la superfície de la mostra.

Una mostra molt petita i adequadament presa pot aportar molta informació i per tant es pot justificar la seva extracció. A més l'anàlisi en sí no implica la destrucció total de la mostra fet que possibilita que es pugui analitzar varies vegades amb la mateixa tècnica o amb altres tècniques complementàries. D'altre banda en general les mostres de materials provinents d'objectes del patrimoni cultural no són conductores i per tant s'hauran de recobrir de carboni, aquest fet porta en sí implicacions serioses en termes de reversibilitat que s'hauran d'avaluar en el cas de voler reutilitzar la mostra.

Aplicacions en el camp del Patrimoni Cultural

La diversitat de materials que s'han utilitzat en la producció d'objectes implica necessàriament la combinació de diferents tècniques analítiques. Objectes fets de pedra, ceràmica, vidre o metall, a part dels reconeguts pigments en capes pictòriques, escultura policromada o manuscrits il·luminats són susceptibles de ser analitzats amb aquesta tècnica.

Es tracte però d'una tècnica amb un límit de detecció elevat fet que implica en anàlisi de mostres complexes, com en estudis de Patrimoni, l'elaboració de procediments específics de mesura pels diferents tipus de mostra. L'anàlisi es pot dur a terme mitjançant la senyal directe adquirida d'un punt concret (*spot*), mitjançant la integració de senyals d'un escombratge d'una àrea determinada o bé amb l'obtenció d'un mapa de distribució.

En el cas de mostres homogènies, com pot ser el cas d'una peça daurada de material etnogràfic on la finalitat és conèixer el metall en qüestió o l'aliatge, anàlisi puntuals amb espots seran suficients. En aquest cas la obtenció de mesures replicades amb aquest procediment és aconsellable.

En canvi en mostres heterogènies com una mostra estratigràfica estreta d'una pintura el procediment d'anàlisi serà diferent. En aquest cas donada l'heterogeneïtat de la mostra serà molt més adequat treballar amb àrees (en general de $100\mu\text{m}^2$) millorant la representativitat. També l'adquisició d'àrees replicades per cada estrat diferent és aconsellable.

L'expertesa de l'operador per interpretar els resultats obtinguts, buscar materials que el context de les obres faria raonable o discriminar interferències, és vital i demana en moltes vegades moltes hores de treball de les mostres.

La utilització d'aquesta tècnica en el marc de la tesi ha respòs a diferents finalitats. Principalment però es realitza una comparació de les capacitats de la tècnica del SEM per la

identificació de la composició inorgànica, directa amb la tècnica de l'Ablació Làser avaluant el límit de detecció, i la resolució en profunditat.

1.4.4. Espectrometria de Masses amb Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP/MS)

L'espectrometria de masses atòmica és un eina versàtil i molt utilitzada per a la identificació i quantificació de la major part dels elements del Sistema Periòdic. Entre els tipus més utilitzats es troben un seguit de tècniques que utilitzen *mètodes acoblats*. Aquest és el cas de la tècnica de l'Espectrometria de Masses amb Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP/MS). Des dels anys 80 aquesta tècnica s'ha desenvolupat fins a convertir-se en una de les tècniques més importants per l'anàlisi elemental degut al seu baix límit de detecció, el grau de selectivitat, precisió i exactitud³⁷.

Aquesta tècnica permet la identificació simultània multi elemental i isotòpica, i les seves concentracions tant a nivell de majoritaris, minoritaris com traces en una mateixa mostra. Les especificacions de treball dels equips comercials d' ICP/MS corresponen a un interval de masses que va des del 3 al 300. La capacitat de separar ions que es diferencien en una relació m/z és de només una unitat.

L'anàlisi d'una mostra mitjançant la tècnica de l'ICP/MS segueix les següents fases: 1) Introducció de la mostra, 2) atomització, 3) conversió d'una fracció significativa dels àtoms en un flux d'ions (generalment ions positius d'una sola càrrega), 4) separació dels ions formats segons la seva relació massa/càrrega i 5) recompte dels ions que arriben al detector.

Per a la determinació qualitativa dels elements presents en les mostres i per a la seva quantificació s'acostumen a realitzar corbes de calibratge en les que es representa el quocient entre el recompte d'ions per un analit respecte el recompte per a un patró en funció de la seva concentració.

El calibratge permet també controlar l'estabilitat instrumental en termes de deriva i pèrdua de mostra en les diferents parts de l'equip, en especial en la interfase entre la torxa i el quadrupol.

En general un patró únic en dissolució aquosa és adequat si les dissolucions d'interès estan suficientment diluïdes (menys de 2.000µg/mL de sòlid dissolt total). Per a concentracions més elevades s'intenta igualar els elements presents a la matriu amb els de les mostres patró. A

més per tal de compensar la deriva de l'instrument, la inestabilitat i els efectes de matriu s'acostuma a introduir un patró intern tant en les solucions patró com en les mostres.

Aproximadament el 90 % dels elements de la Taula Periòdica poden ser identificats mitjançant aquesta tècnica. Per a la majoria d'aquests elements s'aconsegueixen temps de mesura de 10s per element, amb límits de detecció de 0.1 a 10 ppb i s'han publicat desviacions estàndard relatives del 2 al 4 % per a concentracions en les regions mitjanes de les corbes de calibratge.

Capacitats i Limitacions en el camp del Patrimoni

Per ser una tècnica molt establerta en altres camps, els mètodes estan ben optimitzats i en l'actualitat demana una quantitat molt petita de mostra, encara que aquesta anirà determinada pel tipus de material analitzat. A més permet la introducció de mostra en dissolució (mètode més establert), o la introducció de material sòlid en forma d'aerosol (mètode d'Ablació Laser, veure apartat següent).

Així utilitzada en el mètode clàssic, és necessari l'extracció manualment d'un fragment de l'objecte i la seva posterior dissolució. La mostra es destrueix durant l'anàlisi i per tant no hi ha opció de reutilitzar-la en altres tècniques.

La variant de la tècnica que utilitza l'ablació laser com a mètode per la introducció de mostra sòlida presenta certs avantatges respecte el mètode clàssic. Els avantatges més importants estan relacionat amb la menor quantitat de mostra que en termes pràctics és necessària. A més el sistema de mostreig és directe i *in situ* de manera que eliminen els passos de manipulació i pretractament de les mostres, evitant la contaminació o pèrdua de les mateixes i reduint molt el temps requerit per l'anàlisi. Un dels desavantatges es troba en la dificultat en els mètodes de calibratge donada la falta de material certificat en l'àmbit del Patrimoni, aquests però són imprescindibles donada l'existència de problemes de fraccionament en la torxa que poden implicar resultats poc representatius com es veurà en l'apartat següent.

Aplicació en el camp del patrimoni Cultural

Restriccions en la utilització d'aquesta tècnica amb el mètode clàssic de mostra líquida se'n troben varies. Algunes relacionades amb l'instrument en sí, mentre que d'altres estan més connectades amb l'aplicació d'aquesta tècnica al camp de la caracterització material d'objectes del Patrimoni Cultural.

Una de les restriccions relacionades amb la instrumentació pròpiament i comuna en qualsevol aplicació està relacionada amb l'existència d'algunes interferències en els anàlisis. En concret

estan definides dues tipologies: *interferències espectroscòpiques* relacionades amb solapaments de masses d'ions i agregats; i les *interferències no espectroscòpiques* relacionades a grans trets amb la matriu de les mostres.

D'altra banda, les restriccions relacionades amb el camp que ens ocupa, és com sempre l'extracció de la mostra i la quantitat de material necessari per l'anàlisi. Degut al baix límit de detecció de l'instrument la quantitat de mostra necessària és teòricament molt petita (de l'ordre de mg) no obstant el pretractament (pesada, atac, dilució, etc..) porta implícit sovint una quantitat de mostra molt més gran que no pas la que és finalment analitzada, a més de la possibilitat de pèrdua o contaminació de material. Paral·lelament el calibratge s'ha d'establir amb l'objectiu de seleccionar el patró que més s'apropi a la matriu de la mostra analitzada, que en moltes ocasions és desconeguda.

Així en general l'ICP/MS és una tècnica utilitzada en recerca dins el camp del Patrimoni Cultural, especialment en estudis en arqueologia, ceràmica i mostres metàl·liques, àmbits en els que en general es disposa d'objectes molt més grans amb parts o fragments que permeten l'anàlisi sense pèrdua d'informació i sense comprometre la conservació dels objectes.

L'aplicació a d'altres tipus d'objecte és difícil, perquè la quantitat de mostra és molt important, de l'ordre de cm^2 per manuscrits o pintura, amb la dificultat afegida, en aquest darrer cas, que són mostres que sovint inclouen diferents estrats. En aquest sentit encara que fos acceptable la quantitat de mostra necessària, la interpretació dels resultats seria difícil degut a que es tracte de mostres complexes on a vegades es valora la distribució estratigràfica, fins i tot en el cas dels manuscrits on es troben zones amb tinta i zones sense.

D'altre banda el calibratge dels equips ICP/MS és fàcil quan la mostra és en dissolució, però no ho és tant quan la mostra és un sòlid introduït en forma d'aerosol, ja que l'atomització depèn de la grandària de partícula, normalment desconeguda en mostres d'objectes del Patrimoni.

Al llarg dels treballs realitzats en aquesta tesi s'ha utilitzat aquesta tècnica per la determinació dels materials constitutius de les mostres, dissolent-les, per tal de comparar els resultats amb els obtinguts amb el sistema d'Ablació Làser desenvolupat en aquest treball.

- Relacionats amb l'estudi de Manuscrits, es van analitzar fragments replicats de les mateixes mostres analitzades per Ablació Laser, tant a nivell de mostres sense tractar, com fragments tractats amb diferents procediments de conservació. La quantitat de mostra necessària en mostres de paper ha resultat ser aproximadament 10 cm^2 (equivalent a 0.1- 0.2 g de mostra) per triplicat. Implica doncs una destructivitat molt

elevada, només assolible en manuscrits sense interès documental com els emprats en aquest treball. En canvi es limita molt l'ús en altres estudis de material d'arxiu en obra real. Actualment es troben molt pocs estudis publicats de caracterització de materials d'arxiu amb aquesta tècnica bàsicament per la destructivitat associada als anàlisis.

- Respecte a la Pintura, s'han realitzat anàlisi de les matèries primeres utilitzades en els simulacres per tal de poder conèixer la composició inicial i interpretar posteriorment els resultats per Ablació Làser al llarg de les primeres proves i optimització del sistema. No s'ha utilitzat però en mostres real per la impossibilitat de separar els diferents estrats que conformen la pintura (capa pictòrica i de preparació). Això implica perdre la relació dels materials constitutius amb la situació que ocupen en l'obra i per tant la pèrdua de la informació estratigràfica. La comparació dels resultats en obra real s'ha fet mitjançant els anàlisi amb el SEM.

1.4.5. Ablació Laser amb Espectrometria de Masses amb Plasma d'Acoblament Inductiu.

Des d'un punt de vista analític, hi ha dos punts crítics per a la caracterització material d'objectes del Patrimoni Cultural: la Heterogeneïtat en la distribució dels materials per una banda; i la necessitat de preservar la integritat física dels objectes per l'altra. Les tècniques d'anàlisi no destructives poden superar aquestes dues limitacions donat que permeten augmentar el nombre de determinacions i replicats millorant la representativitat dels resultats sense un deteriorament addicional. No obstant aquestes tècniques, majoritàriament espectroscòpiques, com ja s'ha comentat anteriorment, aporten informació superficial, perdent per tant informació de capes subjacents. D'aquesta manera quan es requereix l'anàlisi de capes que no es troben en superfície s'ha de prendre una mostra manualment³⁸.

Algunes de les tècniques basades en l'ús de làsers com a sistema de mostreig no manual són el LIBS i l' LA-ICP/MS³⁹. Ambdues tècniques són capaces d'obtenir informació estratigràfica de la zona analitzada minimitzant considerablement el deteriorament produït en l'objecte. Entre altres avantatges del LIBS cal destacar el fet que resulta una tècnica remota, que ni tan sols requereix del contacte amb la zona analitzada i conseqüentment no porta incorporada la limitació relacionada amb la mida i forma dels objectes a analitzar³⁹. D'altra banda, tot i que LA-ICP/MS requereix d'una cel·la d'ablació per recollir el material ablacionat, té com avantatge que permet obtenir no només informació elemental sinó també isotòpica en un ventall molt ampli de concentracions i amb un límit de detecció millor que el del LIBS⁴⁰⁻⁴².

El principal problema de la tècnica de l'ICP/MS per la seva aplicació a Patrimoni és la quantitat de mostra requerida per l'anàlisi, associat al mètode d'introducció de mostra en dissolució i la pèrdua de la informació estructural. La utilització de l'Ablació Làser com a sistema de presa de mostra obre noves possibilitats en l'estudi en el camp, encara que introdueix un escenari més complex en termes de calibratge en mostres no homogènies.

El sistema d' Ablació Làser-ICP/MS combina un sistema de mostreig de mostres sòlides amb una alta resolució espacial de la zona analitzada, amb un detectors de gran sensibilitat per l'anàlisi elemental. El baix límit de detecció de l'ICP/MS aporta l'avantatge de necessitar una quantitat molt petita de mostra sòlida, en el cas de mostres del Patrimoni Cultural, molt inferior que la que normalment es pot extreure de forma manual amb un bisturí. Així l'ús d'un laser per l'extracció d'una micromostra pot ser suficient per l'anàlisi i identificació dels materials constitutius de les obres provocant un deteriorament mínim. Donada la baixa destructivitat associada a la tècnica, és possible la realització de replicats millorant la representativitat dels resultats.

En un equip comercial, la mostra es situa dins d'una cambra estanca (cel·la d'ablació) generalment rectangular amb dos orificis als laterals (un d'entrada i un de sortida) i una finestra frontal de quars. El feix laser es focalitza perpendicularment sobre la mostra mitjançant un sistema òptic i passa a través de la finestra de quars. En impactar sobre la mostra, el laser produeix un petit cràter llevant una quantitat de material de la superfície (ploma). Aquesta ploma de material es conduït per un flux constant de gas portador que travessa la cel·la d'ablació longitudinalment cap a la torxa de l'ICP/MS a través d'un sistema lineal de tubs. Els components principals del sistema d'Ablació Laser acoblat a un ICP/MS es descriuen a continuació:

– *Una font làser*

Un laser és una font de llum coherent i normalment d'alta monocromaticitat i direccionalitat. Els paràmetres determinants per l'elecció d'un laser per aquest tipus d'aplicacions són: la longitud d'ona, l'energia de sortida, el mode de treball i la durada dels polsos.

Al llarg de les primeres èpoques en que es va acoblar un làser a un ICP/MS les primeres investigacions van anar focalitzades en experimentar amb làsers de diferents longituds d'ona i diferents energia de sortida per tal d'avaluar les característiques dels cràters d'ablació, el resultat de la interacció laser-mostra, la formació de l'aerosol, l'atomització i ionització en la torxa i el tipus de senyal obtingut. Fruit d'aquestes investigacions pioneres un dels làsers

actualment més utilitzats és del tipus Nd:YAG 1064 nm, amb quart harmònic i longitud d'ona de sortida final a 266nm, per tant un laser en l'Ultraviolat amb una energia de sortida que variarà en funció de l'aplicació requerida⁴³.

Establert el tipus de laser més adequat per aquesta aplicació, actualment els estudis van orientats a entendre els processos de formació del l'aerosol d'ablació, amb l'objectiu de produir partícules més petites i homogènies per tal de minimitzar l'efecte que el fraccionament pot provocar en la reproduïbilitat dels resultats obtinguts. En aquests sentit un dels factors determinants que s'ha definit actualment és la durada del pols, sent polsos més curts els que produeixen una ploma d'aerosol amb una distribució de mides de partícules més homogènia i petita^{44,45,41}.

El mode de treball regula la intensitat de sortida del làser, que pot ser contínua (anomenada CW, *continous wave*) o polsada, mitjançant tècniques com la commutació Q (*Q-switching*), la sincronització de modes (*mode-locking*) o la commutació de guany (*gain switching*). Per a una mateixa energia del làser, el funcionament polsat permet obtenir potències molt més elevades. Actualment, s'aconsegueixen polsos extremadament curts, de l'ordre del femtosegons (10^{-15} s). Les últimes investigacions posen de manifest que làsers que treballen amb polsos de l'ordre de femtosegons produeixen millors aerosols que els de nanosegons, minimitzant l'efecte de matriu en el procés de creació del feix d'ions a la torxa⁴³. En el cas del sistema desenvolupat en aquesta tesi el laser utilitzat ha estat un Nd:YAG 1064 nm, amb quart harmònic a 266nm i un interval d'energia que pot variar fins a un màxim de 35 mJ. El mode de treball seleccionat pels anàlisi ha estat el polsat amb durada de polsos de l'ordre de 5 nanosegons.

– *Un sistema òptic*

El sistema òptic és un dels components del sistema més variables i es troben publicades moltes configuracions diferents tant comercials com en prototips⁴⁶. Aquest sistema és el que permet focalitzar el feix sobre la superfície de la mostra. Dependrà dels seus components particulars el fet de poder afegir certs accessoris com: homogeneïtzadors de feix làser, miralls i lents de direccionament i amplificació de l'energia làser, sistema de control de diàmetre del feix (i per tant del cràter d'ablació) i finalment la opció d'incorporar una microcàmera per poder observar la zona irradiada i alhora el deteriorament produït durant l'anàlisi.

El disseny del sistema òptic és crític per l'aplicació a Patrimoni donat que determina la grandària de la zona ablacionada (cràter d'ablació) i el conseqüent equilibri entre

deteriorament i representativitat. Alhora determina també la grandària de l'objecte que es pot analitzar i la posició on s'ha de situar la cel·la respecte aquest, per tant es requereix una certa flexibilitat donada la gran quantitat d'objectes, de formes i dimensions diferents, que es volen estudiar.

– *Una cel·la d'ablació*

La cel·la d'ablació és un dels components més determinants de tot el sistema i porta associada una de les limitacions més importants en el camp del Patrimoni. La seva funció és recollir el material ablacionat, i d'evacuar-lo ràpidament per tal de ser conduït cap al detector respectant l'ordre derivat de la seqüència de polsos d'ablació i per tant la informació estratigràfica. La forma, dimensions i dinàmica d'evacuació han estat extensament estudiats en la literatura.

Existeixen diferents dissenys de cel·les també disponibles en el mercat i alhora d'altres propostes experimentals. En termes generals es poden dividir en dues tipologies: *cel·les tancades* i *cel·les de fons obert*. Les cel·les tancades són d'una mida determinada generalment petita (5 cm³). Les mostres també de petit format són introduïdes en el seu interior per l'anàlisi. Les cel·les de fons obert en canvi permeten el posicionament de la cambra d'ablació directament sobre la superfície de la mostra i per tant no porten associada cap limitació en relació a les dimensions de les mostres⁴³.

Els equips comercials de les grans companyies com CETAC Technologies es centren en el desenvolupament de diferents propostes, en la majoria de casos però de cel·les tancades. No existeixen equips comercials amb una configuració LA-ICP/MS incloses les cel·les d'ablació, que permetin l'anàlisi d'objectes de gran format sense el mostreig previ de les zones d'interès. Això implica que només fragments de dimensions específiques (cm³) poden ser analitzats. Aquests equips són aptes per l'estudi de fragments com les mostres de materials arqueològics però no resulten útils per altres estudis en objectes del Patrimoni Cultural, per la necessitat de prendre una mostra prèviament. Aquest fet limita la seva aplicació a objectes més grans.

Algunes aproximacions a sistemes que aborden aquesta problemàtica han anat sorgint focalitzats especialment en el disseny de cel·les d'ablació de fons oberts les quals poden ser posicionades en qualsevol punt de la superfície dels objectes. Aquests nous prototips experimentals han estat 'provats' preferentment en estudis de caracterització material d'objectes metàl·lics, ceràmica, vidre, i materials arqueològics però no en estudis de caracterització d'obres pictòriques⁴⁷⁻⁵¹. Altres aproximacions presenten cambres d'ablació de gran format (23 x 34 x 16 cm), no obstant aquestes presenten una disminució important en la

senyal, pèrdua de sensibilitat, fet que pot dificultar la identificació d'elements en concentracions molt baixes^{47,52}. Altres sistemes més complexos són les cel·les flotants que no requereixen el contacte amb l'objecte⁵³ o directament sistemes amb aspiració que no requereixen ni tant sols la presència d'una cel·la d'ablació, també es troben descrites en aplicacions puntuals⁵⁴.

La cel·la desenvolupada en aquest treball correspon a un disseny de fons obert i pot ser situada en qualsevol zona d'interès sense restriccions en les dimensions dels objectes.

– *Una línia de transport*

L'aerosol és transportat des de la cel·la d'ablació a la torxa de l'ICP/MS mitjançant un flux constant d'un gas que pot ser d'Argó o d'Heli en funció de les mostres analitzades i les possibles interferències que es puguin produir.

Estudis anteriors han avaluat les característiques òptimes dels tubs de la línia de transport en termes de diàmetre i llargada. Tradicionalment el disseny de les cel·les d'ablació i les línies de transport s'ha basat en experiments de prova i error fet que ha implicat un desenvolupament lent.

Els resultats demostren que a la pràctica tots els sistemes experimentals tenen una eficiència de transport del 70-90% i que no depenen ni de la geometria de la cel·la, ni del diàmetre dels tubs o del corrent de gas. L'únic que s'ha determinat com important és el fet que la llargada dels tubs té una influència directe en la forma i intensitat dels senyals resultants i es recomana que sigui inferior a 2m, encara que no es fa referència en cap de les configuracions experimentals a pèrdues substancials de material. Per tant la influència del sistema de transport en el resultat obtinguts és mínima a efectes pràctics⁵⁵⁻⁵⁷.

– *Un Detector*

El detector que va necessàriament associat a l'equip de l'ICP/MS ha estat descrit en l'apartat anterior. En aquest punt sols tornar a fer referència que quan la mostra introduïda en la torxa és un flux heterogeni compost per un gas portador i partícules sòlides, es pot produir una disminució en la reproduïbilitat i representativitat dels resultats. En aquest sentit l'eficiència d'atomització i ionització dependrà de la composició, grandària i estat d'agregació de les partícules. La variabilitat d'aquestes característiques en mostres ablacionades d'objectes del patrimoni generarà variabilitat en la intensitat dels senyals obtinguts i dificultarà qualsevol procés de calibratge.

Aquesta tècnica permet la identificació simultània elemental i isotòpica, i les seves concentracions tant a nivell de majoritaris, minoritaris com traces. L'aplicació de polsos successius sobre un mateix punt, permet l'ablació de material de capes successives i per tant adquirir la informació estratigràfica. Així permet l'obtenció d'informació superficial i estratigràfica en profunditat amb una alta resolució.

Capacitats i limitacions per l'estudi en Patrimoni

La relació entre la intensitat del senyal obtingut i la concentració d'un isòtop concret en un sistema LA-ICP/MS ve determinat per nombrosos factors estretament relacionats amb la configuració de l'equip, característiques del làser - sistema òptic - transport, i d'altres relacionats amb l'ICP/MS, la mostra i l'acoblament. Els més importants són:

- L'energia del laser
- L'estanqueïtat de la cel·la d'ablació
- El flux de gas portador
- El sistema de connexió cel·la - torxa
- El sistema de font d'ions, directament relacionat amb la composició i estat d'agregació del material ablacionat.

La reproduïbilitat general dels resultats dependrà de l'estabilitat instrumental, i aquest punt va molt relacionat amb la reproduïbilitat de l'energia del laser. Alhora l'estanqueïtat de la cel·la determinarà la representativitat del material recollit i l'eficiència de transport la capacitat de mantenir alhora la informació estratigràfica.

Aquests factors poden ser controlats mitjançant la inclusió d'un material de control, de composició i resposta en l'ICP/MS conegudes. Aquest material situat dins la cel·la d'ablació conjuntament amb la mostra permet mitjançant una anàlisi prèvia comprovar el correcte funcionament del sistema abans de treballar sobre les mostres.

D'altra banda la variabilitat que ve relacionada amb les mostres, l'eficiència d'ablació en funció de la matriu i les característiques de l'aerosol produït és més difícil de controlar. Tot i que el sistema de font d'ions en un ICP/MS treballa a unes condicions estàndard de temperatura molt elevada, el llindar inferior de la mida de partícula que pot ser completament atomitzada i ionitzada està restringit a $< 0.2 \mu\text{m}^{58}$. Assumint que el material ablacionat està constituït per

un aerosol de partícules heterogènies i de mida molt variada, es pot inferir que aquest procés pot ser incomplet i parcial. La conseqüència serà la generació d'un patró de distribució d'ions que pot no ser representatiu del material ablacionat d'inici. Aquest fenomen es coneix com fraccionament i és una de les limitacions principals de la tècnica que afecte en gran mesura la reproduïbilitat, exactitud i precisió del sistema.

És impossible predir quina quantitat de l'aerosol inicial serà atomitzat i ionitzat i quina porció serà negligit en el plasma. Per aquesta raó estudis de caracterització material a nivell qualitatiu seran fàcilment assolibles, mentre que el camí cap a la quantificació resulta molt més problemàtic si no s'utilitzen estratègies de calibratge específiques per aquesta tècnica.

En realitat no hi ha cap model de calibratge que sigui adequat per l'estudi de mostres de Patrimoni Cultural. La manca de patrons certificats per aquest tipus de matrius complexes no només en termes de materials constitutius sinó alhora d'envelliment i distribució fa impossible el calibratge i per tant la quantificació dels materials constitutius. La recerca de mètodes de calibratge estar sent en l'actualitat un dels temes de recerca més importants. Diferents solucions i aproximacions es tracten en més detall en l'apartat corresponent.

La resolució en superfície dependrà de la precisió de moviments del porta objectes i la capacitat d'aquest de fer cràters molt propers entre ells, en general de poques micres de distància. En profunditat dependrà del material ablacionat i de l'energia dels polsos làser. En termes generals però la resolució en profunditat es troba entre 1 i 10 μm per pols. Aquesta resolució és compatible amb la informació necessària en estudis de Patrimoni i en particular per a les aplicacions proposades, tant en pintura per diferenciar entre capes com per l'anàlisi de línies de tinta en superfície en estudis de manuscrits.

La quantitat de mostra necessària és molt petita, de l'ordre de nanograms. Aquesta quantitat és suficient per ser detectat i alhora minimitza en gran mesura el deteriorament associat a l'anàlisi.

Així el deteriorament produït ve determinat pel diàmetre del feix làser. Tant en equips comercials com en d'altres experimentals, els diàmetres que es troben citats en la bibliografia varien entre les 50 i 100 μm . Els cràters originats no són observables a ull nu i en molts casos són del mateix ordre de magnitud que les pròpies irregularitats de les obres i inferior a l'heterogeneïtat present tant en pintura com en manuscrits. Segons la naturalesa del material ablacionat, sobretot en mostres amb un alt contingut de matèria orgànica, els cràters d'ablació poden formar unes aureoles negres, segurament fruit de la combustió d'aquesta porció

orgànica. Aquest però és de fàcil eliminació i no comporta una degradació afegida més enllà del cràter pròpiament.

Aplicacions per l'estudi en Patrimoni

Malgrat les limitacions existents, la tècnica LA-ICP/MS ha esdevingut de gran interès des de la seva introducció als anys 80s. Alguns dels avantatges més interessants com són l'anàlisi elemental i isotòpic de mostra sòlida amb identificació simultània i multi elemental de majoritaris, minoritaris i traces amb una alta selectivitat; combinat amb l'eliminació del procés de pretractament de les mostres, la fa una tècnica molt atractiva.

Com s'ha comentat anteriorment la major part dels estudis realitzats mitjançant LA-ICP/MS han estat aplicats a l'estudi d'objectes metàl·lics, ceràmica o vidre⁵⁹, però fins a dia d'avui són poques les aplicacions a pintura publicades sent algunes de les referències més recents del 2005⁶⁰ per la detecció de falsificacions en pintura de cavallet, recerca que també ha estat citada al 2013⁶¹. No obstant el sistema de captura de l'aerosol ablacionat es va dur a terme mitjançant filtres entremitjos fet que pot provocar la pèrdua de la informació estratigràfica.

Des d'aquesta publicació es poden trobar estudis sobre pigments de terres naturals com ocres amb una aproximació a la contextualització d'obres desconegudes mitjançant la relació entre els materials de referència de diferents mines d'extracció i aquells identificats en obra original⁶².

En ambdós casos descrits una aproximació qualitativa dels materials constitutius de les mostres analitzades resultava suficient i no contempla doncs les restriccions relacionades amb el fraccionament i el calibratge.

D'altra banda en el camp específic de Materials d'Arxiu les aproximacions han estat varies i més abundants, sobretot com a eina per avaluar l'eficiència de tractaments de conservació (en especial tractaments contra la corrosió de les tintes ferro gàl·liques com les desacidificacions)⁶³. En aquestes aplicacions concretes preval la gran resolució espacial en tots els eixos i la capacitat de realitzar mapes de distribució (en particular de la concentració i la distribució de la reserva alcalina en manuscrits abans i després de tractaments de desacidificació).

1.5. Consideracions Finals

El sistema ICP/MS mostra un bon límit de detecció però algunes dificultats importants per a l'aplicació a Patrimoni com són: la quantitat de mostra requerida per l'anàlisi, la necessitat de dissoldre les mostres i per tant la pèrdua de la informació estratigràfica i de distribució i finalment dificultats en el calibratge.

D'altra banda la tècnica de L'ablació Làser-ICP/MS millora els aspectes relacionats amb la quantitat de mostra i la obtenció d'informació estratigràfica. No obstant apareixen altres dificultats derivades del disseny del sistema òptic i de la cel·la o la necessitat del seguiment de l'estabilitat instrumental. També es fa necessari un estudi de les capacitats potencials en relació a la resolució espacial i finalment l'estudi de les diferents estratègies de calibratge.

L'objectiu d'aquest treball ha estat la construcció d'un sistema d'ablació laser ICP/MS per l'anàlisi d'objectes del patrimoni cultural amb el disseny d'una cel·la d'ablació que permeti l'anàlisi directe del material sense restriccions en les mides de les mostres. Les capacitats del sistema per aquest tipus d'aplicació han estat avaluades en termes de degradació/destructivitat associada als anàlisis i a la capacitat d'adquirir informació en profunditat.

- Els estudis focalitzats en l'aplicació a Pintura de Cavallet han estat orientats en estudiar les capacitats del sistema en l'adquisició de resultats qualitius de les mostres analitzades, avaluant també la resolució en profunditat i la capacitat de diferenciar capes estratigràfiques primes impossibles de definir amb altres tècniques analítiques.
- D'altre banda avaluar les capacitats de resolució espacial i en profunditat en estudis de caracterització material en mostres de Material d'Arxiu s'ha vist complementat pel desenvolupament d'una metodologia d'anàlisi que permet el calibratge i la obtenció d'informació semi-quantitativa avaluant l'estabilitat instrumental i la reproduïbilitat dels resultats en diferents matrius i situacions.

En ambdues aplicacions el tractament de les dades ha estat desenvolupat específicament per cada cas. A més el disseny de protocols d'anàlisi que permetin establir quin ha de ser el número de determinacions replicades necessàries per obtenir resultats reproduïbles (en relació a l'estabilitat instrumental) i alhora representatius (en relació a la naturalesa i heterogeneïtat de les mostres) pot conduir a establir unes condicions experimentals on la

dispersió dels resultats es vagi reduïda al mínim. Aquesta ha estat una de les aproximacions realitzades en l'estudi de manuscrits antics.

La singularitat de les obres, sobretot relacionada per una banda a la seva elaboració manual i artesana, en moltes ocasions arbitrària i supeditada als materials disponibles en cada època i a la inspiració creativa o la casuística del moment, dificulta molt l'elaboració de protocols generals, sent la tendència normal la d'elaborar estudis ben acotats i definits amb l'objectiu de resoldre problemes puntuals.

Aquesta aproximació puntual, es veu reflexada en l'organització dels treballs realitzats en aquesta tesi doctoral que aborda en cada aplicació alguns dels paràmetres determinants que defineixen les capacitats i limitacions de la tècnica de Ablació Laser amb Espectrometria de Masses amb Plasma d'Acoblament Inductiu per l'estudi d'objectes del Patrimoni Cultural

1.6. Referències

1. UNESCO. Convención sobre la protección del patrimonio mundial, cultural y natural. (1972). at <<http://whc.unesco.org/archive/convention-es.pdf>>
2. Macarrón, A. M. *Historia de la Conservación y la Restauración: desde la antigüedad hasta finales del siglo XIX*. (Tecnos, 1995).
3. Macarrón, A. M. *La conservación y la restauración en el siglo XX*. (Tecnos, 1998).
4. Brandi, C. *Teoría de la Restauración*. (Alianza, 1988).
5. Gómez, M. L. *La Restauración, Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. (Ediciones Cátedra, 1998).
6. Calvo, A. *Conservación y restauración de pintura sobre lienzo*. (Ediciones del Serbal, 2002).
7. London, N. G. Methods and materials of Northern European painting in the National Gallery, 1400-1550. *Natl. Gall. Tech. Bull.* **18**, 1–55 (1997).
8. Oliver, J. in *The Collections of the National Gallery of Art Systematic Catalogue 70–71* (National Gallery Washington, 1993).
9. Cennini, C. *El Libro del Arte*. (Ediciones Akal S.A., 1988).
10. Smith, C. S. & Hawthorne, J. G. Mappae clavicula: a little key to the world of medieval techniques. *Trans. Am. Philos. Soc.* 1–128 (1974).
11. Van Engen, J. Theophilus Presbyter and Rupert of Deutz: The Manual Arts and Benedictine Theology in the Early Twelfth Century. *Viat. Mediev. Renaiss. Stud.* **2**, 147–163 (1980).
12. Buijnsters-Smets, L. *Jan Massys: een Antwerps schilder uit de zestiende eeuw*. (Centraal Boekhuis, 1995).

13. Martens, D. Note sur Jan Massys : une récente monographie et un tableau méconnu conservé a Gérone. *D'art: Revista del Departament d'Història de l'Art* 203–208 (1995).
14. Boston, M. F. A. CAMEO, Conservation & Art Materials Encyclopedia Online. at <http://cameo.mfa.org/wiki/Main_Page>
15. Plesters, J. Joyce plesters. *Studies Conserv.* **14**, 62–74 (1969).
16. Plesters, J. A preliminary note on the incidence of discolouration of Samlt in oil media. *Stud. Conserv.* **14**, 62–74 (1969).
17. Occidentale, E. N. E. Aux origines des bleus de cobalt : les débuts de la fabrication du saffre et du smalt en europe occidentale, par m. françois delamare. (2008).
18. Mühlethaler, B. & Thissen, J. Smalt. *Stud. Conserv.* **14**, 47–61 (1969).
19. Gettens, J. & West, E. Azurite and Blue Verditer. *Stud. Conserv.* **11**, 57–60 (1966).
20. Burmester, A. & Krekel, C. The relationship between Albrecht Durer's palette and Fifteenth/Sixteenth century pharmacy Lists: The use of Azurite and Ultramar. *Stud. Conserv.* **43**, 101–105 (1998).
21. University of Leiden. *Historical Painting Techniques, Materials, and Studio Practife*. (Getty Conservation Institute, 1995).
22. Križnar, A., Valme del, M., Paz de la, F., Respaldiza, M. Á. & Vega, M. A Panel Painting by the Master of Female Half-Lengths analysed by portable XRF. *Coalition* **21**, 2–8 (2011).
23. Calderón, T. La escritura como elemento artístico de interés científico. *La Cienc. y el Arte, ciencias Exp. y Conserv. del Patrim. Histórico* **IV**, 212–222 (2012).
24. Martínez, S. *La indústria de la fabricació de pasta de paper, de paper i cartró*. (Generalitat de Catalunya, 2006).
25. Kolar, J. & Strlič, M. *Iron gall inks: on manufacture characterization degradation and stabilization*. (National and University Library, Ljubljana, 2006).
26. Neevel, J. G. Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, Based on the Natural Anti-Oxidant Phytate. *Int. J. Forensic Doc. Exam.* **5**, 130 to 137 (1999).

27. Wagner, B., Bulska, E., Hulanicki, a, Heck, M. & Ortner, H. M. Topochemical investigation of ancient manuscripts. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **369**, 674–9 (2001).
28. Whitmore, P. M. Evaluation of the Bookkeeper Process Chemistry. *Technical Evaluation Team Report for the Preservation Directorate, Library of Congress* 1–10 (1993).
29. Calvo, A. *Conservación y Restauración. Materiales técnicas y procedimientos. De la A a la Z.* (Ediciones del Serbal, 2003).
30. NanoForArt. (2011). at <<http://www.nanoforart.eu/>>
31. Giorgi, R. *et al.* Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage : Paper and Canvas Deacidification Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage : Paper and Canvas Deacidification. *Langmuir* **18**, 8198–8203 (2002).
32. Poggi, G. *et al.* Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper. *Langmuir* **26**, 19084–19090 (2010).
33. Matteini, M. & Moles, A. *Ciencia y restauración.* (Editorial Nerea, 1984).
34. TAPPI- The Technological Association of the Pulp and Paper Industry. T 553-om 5 Alkalinity of paper as calcium carbonate (alkaline reserve of paper). **7**, 3–7 ,2005
35. International Organization for Standardization. Iso 6588-1: Paper, board and pulps- Determination of pH of aqueous extrats- Part1: Cold Extraction,2005
36. TAPPI - The Technological Association of the Pulp and Paper Industry.T 529 om-99 Surface pH measurement of paper 1999
37. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Neiman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental.* (McGraw-Hill, 2001).
38. Rosi, F. *et al.* A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **71**, 1655–62 (2009).
39. Nevin, A., Spoto, G. & Anglos, D. Laser spectroscopies for elemental and molecular analysis in art and archaeology. *Appl. Phys. A* **106**, 339–361 (2011).
40. Bordalo, R., Morais, P. J., Young, C. R. T. & Almeida, R. M. CHARACTERISATION OF LASER - INDUCED PHYSICAL ALTERATIONS OF PIGMENTED OIL. 47–59 (2012).

41. Koch, J. & Günther, D. Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.* **65**, 155–62 (2011).
42. Pérez-Arantegui, J., Montull, B., Resano, M. & Ortega, J. M. Materials and technological evolution of ancient cobalt-blue-decorated ceramics: Pigments and work patterns in tin-glazed objects from Aragon (Spain) from the 15th to the 18th century AD. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 2499–2509 (2009).
43. Giussani, B., Monticelli, D. & Rampazzi, L. Role of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in cultural heritage research: a review. *Anal. Chim. Acta* **635**, 6–21 (2009).
44. Kuhn, H.-R. & Günther, D. The agglomeration state of nanosecond laser-generated aerosol particles entering the ICP. *Anal. Bioanal. Chem.* **383**, 434–41 (2005).
45. Kuhn, H.-R. & Gunther, D. Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass. *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 1158 (2004).
46. Vanhaecke, F. & Introduction, I. Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. 55–78 (2010). doi:10.1002/mas
47. Devos, W., Moor, C., Lienemann, P. & Du, C.-. Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). 621–626 (1999).
48. Kántor, T., Király, E., Bertalan, É. & Bartha, A. Gas-flow optimization studies on brass samples using closed and open types of laser ablation cells in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **68**, 46–57 (2012).
49. Wagner, B. & Jędral, W. Open ablation cell for LA-ICP-MS investigations of historic objects. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 2058 (2011).
50. Yu, N., Song, Y., Yang, Y., Ma, Q. & Wang, C. Study on the glasswares discovered in the underground palace of the Da Bao En Temple in the North Song Dynasty (AD960-AD1127) in Nanjing, China. *Sci. China Technol. Sci.* **55**, 2006–2012 (2012).
51. Zhu, T. *et al.* Study on the Provenance of Xicun Qingbai Wares From the Northern Song Dynasty of China. *Archaeometry* **54**, 475–488 (2012).
52. Carugati, G., Rauch, S. & Kylander, M. E. Experimental assessment of a large sample cell for laser ablation-ICP-MS, and its application to sediment core micro-analysis. *Microchim. Acta* **170**, 39–45 (2010).

53. Asogan, D., Sharp, B. L., O' Connor, C. J. P., Green, D. a. & Hutchinson, R. W. An open, non-contact cell for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 917 (2009).
54. Kovacs, R., Nishiguchi, K., Utani, K. & Günther, D. Development of direct atmospheric sampling for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **25**, 142 (2010).
55. Horn, I. & Günther, D. The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: Implications for LA-ICP-MS. *Appl. Surf. Sci.* **207**, 144–157 (2003).
56. Bleiner, D. & Gunther, D. Theoretical description and experimental observation of aerosol transport processes in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 449–456 (2001).
57. Koch, J., Feldmann, I., Jakubowski, N. & Niemax, K. Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **57**, 975–985 (2002).
58. Günther, D., v. Quadt, A., Wirz, R., Cousin, H. & Dietrich, V. J. Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards. *Microchim. Acta* **136**, 101–107 (2001).
59. Walton, M., Eremin, K., Shortland, a., Degryse, P. & Kirk, S. Analysis of Late Bronze Age Glass Axes From Nippur-a New Cobalt Colourant. *Archaeometry* **54**, 835–852 (2012).
60. Smith, K., Horton, K., Watling, R. J. & Scoullar, N. Detecting art forgeries using LA-ICP-MS incorporating the in situ application of laser-based collection technology. *Talanta* **67**, 402–13 (2005).
61. Glaus, R. *et al.* Isotope ratio determination of objects in the field by portable laser ablation sampling and subsequent multicollector ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 801 (2013).
62. Gil, M. *et al.* Rediscovering the palette of Alentejo (Southern Portugal) earth pigments: provenance establishment and characterization by LA-ICP-MS and spectra-colorimetric analysis. *Appl. Phys. A* **96**, 997–1007 (2009).
63. Wagner, B. & Bulska, E. On the use of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the investigation of the written heritage. *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 1325–1329 (2004).

Capítol 2. Desenvolupament del Sistema LA- ICP/MS: Capacitats i Limitacions

2.1. Introducció

L'objectiu principal dels estudis en Patrimoni és proporcionar informació que permeti conèixer millor les activitats culturals de l'home, a través del seu reflex en els objectes que ha anat conservant al llarg de la Història.

Per a aquesta finalitat és necessari l'estudi formal i material dels objectes per poder-los relacionar amb un procés creatiu concret, reflex de la personalitat de qui els va crear, o de l'entorn cultural els engloba. A més contribuint a una millor comprensió del seu significat, usos i funció social; per a aprofundir en els costums, creences i hàbits de les gents que els han produït.

Però els objectes són molt variats, es troben gran quantitat d'exemplars diferents, amb mides, formes i materials diferents. Alhora aquests materials estan constituïts parcial o totalment per una composició molt heterogènia, molts cops única i desconeguda.

En conseqüència, els estudis de caracterització material s'han de plantejar segons tres premisses d'inici, marcades per la pròpia obra i pel seu ús social.

- El manteniment de la integritat física, preval la recerca de mètodes d'anàlisi amb una destructivitat associada als anàlisis baixa
- L'heterogeneïtat intrínseca tant en la forma i dimensions, com en la composició i distribució dels materials, ja sigui intencionada o aleatòria.
- La singularitat de cada objecte, en relació als materials emprats originalment, la seva evolució en el temps, afegits històrics i processos de conservació aplicats.

Aquestes característiques dels objectes condicionen com s'han de fer els estudis i estableixen alhora les necessitats analítiques.

Així és necessari el desenvolupament i aplicació de tècniques analítiques que mantinguin la integritat física dels objectes però que permetin l'obtenció d'informació representativa, tant en superfície com en profunditat, de majoritaris i minoritaris tant dels originals com dels afegits històrics. D'altra banda obtenir també informació d'alteracions conseqüència del canvi d'ús o gust, així com de processos d'envelliment o modificacions originats per processos de

restauració, avaluant també amb això l'activitat cultural i artístics esdevinguda en el temps transcorregut des de la seva creació.

2.2. Desenvolupament del Sistema: Descripció i característiques

Els dos aspectes fonamentals en el desenvolupament del sistema han estat el sistema òptic (Figura 2.4) i el disseny de la cel·la d'ablació (Figura 2.2). Altres components associats a aquests han estat la taula on posicionar el sistema d'ablació làser amb el posicionament d'una càmera de seguiment, aquesta incorporada després d'una primera fase de funcionament. L'aspecte final del prototip es pot veure en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Imatge de la Taula amb el sistema òptic, el laser i la càmera de control

Les primeres proves, el disseny del sistema òptic i la instal·lació tant del laser com de la càmera de control, es van dur a terme amb la col·laboració de la Universitat Politècnica de Terrassa, en concret amb l'Escola d'Òptica.

El sistema òptic dissenyat per aquesta aplicació, està format per un laser de baixes energies, el qual és dirigit sobre la mostra. El camí òptic que segueix consta d'un seguit de miralls que permetem l'enfocament sobre la superfície de l'obra; i una lent, la qual depenent de la seva posició, permet variar l'energia per unitat de superfície rebuda per l'obra. Seguidament un pinhole, que és una peça que determina l'àrea analitzada (diàmetre del cràter d'ablació). El procés d'ablació és seguit per una càmera que comparteix el mateix camí òptic que el laser.

D'altra banda la construcció de la cel·la d'ablació mòbil i de fons obert es va encarregar a l'empresa de material de laboratori Àfora. La cel·la és de vidre, mentre que la finestra frontal és de quars, material transparent a la radiació a 266nm. Gràcies al seu fons obert, aquesta cel·la es pot situar en qualsevol punt de la mostra/objecte a analitzar. Les dimensions i forma afavoreixen el pas del flux de gas i alhora l'evacuació del material ablacionat. Especial interès es va prestar al gruix de la cel·la que, posicionada en contacte amb l'objectiu del sistema òptic, situa el punt focal del laser exactament sobre la superfície de la mostra (Figura 2.3), minimitzant la dificultat de trobar el punt de màxima energia i fent que aquest sigui fàcilment reproduïble.

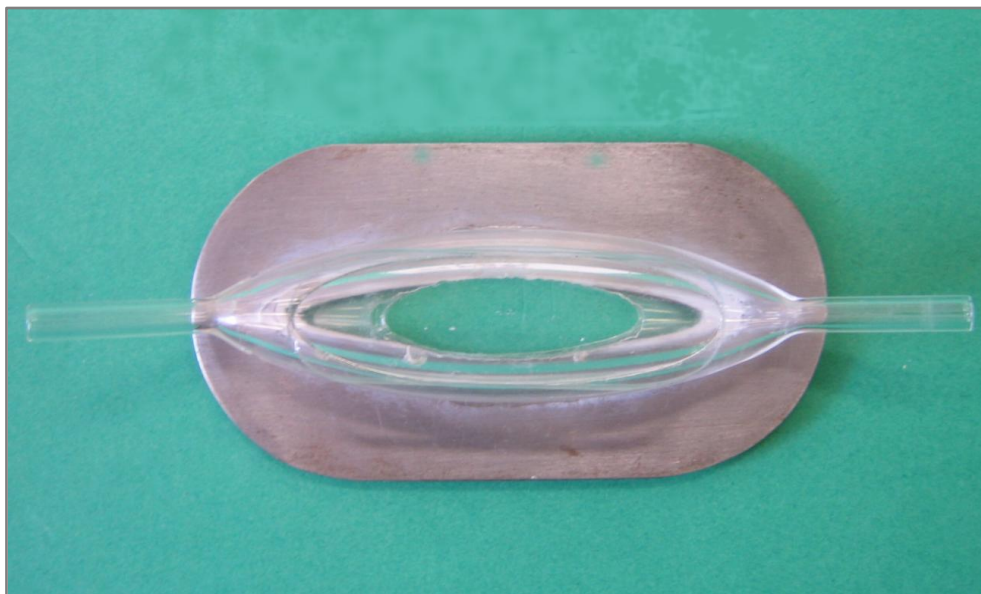


Figura 2.2. Imatge de la cel·la d'ablació desenvolupada. Dimensions 17x4 x 1,7cm / 28g

La segona fase va ser l'acoblament amb el detector (ICP/MS). Això implica la substitució del nebulitzador (sistema d'introducció de mostra en solució) per un adaptador que permet la introducció de mostra sòlida en suspensió. A més, la connexió de la cel·la d'ablació amb la torxa de l'ICP/MS demana la col·locació del sistema de transport, els tubs i els connectors que

permetran l'entrada del material ablacionat. Finalment es realitza una adaptació d'un cavallet convencional de pintura on posicionar les mostres verticalment i davant de l'objectiu del sistema òptic. Aquest ha estat modificat amb la incorporació d'un doble micròmetre per variar amb precisió la posició del porta objectes.

En la Figura 2.3 es poden observar imatges de detall d'alguns components importants com són: a) detall de l'acoblament per la introducció de mostra sòlida en suspensió; b) imatge del nebulitzador per la introducció de mostra en solució, substituït per aquesta aplicació; c) imatge del posicionament de la cel·la verticalment i en contacte amb l'objectiu del sistema òptic; d) imatge de la modificació del cavallet amb un carro micromètric amb cremallera que permet el moviment horitzontal i vertical de la mostra. Les modificacions han estat realitzades en el taller mecànic de la Facultat de Químiques de la Universitat de Barcelona.

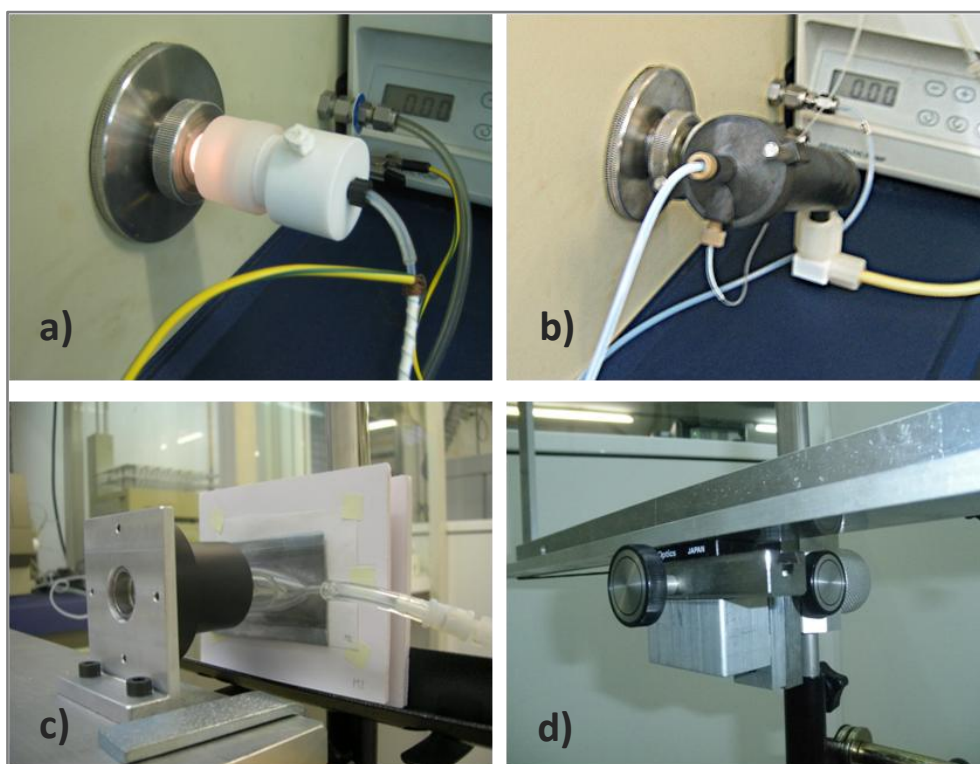


Figura 2.3. Imatges de detall d'alguns components importants. a) detall de l'acoblament b) imatge del nebulitzador; c) imatge del posicionament de la cel·la; d) imatge de detall de la modificació del cavallet.

L'aspecte final del prototip es pot veure en la Figura 2.1, mentre que un esquema general que inclou la taula del sistema d'ablació amb la posició de la cel·la sobre la mostra, el sistema de transport, l'acoblament amb l'ICP/MS i la càmera de control es poden observar en la Figura 2.5.

D'aquesta manera el funcionament general consisteix en un feix laser dirigit pels miralls 1 i 2 per passar directament pel pinhole. El pinhole és una peça metàl·lica amb un orifici circular que modifica el diàmetre del feix fonamental del laser i que determina el diàmetre final del cràter d'ablació. Aquesta peça es pot substituir en funció del diàmetre desitjat sent 20, 50, 100 i 200 micres els diàmetres de cràter disponibles en aquest prototip. Davant del pinhole es pot situar una lent per incrementar l'energia del feix en 9 posicions. Aquesta configuració permet no sols variar les dimensions dels cràters d'ablació (mínima destructivitat), sinó que alhora permet modificar l'energia del feix laser en funció del material analitzat (eficiència d'ablació) i alhora un control més versàtil de la resolució en profunditat (material ablacionat per pols).

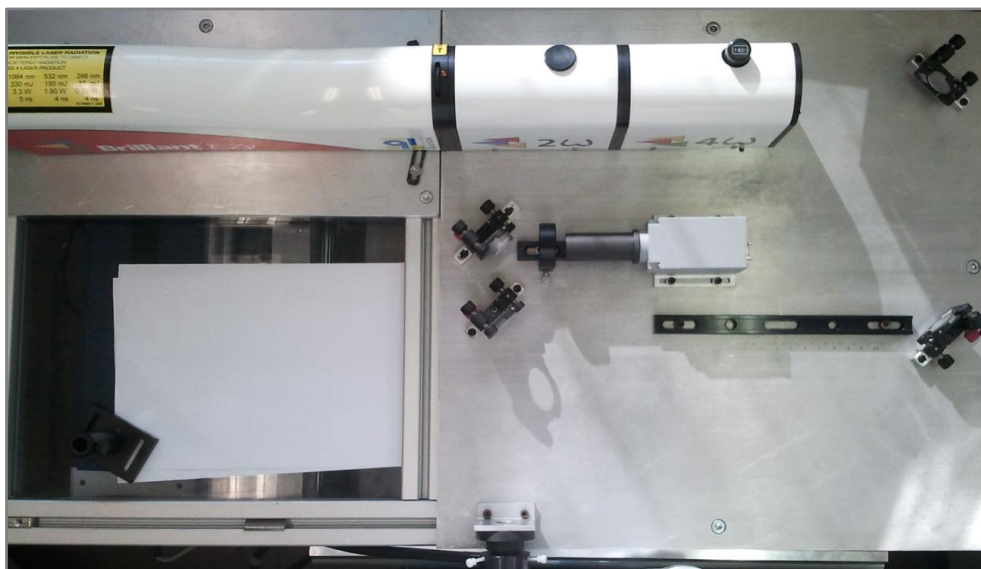


Figura 2.4. Vista superior del sistema: laser, sistema òptic i càmera durant la construcció.

Així, el feix passa pel pinhole i és dirigit pel mirall 3 cap a l'objectiu el qual el focalitza sobre la mostra. El mirall 3 té unes característiques diferents a la resta, gràcies a una combinació específica en el seu recobriment, permet per una banda reflectir el feix laser en l'ultraviolat i alhora és transparent a la llum en el visible. Aquesta característica possibilita, gràcies a un anell de llum situat en l'objectiu, la generació d'una imatge visible en la càmera, la qual es troba connectada a un ordinador portàtil per un connector USB. La càmera és un component imprescindible del sistema donat que permet situar el feix laser sobre la zona d'interès i alhora controlar en tot moment l'evolució de la degradació produïda sobre la mostra.

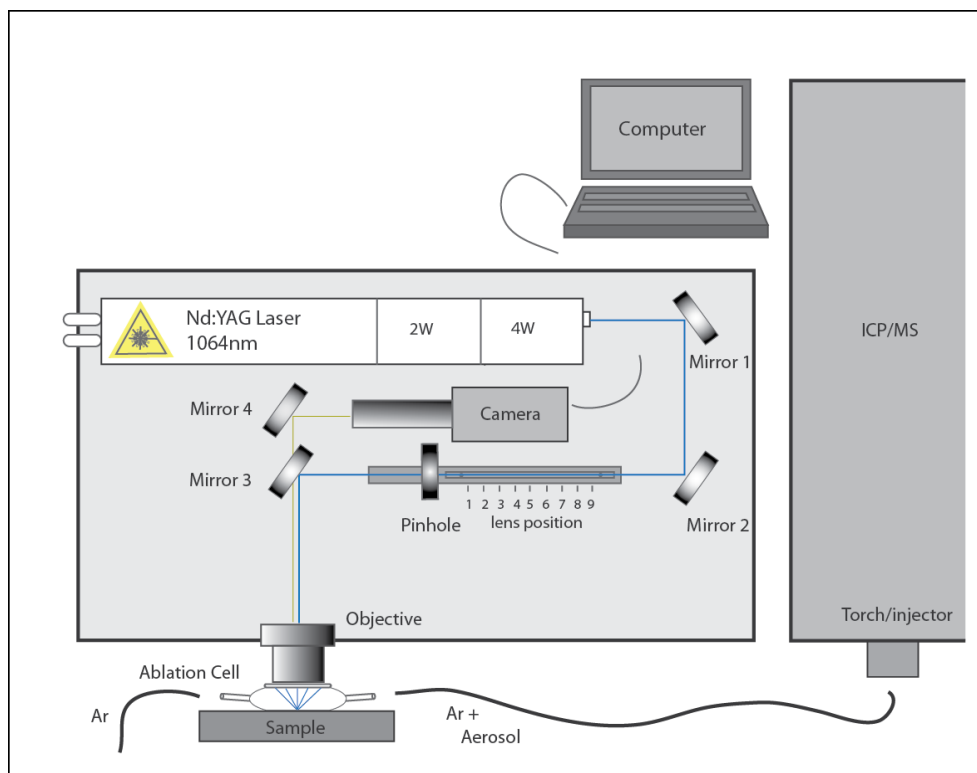


Figura 2.5. Esquema del sistema amb el posicionament de la mostra i l'acoblament amb l'instrument d'anàlisi

Un cop el feix impacta amb la mostra, es genera una ploma de material en suspensió que mitjançant un flux constant de gas (Ar) és portat fins a la torxa a través del sistema de transport. La descripció detallada dels diferents components i les condicions d'anàlisi es troben tabulades en la Taula 2.1.

En la Figura 2.6 es pot veure una imatge general del sistema en funcionament en una sessió d'anàlisi de mostres de Materials d'Arxiu. En la Figura 2.7 una imatge de detall del posicionament de la cel·la en una aplicació a Pintura de Cavallet en mostra real. La pintura analitzada és *Retrat de Piero de Medici 'il Gotoso'* atribuïda a Jacopo Pontormo s.XVI.

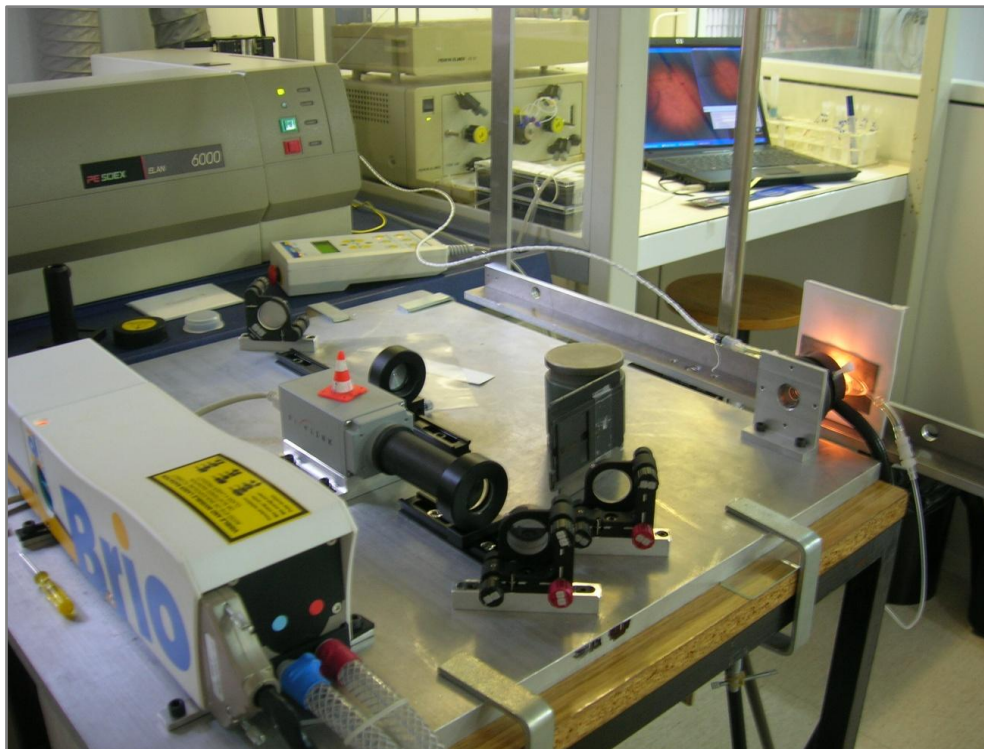


Figura 2.6. Imatge general del sistema en funcionament

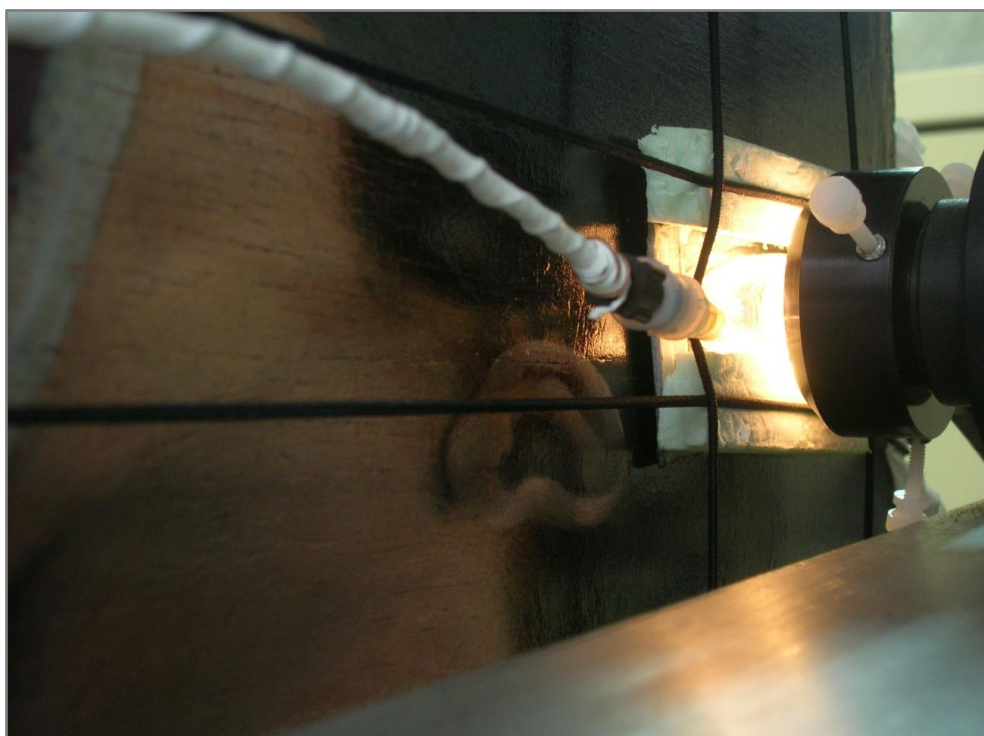


Figura 2.7. Imatge de detall del posicionament de la cel·la durant una aplicació a obra real, anàlisi de Pintura de Cavallet.

Taula 2.1. Característiques generals del sistema i els seus components

Paràmetre	Descripció
Laser	Brio/Brilliant Nd:YAG (1064 nm) amb FHG (266nm)
Mode Laser	Q-switch
Freqüència de repetició	2Hz
Energia fonamental	35mJ
Energia a 2 Hz	2mJ
Durada del pols	5ns
Diàmetre de pols	variable 20, 50, 100, 200micres
Càmera	CMOS Color Pixelink (Model PL-B742U)
ICP/MS	Perkin Elmer Elan 6000
Detectors	simultani ANA/PUL
Rf power	1150W
Nº elements mètode	10
Dwell time	10.0 ms
Nº sweeps	10
Flux Gas	0.7 L/min

2.3. Integritat/ Destructivitat

La destructivitat associada al mètode d'anàlisi és un dels punts més importants per l'avaluació del sistema. Aquest ve determinat, com ja s'ha comentat, per la necessitat d'obtenir resultats representatius de la mostra analitzada, superant l'heterogeneïtat intrínseca de les mostres/objectes del Patrimoni Cultural, amb la realització de mesures replicades, però sense comprometre la integritat física dels objectes estudiats i per tant respectant la conservació a llarg termini.

En aquest sentit l'avaluació de l'efecte de l'ablació laser es durà a terme mitjançant l'estudi dels cràters d'ablació produïts en funció dels diferents materials estudiats, és a dir Pintura de

Cavallet i Materials d'Arxiu per separat. Inicialment també es presenten els resultats obtinguts en termes de diàmetre i reproduïbilitat dels cràters d'ablació en l'anàlisi d'un material de control.

2.3.1. Pintura de Cavallet

La formació dels cràters d'ablació ve directament condicionada per la matriu a analitzar i dependrà de les propietats d'absorció i reflexió de la radiació incident del material i alhora per la seva conductivitat tèrmica. Aquests punts faran variar l'eficiència d'ablació produint cràters d'ablació diferents en funció del pigment, el medi o la quantitat de polsos aplicats en l'anàlisi. Així en aquest apartat es descriuen els efectes en diferents matrius, definint el diàmetre i la forma dels cràters en mostres de Pintura de Cavallet realitzades al laboratori així com la comparació a obra real.

- Cràters sobre el material de control

El material de control seleccionat és un gomet blau de producció industrial. Es realitza l'avaluació dels cràters d'ablació per diferents pinholes així com la capacitat de realitzar xarxes de punts properes avaluant alhora la resolució espacial inicial del sistema. Es seleccionen tres fragments per ser analitzats en un mateix dia i sense moviment de cel·la per diferents pinholes (Figura 2.8).

En la Figura 2.9 es poden observar imatges de detall del resultat de les ablacions sobre el material de control. En la primera imatge es pot veure com tot i que el cràter d'ablació és petit i de l'ordre i dimensions esperades, també es crea un anell blanc al voltant el qual, tot i que de poca profunditat, contribueix a un deteriorament no esperat. La presència o absència d'aquest anell serà avaluada en pintura posteriorment.

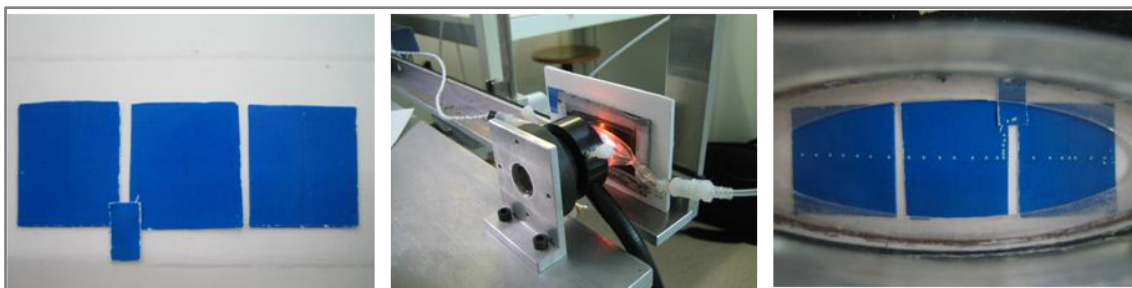


Figura 2.8. Imatge de detall de tres fragments de material de control, el posicionament durant l'anàlisi i el resultat d'una línia de punts.

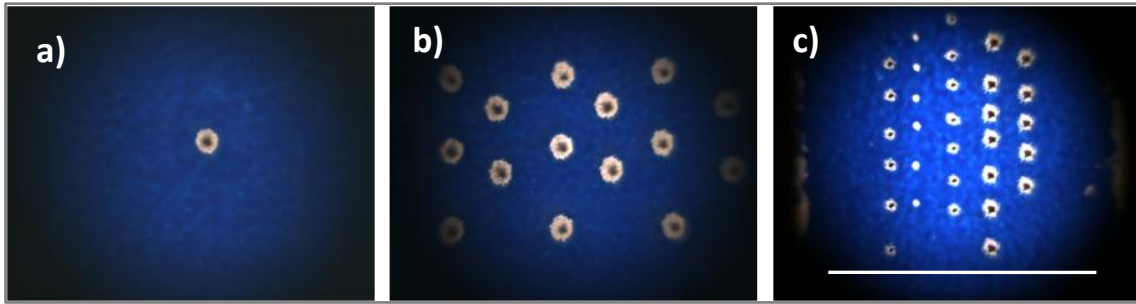


Figura 2.9. Imatge de detall de tres fragments. a) imatge d'un sol punt d'anàlisi, b) una xarxa de punts; c) comparació dels cràters d'ablació originats pels pinholes de 100, 50 i 20 micres de diàmetre. La línia inferior equival a 4mm.

- *Anàlisi d'obres simulacre en pintures*

Per l'estudi de les capacitats del sistema per l'anàlisi a Pintura de Cavallet es van elaborar en el laboratori un conjunt de pintures de composició coneguda (Figura 2.10). Aquests anàlisi van servir per l'optimització del sistema, per l'estudi dels cràters d'ablació i posteriorment per l'anàlisi i tractament de les dades abans de l'aplicació del prototip a obra real.

Les teles elaborades en el laboratori estan formades cadascuna per capes de dos pigments. Aquestes capes estan distribuïdes de manera que la tela final té una zona a cada extrem amb una única capa de cada pigment, mentre que les dues línies centrals contenen la superposició de les diferents capes en ordre invers. Les pintures es classifiquen en pintures Blaves i Vermelles i combinen un pigment orgànic i un inorgànic. Les blaves presenten la combinació de Blau de Prússia i Blau de Ftlaocianina, mentre que les vermelles combinen Hematites i Laca Carmí. Tant les teles Blaves com les Vermelles han estat pintades en dos medis diferents obtenint dues teles amb la tècnica de la Pintura a l'Oli i dues amb Trep (Figura 2.10). En la Figura 2.11 es poden observar les teles durant una sessió d'anàlisi.

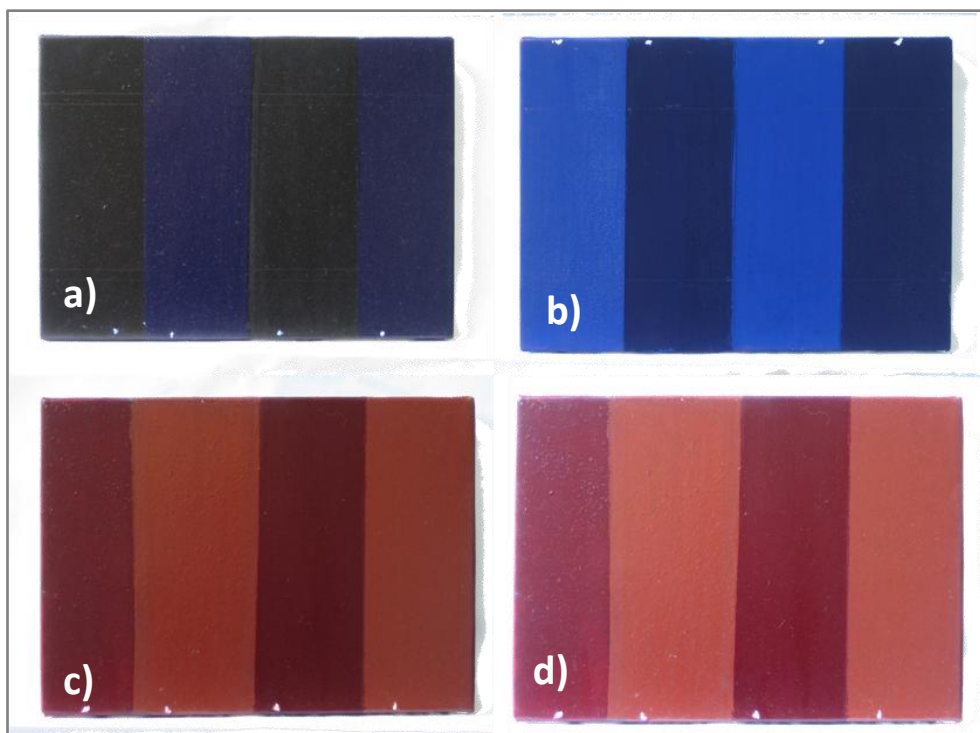


Figura 2.10. Imatge de les diferents teles elaborades en el laboratori. a) combinació de blaus en medi oli, b) combinació dels mateixos pigments en medi tremp, c) combinació de vermells en medi oli, c) combinació dels mateixos pigments en medi tremp.

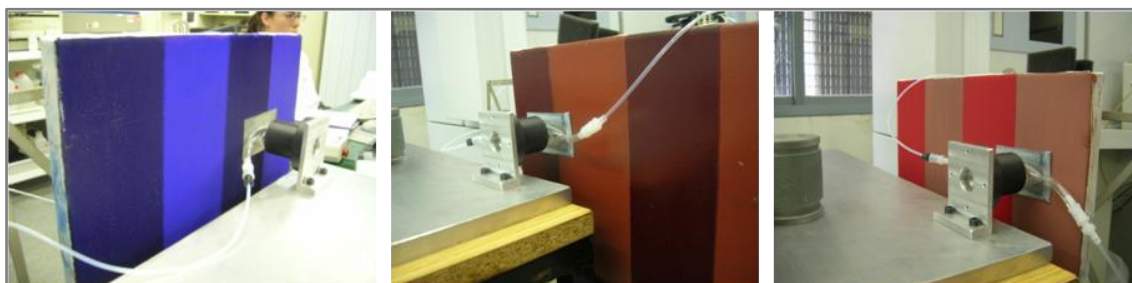


Figura 2.11. Imatges durant una sessió d'anàlisi.

- *Avaluació de la formació dels cràters en teles simulacre*

El resultat dels anàlisis en termes de **formació dels cràters d'ablació** es veuen condicionats pel medi utilitzat en la tècnica pictòrica i no tant en relació amb el pigment present. D'aquesta manera es pot observar com els cràters d'ablació es presenten circulars i ben delimitats en pintura a l'oli (Figures 2.12b i 2.13b) mentre que en la tècnica pictòrica del tremp, els craters resultants deixen de ser circulars per adaptar-se a la distribució de les partícules de pigments. Aquesta diferència pot venir relacionada amb el fet que l'oli com aglutinant forma unes capes

molt més ben cohesionades, a diferència del tremp on el lligant és més dèbil (Figures 2.12a i 2.13a).

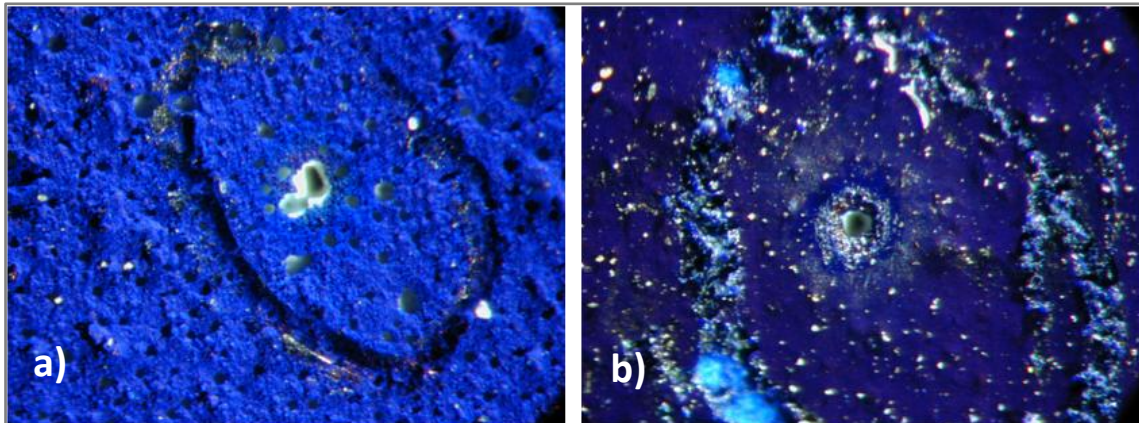


Figura 2.12. Imatge de detall dels cràters d'ablació resultants en l'anàlisi de capes formades per Blau de Ftalocianina, a) tècnica al tremp, b) tècnica a l'oli

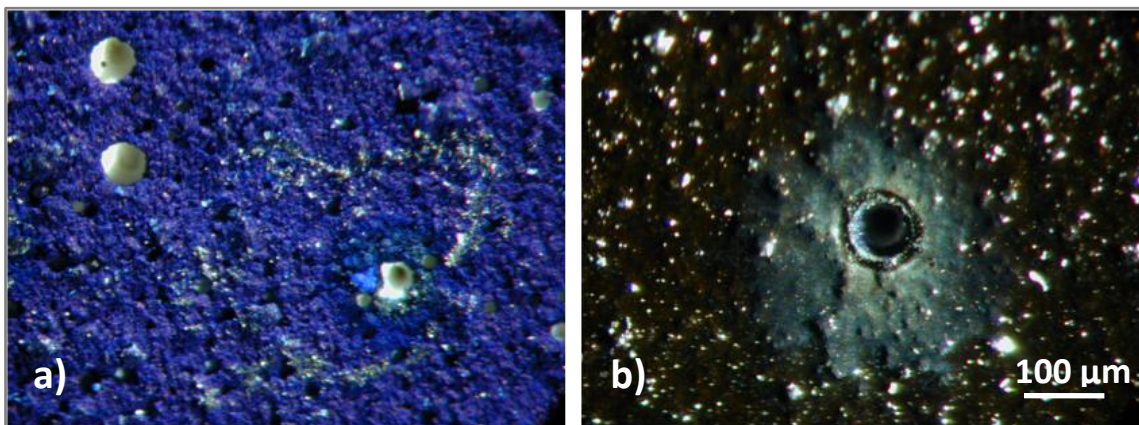


Figura 2.13. Imatge de detall dels cràters d'ablació resultants en l'anàlisi de capes formades per Blau de Prússia, a) tècnica al tremp, b) tècnica a l'oli.

En relació a la destructivitat associada, és interessant l'observació de la imatge a) en la Figura 2.13 on es pot comparar la degradació produïda per l'ablació laser amb les irregularitats superficials d'una pintura al tremp. En aquest sentit les dimensions de la degradació produïda és imperceptible i alhora comparable amb fenòmens naturals esdevinguts en l'assecatge i formació pròpies de les capes pictòriques.

No obstant els cràters d'ablació **dependran alhora del número de polsos successius** aplicats en un mateix punt. Aquesta puntualització és important en l'anàlisi de capes pictòriques donada la necessitat d'adquirir informació de les capes subjacents o, en el cas que sigui possible, de

tota l'estratigrafia complerta. En aquesta situació serà inevitable l'aplicació successiva de molts polsos laser amb la finalitat d'arribar fins a la capa de preparació, la qual és en la majoria dels casos clara o blanca.

Atès que la destructivitat en teles pintades amb la tècnica al tremp presenten una destructivitat més elevada, es presenten els resultats d'una **sèrie de punts d'ablació** amb l'aplicació successiva de diferent número de polsos en la tela elaborada en aquest medi i en presència de pigments blaus. Es presenta en primer lloc la imatge complerta d'una sèrie de punts d'ablació amb cràters formats després de sèries de 5, 10, 20, 30, 50, 80 polsos (Figura 2.14), per posteriorment presentar els resultats dels cràters per separat en detall (Figura 2.15 a,b,c,).

Els anàlisis es van realitzar amb pinhole de 100 micres. La zona analitzada correspon a una línia central bicapa, amb la capa de Blau de Ftalocianina en superfície i una capa de Blau de Prússia en profunditat.

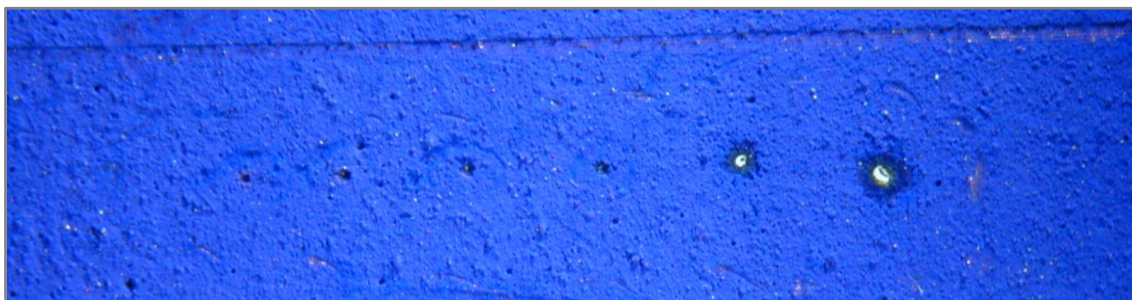


Figura 2.14. Imatge d'una sèrie cràters d'ablació realitzats amb l'aplicació de sèries de diferent número de polsos. La dimensió de la degradació pot venir referenciada per una línia de llapis de mina a la part superior.

Els resultats obtinguts evidencien la **diferent destructivitat en funció al número de polsos** aplicats en un mateix punt. Aquest fet obligarà a limitar al màxim el número aplicat en obra real. En general però la destructivitat és baixa i sols és apreciable a ull nu quan la capa de preparació apareix blanca i es distingeix del fons fosc. Resulta especialment interessant la figura 2.15c on es pot veure reproduït altre vegada l'anell al voltant del cràter que deixa veure la capa de Blau de Prússia més fosca, de manera similar al que succeïa en el material de control.

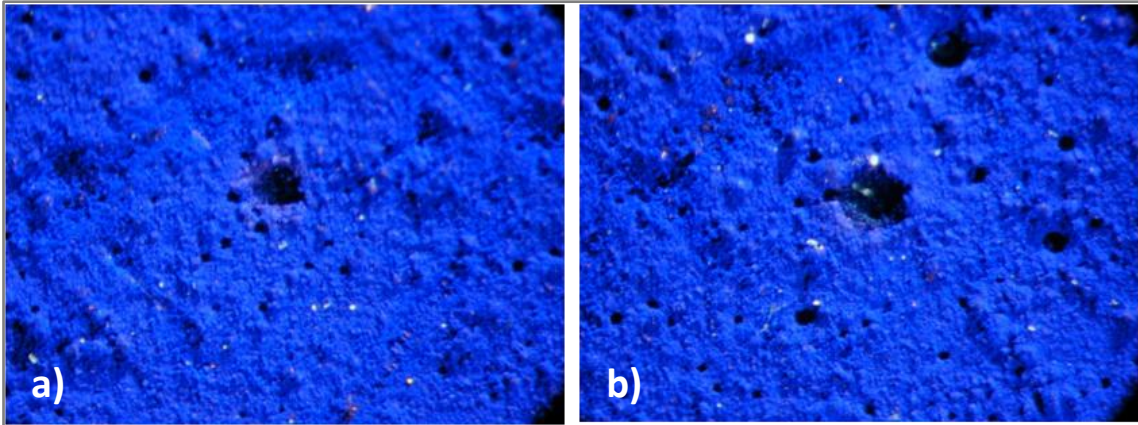


Figura 2.15a. Imatge de detall dels cràters d'ablació resultants en la sèrie amb diferent número de polsos. a) 5 polsos, b) 10 polsos; Pintura Blava en tècnica al tremp zona bicapa amb Blau de Ftalocianina en superfície i Blau de Prússia en profunditat

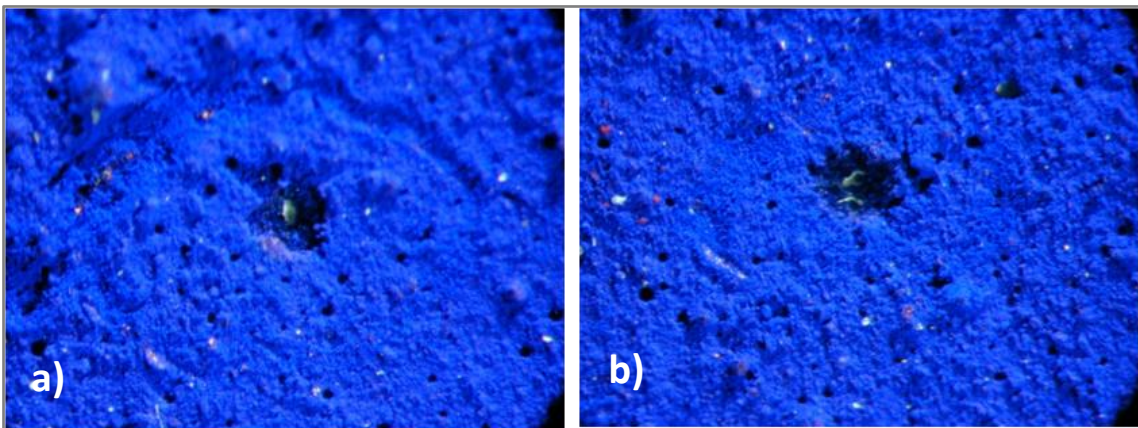


Figura 2.15b. Imatge de detall dels cràters d'ablació resultants en la sèrie amb diferent número de polsos. a) 20 polsos, b) 30 polsos

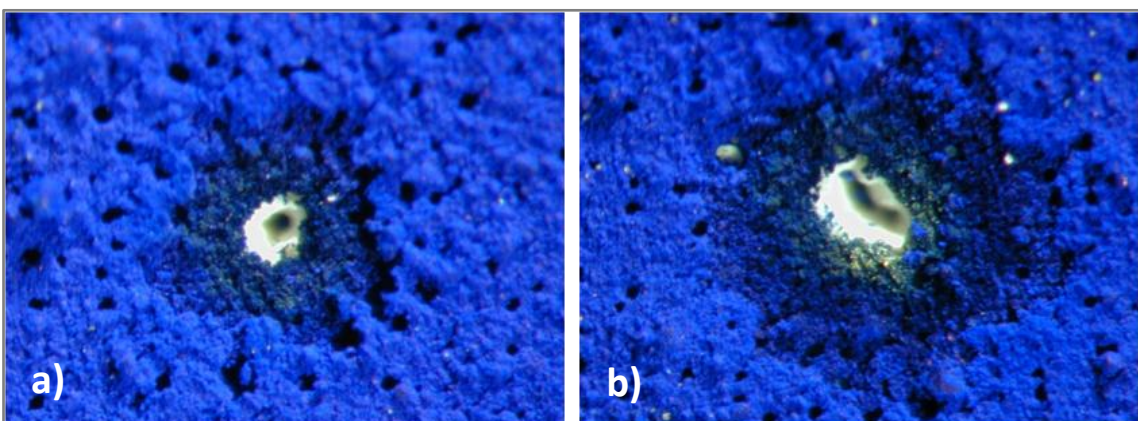


Figura 2.15c. Imatge de detall dels cràters d'ablació resultants en la sèrie amb diferent número de polsos. a) 50 polsos, b) 80 polsos

- *Avaluació de la forma interna dels cràters d'ablació*

L'avaluació de la **formació dels cràters en profunditat** es va dur a terme mitjançant l'ús d'un microscopi confocal Plμ 2300 Optical Imaging Profiler de la casa *Sensofar*, el qual permet la generació d'un perfil dels cràters en profunditat (Figura 2.16), aquest estudi es va dur a terme a l'Escola d'Òptica de la Universitat Politècnica de Terrassa.



Figura 2.16. Imatge del microscopi confocal durant la observació dels cràters generats en la tela Blava en tècnica a l'oli.

Els resultats obtinguts per la **generació dels cràters d'ablació** en un simulacre que inclou una capa formada per Blau de Prússia en tècnica a l'oli i en un altre amb el mateix pigment però en tècnica al tremp, ambdós per 80 polsos successius, combinat amb el perfil del cràter en profunditat, són presentats en les Figures 2.17 i 2.18.

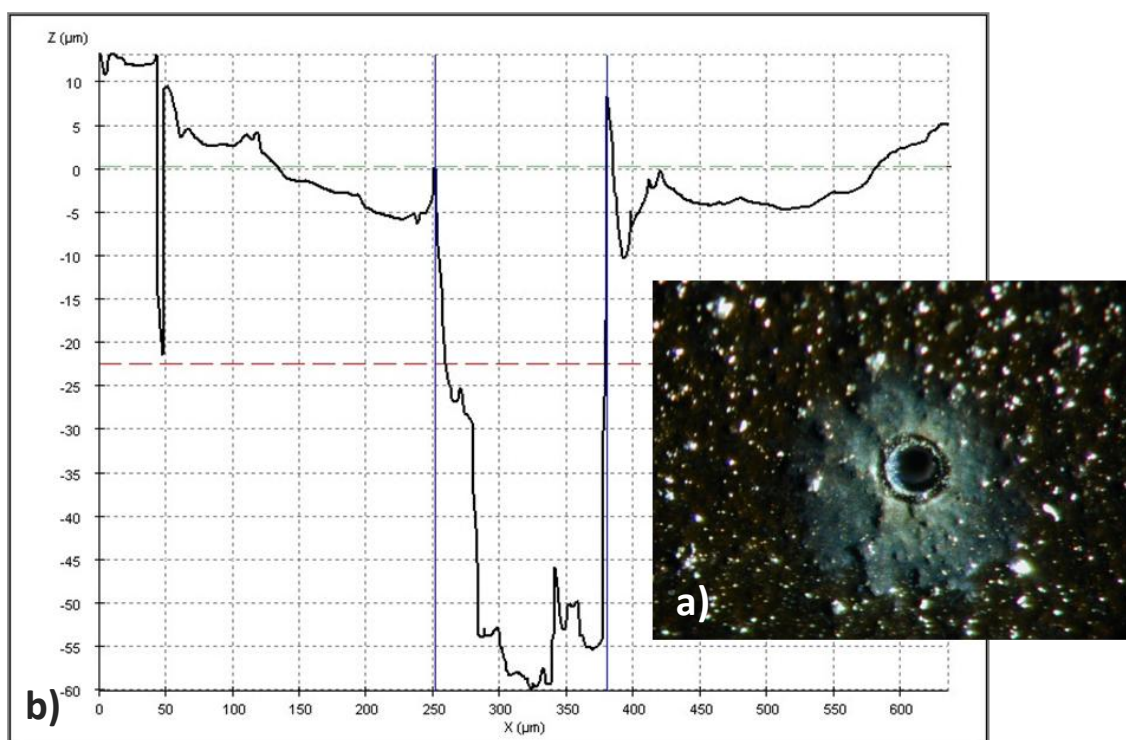


Figura 2.17. a) Imatge d'un cràter d'ablació després de 80 polsos successius en una capa de Blau de Prússia en tècnica al tremp, b) perfil del cràter en profunditat.

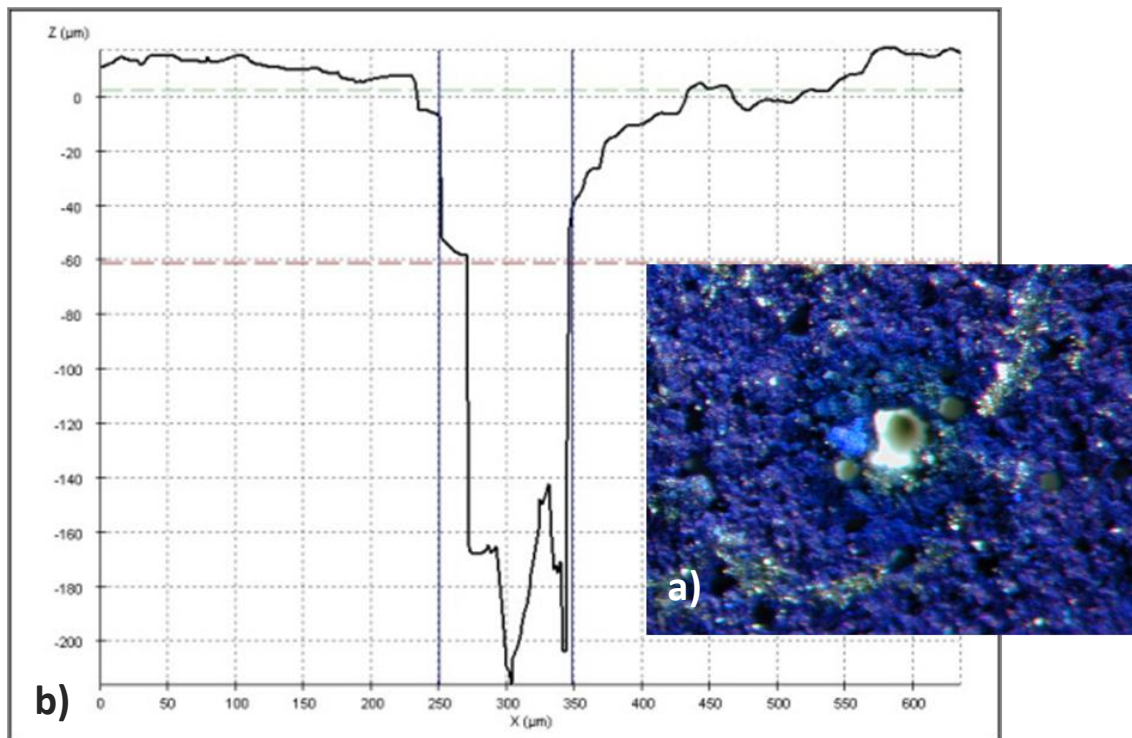


Figura 2.18. a) Imatge d'un cràter d'ablació després de 80 polsos successius en una capa de Blau de Prússia en tècnica al tremp, b) perfil del cràter en profunditat.

Els resultats obtinguts evidencien que l'aplicació successiva de polsos en un mateix punt efecte la reproduïbilitat dels cràters. En ambdós casos el diàmetre superficial es manté dins de les 100 micres d'amplada, mentre que va disminuint en profunditat. Aquest efecte és degut al canvi de matriu en el pas successiu per les diferents capes per una banda, i a la heterogeneïtat en la distribució de l'energia del laser dins del mateix feix. Aquests resultats podrien veure's millorats per la incorporació d'un homogeneïtzador de feix a la sortida del laser, fet que afavoriria una distribució homogènia de l'energia en el feix laser en cada pols.

A part de la degradació produïda en termes de diàmetre i forma del cràter d'ablació, es va poder observar la formació d'unes **petites aureoles fosques**, les quals són difícilment apreciables quan es treballa sobre capes pictòriques fosques. Per avaluar aquest fenomen es van dur a terme experiments similars en teles blanques. Aquestes teles elaborades en el laboratori presenten la mateixa distribució de materials i estructura que les Blaves i Vermelles. Els dos pigments utilitzats van ser el Blanc de Plom i el Blanc de Zinc, i es van realitzar dues teles amb la combinació d'aquests pigments, una amb la tècnica pictòrica a l'oli i una amb tremp.

Els anàlisis van ser realitzats amb el pinhole de 100 micres de diàmetre en les diferents capes pictòriques i zones de pigment. Els resultats es poden observar en la Figura 2.19 en la qual queda evidenciada l'existència d'una aureola negra al voltant del cràter d'ablació. No obstant aquestes aureoles es presenten lleugerament diferents si es comparen les diferents tècniques pictòriques, fet que pot induir a pensar que es tracti de residus puntuals originats per la combustió parcial de la matèria orgànica de l'aglutinant. D'altra banda també podria ser originat per un canvi de color del pigment induït per la radiació laser. En qualsevol cas es van dur a terme algunes proves de neteja i en tots els casos les aureoles són reversibles en sec (Figures 2. 20).

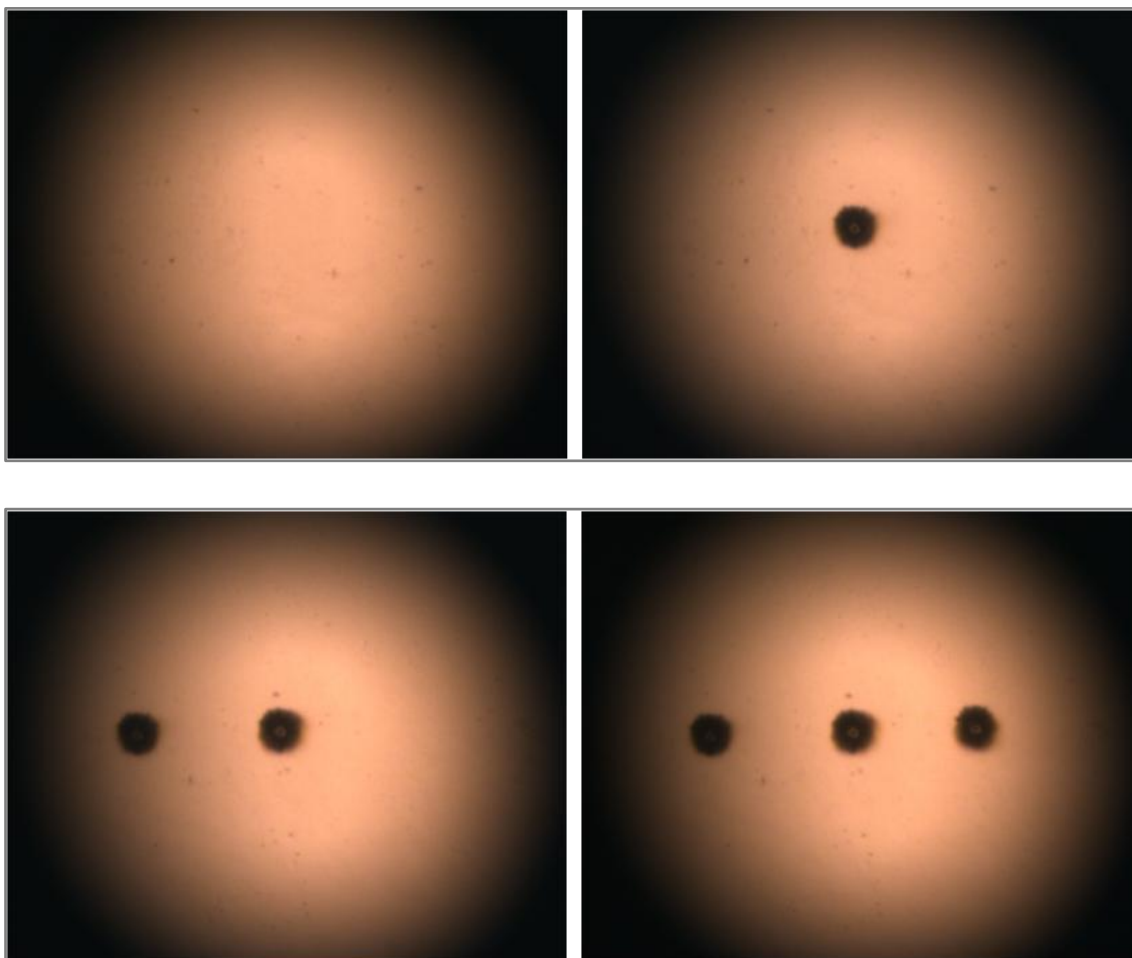


Figura 2.19. Imatge de la càmera del sistema òptic (Pixelink) d'una seqüència de tres cràters d'ablació sobre capa pictòrica de Blanc de Plom a l'oli.

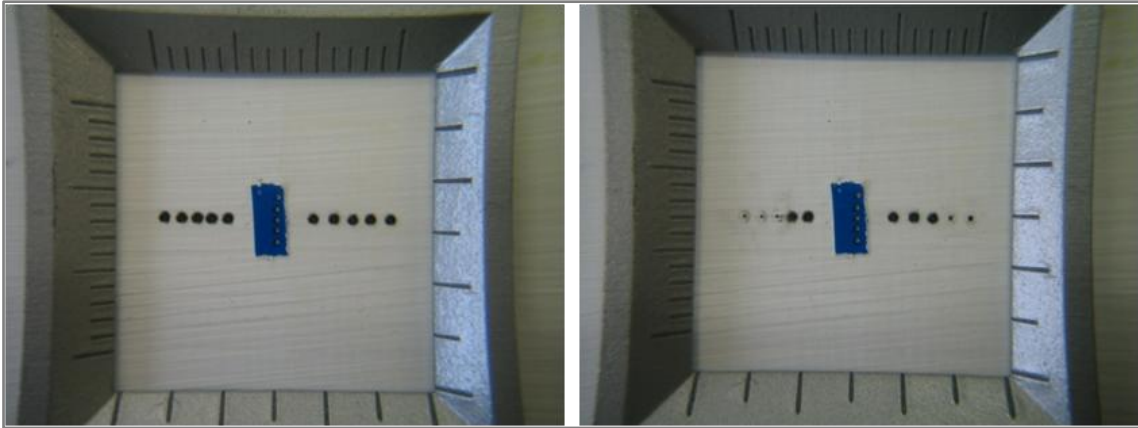


Figura 2.20 Imatge de la generació de les aureoles negres al voltant dels cràters d'ablació en capa pictòrica a l'oli. Imatge esquerra proves de neteja.

- *Formació dels cràters en obra real*

Finalment l'avaluació de la generació dels cràters en obra real mostra un comportament diferent quan comparem els efectes sobre una capa pictòrica a l'oli (Figura 2.21) o al tremp (Figura 2.22). En ambdós casos la diferència en l'aureola negra sembla ser relacionada amb l'aplicació d'un aglutinant determinat, sent la tècnica a l'oli la que origina unes aureoles més negres (Figura 2.21) a diferència de la tècnica al tremp que no sembla generar cap tipus de residu fosc encara que sí que s'aprecia un anell incolor al voltant, efecte segurament de zones de baixa energia del laser (Figura 2.22). En aquest cas la neteja en sec elimina també qualsevol signe d'ennegritament.

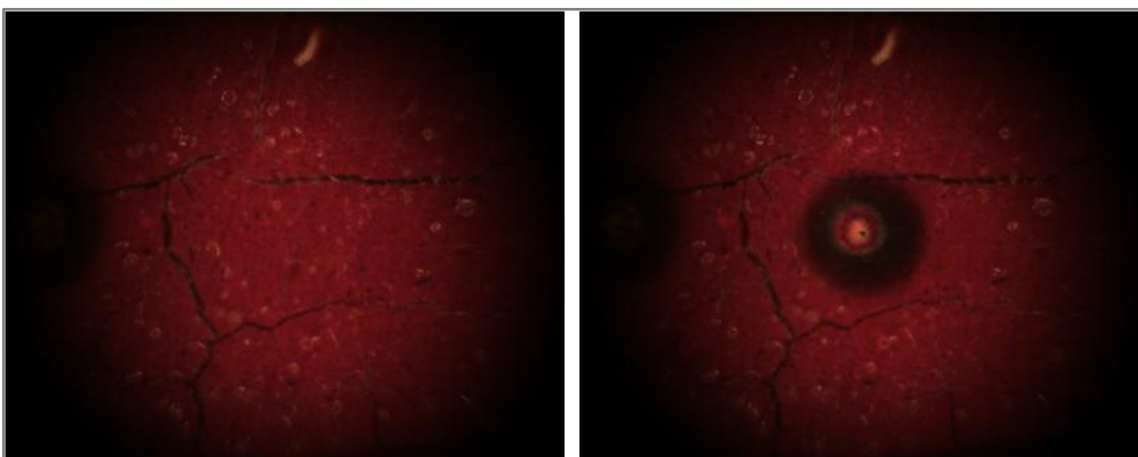


Figura 2.21. Imatge Pixelink de la generació de les aureoles negres al voltant dels cràters d'ablació en una pintura original a l'oli. Obra analitzada *Retrat de Piero de Medici 'il gotoso'* atribuïda a Jacopo Pontormo.

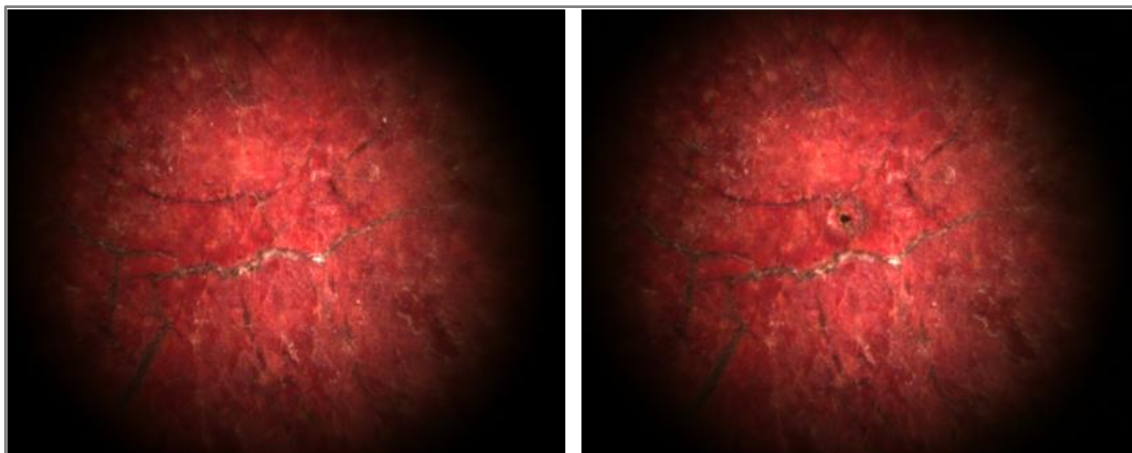


Figura 2.22 Imatge Pixelink de les característiques de les aureoles al voltant dels cràters d'ablació en una pintura original al tremp. Obra analitzada *Verge amb el Nen i un Àngel* atribuïda a Jan Massys.

2.3.2. Manuscrits

La destructivitat associada als anàlisis en la segona aplicació a Materials d'Arxiu ha estat avaluada tant en **zones de paper com en zones de tinta** i posa de manifest la generació de cràters d'ablació imperceptibles sense l'ajuda de magnificació (Figures 2.23 i 2.24).

Alhora s'ha avaluat la destructivitat associada a la realització d'una xarxa de punts o a la precisió en analitzar una zona concreta del manuscrit, capacitats imprescindibles per l'estudi posterior en aquesta aplicació (Figures 2.25 i 2.26)

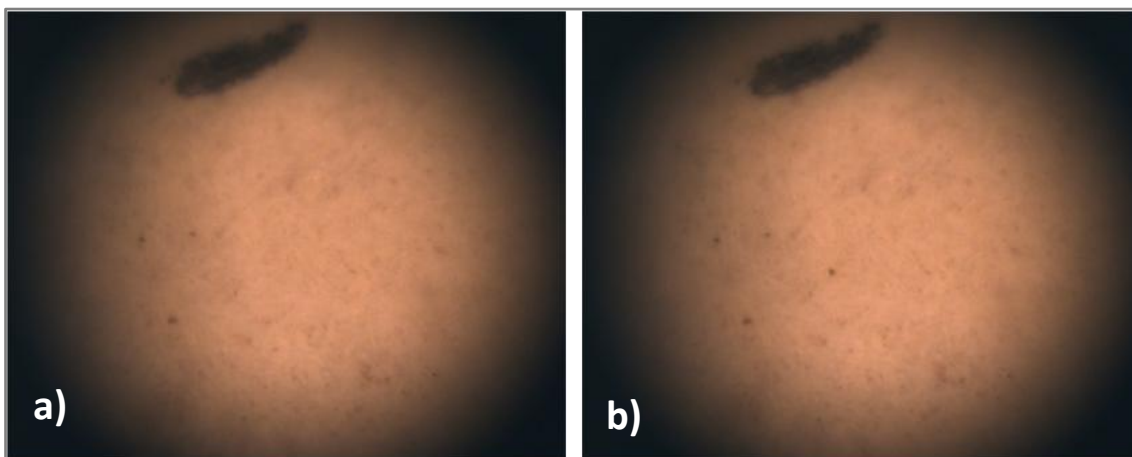


Figura 2.23 Imatge Pixelink d'una sèrie de tres anàlisi en zona de paper sense tinta. a) abans de l'anàlisi; b) un cràter; pàgina següent c) dos cràters; d) imatge final tres cràters.

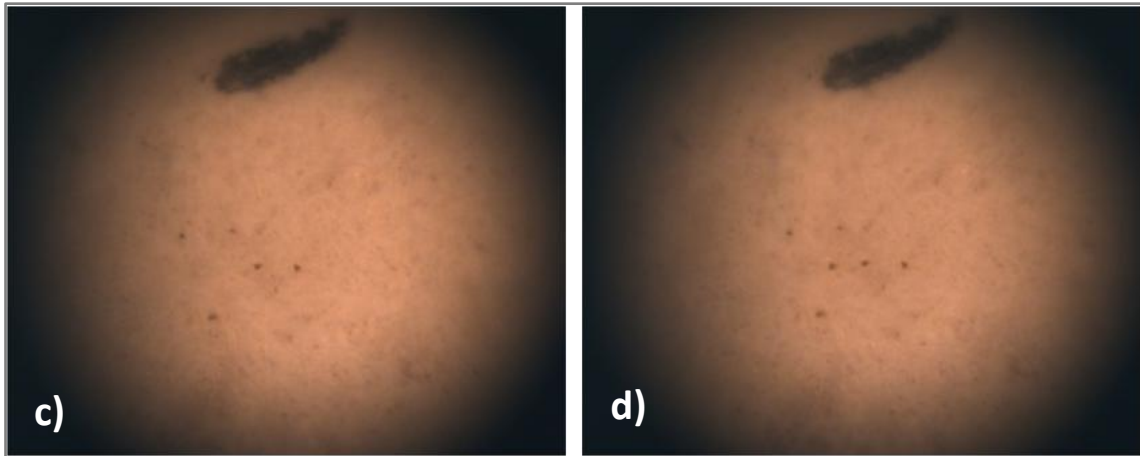


Figura 2.23 Imatge Pixelink d'una sèrie de tres anàlisi en zona de paper sense tinta; c) dos cràters; d) imatge final tres cràters.

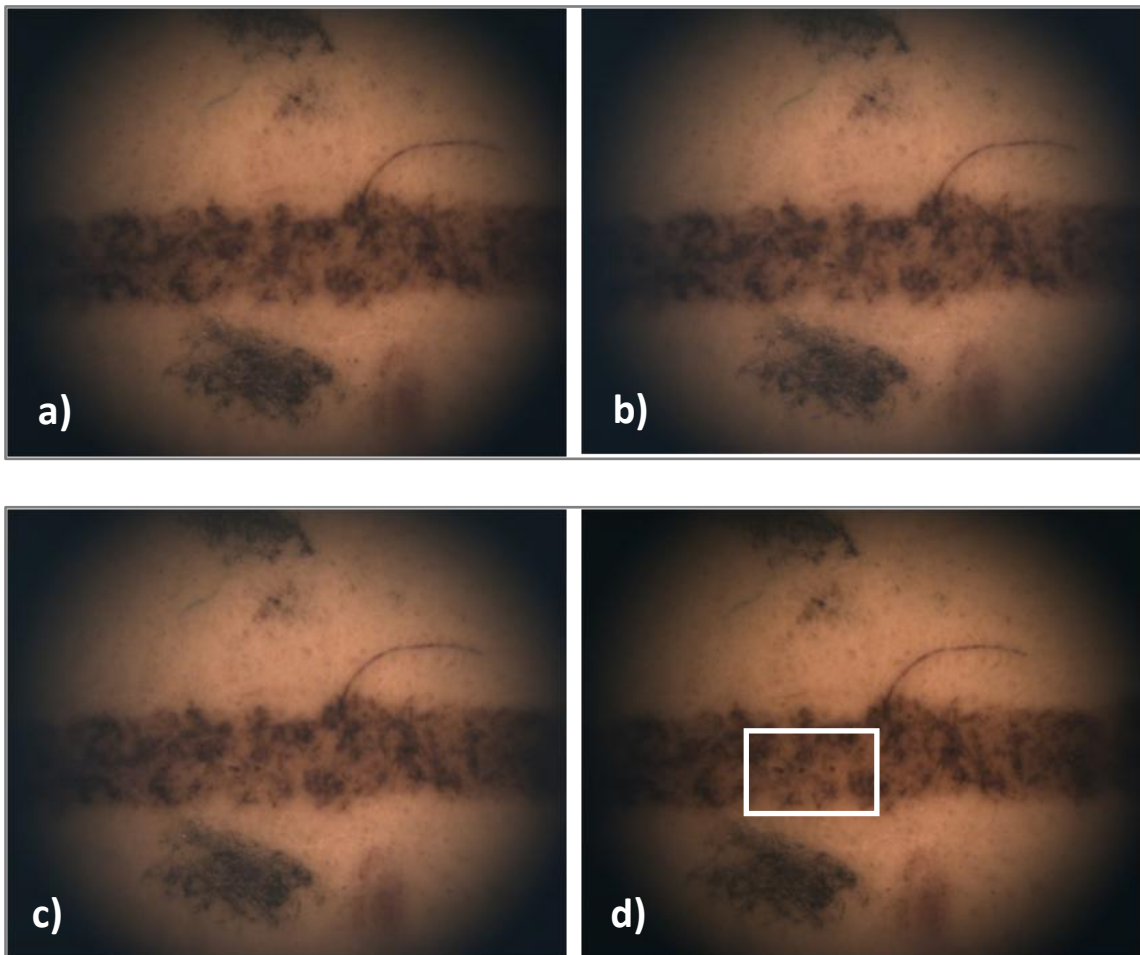


Figura 2.24 Imatge Pixelink d'una sèrie de tres anàlisi en zona de paper amb tinta. a) abans de l'anàlisi; b) un cràter; c) dos cràters; d) imatge final amb els tres cràters assenyalats. Amplada del traç < 2mm.

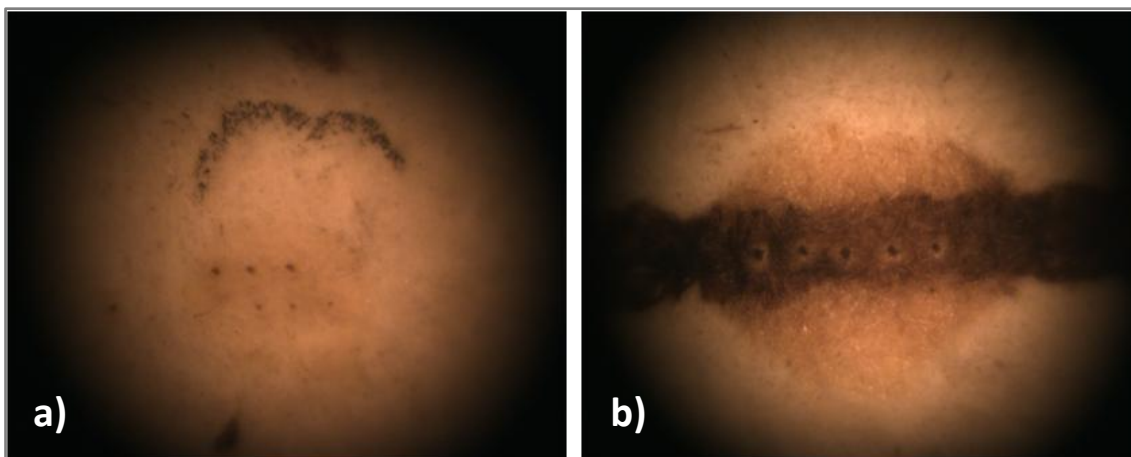


Figura 2.25 a) Imatge Pixelink d'una sèrie de tres punts distribuïts amb precisió dins d'una taca en paper sense tinta. b) sèrie de cinc punts distribuïts amb precisió dins d'una taca en un traç de tinta.

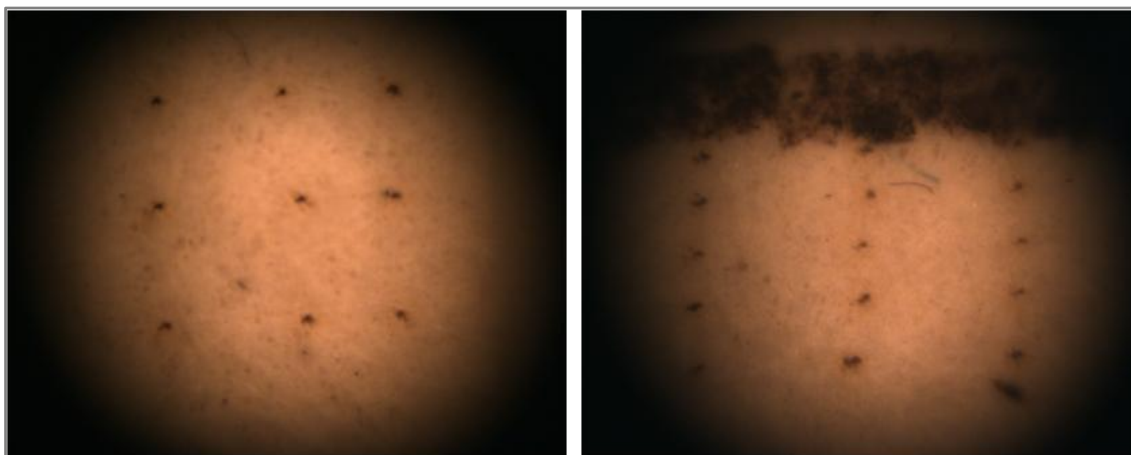


Figura 2.26 Imatge Pixelink d'una sèrie d'ablacions elaborant una xarxa de punts en paper i en tinta.

Els resultats obtinguts mostren que la configuració del sistema òptic és capaç de focalitzar el feix en un punt concret juntament amb la possibilitat de moure la mostra amb precisió gràcies a un carro micromètric, capacitat que possibilita la realització de xarxes de punts controlats i per tant evidencia una bona resolució en superfície.

2.4. Pintura de Cavallet: Capacitats i Limitacions

Per l'estudi inicial de les capacitats del sistema s'analitzen un seguit de mostres de pintura sobre tela de composició i estructura conegudes elaborades en el laboratori. L'anàlisi

d'aquestes mostres permetrà avaluar el sistema per a la **detecció dels components majoritaris** de les diferents capes pictòriques així com la **resolució espacial en profunditat**. En la segona fase s'analitzaran **obres reals** i s'estudiarà simultàniament no només la identificació de compostos majoritaris sinó **també dels minoritaris** així com la capacitat de **detectar capes molt primes** en les estratigrafies de les capes pictòriques.

2.4.1. Caracterització dels simulacres

La descripció dels **materials constitutius** de les pintures de laboratori i el codi utilitzat en aquest estudi, es troben relacionats en la Taula 2.2. El seguiment del senyal obtingut durant l'anàlisi en funció de cada capa pictòrica es du a terme mitjançant un isòtop característic present en cada capa de color.

Taula 2.2 Descripció dels materials utilitzats en l'elaboració de les teles de laboratori.* Els materials utilitzats han estat adquirits a l'empresa alemanya *Kremer Pigmente*.

Material	Acrònim	Fórmula Química	isòtop	Nº Referència*
<i>Blaus</i>				
Blau de Prússia	PB	NH ₄ Fe[Fe(CN) ₆]	Fe 56	45200
Blau Ftalocianina	HB	C ₃₂ H ₁₅ N ₈ Cu	Cu 65	23070
<i>Vermells</i>				
Hematites	H	Fe ₂ O ₃	Fe 56	48120
Laca Carmí	C	Colorant orgànic sobre Al(OH) ₃	Al 27	42100
<i>Preparacions</i>				
Preparació Tradicional	Pt	CaCO ₃	Ca 44	58000
Preparació Comercial	Pc	(desconeguda)	Ti 49	-

D'aquesta manera el seguiment del senyal obtingut en l'espectròmetre de masses correspon al Fe56 per les capes de Blau de Prússia i Hematites, al Cu65 per les capes de Blau de Ftalocianina i l'Al 27 per les capes de Laca Carmí. Finalment puntualitzar que en l'elaboració de les pintures, atès que no es coneixia la composició de les capes de preparació industrial (Pc), es va procedir a l'aplicació d'una capa de preparació artesanal (Pt) de composició coneguda. Els isòtops de seguiment per les capes de preparació corresponen al Ca44 per Pt i el Ti49 per Pc.

2.4.2. Detecció i interpretació de les dades

Per avaluar els resultats obtinguts en l'estudi preliminar, el tractament de les dades es pot dur a terme mitjançant dues aproximacions diferents: l'anàlisi de la representació gràfica o el càlcul d'àrees dels diferents isòtops de seguiment.

La **representació gràfica** dels senyals es pot interpretar en l'anàlisi de capes pictòriques, com la representació de la intensitat del senyal dels diferents isòtops de seguiment representatius de cada capa (eix y) respecte de l'estratigrafia en profunditat (eix x). La intensitat i forma dels diferents senyals vindrà determinat per l'energia del làser i per la mida del pinhole utilitzat per una banda, i per la matriu de la mostra per l'altre. L'ablació de la seqüència de materials al llarg de tota l'estratigrafia s'aconsegueix mitjançant la irradiació amb polsos successius en un mateix punt de l'obra.

En la Figura següent (2.27) es mostra la representació gràfica de l'anàlisi d'un punt amb pinhole de 100 micres de diàmetre sobre una pintura a l'oli. La zona irradiada correspon a una línia central bicapa on es situa el Blau de Prússia en superfície (isòtop de seguiment Fe56) amb una estratigrafia en profunditat que comprèn a més Blau de Ftalocianina (Cu65), una capa de preparació tradicional (Ca44) i una comercial (Ti49).

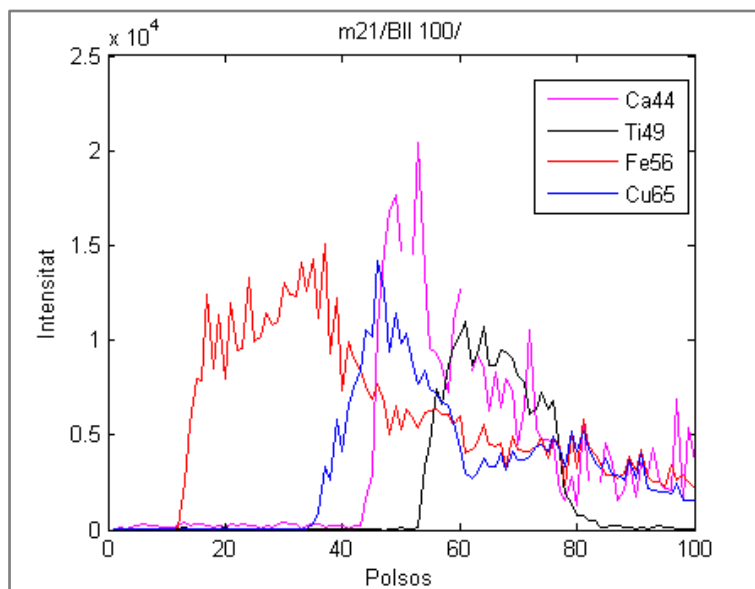


Figura 2.27. Representació gràfica d'un punt d'anàlisi en una pintura a l'oli blava amb pinhole de 100 micres.

La interpretació de la representació es realitza mantenint la idea que cada impacte del feix laser (pols laser) sobre la mostra lleva una quantitat de material que és conduït al detector,

polsos successius aniran arrancant material de manera constant generant els perfils característics de les capes que el laser va trobant, mitjançant la intensitat del senyal del seu isòtop de seguiment seleccionat. En aquest cas concret, el feix laser impacte amb la superfície de la mostra ($x=17$) arrancant una ploma de material corresponent a la capa de Blau de Prússia (PB). Polsos successius van donant forma al perfil fins al moment que es passa tota la capa i el laser troba la següent ($x=35$), en aquest cas una capa de Blau de Ftalocianina (HB). L'anàlisi ininterromput permet la detecció de la capa de preparació tradicional (Pt) i la capa de preparació comercial (Pc), obtenint l'estratigrafia completa.

Atès que l'energia del laser és constant, dins d'un ordre de variabilitat que no efecte la resolució en profunditat, aleshores els factors que determinen la resolució en profunditat del sistema són el pinhole per una banda i la matriu analitzada per una altra. Per això s'avaluen els perfils dels anàlisis en la mateixa capa pictòrica (pintura i zona analitzada) amb diferents pinholes.

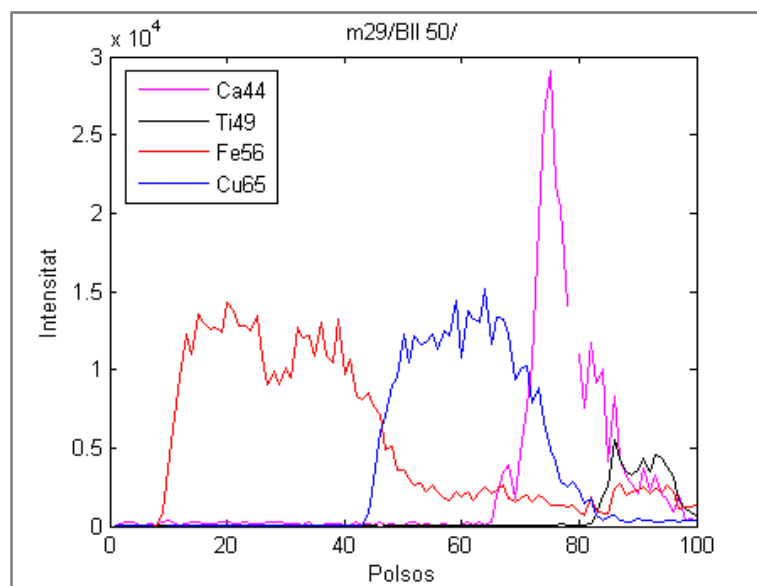


Figura 2.28. Representació gràfica d'un punt d'anàlisi en una pintura a l'oli blava amb pinhole de 50 micres.

La Figura 2.28 mostra la representació d'un punt d'anàlisi contigu a l'anterior però utilitzant un pinhole més petit, en aquest cas de 50 micres de diàmetre. Es pot apreciar l'efecte que disminuir el cràter d'ablació té en la resolució en profunditat la qual augmenta considerablement. L'aparició de les capes es separen en l'eix de les x , necessitant més polsos laser per arribar a travessar l'estratigrafia completa.

Aquest efecte es veu incrementat quan s'utilitza un pinhole encara inferior com el de 20 micres fins al punt que no s'arriba a detectar la capa inferior de capa de preparació comercial (Figura 2.29). L'efecte contrari s'observa quan augmentem el pinhole a 200 micres, fet que sembla disminuir la resolució espacial en profunditat (Figura 2.30).

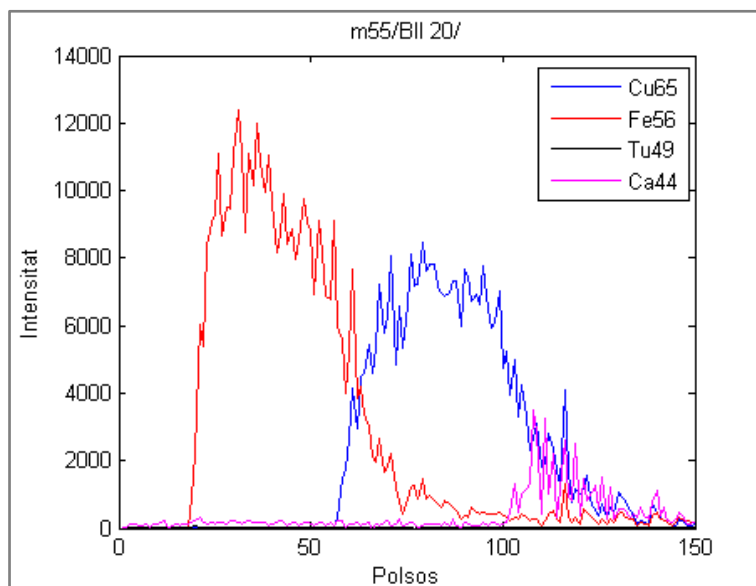


Figura 2.29. Representació gràfica d'un punt d'anàlisi en una pintura a l'oli blava amb pinhole de 20 micres.

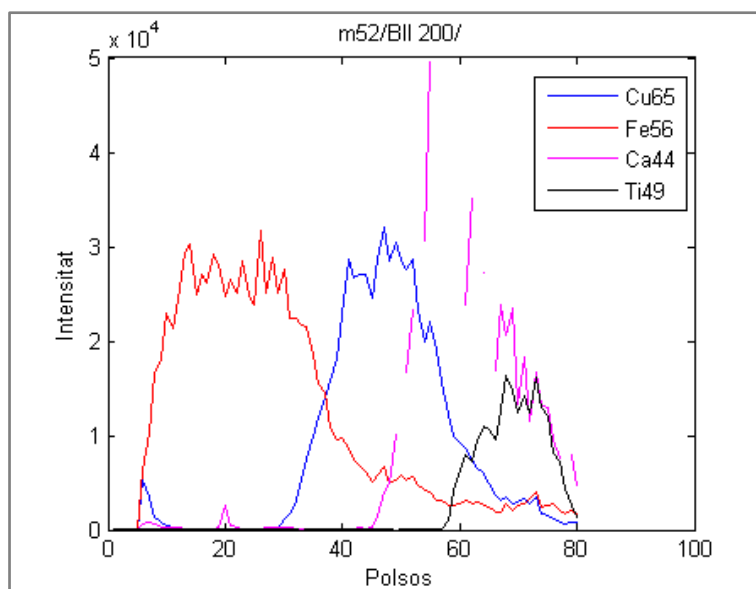


Figura 2.30. Representació gràfica d'un punt d'anàlisi en una pintura a l'oli blava amb pinhole de 200 micres.

La seqüència de comportament observada: menor diàmetre de la zona ablacionada, millor resolució en profunditat; ve acompanyada també dels efectes negatius associats a aquesta disminució. Per una part disminueix alhora la quantitat de material ablacionat, sent més difícil la detecció dels minoritaris, i per l'altre la conicitat observada en les estratigrafies ja que al aprofundir el forat es va tancant pràcticament de forma completa originant cràters cònics.

2.4.3. Resolució en profunditat

Com ja s'ha indicat anteriorment alguns dels factors que determinen la resolució espacial en profunditat són: l'energia del laser, el diàmetre del pinhole i la matriu de la mostra analitzada. Considerant l'energia del laser constant i avaluada la influència dels diferents pinholes, s'avalua també la resolució en diferents matrius mitjançant l'anàlisi de les mostres de laboratori.

El càlcul dels polsos necessaris per travessar una capa es realitza amb l'estudi dels senyals per les diferents teles en una seqüència de 12 determinacions (cràters d'ablació) en zona bicapa. La relació entre els polsos i la profunditat s'estableix mitjançant la mesura del gruix de les diferents capes amb Microscòpia Electrònica de Rastreig per cada color i medi. Els resultats obtinguts en una tela blava a l'oli amb diferents pinholes es mostren en la Taula 2.3. Seguidament el càlcul de la resolució en profunditat en funció de la matriu per diferents colors i medis es mostren a la Taula 2.4 i 2.5.

Taula 2.3. Resolució en profunditat en funció del diàmetre del feix. Capa pictòrica analitzada blava, zona bicapa Blau de Prússia en superfície sobre Blau de Ftalocianina (P+HB)

P+HB	Mides reals (μm)		200		100		50		20	
	Capa	X(n=12)	% mides	pols μm /pols	pols μm /pols	pols μm /pols	pols μm /pols	pols μm /pols	pols μm /pols	
P	45	15.5	53	0.8	85	0.5	95	0.5	124	0.4
HB	73	24.5	52	1.4	56	1.3	64	1.1	81	0.9
Pt	84	28	24	3.5	29	2.9	46	1.8	-	-
Pc	9	32	42	2.2	50	1.9	-	-	-	-

Els resultats indiquen una relació directe entre el diàmetre del feix làser i la resolució en profunditat per pols. En termes generals diàmetres més grans permeten llevar més quantitat

de material. El cas contrari succeeix utilitzant pinholes molt petits que poden implicar la pèrdua de senyal de les capes més profundes. En base als resultats obtinguts s'estableix el pinhole de 100 micres de diàmetre com al més adequat per anàlisis rutinaris, mentre que l'opció de fer servir altres diàmetres dependrà de l'aplicació concreta.

En relació a la influència de la matriu en la resolució espacial en profunditat es realitza el mateix experiment en totes les altres capes pictòriques, blaves i vermelles, tant en oli com amb tremp amb pinhole de 100 micres de diàmetre en totes les zones bicapa (Taula 2.4 i 2.5).

Taula 2.4. Resolució en profunditat per les teles blaves amb pinhole de 100 micres de diàmetre, per les diferents combinacions de pigments i medis.

BLAUS

Oli	µm	% mides	nº polsos	µm /pols	Tremp	µm	% mides	nº polsos	µm /pols
HB+P					HB+P				
HB	37.3	16.2	67	0.6	HB	24.3	8.3	3	7.2
P	55.9	24.3	105	0.5	P	24.3	8.3	3	8.8
Pt	74.5	32.4	77	1.0	Pt	121.5	41.7	36	3.4
Pc	62.1	27.0	50	1.2	Pc	121.5	41.7	30	4.0
P+HB					P+HB				
P	45.0	15.1	50	0.9	P	24.3	10.0	6	4.0
Hb	73.1	24.5	47	1.6	HB	24.3	10.0	6	4.0
Pt	84.3	28.3	48	1.8	Pt	97.3	40.0	38	2.6
Pc	95.5	32.1	56	1.7	Pc	97.3	40.0	64	1.5

Taula 2.5. Resolució en profunditat per les teles vermelles amb pinhole de 100 micres de diàmetre, per les diferents combinacions de pigments i medis.

VERMELLS

Oli	µm	% mides	nº polsos	µm /pols	Tremp	µm	% mides	nº polsos	µm /pols
C+H					C+H				
C	62.0	15.8	37	1.7	C	16.7	8.3	2	9.6
H	93.0	23.8	69	1.3	H	16.7	8.3	5	3.0
Pt	123.9	31.7	51	2.4	Pt	58.3	29.2	37	1.6
Pc	112.4	28.7	45	2.5	Pc	108.3	54.2	42	2.6
H+C					H+C				
H	49.9	14.0	52	1.0	H	37.6	12.7	10	3.6
C	99.8	28.1	79	1.3	C	37.6	12.7	5	7.2
Pt	87.3	24.6	39	2.3	Pt	88.4	29.9	29	3.0
Pc	118.5	33.3	41	2.9	Pc	132.7	44.8	66	2.0

Els resultats obtinguts mostren que en termes generals són necessaris més polsos per ablacionar capes pictòriques a l'oli que al tremp. En aquest sentit doncs la resolució en profunditat serà millor en pintures a l'oli sent en l'interval de 0.5-1 micres per pols en les teles blaves i entre 1-1,7 per les vermelles. En canvi la resolució en les pintures fetes al tremp serà entre 4-7 per les teles blaves i de 3-10 micres/pols per les vermelles.

2.4.4. Detecció de majoritaris en simulacres de pintura

L'avaluació de les capacitats del sistema per la detecció dels components majoritaris en estratigrafies de capes pictòriques es realitza mitjançant l'anàlisi de les teles elaborades al laboratori. D'altra banda, tot i que les mostres són de composició coneguda, es comparen els resultats obtinguts per Ablació Laser-ICP/MS amb una segona tècnica ben establerta en el camp de la caracterització material d'objectes del Patrimoni Cultural com és la Microscòpia

Electrònica de Rastreig amb microanàlisi per Florescència de raig X per energia dispersiva (SEM-EDS) . Aquest permet l'anàlisi elemental de mostres molt diverses encara que presenta dues limitacions importants. Per una banda presenta un Límit de Detecció elevat fet que pot comprometre els resultats en mostres heterogènies i requereix un nivell d'expertesa important per la localització dels diferents components d'interès. D'altra banda és una tècnica destructiva i demana la presa de mostra.

En aquest sentit s'han analitzat mostres de les diferents pintures de laboratori amb ambdues tècniques i comparat els resultats (Taula 2.6). Com es pot observar en la taula la tècnica de l'Ablació Làser-ICP/MS és capaç de detectar i identificar els mateixos elements que el SEM-EDS. Especialment interessant és la identificació de l'isòtop Al²⁷ en la capa de Laca Carmí que no s'identifica en el SEM.

Taula 2.6. Resultats dels anàlisis de les pintures de laboratori. Comparació imatge de l'estratigrafia per capes amb resultats per SEM-EDS i LA-ICP/MS. La columna marcada amb * correspon al gruix de les capes expressat en µm

Capas	*	Imatge	SEM-EDX	LA-ICP/MS	µm/pols	Gràfic
Blau Prússia Oli.	45		Fe, K (Mg)	Fe54, Fe57, Fe58, S34, Mg24	0.9	
Ftalocianina	73		Cu	Cu63, Cu65	1.6	
Prep tradicional	84		Ca, S	Ca44, S34	1.8	
Prep comercial	95		Ca, Ti, Mg	Ca44, Ti49, Mg24, Al27	1.7	
Hematites Oli	50		Fe	Fe54, Fe57, Fe58, Mg24, Al27, Ca44	1	
Laca Carmí	96		-	Ca44, Al27, S34	1.3	
Prep tradicional	87		Ca, S	Ca44, S34	2.3	
Prep comercial	118		Ca, Ti, Mg	Ca44, Ti49, Mg24, Al27	2.9	
Blau Prússia Tremp	24		Fe	Fe54, Fe57, Fe58, S34, Mg24	4	
Ftalocianina	24		Cu	Cu63, Cu65	4	
Prep tradicional	97		Ca, S (Al, K, Si)	Ca44, S34	2.6	
Prep comercial	97		Ti, Mg (Al, K, Si)	Ca44, Ti49, Mg24, Al27	1.5	
Hematites Tremp	37		Fe	Fe54, Fe57, Fe58, Mg24, Al27, Ca44	9.6	
Laca Carmí	37		-	Ca44, Al27, S34	3	
Prep tradicional	84		Ca, S	Ca44, S34	1.6	
Prep comercial	132		Ca, Ti, Mg	Ca44, Ti49, Mg24, Al27	2.6	

2.4.5. Detecció de majoritaris i minoritaris en obra real

L'aplicació de la tècnica en obra real s'ha dut a terme avaluant una pintura realitzada amb la tècnica a l'oli i una al tremp. La metodologia ha estat la mateixa que la utilitzada amb les teles de laboratori, sent la comparació dels resultats de l'Ablació Làser-ICP/MS in situ amb els anàlisis de seccions mitjançant SEM-EDS, la base per l'avaluació de les capacitats de la tècnica.

– Cas 1- Pintura a l'Oli

La pintura analitzada ha estat una obra atribuïda a Jacopo Pontormo titulada *Retrat de Piero de Medici 'il Gotoso'* del s. XVI (Figura 2.31)

L'objectiu de l'estudi va ser per una banda la caracterització dels seus materials constitutius per tal de contribuir a l'atribució definitiva de la pintura. Paral·lelament mitjançant la comparació dels resultats obtinguts per la tècnica de l'Ablació Làser-ICP/MS amb l'anàlisi per SEM-EDS s'estableixen algunes conclusions en relació a les capacitats del sistema. (per una informació més completa dels resultats consultar el Capítol 3. 1 Aplicació a Pintura).



Figura 2.31. Imatge general de la pintura *Retrat de Piero de Medici 'il gotoso'* atribuïda a Jacopo Pontormo, s. XVI. Col·lecció Privada. Pintura a l'oli sobre taula.

Es van analitzar diferents zones d'interès situades al voltant de la figura principal obtenint informació estratigràfica de la relació entre les capes que formen els colors de la figura i les del fons. La comparació dels resultats obtinguts es troben tabulats a la Taula 2.7. Les diferents zones de mostreig i imatges de la degradació produïda en les diferents mesures es mostren en les Figures 2.32 i 2.33 respectivament.

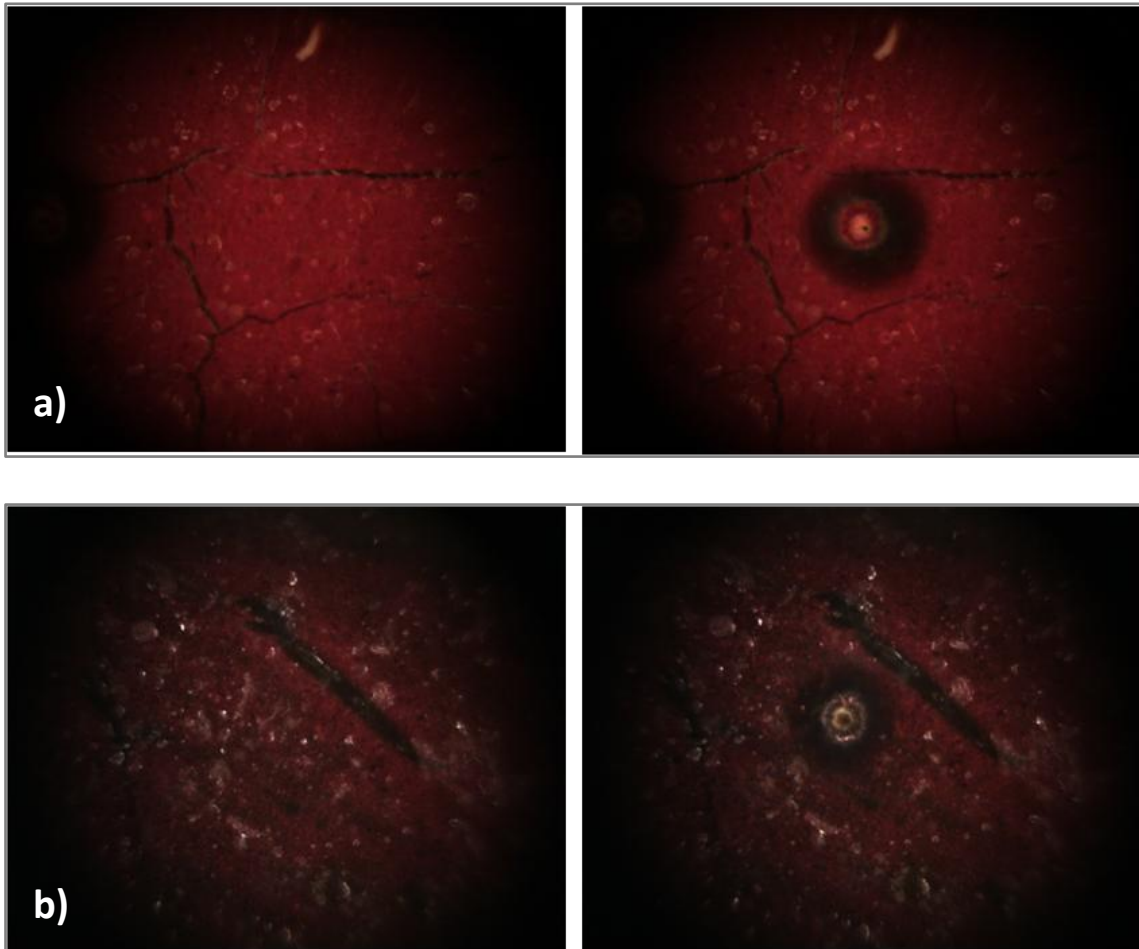


Figura 2.32. Imatges Pixelink de les zones analitzades per LA-ICP/MS, abans i després de l'anàlisi amb pinhole de 100 micres de diàmetre, a) Zona E, b) Zona L

En general es pot veure com els resultats obtinguts amb la tècnica de l'Ablació Làser-ICP/MS coincideixen amb els obtinguts amb SEM-EDS no sols en termes de composició sinó alhora de seqüència estratigràfica. Cal remarcar que aquesta pintura inclou una veladura de vermelló (HgS) en superfície, aproximadament de 5 micres de gruix, la qual va resultar molt difícil d'identificar mitjançant els anàlisis amb el SEM-EDS. Finalment va ser localitzada després d'una cerca específica donat el convenciment de la seva existència per comparació amb altres pintures del mateix artista. D'altra banda amb la tècnica de LA-ICP/MS la identificació d'aquesta veladura va ser directa i clara, quedant demostrada la capacitat de la tècnica per la detecció de capes primes i de concentració baixa en estratigrafies de capes pictòriques.



Zona L	Capes	Imatge	SEM-EDS	LA-ICP/MS
Superficial	Vermell		Hg, Si, Al, (Cu, Mg, Ca, K)	Hg202, Pb208, Fe57, Ca44, Al27, K39, Mg24,
Capa pict	Verd		Pb, Cu, Ca, Al, Si, K	Cu65, Si 29 Cu65, Ca44, Al27, Pb208, K39, Si28
Capa prep	Blanc		Pb, Ca	Pb208, Ca 44, Mg24, Al27
Zona E	Capes	Imatge	SEM-EDS	LA-ICP/MS
Superficial	-		Hg, S, Mg, Al, Si, P, Ca, K	Fe56, Hg202, Pb208 ,Mg24, Al27, Si28, Ca44, K39
Capa pict	Vermell		Pb, Al, Si, Ca, K, S	Fe56, Hg202, Pb208 ,Mg24, Al27, Si28, Ca44, K39
Capa prep	Rosa		Pb (Al, Si, Ca, K)	Fe56, Pb208, Mg24, Al27, Ca44, K39
	Blanc		Pb (Al, Si, Ca, K)	Fe56, Pb208, Mg24, Ca44, K39



Figura 2.33. Imatge general de la pintura Retrat de Piero de Medici 'il gotoso', s.XVI. Senyalitzades les zones de mostreig.

Taula 2.7. Resultats cas 1 Pintura a l'oli

– Cas 2- Pintura al Tremp

La pintura analitzada ha estat una obra atribuïda a Jan Massys i titulada *La Verge amb el Nen i un Àngel*, s. XVI. (Figura 2.34)

L'objectiu de l'estudi va ser el mateix que en el cas anterior, per una banda la caracterització dels seus materials constitutius per tal de contribuir a l'atribució definitiva de la pintura. Paral·lelament s'estableixen algunes conclusions en relació a les capacitats del sistema LA-ICP/MS. (Per una informació més completa consultar Capítol 3.2 d'Aplicació a Pintura).



Figura 2.34. Imatge general de la pintura *Verge amb el Nen i un Àngel*, atribuïda a Jan Massys, s. XVI, Museu d'Art de Girona. Pintura al Tremp sobre taula.

Es van analitzar 17 zones d'interès de diferents colors, obtenint informació estratigràfica de la relació entre les capes que formen els diferents elements de la composició. La comparació dels resultats obtinguts es troben tabulats a la Taula 2.8, així com les diferents zones de mostreig i imatges de la degradació produïda en les diferents mesures es mostren en les Figures 2.35 i 2.36 respectivament.

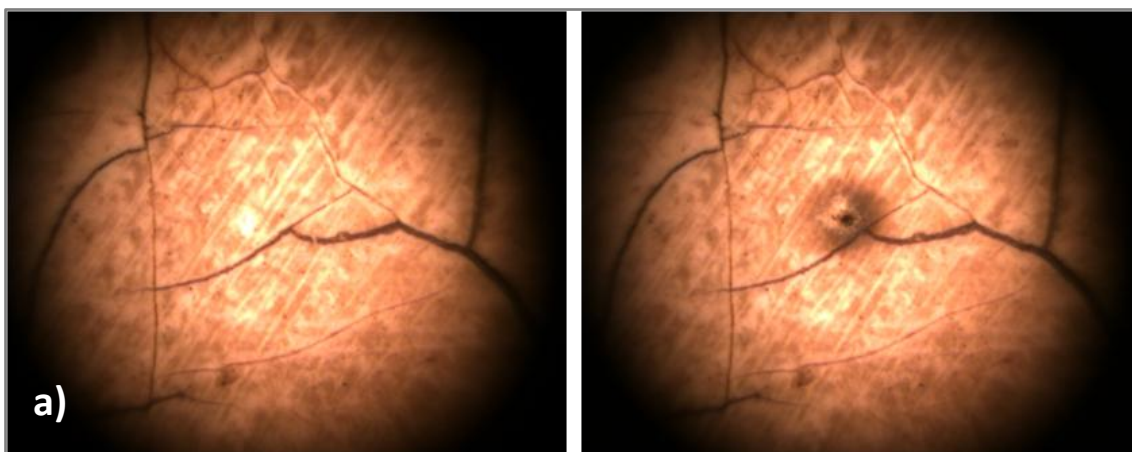


Figura 2.35. Imatges Pixelink de les zones analitzades per LA-ICP/MS, abans i després de l'anàlisi amb pinhole de 100 micres de diàmetre, a) mostra 3D, pàg següent b) mostra 5D, c) mostra 4F.

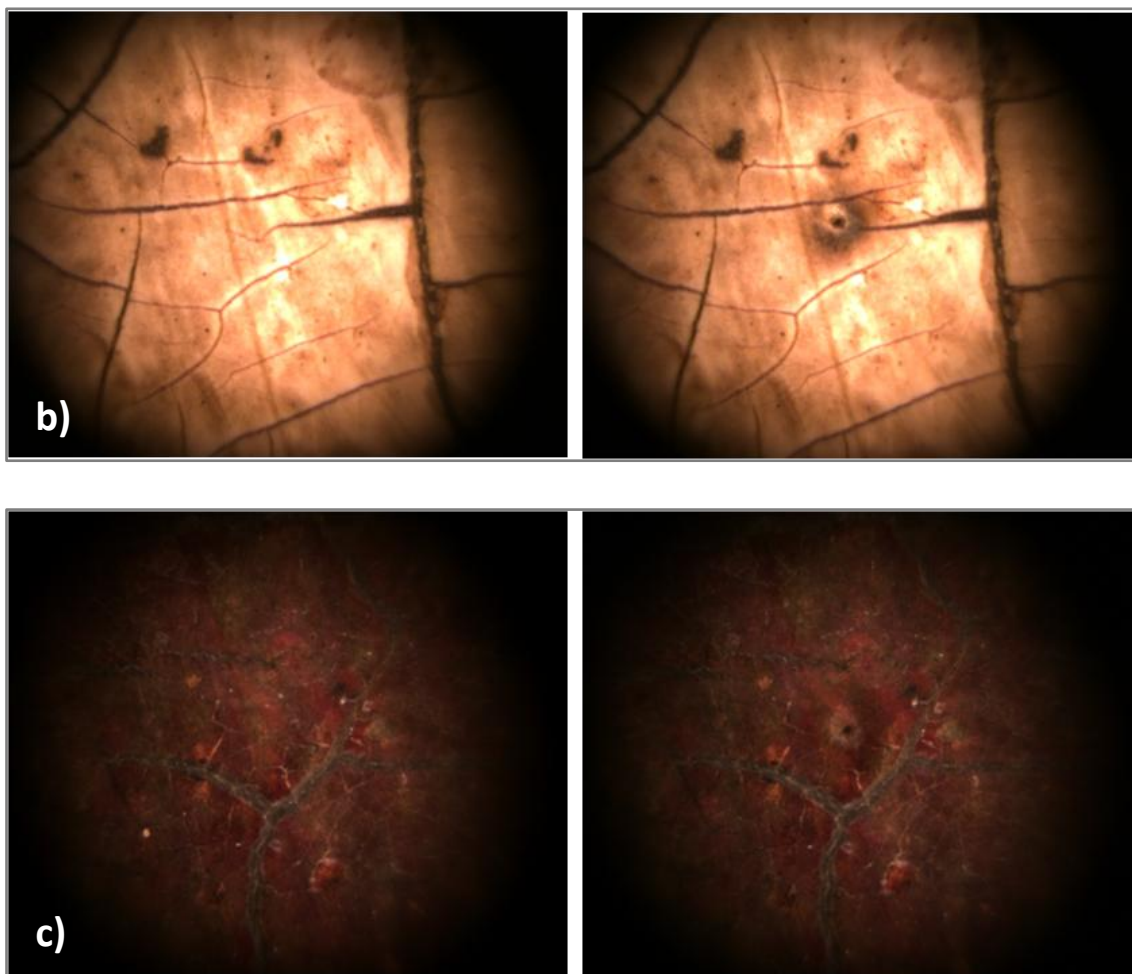


Figura 2.35. Imatges Pixelink de les zones analitzades per LA-ICP/MS, abans i després de l'anàlisi amb pinhole de 100 micres de diàmetre, b) mostra 5D, c) mostra 4F.

De la mateixa manera que en el cas 1, es pot veure com els resultats obtinguts amb la tècnica de l'Ablació Làser-ICP/MS coincideixen amb els obtinguts amb SEM-EDS no sols en termes de composició sinó alhora de seqüència estratigràfica. En aquest sentit és interessant la identificació d'una capa superficial en la mostra 3D, segurament relacionada amb el vernís, que no va ser identificada durant els anàlisis amb SEM-EDS. A més no sols s'assoleix la detecció de la composició en termes de components majoritaris sinó que alhora permet la identificació d'elements segurament en més baixa concentració com és el cas del Blau Esmalt de Cobalt (mostres 3D i 4F) que, present en diferents mostres, no va ser identificat en els anàlisis preliminars.

El cas del pigment Blau Esmalt de Cobalt és interessant per dues raons. En primer lloc la seva composició molt variada inclou diferents compostos en aproximadament les proporcions següents: SiO_2 (65%) + K_2O (15%) + Al_2O_3 (5%) + CoO (10%). Tenint en compte que la proporció de Cobalt en la fórmula és d'aproximadament el 10% i és aquest l'element que el

diferència d'altres pigments, es pot concloure que el sistema LA-ICP/MS supera les capacitats del SEM-EDS i permet la identificació en mostres heterogènies de components en molt baixa concentració sense dificultat.

Gràcies a la identificació d'aquest pigment, d'ús exclusiu i molt restringit al Nord d'Europa al llarg dels segles XV i XVI, s'ha pogut acotar l'origen i el context de producció de la pintura, encara que no ha estat possible l'atribució directa a un autor concret com Jan Massys. En ambdós casos ha estat possible la identificació dels diferents pigments presents en les capes pictòriques permetent la contextualització del primer cas a una paleta que coincideix amb les utilitzades al s. XVI al sud d'Europa, concretament a Itàlia, mentre que en el segon cas s'ha pogut diferenciar un origen nord europeu.

Desenvolupament i evolució d'un sistema de LA-ICP/MS - E. Marín




Mostra	Estruc	Capes	Imatge	SEM-EDX	LA-ICP/MS
3D	Superficial	-		-	Fe56, Al27, Ca44, Pb208, C65u, Zn66, Ba137, Ti49
	Capa pictòrica	Blanc groc		Ca, Pb, (Si, Al)	
		Blanc	Pb (Ca)		Co9, As75, Pb208
	Capa preparació	Transparent	-		Cu65
5D	Superficial	Marró fosc		Ca	Ca44
	Capa pictòrica	Blanc		Pb, Ca (Si, Al, Fe)	Fe56, Al27, Ca44, Zn66, Pb208
		Transparent	Pb		Hg202, Pb208
	Capa preparació	Groc fosc	-		Ca44, Cu65
4F	Superficial	Groc blanc		Ca	Ca44
	Capa pictòrica	Blau clar		-	
		Blanc Groc	Cu, Pb, Si, Al,		Fe56, Co59, As75, Pb208, Al27
	Capa preparació	Blanc Groc	Cu, As, Pb, Si, Ca, Co		Cu65, Ca44



Figura 2.36. Imatge general de la pintura Verge amb el Nen i un Àngel s.XVI. Senyalitzades les zones de mostreig.

Taula 2.8. Resultats cas 2 Pintura al Tremp

2.5. Manuscrits: Capacitats i Limitacions

L'aplicació a Materials d'Arxiu, en concret a manuscrits, té dos objectius diferenciats. En primer lloc avaluar les capacitats del sistema LA-ICP/MS per la caracterització material d'aquests objectes. En segon, estudiar mitjançant aquest mateix coneixement dels materials constitutius i de la seva distribució l'efecte que diferents tractaments de conservació poden tenir tant en la composició dels manuscrits, com en la seva estructura i perdurabilitat.

És per aquesta raó que un punt de partida inicial passa necessàriament pel coneixement dels materials presents en els manuscrits, sobretots centrats en aquelles escrits amb tintes ferrogàliques. La distribució heterogènia dels materials que conformen el paper, sumada a l'aplicació localitzada de tinta, aporta a l'estudi una complexitat important. A més aquesta tipologia d'objectes porten associat uns fenòmens de degradació i corrosió que, lligat a la presència o absència de tinta, conformen un sistema complex.

L'aplicació de certs tractaments de desacidificació per rellentir la degradació, o de desacidificació i laminació per aquells documents molt degradats que han perdut la seva consistència mecànica, pot contribuir a millorar-ne la conservació. No obstant es requereix de tècniques d'anàlisi específiques que presentin un baix límit de detecció, amb una bona resolució espacial en superfície i que no comprometin la integritat física d'aquests objectes, per poder-ne fer el seguiment.

Amb aquest objectiu, s'avaluen les capacitats de la tècnica de LA-ICP/MS per la caracterització material de manuscrits, la capacitat d'elaborar un mapa de distribució prou exhaustiu de la superfície per fer el seguiment tant dels canvis promoguts per l'acidesa de les tintes com pels tractaments de conservació aplicats. En el transcurs d'aquest estudi s'ha vist necessari comparar resultats en diferents situacions per establir els efectes descrits, per això s'han desenvolupat diverses estratègies de calibratge així com un protocol d'anàlisi específic per aquesta aplicació.

2.5.1. Distribució heterogènia del sistema paper i tinta

La observació d'imatges de Microscòpia Electrònica de Rastreig posa de manifest el grau d'heterogeneïtat que presenten les mostres de papers manuscrits en superfície (Figura 2.37 i 2.38 a,b,c). Els manuscrits en sí, conformen un sistema heterogeni compost per fibres de cel·lulosa entrelligades en un trama densa però que presenta grans espais buits. En aquests

espais s'hi poden trobar altres materials distribuïts de manera aleatòria, materials inclosos en els papers durant el procés de fabricació com: càrregues, pigments, aprests, etc. D'altra banda l'aplicació de tintes localitzades conformarà zones puntuals de naturalesa i comportament diferents. Fer un zoom en una d'aquestes parts posa de manifest el grau d'heterogeneïtat localitzada que, a més, pot variar en una zona o una altre del full.

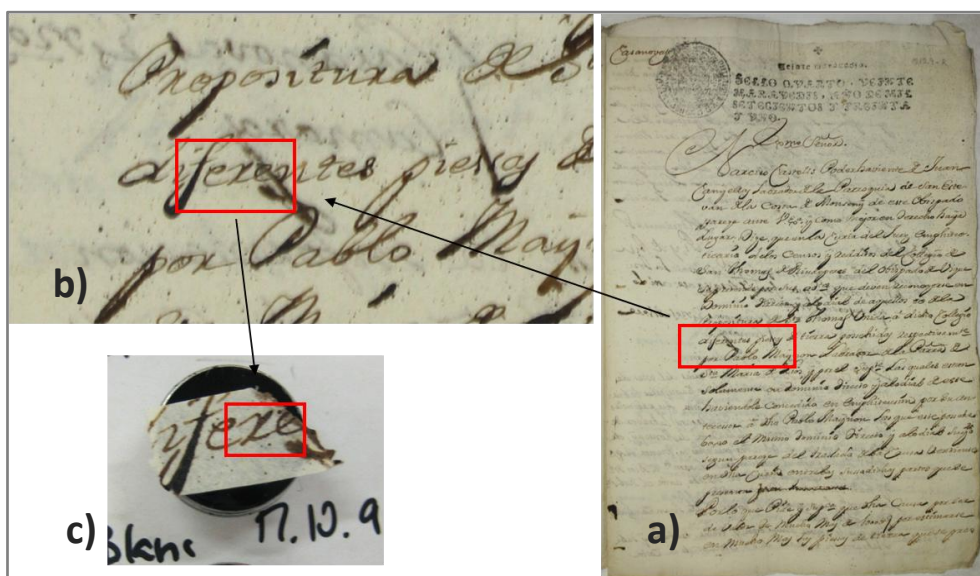


Figura 2.37. a i b) Imatges del mostreig d'una zona escrita d'un document administratiu sense valor de principis del s.XIX escrit amb tinta ferrogàlica (m10), en bon estat de conservació aparent. c) imatge d'una mostra preparada per ser analitzada per SEM-EDS

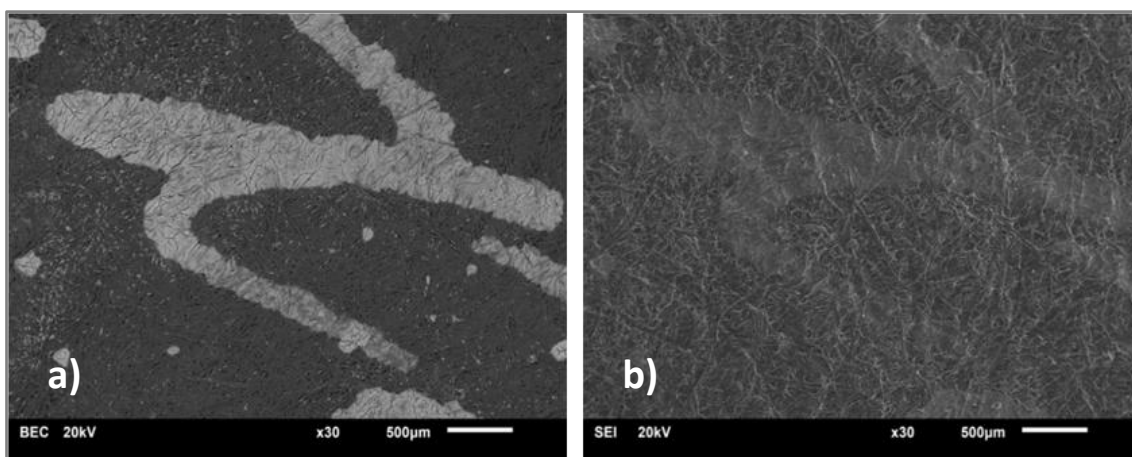


Figura 2.38a. Imatge SEM-EDS d'un fragment manuscrit amb tinta ferrogàlica. a) imatge electrons retrodispersats (BEC), b) imatge electrons secundaris (SEI).

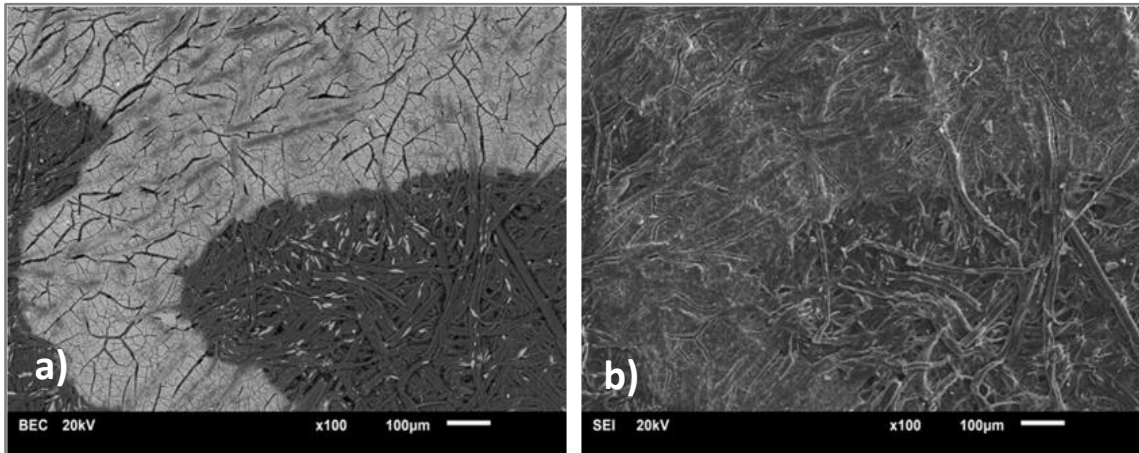


Figura 2.38b. Imatge SEM-EDS d'un fragment manuscrit amb tinta ferrogàlica. a) imatge electrons retrodispersats (BEC), b) imatge electrons secundaris (SEI). S'aprecia clarament la distribució heterogènia dels materials constitutius en les zones de tinta i les de paper.

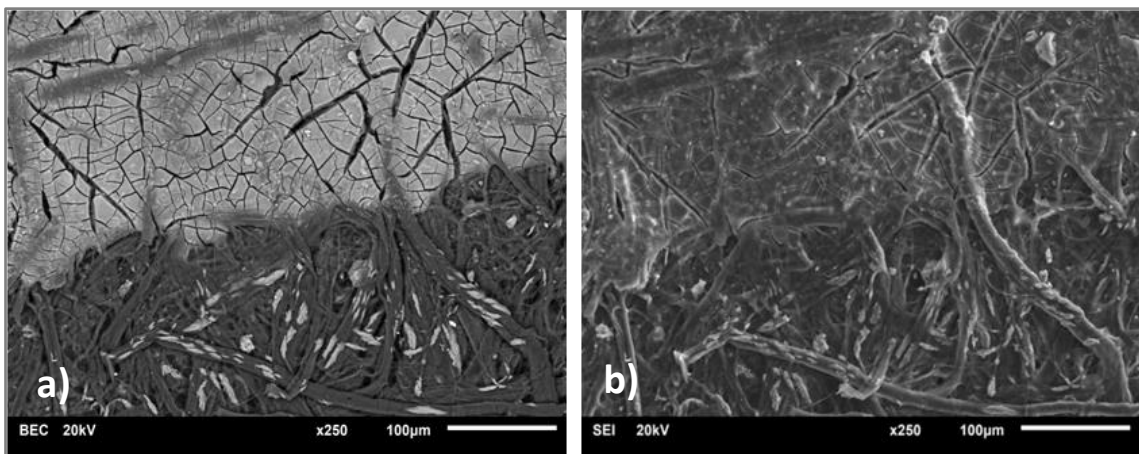


Figura 2.38c. Imatge SEM-EDS d'un fragment manuscrit amb tinta ferrogàlica. a) imatge electrons retrodispersats (BEC), b) imatge electrons secundaris (SEI). S'aprecia clarament la distribució heterogènia dels materials constitutius i la distribució heterogènia de components com càrregues i colorants tant en paper com en tinta.

L'anàlisi puntual de les diferents zones observades, zones de tinta i zones de paper sense tinta, posa de manifest la diferent composició química així com la influència que la migració de compostos propis de la tinta, pot aportar a l'estabilitat del paper. (Figura 2.39). En aquest cas el manuscrit presenta una degradació lleu, el traç de tinta és present i nítid i els resultats dels anàlisis permeten veure clarament l'heterogeneïtat puntual de les mostres.

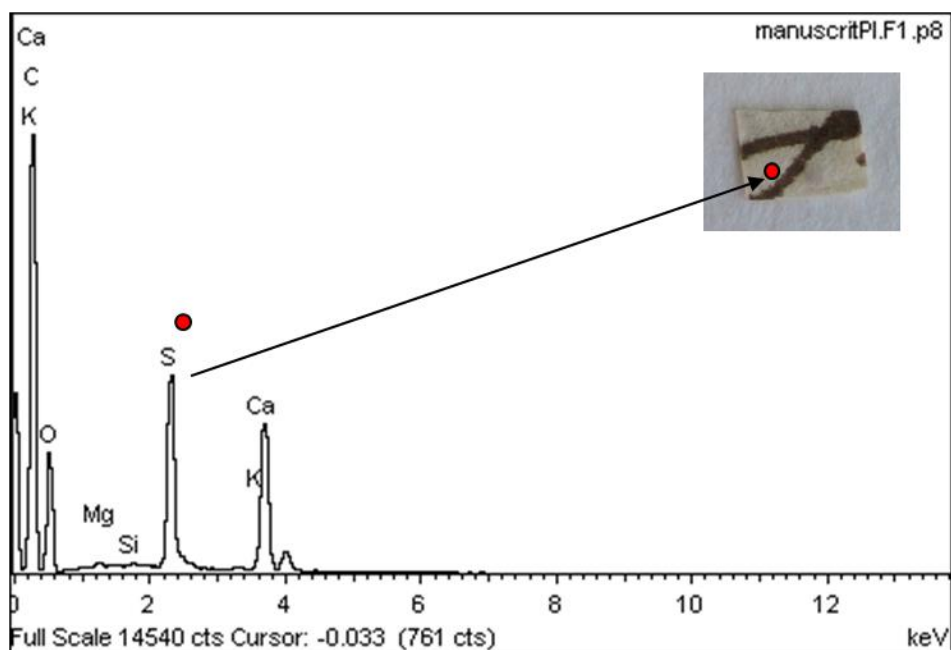
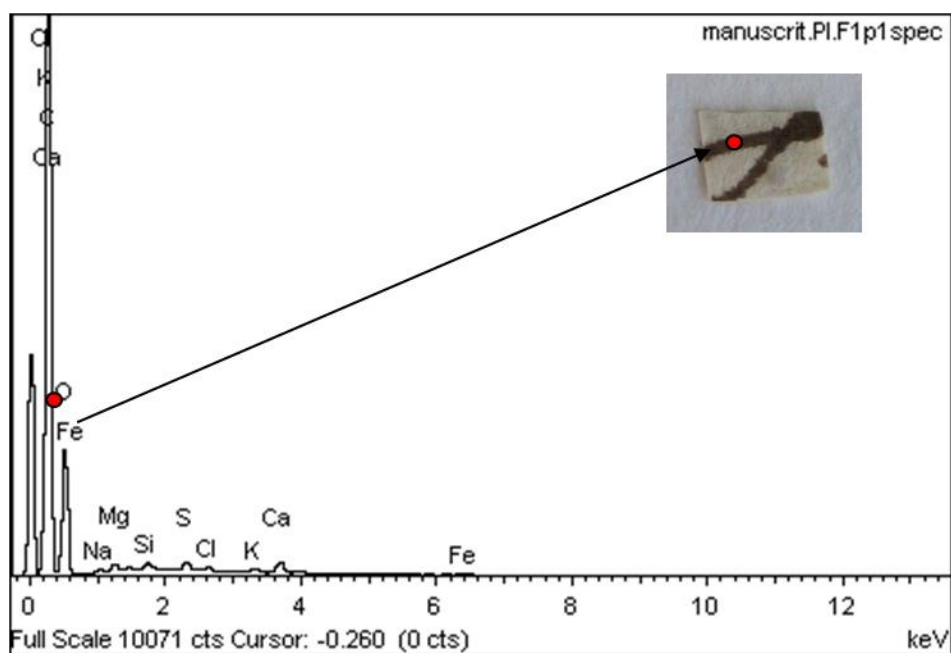
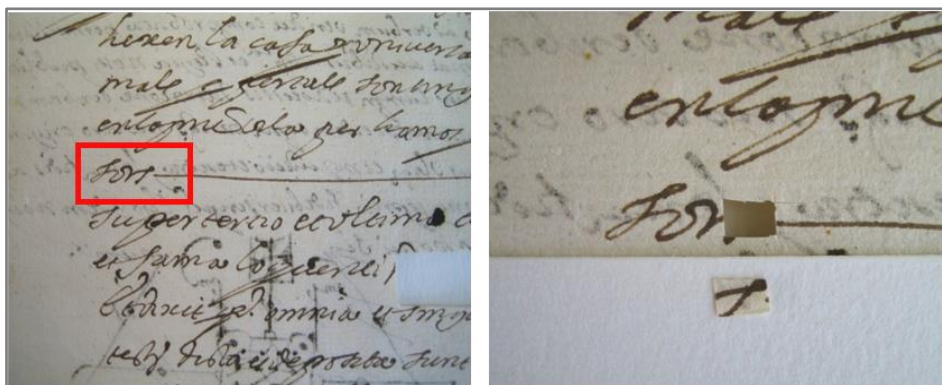


Figura 2.39. Espectres d'emissió de raigs X per SEM-EDS d'una mostra de paper i tinta extreta del manuscrit Instrumentum s. XVIII.

2.5.2. Distribució de l'acidesa en paper i tinta. Relació amb la degradació

Una de les causes principals de degradació dels manuscrits és l'acidesa promoguda per la presència de les tintes ferrogàliques. Tradicionalment la parametrització de l'acidesa es du a terme mitjançant la mesura del pH. No obstant la mesura d'aquest paràmetre d'un sòlid no és una tasca senzilla i, en l'àmbit específic dels Materials d'Arxiu, es pot realitzar seguint dos procediments. Per una banda mitjançant la mesura del pH en extraccions aquoses o, una mesura pròpia del camp, a través del pH de superfície. (Per una informació més completa consultar el Capítol 4.1 d'Aplicacions a Materials d'Arxiu).

Ambdós mètodes són molt utilitzats malgrat presenten certes limitacions. El pH d'extracció per una banda resulta una manera més representativa donat que inclou tot el fragment mentre que la mesura del pH de superfície pot significar una mesura més localitzada i que potser no té en compte la distribució en profunditat. D'altra banda la destructivitat associada a prendre una mostra representativa i gran de manuscrit per realitzar l'extracció la fa inviable per mesures rutinàries, sent la opció del pH de superfície molt més utilitzada en el camp (Figura 2.40).



Figura 2.40. Imatges de la destructivitat associada a les determinacions del pH. a) fragment per pH de superfície. b) línia de 10x1 cm per l'extracció, c) aspecte final de la mostra abans de l'addició del solvent.

Els resultats dels anàlisis en una sèrie de mostres de manuscrits amb presència de tinta utilitzant els dos mètodes (Figura 2.41), posen de manifest que el pH de superfície és sistemàticament més baix que l'obtingut mitjançant extracció (Taula 2.9). Aquests resultats estan en concordança amb la bibliografia.

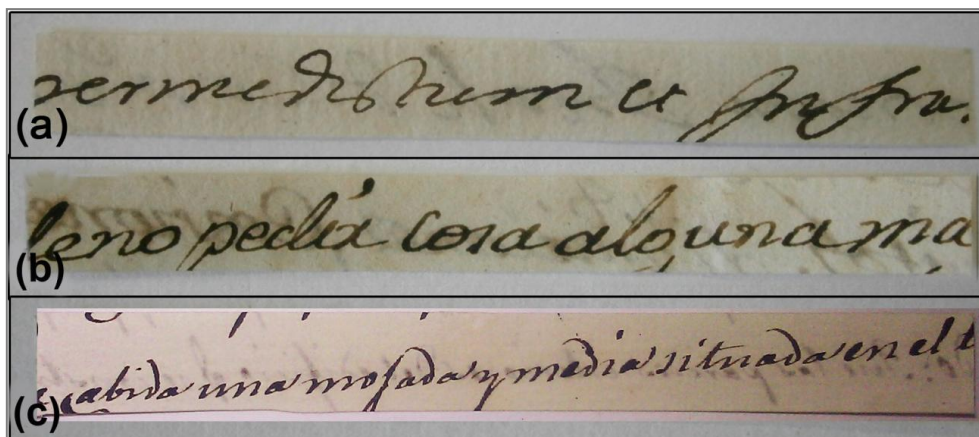


Figura 2.41. Fotografia d'un set de mostres poc degradades per la mesura del pH. a) Instrumentum, b) mostra M5, c) mostra M2

Taula 2.9. Determinació del pH per un conjunt de mostres manuscrites amb diferents estats de degradació. Comparació del pH d'extracció i el pH de superfície. (SD= desviació estàndard)

Mostres	Mètode	I	II	II	Promig	SD
Instrumentum	pH superficial	7.0	7.0	7.3	7.1	0.2
	pH extracció	7.2	7.1	7.1	7.1	0.0
M5	pH superficial	5.0	5.4	5.4	5.3	0.2
	pH extracció	5.8	5.6	5.8	5.7	0.1
M2	pH superficial	4.4	4.7	4.9	4.67	0.3
	pH extracció	4.9	5.0	5.0	5	0.0

Malgrat aquesta diferència de resultats, resulta interessant realitzar una comparació entre l'acidesa present en els manuscrits i l'aspecte en termes de **degradació aparent**. En general la classificació dels manuscrits en funció de l'acidesa del seu suport es realitza després d'un anàlisi visual. En aquest sentit les mostres analitzades no presentaven signes de corrosió (ennegriment, migració de la tinta, fractura de la cel·lulosa). No obstant la mostra M2, malgrat mostrar unes característiques visuals normals, presenta un pH molt més àcid. Aquesta observació és de rellevància donat que indica que no en tots els manuscrits els signes de la

corrosió i l'acidesa es manifesten de la mateixa manera i, per tant, la valoració visual de l'estat de conservació pot no ser suficient per una correcta catalogació de l'estat de conservació dels manuscrits.

Per avaluar la relació entre acidesa i degradació es seleccionen diferents conjunts de mostres manuscrites amb diferents estats de conservació valorats de manera visual. Les mostres seleccionades es classifiquen en poc degradades (Figura 2.41), mitjanament degradades (Figura 2.42) i amb degradació severa (Figura 2.43).

Paral·lelament es planifica un estudi concret on avaluar la contribució de la presència de tinta en la mesura dels pH i la seva relació amb la degradació mitjançant l'anàlisi de mostres mitjanament degradades amb tinta i mostres de paper sense tinta (Figura 2.42).

Els resultats obtinguts es troben tabulats en les taules següents. La Taula 2.10 indica clarament l'aportació de la tinta en termes d'acidesa en manuscrits mitjanament degradats. Mentre que les Taules 2.11 i 2.12 mostren experiments similars en mostres amb degradació severa. A tall d'exemple s'ha inclòs en la taula 2.12 els resultats de les valoracions àcides de les extraccions aquoses realitzades paral·lelament a tots els sets de mostres. En tots els casos els resultats en termes d'acidesa estan en concordança amb les mesures de pH.

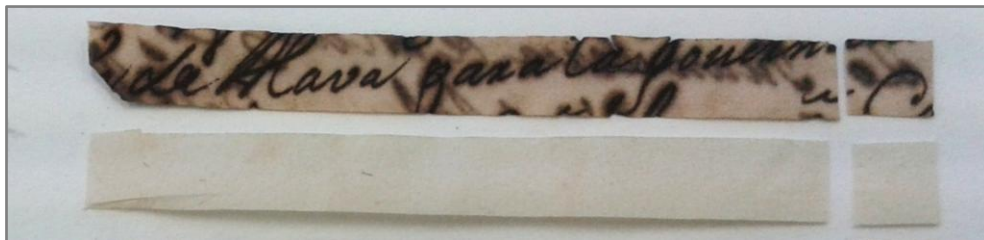


Figura 2.42. Mostres per la mesura del pH per extracció i en superfície, en mostres de paper i en mostres de tinta, de mostres mitjanament degradades.

Taula 2.10. Comparació del pH superficial i el pH d'extracció per mostres mitjanament degradades amb presència o absència de tinta.

Mètode	Zona	M13.20	M13.21
pH superficial	amb tinta	3.9	3.8
	sense tinta	4.3	4.3
pH extracció	amb tinta	4.4	4.4
	sense tinta	4.9	4.8

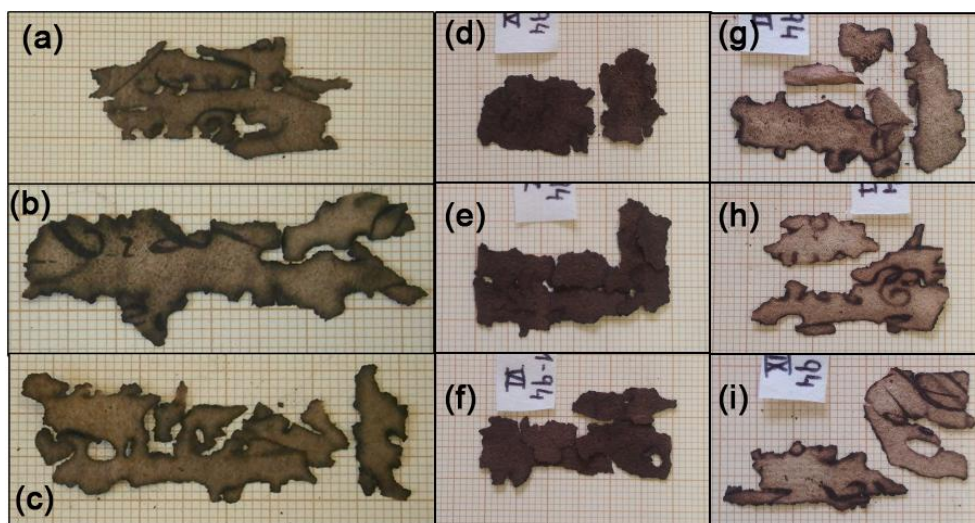


Figura 2.43. Imatge d'un set de mostres amb degradació severa seleccionades per realitzar les extraccions. a,b,c) M44; d,e,f) M96 i g,h,i) M97.

Taula 2.11 . Determinació del pH de superfície i d'extracció per un conjunt de mostres amb degradació severa amb presència de tinta.

Mostres	Mètode	I	II	II	Promig	SD
M44	pH superficial	4.2	4.1	4.0	4.1	0.1
	pH extracció	4.9	4.9	4.8	4.9	0.1
M96	pH superficial	4.0	3.9	3.9	3.9	0.1
	pH extracció	4.9	4.9	4.9	4.9	0.1
M97	pH superficial	4.0	3.9	4.1	4.0	0.1
	pH extracció	4.7	4.8	4.9	4.9	0.1

Taula 2.12 . Resultat de les valoracions de l'acidesa de les mostres tractades segons el procediment d'extraccions aquoses de les mostres anteriors amb degradació severa. (pàg anterior)

	M44		M96		M97	
	Promig		Promig		Promig	
	X(3)	SD(X)	X(3)	SD(X)	X(3)	SD(X)
mol H+ / cm2 mostra	1.53E-06	2.09E-07	1.76E-06	1.24E-07	1.92E-06	9.16E-08
mol H+ / g mostra	3.32E-04	3.27E-05	3.26E-04	9.38E-06	3.60E-04	5.97E-05

Els resultats d'aquest estudi preliminar són algunes conclusions relacionades especialment amb l'heterogeneïtat de les mostres, no sols en termes de materials constitutius sinó alhora relacionades amb el diferent efecte que la degradació produeix en l'estabilitat i aspecte dels documents. En termes general tot i que es pot afirmar que hi ha una relació directe entre el pH i l'estat de conservació dels documents, en ocasions nivells d'acidesa similar no impliquen una degradació visual igual i dependrà dels papers, i sobretot de la quantitat de tinta present, els factors que determinaran l'evolució i conservació dels manuscrits.

Molts dels tractaments de conservació focalitzats en l'estabilització dels manuscrits, tenen com a objectiu reduir l'acidesa promoguda per les tintes amb la finalitat de rellentir la degradació. En aquests sentit la majoria de tractaments es basen en l'adició d'algun compost bàsic en suspensió o en dissolució en un solvent líquid, per tal d'augmentar el pH dels papers.

No obstant resulta interessant conèixer la situació de partida donat que els papers porten ja d'origen incorporats en la seva formulació i fabricació càrregues que fan aquesta funció (reserva alcalina). Per tal d'establir quina és la situació prèvia a un tractament, però alhora avaluar la relació entre acidesa i alcalinitat, la seva distribució i la relació entre ambdós i la degradació, es van realitzar una sèrie d'experiments en els diferents conjunts de mostres estudiats anteriorment (poc degradades, mitjanament degradades i amb degradació severa).

En aquest sentit els resultats obtinguts indiquen també una distribució heterogènia dels compostos en relació a aquesta reserva alcalina d'origen. En les mostres poc degradades, alhora els resultats posen de manifest la relació directe entre l'existència de zones amb una acidesa alta i alcalinitat baixa, sobretot en zones de tinta, indicant que hi ha hagut una reacció de neutralització entre l'acidesa promoguda per la tinta i la reserva alcalina del paper. El cas contrari són les zones on no hi ha presència de tinta on l'acidesa és baixa i la presència de reserva alcalina és important.

Aquesta situació es posa de manifest quan es fa un seguiment del pH d'extracció en mostres mitjanament degradades (Figura 2. 44). En ella es pot observar com en els primers cinc minuts d'extracció l'àcid es transfereix en l'aigua decreixent el pH. No obstant passat aquest temps inicial el pH augmenta poc a poc, segurament coincidint amb la dissolució de la reserva alcalina, posant de manifest la coexistència en un mateix sistema de zones àcides i bàsiques sense que aquestes arribin a interactuar.

Els mateixos resultats però en documents amb degradació severa mostren una homogeneïtzació dels diferents efectes reduint considerablement la quantitat de reserva alcalina tant en zones de tinta com en zones de paper sense tinta. Aquest fet indica que, amb el desenvolupament de la degradació, l'acidesa migra a les zones de paper afectant paulatinament a tot el sistema independentment ara de la presència de tinta.

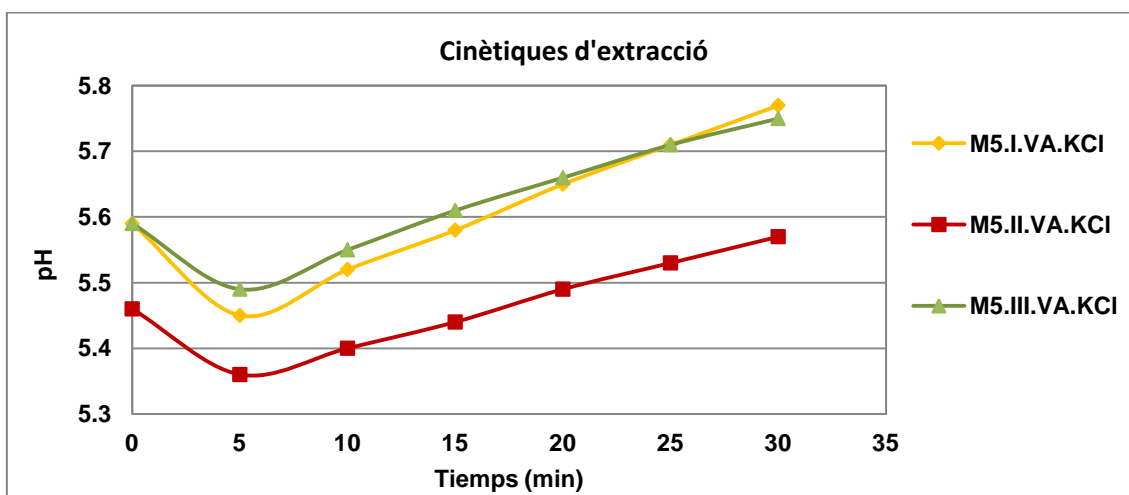


Figura 2.44. Corbes del pH d'extracció de la mostra M5. Mesures de pH cada 5 minuts

Aquesta distribució heterogènia de la reserva alcalina dificulta l'establiment dels tractaments de desacidificació donat que aquests no són selectius i s'han d'aplicar un mateix tractament per totes les zones del manuscrit.

2.5.3. Tractaments de Conservació - Restauració

Una de les controvèrsies més importants en el camp de la conservació de Materials d'Arxiu, en relació als tractaments de desacidificació, ve relacionada amb la seva aplicació.

Tradicionalment aquests procediments s'apliquen per immersió mitjançant l'aplicació d'un bany.

Altres tractaments de neteja, desinfecció o consolidació incorporen també aquests procediments aquosos amb diferent combinació de solvents. A més existeixen algunes proves puntuals que demanen l'aplicació d'humitat localitzada com poden ser l'eliminació d'adhesius antics o les determinacions del pH de superfície.

L'efecte que aquests tractament produeixen en la composició i distribució dels materials constitutius originals i dels afegits mitjançant el bany, poden tenir conseqüències adverses en termes de dissolució i migració (Figura 2.45). Alhora alguns d'aquests tractaments, presenten certes limitacions quan es treballa sobre materials molt degradats degut a la pèrdua de la consistència dels fulls deguda al deteriorament, fet que els fa molt difícils de manipular. També en aquest sentit molts dels documents afectats per aquesta problemàtica es troben enquadernats formant llibres. La dificultat afegida no sols en termes de temps sinó alhora de manipulació difícil fa que aquests tractaments siguin difícils d'aplicar.



Figura 2. 45. Imatge de l'efecte produït per una gota d'aigua en una zona de tinta.

Una alternativa a la immersió consisteix en l' aplicació d'alguns tractaments, com els de desacidificació, de manera localitzada a pinzell. Aquest procediment porta certes avantatges i limitacions però en termes generals simplifica el tractament. Al mateix temps una variant d'aquest procediment inclou un tractament de laminació simultanis amb la finalitat de retornar la resistència estructural als documents amb degradació severa.

La laminació és el procediment pel qual s'afegeix un suport auxiliar a ambdues cares del document. Aquest suport, generalment paper japó, contribueix a mantenir la cohesió del full i alhora és prou transparent per permetre la llegibilitat de la informació que conté. S'aplica directament sobre al manuscrit, generalment dispers en gelatina (Figura 2.46).



Figura 2. 46. Fotografies durant el procés de desacidificació i desacidificació i laminació simultànies a pinzell sobre un document mitjanament degradat (m13); a) resultat final tractament de desacidificació sense laminar, b) resultat tractament combinat amb laminat, c i d) imatges durant el procediment.

Paral·lelament a la recerca de noves metodologies per l'aplicació d'aquests tractaments, resulta interessant la investigació que s'està duent a terme en diferents centres de recerca per l'experimentació amb nous compostos aptes per l'aplicació en tractaments de desacidificació. Especialment interessant és l'aportació que la nano tecnologia pot fer a aquest camp. Aquests nous materials poden afavorir una millor distribució de la reserva alcalina en el sistema dels papers i alhora afavorir la penetració i així la neutralització de l'acidesa en profunditat. (per una informació més completa dels resultats consultar Capítol 4.4 Aplicació a Materials d'Arxiu).

En aquesta línia al llarg dels treballs realitzats en aquesta tesi s'han realitzats diferents estudis per avaluar la influència d'aquests tractaments en l'estabilitat dels manuscrits. En primer lloc s'han avaluat els efectes dels banys amb diferents solucions, banys amb aigua o banys mixtes amb aigua i alcohol. Posteriorment l'aplicació d'aquests mateixos tractaments però amb una aplicació puntual en forma de gota tant en zones de tinta on la migració és més evident, com en zones sense tinta. Finalment s'han realitzat els mateixos estudis però amb l'aplicació de tractaments de desacidificació i de desacidificació i laminació simultanis, amb aplicació puntual a pinzell sense banys. En aquests sentit s'ha participat en l'aplicació de nous materials experimentals com són compostos alcalins en forma de nanopartícula, comparant els resultats obtinguts amb l'aplicació de compostos comercials de mida de partícula més gran. (per una informació més completa dels resultats consultar Capítol 4.3 Aplicació a Materials d'Arxiu).

En l'actualitat és possible fer el seguiment d'aquests tractaments mitjançant tècniques d'anàlisi tradicionals com el SEM-EDS o com les determinacions de l'acidesa i l'alcalinitat. No obstant la destructivitat associada a la metodologia fa molt difícil la seva aplicació. D'altra banda la variabilitat en el desenvolupament de la degradació per diferents manuscrits així com l'heterogeneïtat intrínseca dels propis papers implica la realització de mesures replicades, més representatives dels fulls i els llibres.

És per aquesta raó que es busquen noves tècniques d'anàlisi capaces de realitzar mapes de distribució amb una baixa destructivitat associada i que alhora permetin la obtenció de resultats replicats. A més l'aplicació dels tractaments anteriorment descrits demanen una resolució espacial en superfície elevada i alhora un límit de detecció prou baix com per realitzar el seguiment dels tractaments per exemple tant amb nano com amb micro partícules.

2.5.4. Avaluació de les capacitats del sistema LA-ICP/MS

Les capacitats específiques del sistema desenvolupat en aquesta tesi per aquesta aplicació venen afavorides per la possibilitat de dirigir els feix laser amb precisió, gràcies al sistema òptic i al monitoratge en temps real mitjançant la càmera i, alhora, per l'adaptació del cavallet porta mostres amb un carro micromètric. La combinació d'aquests components permet la realització de mesures replicades, de mapes de distribució mitjançant una xarxa de punts, amb una destructivitat mínima (Figura 2.47 a i b). Alhora el baix límit de detecció de l'ICP/MS permet la identificació tant dels materials constitutius dels manuscrits com d'aquells afegits amb un tractament de conservació (Figura 2.48).



Figura 2.47 a. Imatge del resultat d'una xarxa després de l'anàlisi del manuscrit Instrumentum. Pinhole de 100 micres anàlisi de paper i paper amb tinta.

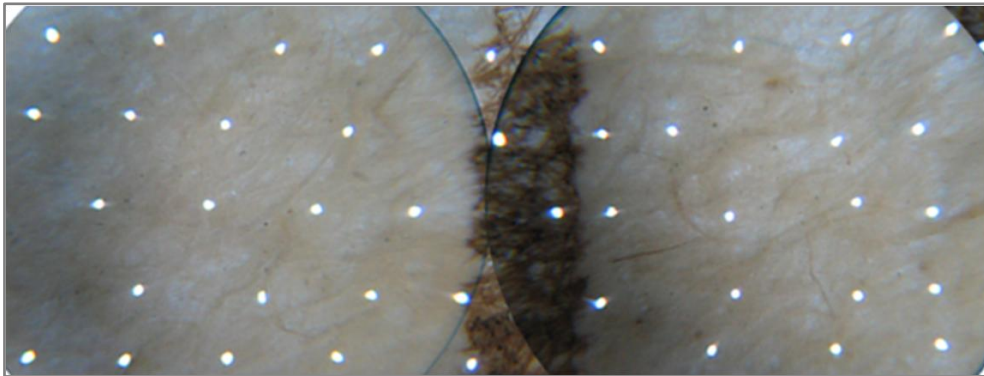


Figura 2.47 b. Imatge amb microscòpia òptica amb llum transmesa. (muntatge)

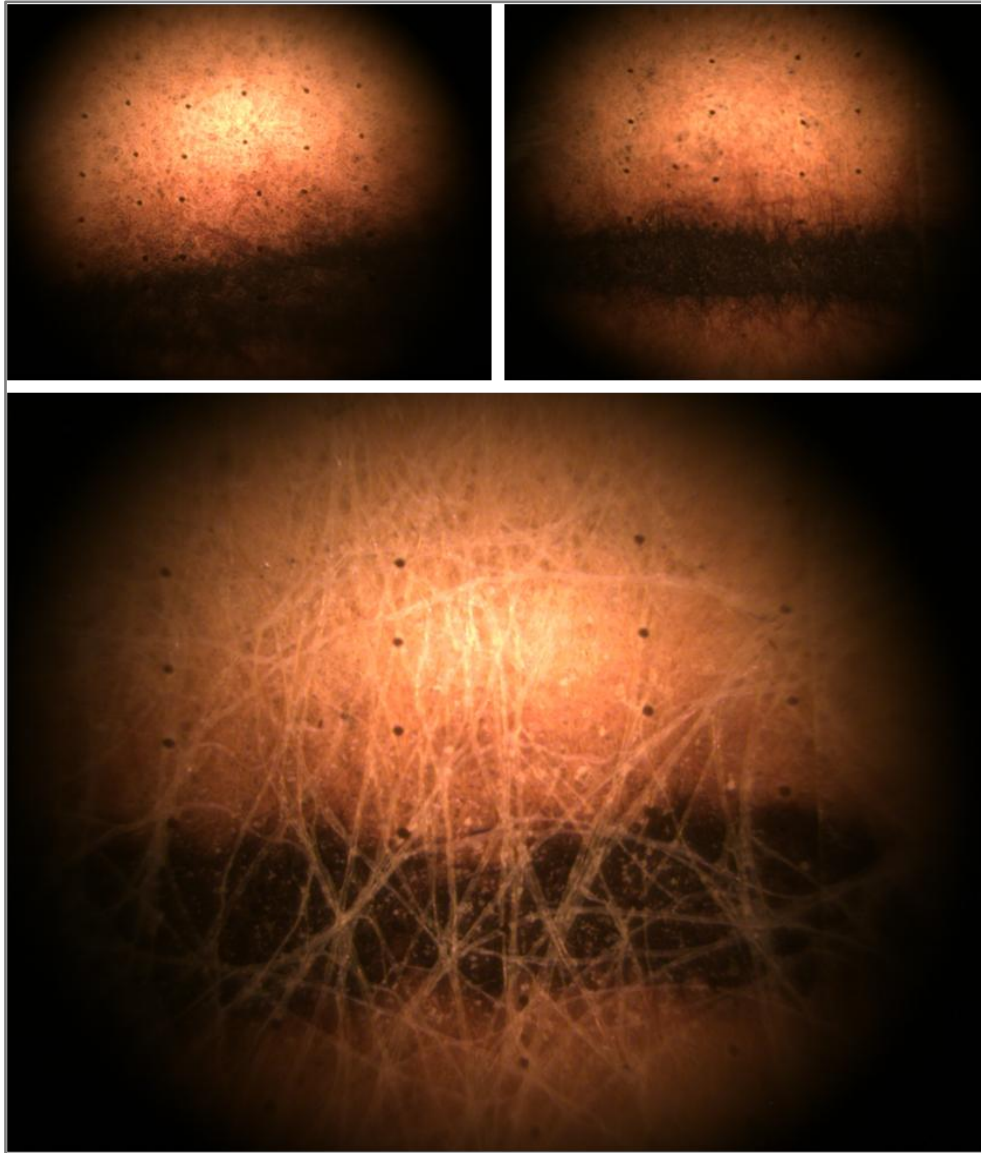


Figura 2.48. Imatge Pixelink durant una sessió d'anàlisi. Imatge inferior després d'un tractament de laminació on es poden observar les fibres de paper japó.

Si bé el sistema permet la realització dels anàlisis segons les necessitats dels objectius proposats, la interpretació dels resultats no és senzilla atès que la influència que canvis en les condicions d'anàlisi produeixen en els resultats, dificulta la comparació entre diferents mostres. Algunes de les característiques de la tècnica, tant relacionades amb l'equip com amb les mostres de material d'arxiu, demanen el calibratge de l'equip i resulta en termes generals una de les limitacions més importants de la tècnica d'ablació laser. (per una informació més completa dels resultats consultar el Capítol 4. 2 Aplicació a Materials d'Arxiu).

– *Estratègies de calibratge. Fonts de variabilitat*

Algunes de les fonts de variabilitat més importants en els senyals estan relacionades amb el sistema òptic i el detector, mentre que d'altres venen determinades per les mostres analitzades, l'heterogeneïtat i els canvis de matriu.

Relacionades amb l'equip algunes de les consideracions principals són l'estabilitat en l'energia de laser i la variabilitat associada als canvis en les condicions d'anàlisi induïdes pels moviment de la cel·la d'ablació, sobretot en el posicionament d'aquesta sobre l'objecte durant un canvi de mostra. La variabilitat introduïda pels canvis en les condicions d'anàlisi es veu incrementada per les característiques de les mostres, les quals presenten un comportament variable davant la radiació laser (eficiència d'ablació) degut a l'alta heterogeneïtat de la composició i als canvis de matriu.

Resulta evident que l'eficiència d'ablació no serà la mateixa en zones de paper (fibres) que en les zones de paper i tinta. L'anàlisi d'una mateixa mostra abans i després de l'aplicació d'un tractament també pot implicar un canvi en l'estructura de les mostres que impliqui un canvi de matriu rellevant per l'anàlisi. Finalment l'eficiència d'ablació, és a dir la formació de l'aerosol en termes de quantitat i estat d'agregació de les partícules, tindrà una influència directe en l'atomització i ionització en el plasma (fraccionament), factor que inevitablement afectarà a la reproduïbilitat i representativitat dels resultats.

– *Variables del sistema: Estabilitat de l'energia del laser*

L'estabilitat de l'energia del laser s'avalua tenint en compte dues situacions diferents. Una variabilitat a curt termini determinada per les fluctuacions de l'energia durant una sessió d'anàlisi (reproduïbilitat a curt termini), i un possible canvi en l'energia cada vegada que es posa en marxa el laser en anàlisis duts a terme en dies diferents.

Per avaluar aquestes dues situacions es fa un seguiment de l'energia laser tant en mesures realitzades al llarg d'una sessió continuada (Taula 2.13), com en sessions en dies diferents (Taula 2.14). S'avalua alhora la contribució que la homogeneïtat del feix laser pot tenir en els resultats mitjançant la utilització de diferents pinholes 100 micres i 200 micres de diàmetre.

Taula 2.13 . Variació de l'energia. Mateix dia, 100/200 µm pinhole de diàmetre (mJ)

Dia	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Dia	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
20100505	100	1.13E-04	1.83E-06	1.61	20100506	200	4.85E-04	5.39E-06	1.11
	100	1.11E-04	1.74E-06	1.57		200	4.86E-04	3.12E-06	0.64
	100	1.12E-04	1.73E-06	1.55		200	4.83E-04	2.68E-06	0.55
	X(n=3)	1.12E-04				X(n=3)	4.85E-04		
	SD	9.70E-07				SD	1.72E-06		
	RSD	0.86				RSD	0.35		

Taula 2.14 . Variació de l'energia. Dies diferents, 100/200 µm pinhole de diàmetre (mJ)

Dia	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Dia	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
20100505	100	1.13E-04	1.83E-06	1.61	20100506	200	4.85E-04	5.39E-06	1.11
20090629	100	1.25E-04	4.98E-06	3.99	20090626	200	5.42E-04	1.27E-05	2.35
20090616	100	1.81E-04	2.62E-06	1.45	20100719	200	4.41E-04	3.08E-06	0.70
	X(n=3)	1.40E-04				X(n=3)	4.90E-04		
	SD	3.61E-05				SD	5.06E-05		
	RSD	25.89				RSD	10.34		

L'energia mitjana del làser per conjunts de tres mesures que engloben cinc conjunts de 21 polsos cadascun amb àrees de 100 µm de diàmetre mostra un variació relativa a curt termini <1% per mesures fetes el mateix dia i fins el 26% per mesures fetes en dies successius. Si l'àrea irradiada és de 200 µm la dispersió en mesures el mateix dia és <0.4% i en diferents dies de 11%.

Aquests resultats evidencien que un factor important en la reproduïbilitat dels resultats, és el diferent comportament de la font làser cada vegada que es posa en marxa.

– *Influència del moviment de cel·la en l'anàlisi d'un material de control*

Per abordar aquest estudi és necessari disposar d'un material de control que permeti comparar els resultats. Els materials més usats utilitzats en ablació làser corresponen a vidres certificats de la casa NIST, concretament el NIST-610; no obstant degut a les energies baixes a les quals treballa el làser utilitzat no és possible utilitzar-lo com a tal donat que la duresa del material és massa alta per ser ablacionada de manera reproduïble.

Per aquesta raó es selecciona com a material de control alternatiu, un *standard sticker* “gomet” de color blau. Aquest material és de producció massiva i té una presentació comercial en conjunts de fragments de 1x1 cm. Pot tallar-se en fragments molt petits (aproximadament de 2x2mm) i situar-se a sobre de la mostra dins la cel·la acompanyant qualsevol mesura i té una concentració de coure que pot se emprada com a referència.

El primer pas és l'estudi de la homogeneïtat del “gomet” dins un mateix fragment. Per aquest propòsit es comparen tres sèries de cinc mesures contigües fetes en un mateix fragment, el mateix dia, sense canviar la posició de la cel·la i amb un àrea irradiada de 100 i 200 µm (Taula 2.15).

Taula 2.15. Mateix dia, mateix fragment, sense moviments de cel·la, amb 100 i 200 micres de diàmetre. Senyal obtingut de Cu65 pel material de control analitzat.

Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
G2_L1	100	7.20E+04	5.4E+03	7.52	G2_L1	200	1.56E+05	8.6E+03	5.53
G2_L2	100	7.68E+04	6.6E+03	8.65	G2_L2	200	1.55E+05	4.9E+03	3.13
G2_L3	100	7.68E+04	4.0E+03	5.22	G2_L3	200	1.61E+05	3.5E+03	2.15
G2 (n=3) X		7.52E+04			G2 (n=3) X		1.57E+05		
	SD(x)	2.75E+03				SD(x)	3.29E+03		
	RSD	3.66				RSD	2.09		

Els resultats mostren que la dispersió dins de cada sèrie de cinc punts augmenta de forma notable fins a valors de RSD entre 5 – 9%, degut a la variació de la composició de la zona concreta analitzada per cadascun de les cinc posicions. Quan es comparen la mitjana del senyal de coure per tres sèries situades a diferents zones del fragment G2, el valors obtinguts són més similars, amb un RSD < 3.7%, que és poc superior a la variabilitat pròpia de l'energia del làser (RSD<0.9%).

Considerant a continuació una experiència equivalent amb la única diferència que cada sèrie de 5 punts es fa sobre un fragment d'un “gomet” diferent mantenint constants la resta de condicions (el mateix dia, sense canviar la posició de la cel·la amb un àrea irradiada de 100 i 200 µm) (Taula 2.16), les diferències entre els senyals mitjanes de coure obtinguts pels fragments de cada “gomet” augmenta lleugerament fins a un RSD del 6.1%, el que indica la variabilitat en la composició dels “gomets”.

Taula 2.16. Mateix dia, diferent fragment, sense moviment de cel·la, amb 100 i 200 micres de diàmetre. Senyal obtingut de Cu65 pel material de control analitzat.

Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
G1_L1	100	8.46E+04	8.6E+03	10.11	G1_L1	200	1.57E+05	1.6E+03	1.00
G2_L2	100	7.68E+04	6.6E+03	8.65	G2_L2	200	1.55E+05	4.9E+03	3.13
G3_L3	100	7.58E+04	5.4E+03	7.13	G3_L3	200	1.52E+05	7.6E+03	5.00
G (n=3)	X	7.91E+04			G2 (n=3)	X	1.55E+05		
	SD(x)	4.81E+03				SD(x)	2.14E+03		
	RSD	6.08				RSD	1.38		

El comportament és semblant quan l'àrea irradiada és de 200 µm i no 100 µm. Per a un mateix fragment, el mateix dia, sense canviar la posició de la cel·la, la dispersió dins de cada sèrie és de RSD 2.2 – 5.5%, i la dispersió entre mitjanes de series es manté aproximadament a un RSD del 2.1%. Observant ara el comportament obtingut amb diferents fragments de gomets (el mateix dia, sense canviar la posició de la cel·la), els senyals mitjans de coure obtinguts per cadascun es mantenen en valors similars RSD del 1.4% (Taula 2.16).

La influència del posicionament de la cel·la i l'estanquitat assolida pel sistema en la intensitat del senyal registrat en diferents determinacions s'ha avaluat realitzant una experimental anàloga a la descrita anteriorment, però amb moviment de la cel·la d'ablació entre determinacions (Taula 2.17 i 2.18).

2.17. Mateix dia, mateix fragment, amb moviments de cel·la, amb 100 i 200 micres de diàmetre. Senyal obtingut de Cu65 pel material de control analitzat.

Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
G2_L1	100	7.46E+04	5.6E+03	7.52	G2_L1	200	1.52E+05	6.7E+03	4.38
G2_L2	100	7.10E+04	4.3E+03	6.08	G2_L2	200	1.39E+05	4.4E+03	3.13
G2_L3	100	6.88E+04	5.5E+03	8.06	G2_L3	200	1.43E+05	5.1E+03	3.54
G2 (n=3)	X	7.15E+04			G2 (n=3)	X	1.45E+05		
	SD(x)	2.94E+03				SD(x)	6.61E+03		
	RSD	4.12				RSD	4.56		

Taula 2.18 . Mateix dia, diferent fragment, amb moviments de cel·la, amb 100 i 200 micres de diàmetre. Senyal obtingut de Cu65 pel material de control analitzat.

Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
G1_L1	100	7.66E+04	4.5E+03	5.83	G1_L1	200	1.39E+05	4.9E+03	3.55
G2_L2	100	7.10E+04	4.3E+03	6.08	G2_L2	200	1.39E+05	4.4E+03	3.13
G3_L3	100	6.33E+04	5.5E+03	8.64	G3_L3	200	1.20E+05	4.3E+03	3.58
G2 (n=3) X		7.03E+04			G2 (n=3) X		1.33E+05		
	SD(x)	6.70E+03				SD(x)	1.10E+04		
	RSD	9.53				RSD	8.30		

Comparant les quatre situacions considerades, dues a dues, sense moviment respecte amb moviment de cel·la, per tots els casos s'observa el increment de la variabilitat de la intensitat registrada per el senyal de coure d' entre l'1 – 7% quan, a més dels altres factors considerats, s'afegeix el reposicionament de la cel·la. Aquesta dispersió pot arribar a fins a valors del 9.5% en el cas més desfavorable, diàmetre de 100 µm i diferents fragments.

Com a resum, la variació conjunta instrumental a curt termini, que inclou l'energia del làser, més el cabal de gas portador, més la variabilitat en la composició del material de control, tant per àrees de 100 com de 200 µm, analitzades el mateix dia, mostren una variabilitat de la intensitat del senyal de coure registrada menor del 6%, aquesta variació es pot incrementar fins al 9.5% quan s'afegeix el moviment de la cel·la d'ablació. El increment de l'àrea analitzada millora lleugerament els resultats obtinguts.

En resum la variabilitat per mesures promig de tres series de cinc polsos, fetes el mateix dia, es distribuiria de la següent forma per àrees irradiades de 100 µm (entre parèntesi 200 µm):

- Contribució variabilitat de l'energia del làser a curt termini: 0.9% (0.35%).
- Contribució heterogeneïtat material control "gomet" (intra i inter): 5.1%, acumulat 6.1% (1.7%, acumulat 2.1%).
- Contribució del canvi de posició cel·la i condicions del ICP: 3.4%, acumulat 9,5% (6.2%, acumulat 8.2%).

Al marge d'aquestes contribucions apareix com a especialment rellevant la variabilitat de l'energia de la font làser cada vegada que es posa en marxa, produint un increment de la

variabilitat del laser a mig termini. La contribució de les condicions de funcionament del làser en diferents dies és de 25% (10%).

Incorporant els resultats de l'apartat anterior, es pot concloure que les principals fonts de variabilitat relacionades amb el instrument són l'energia del làser en dies diferents de treball, el posicionament de la cel·la i el canvi de condicions del ICP.

– *Heterogeneïtat de la mostra*

Per tal d'avaluar la influència de la heterogeneïtat de la mostra en els resultats obtinguts en l'anàlisi de manuscrits, es fa un estudi de la variabilitat de la intensitat de senyal registrada en mostres analitzades sobre paper i sobre el traç de tinta en una mateixa pàgina.

L'heterogeneïtat es pot observar en les figures següents, on és mostren les intensitats dels senyals obtinguts per Fe, Ca i Mg a 15 punts equivalents (3 sèries de 5 punts) contigus d'una mateixa pàgina sobre paper del manuscrit Instrumentum (Figura 2.49b) i sobre el traç de tinta del mateix manuscrit Instrumentum (Figura 2.49a, mesures fetes el mateix dia, sense canvi de cel·la amb àrea irradiada 100 µm).

Es considera els senyals de Ca i Mg principalment relacionats amb les càrregues del paper, mentre que la contribució de Fe s'associa amb la tinta, encara que la distribució de tots els elements és present en les dues zones analitzades.

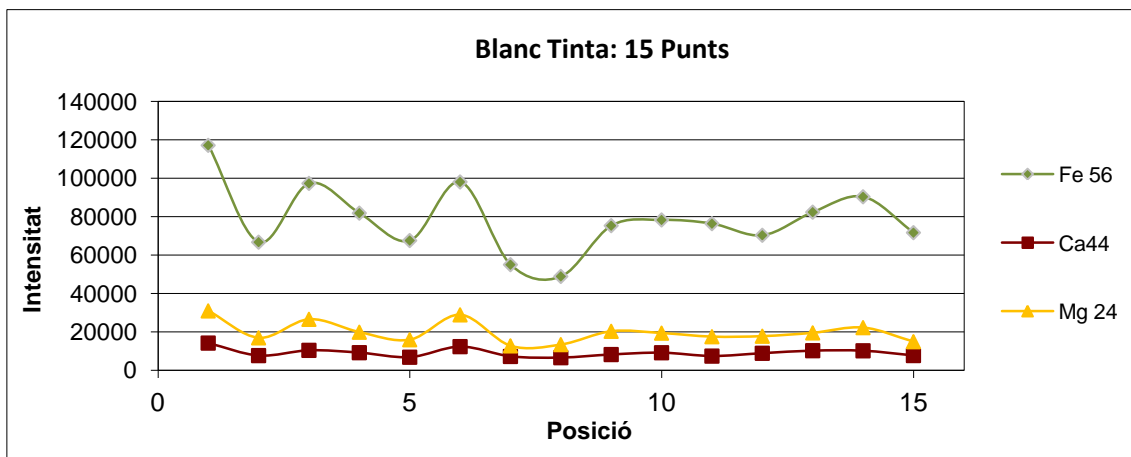


Figura 2.49a. Representació gràfica dels senyals obtinguts en 15 punts d'anàlisi (ablacions) en la zona de tinta.

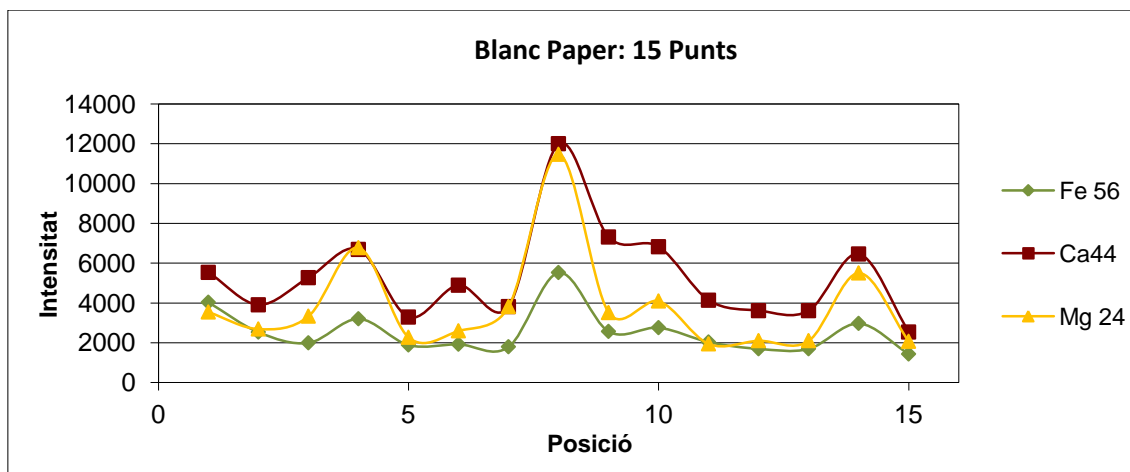


Figura 2.49b. Representació gràfica dels senyals obtinguts en 15 punts d'anàlisi (ablacions) en zona sense tinta.

Es pot observar una important variació d'intensitats dels senyals pels Fe56, Ca44, Mg24 en tots dos medis, el que evidencia l'heterogeneïtat de la mostra.

A la manera de conclusió, En els apartats anteriors ha quedat establerta la influència de l'instrument i l'heterogeneïtat en la variació dels resultats determinats pel sistema LA-ICP/MS en l'estudi de manuscrits. També ha quedat evidenciada l'existència d'una variabilitat addicional que apareix en experiments més allunyats en el temps, i potser també relacionada amb ambdues fonts: instrument i heterogeneïtat; no quantificada en els experiments específics.

A més, per a poder comparar diferents experiments, resta pendent estudiar els efectes dels canvis de matriu en la intensitat del senyal obtingut. En el cas de manuscrits, el principal canvi de matriu està relacionat amb la presència de tinta (zones de traç respecte a zones de paper) fet que pot produir una variació de la quantitat de mostra ablacionada i per tant en la intensitat del senyal obtingut.

L'aproximació per a corregir totes aquests potencials fonts de variació considerarà dues possibilitats, totes dues basades en la normalització dels senyals respecte a un element; en el primer cas un element afegit i en el segon un element existent a la mostra. Aquestes dues aproximacions es concreten en: A) l'adició d'un patró sobre la mateixa mostra o l'adició d'un patró i la igualació de la matriu, amb la posterior normalització respecte a un element del patró; i B) la normalització dels senyals respecte a un element del propi manuscrit.

Totes dues aproximacions permetrien corregir variacions degudes al efecte de matriu i també d'altres no identificades que es manifestessin en cada ablació, tenint present que:

- Els resultats permetran comparar entre si diferents experiments encara que no permetran la determinació de concentracions absolutes.
 - El límit de la reproduïbilitat del senyal serà la variabilitat introduïda per l'estabilitat instrumental i per la pròpia heterogeneïtat de la mostra.
- *Addició d'un patró en diferents situacions i concentracions*

En aquest apartat s'estudia la capacitat de l'addició d'un patró al manuscrit per calibrar la quantitat de mostra ablacionada en cada irradiació.

Composició del patró.

Per tal d'establir la composició del patró es determina, en primer lloc, la composició de la mostra per tal d'afegir un element no present inicialment al paper o la tinta.

Els resultats de la composició de les dues tintes considerades en aquest estudi (original Ink and laboratory Ink) i del paper es mostren a la Taula 2.19.

Taula 2. 19. Resultats per ICP/MS en mostres del manuscrit Instrumentum amb tinta original i tinta de laboratori

Intstrumentum/ Tinta de Laboratori								
[µg/g] a la mostra		Ca	Mg	Fe	Cu	Al	Mn	Ba
Paper	m3	3534	2789	972	27.9	613.3	35.1	11.3
Paper + tinta	m6	4094	2989	4870	25.8	613.8	39.9	11.9
Tinta sola	m7	172	119	10429	0	10.8	5.0	2.7
Intrumentum/ Tinta Instrumentum								
[µg/g] a la mostra		Ca	Mg	Fe	Cu	Al	Mn	Ba
Paper	m11	4167.6	2766.6	1052.1	22.9	670.8	37.3	11.0
Paper + tinta	m08	4521.0	3163.7	1362.1	22.9	709.3	50.1	10.3
Tinta sola	m14	15711.8	6456.6	12692.1	33.5	1935.1	133.3	24.5

Els resultats mostren que les concentracions de Ba i Mn al conjunt de tintes i papers són baixes, especialment el Ba, de manera que es seleccionen aquests elements per al patró.

Els experiments d'adició d'un patró extern mostren una distribució heterogènia dels elements afegits en la matriu del paper i la tinta (Figura 2.50), a més un intent de calibratge mitjançant l'addició de patrons en diferents concentracions evidencia novament aquesta distribució no uniforme i generant corbes de calibratge no lineals (Figura 2.51).

La distribució de les intensitats en els diferents punts dins de una mateixa gota pel patró de 100 ppm es mostren a la Figura 2.49. Els resultats mostren l'heterogeneïtat de la distribució dels patrons al llarg de la superfície de la gota. Aquesta dispersió de valors emmascara possibles tendències relacionades amb la matriu de la zona (traç o paper) o el diàmetre del àrea analitzada

En general, no s'observa una relació lineal entre la concentració de patró afegit i el senyal detectat, probablement donat a que l'heterogeneïtat en la distribució de l'element afegit emmascara qualsevol possible relació amb la presència de tinta o paper, amb el diàmetre de l'àrea irradiada o l'element.

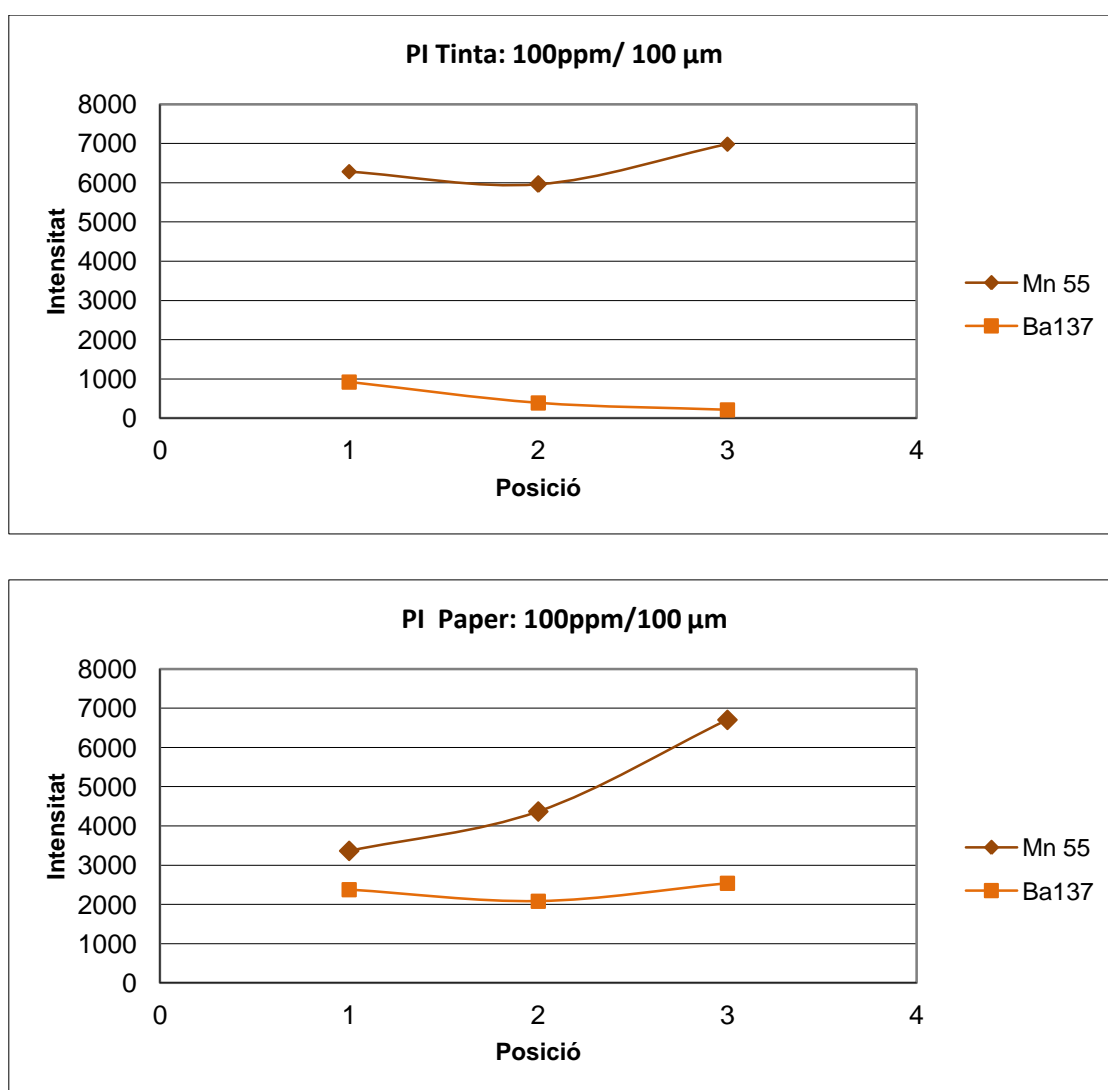


Figura 2.50. Distribució de tres punts d'anàlisi realitzats en una gota de patró adicionada en zona de tinta i zona de paper del manuscrit Instrumentum.

D'aquest experiment es dedueix que no sembla possible calibrar les variacions observades només amb l'adició d'un patró pel que s'estudia l'adició conjunta d'un patró i un igualador de matriu. Per aquest experiment com a igualador de matriu es va utilitzar gelatina, producte molt utilitzat en procediments de restauració en el camp. L'adició es va dur a terme en diferents seqüències i ordres (abans del patró, després del patró o conjuntament en solució).

Els resultats d'aquests experimentals anàlogues confirmen la distribució heterogènia dels elements afegits, i per tant que no es possible la determinació de la concentració absoluta dels diferents elements inclosos en el paper per que no és possible l'establiment d'una relació senyals vers concentració (a banda de que a la pràctica seria molt difícil reproduir la matriu o trobar un manuscrit sense interès documental i de matriu equivalent al que es volgués analitzar).

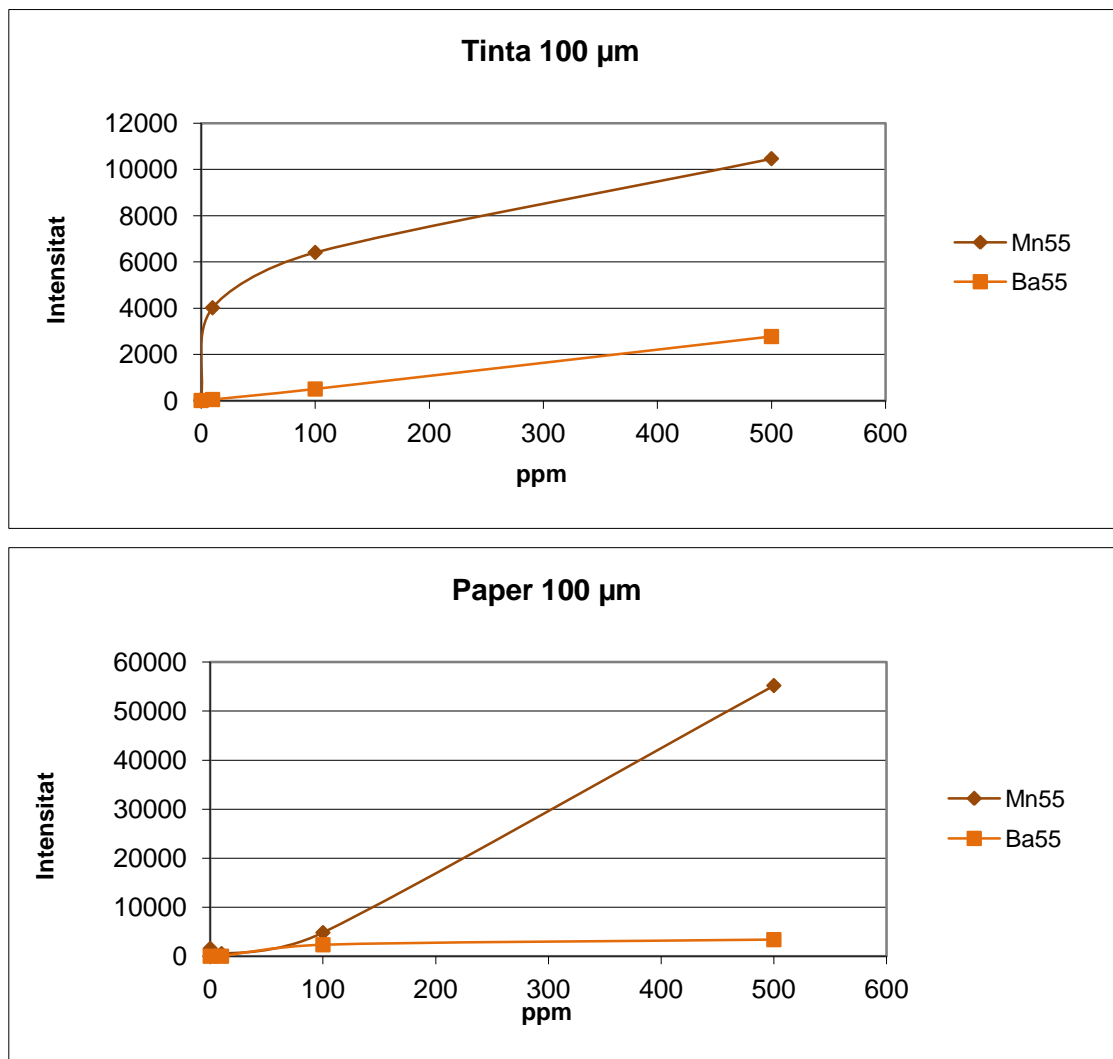


Figura 2.51. Corbes de calibratge pels patrons adicionats en zones de paper i zones de tinta del manuscrit Instrumentum. Concentracions de 10, 100 i 500ppm.

– Normalització respecte un element present a la mostra (patró intern)

Finalment el calibratge s'aconsegueix amb la utilització d'un patró intern present a la mostra. Per tal de realitzar aquest estudi es realitza en primer lloc un anàlisi per ICP/MS dissolent els diferents fragments representatius (3 línies replicades de paper i tinta) sotmesos a diferents tractaments de desacidificació, amb bany aigua i amb bany mixt (aigua:etanol) (Figura 2.52). Els resultats permetran veure quin element present a la mostra no es veu afectat pels diferents tractaments i alhora veure la seva concentració relativa respecte als altres components de les mostres (Taula 2.20).

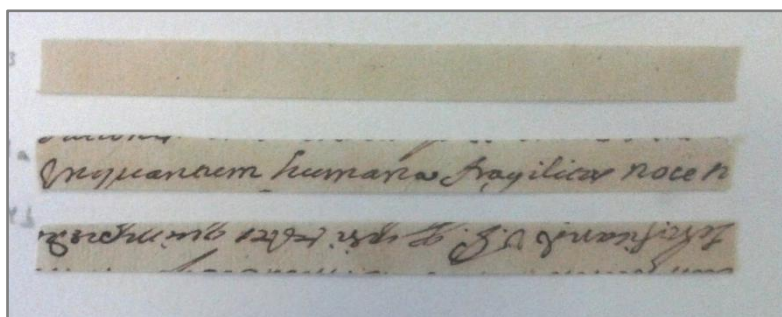
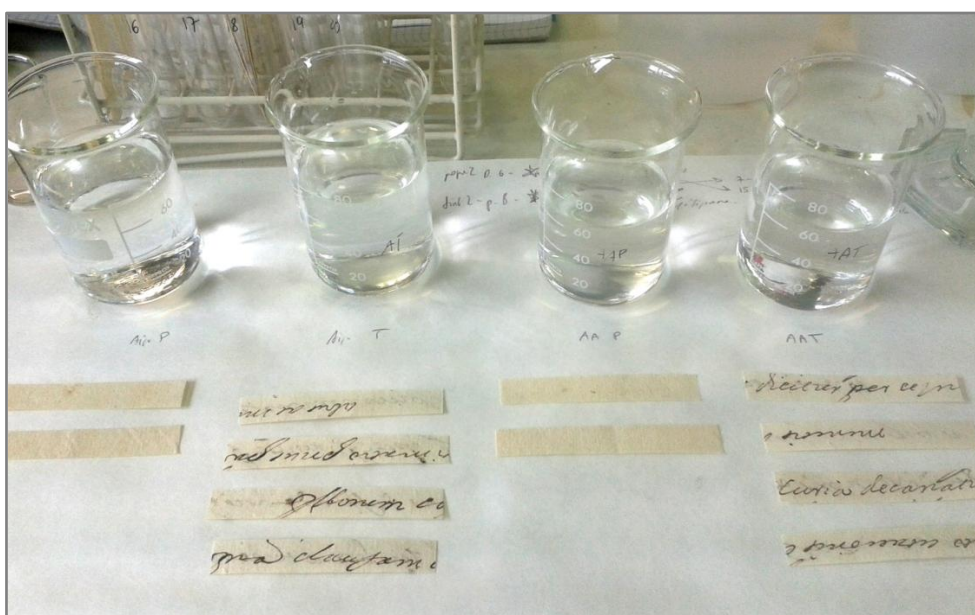


Figura 2.52. Imatge de les mostres i el procediment pel tractament de bany

Taula 2.20. Resultats per ICP/MS en mostres del manuscrit Instrumentum amb tinta original i tinta de laboratori sotmeses a diferents tractaments

Paper Instrumentum/ Tinta Instrumentum								
[µg/g] a la mostra		Ca	Mg	Fe	Cu	Al	Mn	Ba
Blanc paper	m11	4167.6	2766.6	1052.1	22.92	670.8	37.26	10.99
Bany aigua paper	m12	3104.6	2134.7	1141.1	15.49	703.0	38.05	10.20
Bany mixt paper	m13	3287.0	2171.0	1013.8	15.35	675.9	37.90	10.98
Blanc paper + tinta	m08	4521.0	3163.7	1362.1	22.87	709.3	50.08	10.31
Bany aigua paper + tinta	m09	3446.9	2093.9	981.5	14.03	642.6	46.12	8.49
Bany mixte paper + tinta	m10	3876.2	2238.2	1381.0	18.51	676.9	49.31	10.50
tinta sola*	m14	15711.8	6456.6	12692.1	33.47	1935.1	133.26	24.48

Els resultats obtinguts permeten definir l'Al 27 com a possible patró intern pel calibratge ja que el senyal és prou elevat i no presenta una gran variació per les diferents mostres analitzades. Així en un primer moment s'avalua la seva utilització en la caracterització de les mostres (Taula 2.21) i posteriorment per la interpretació dels resultats dels diferents tractaments aquosos (Taula 2.22 i 23).

Taula 2.21. Resultats de les mostres LA abans i després de normalitzar per Al. (Intensitat de senyal)

Tinta		Ca- 44	Mg- 24	Fe- 56	Ca-44/Al-27	Mg-24/Al-27	Fe-56/Al-27
Titna BB 1a	X(3(5))	19463	39679	135558	1.0	2.0	6.9
	SD	2598	10878	26323	0.1	0.2	0.3
	RSD	13.3	27.4	19.4	6.8	11.1	4.6
Paper		Ca- 44	Mg- 24	Fe- 56	Ca-44/Al-27	Mg-24/Al-27	Fe-56/Al-27
Paper BB 1a	X(3(5))	7569	4286	4619	1.9	1.1	1.1
	SD	569	291	1402	0.3	0.1	0.2
	RSD	7.5	6.8	30.4	15.9	6.7	21.0

Es pot observar tant per la tinta com pel paper com la normalització amb Al milloren lleugerament la dispersió respecte els valors no normalitzats.

En conjunt, la normalització amb un element constitutiu del propi manuscrit com l'Al sembla que és l'opció més senzilla i que redueix la variabilitat dels resultats acostant-los als valors de referència relacionats amb la dispersió introduïda per el sistema instrumental i l'heterogeneïtat de la mostra per un manuscrit on les determinacions es realitzaven el mateix dia (RSDtinta(Ca, Mg, Fe) 6-10 % (Promig 8,4%); RSDpaper(Ca, Mg, Fe) 18-28% (Promig 24%).

– *Capacitats de la tècnica LA-ICP/MS pel seguiment de tractaments*

Com s'ha indicat en el paràgraf anterior, la fase prèvia de dissolució total no pot ser emprada de forma habitual en l'estudi de manuscrits per l'elevada quantitat de mostra necessària. S'aplica en aquest apartat per que no existeixen manuscrits de composició coneguda amb els que poder avaluar els resultats obtinguts amb el sistema LA-ICP/MS. (per una informació més complerta dels resultats consultar el Capítol 4.3 d'Aplicacions a Manuscrits).

El manuscrit emprat és un document administratiu del s. XVII anomenat *Instrumentum* escrit amb tinta ferrogàlica (Tinta: Instrumentum, Paper: Instrumentum (codi mostra TI-PI). També, sobre zones/pàgines en blanc d'aquest mateix manuscrit, s'ha aplicat una tinta ferrogàlica preparada en l'actualitat (laboratori Ink). Aquest manuscrit compost per Tinta: laboratori Ink, Paper:Instrumentum rep el codi de TL-PI (Figura 2.53).

Atès que el procediment establert no permet la determinació de concentracions absolutes, la comparació es planteja observant el canvi relatiu del senyal dels diferents elements seleccionats representats de la tinta (Fe) i del paper (Ca, Mg) normalitzada respecte a un element del propi manuscrit (Al) com a conseqüència de l'aplicació de diferents tractaments aquosos (bany d'aigua (A) i bany d'aigua/alcohol (AA)).

Per cada element es determinarà el canvi del senyal normalitzat com a conseqüència del tractament aquós (A; AA) respecte al senyal normalitzat del blanc (B). La variabilitat que pot esperar-se per als senyals normalitzades d'acord amb els estudis previs, són 14% per zones amb tinta i 33% per zones de paper, per determinacions que incloguin una sèrie de cinc punts de mesura.

Pel procediment basat en la dissolució total s'han realitzat 3 anàlisi independents sobre mostres no tractades (B), mostres tractades amb aigua (A) i mostres tractades amb aigua i alcohol (AA) del manuscrit Instrumentum (TI-PI) i un replicat de cada tipologia per el manuscrit amb tinta ferrogàlica recent (TL-PI), degut a la limitada disponibilitat de pàgines en blanc aquest últim no s'ha pogut realitzar per triplicat. Per les tres situacions, (B, A, AA), s'han

analitzat fragments de manuscrit que inclouen una línia escrita i d'altres que només eren paper. La grandària dels fragments en tots els casos era de 1x10 cm.

En el cas del procediment que emprava l'ablació làser, els sistemes LA-ICP/MS s'han realitzat també els anàlisis de les mostres diferentment tractades (B, A, AA) seguint una xarxa de punts amb un feix de 100 µm de diàmetre com es mostrada a la Figura 2.53, que inclou set determinacions sobre el traç de tinta i tres línies de 8 determinacions a la zona del paper, quatre a cada banda del traç. A partir d'aquest conjunt de mesures i per tots dos tipus de manuscrits (TI-PI, TL-PI) els resultats presentats corresponen a una única sèrie de cinc mesures, per l'estudi del traç ($n=1 \times 5$), i a la tractament de tres sèries de cinc mesures per les àrees de paper ($n=3 \times 5$).

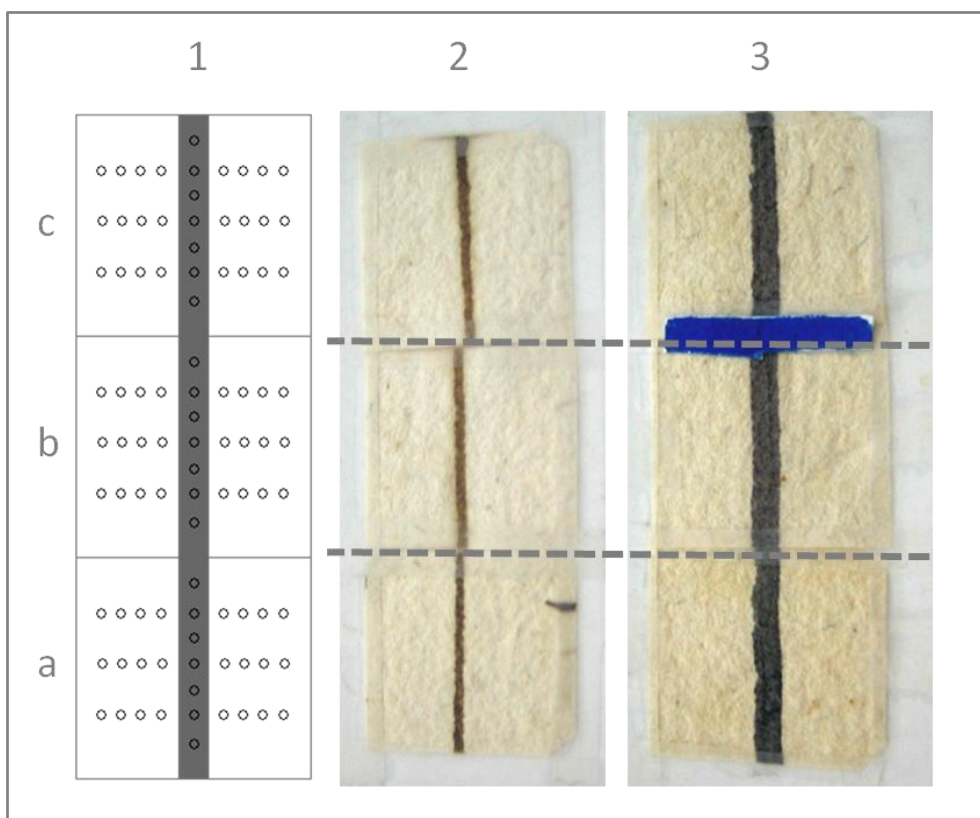


Figura 2.53. Imatge dels fragments utilitzats per l'anàlisi per LA-ICP/MS. En la vertical 1) esquema del procediment experimental; 2) fragments TI-PI; 3) fragments TL-PI; En la horitzontal c) fragment sense tractar; b) fragment amb tractament A; a) fragment amb tractament AA.

Els resultats es mostren en les Taules 2.22 i 2.23. Com es pot observar es realitza la comparació entre TD (dissolució total resultats per ICP/MS) vers aquests mateixos resultats normalitzats per l'Alumini corresponent a la columna TD/Al, per tal de establir la comparació amb els

resultats per Ablació Laser normalitzats per Al (LA/Al), pels dos tipologies de mostres (TI-PI i TL-PI) en tinta i paper.

Taula 2.22. Resultats de l'efecte de tractament en mostres Instrumentum amb tinta original

TI-PI	TD (%)			TD/Al (%)			LA/Al (%)			
	Ca	Mg	Fe	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	
Tinta	A/B	80 ± 12	74 ± 7	82 ± 5	90 ± 17	83 ± 10	93 ± 7	99 ± 18	74 ± 10	89 ± 13
	AA/B	86 ± 13	79 ± 9	96 ± 10	95 ± 23	86 ± 19	105 ± 15	63 ± 11	69 ± 8	101 ± 14
Paper	A/B	78 ± 10	78 ± 4	108 ± 9	74 ± 5	74 ± 2	102 ± 8	99 ± 15	98 ± 25	95 ± 17
	AA/B	77 ± 4	78 ± 3	101 ± 9	75 ± 3	76 ± 2	98 ± 09	85 ± 7	105 ± 23	100 ± 15

Taula 2.23. Resultats de l'efecte de tractament en mostres Instrumentum amb tinta elaborada en el laboratori

TL-PI	TD (%)			TD/Al (%)			LA/Al (%)			
	Ca	Mg	Fe	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	
Tinta	A/B	50	64	49	52	67	51	103 ± 35	76 ± 17	55 ± 33
	AA/B	63	62	46	63	61	46	96 ± 32	83 ± 20	62 ± 27
Paper	A/B	83	80	96	79	76	91	119 ± 9	98 ± 28	84 ± 10
	AA/B	83	83	101	77	77	101	111 ± 8	104 ± 30	82 ± 8

Els resultats del conjunt de les tres primeres columnes (TD) corresponen al percentatge respecte al blanc que resta a les mostres després d'aplicar el corresponent tractament amb tractament aquós (A/B; i AA/B). Les dades per a cada determinació estan expressades en concentració dels elements Ca, Mg i Fe en µg/g mostra i píxel de tinta, per les zones de tinta; i µg/g mostra per les zones de paper.

Els resultats del segon conjunt de tres columnes (TD/Al) corresponen a les mateixes dades però en aquest cas les concentracions són normalitzades respecte a la concentració d'Al.

El tercer conjunt de dades (LA/Al) correspon a l'anàlisi amb LA-ICP/MS, en aquest cas totes les dades estan expressades com a intensitat de senyal de l' isòtop corresponent Ca-44, Mg-24 i Fe-56 (normalitzada respecte a la intensitat d'Alumini, Al-27, i píxels de tinta, per les zona de tinta; i només respecte a la intensitat d'Alumini per les zones de paper.

La discussió es centrarà en el Fe, com a element més característic de la tinta, i en el Ca i Mg com a elements característics del paper.

Començant pel conjunt de dades corresponents a TD (TI-PI), es pot observar que la dispersió corresponent als tres replicats és relativament elevada (+/- 4 a +/- 10). Part d'aquesta variabilitat por atribuir-se al procés de dissolució i mesura, però es també probable que hi contribueixi la tipologia de mostra, ja que resulta difícil que tots els fragments replicats siguin iguals encara que els valors obtinguts siguin valors relatius respecte al blanc de concentracions i per unitat de pes i píxel de tinta.

Atès que els valors obtinguts de l'experiment de dissolució total serveixen de referència per avaluar el sistema d'ablació làser, el següent conjunt de dades correspon a les mateixes de TD però on la concentració de cada element ha estat normalitzat respecte a la concentració d'Alumini a la mateixa mostra (TD/Al); que és la normalització emprada en les determinacions amb LA/Al.

Es pot observar pel manuscrit TI-PI, que la proporció A/B i AA/B corresponen al Fe a la zona escrita augmenta de manera sistemàtica per tots dos tractaments quan es normalitza per l'Al (encara que del ordre de la desviació estàndard); mentre que les proporcions corresponents, també als dos tractaments, pel Ca i Mg a la zona del paper, es mantenen similars abans i després de normalitzar.

El increment de les proporcions per les zones de tinta podria atribuir-se a una dissolució parcial de l'Alumini associat a la tinta a les zones de traç durant el tractament. Aquest fet produiria que la relació entre la concentració de l'element i l'Al s'incrementés lleugerament respecte al Blanc, com s'observa a les dades. Pel cas de les àrees de paper no escrites, és possible que la composició i morfologia de les partícules que incloguin Al sigui diferent i menys soluble, el que tindria com a conseqüència que les proporcions es mantinguessin.

Els resultats obtinguts sobre el manuscrit format per TL-PI, mostren un comportament similar al descrit anteriorment. Per les zones de tinta, el increment de la proporció pel Fe per la tinta ferrogàlica moderna és menor, probablement per una més baixa dissolució diferencial de l'Alumini relacionada amb la seva menor concentració i potser també per la seva composició, grandària de partícula i grau d'envelliment. El comportament del Ca i Mg a la zona del paper és equivalent com era d'esperar atès que el suport és el mateix per tots dos manuscrits.

En conjunt els resultats obtinguts per TD i TD/Al són prou similars com per a poder emprar aquest darrers com a base per a la comparació amb els obtinguts amb el sistema LA-ICP/MS.

Els resultats corresponents a LA/Al es mostren al tercer grup de columnes. Per al manuscrit TL-PI, la dispersió experimental de resultats obtinguda després dels tractaments aquosos és del 14% pel Fe en les àrees de tinta i del 18% pel Ca i el Mg a les àrees de paper. Aquests valor són propers als establerts en l'estabilitat instrumental (Taula 2.18).

Comparant el valors obtinguts amb TD/Al i amb LA, la proporció de Fe que es manté a les àrees de tinta del manuscrit després dels tractaments és equivalent amb tots dos procediments. La semblança d'aquest dos resultats indica que el fet que en LA la zona analitzada corresponent al traç estigui totalment coberta de tinta, mentre que en TD aquest recobriment no sigui total, no canvia els resultats relatius obtinguts respecte a l'efecte dels tractaments.

Per a les zones de paper, s'observa que la proporció obtinguda amb LA/Al és superior, entre el 10-20%, a la establerta amb TD/Al. L'explicació per aquesta diferència és difícil. Una possible hipòtesi estaria relacionada amb la grandària de la partícula associada a aquests elements amb cada procediment quan la mostra arriba al plasma. Pel cas de dissolució total, seria de l'ordre dels ions solvatats mentre que en el cas de l'ablació és possible que siguin agregats molt més grans, ja que les càrregues del paper existeixen com a partícules discretes dins la xarxa de fibres que el formen. L'eficiència d'atomització del plasma depèn d'aquest estat d'agregació i la diferència de intensitat de la senyal podria estar relacionada amb aquest fet. Aquest mecanisme podria també ser una de les causes que determinessin el diferent comportament de l'Alumini a la zona de la tinta i del paper comentat anteriorment.

Pel manuscrit TL-PI, els resultats pel Fe a les zones de tinta es també equivalent en totes dues tècniques; pel Ca i el Mg, la diferència del percentatge que es manté al manuscrit en les zones de paper és molt més gran. No tenim una explicació per aquests valors que podrien estar relacionats amb el diferent comportament de la tinta envellida naturalment i la tinta moderna no envellida sobre el manuscrit i també en la diferent quantitat de tinta present en cada

manuscrit, probablement més gran pel TL-PI. Aquesta hipòtesi podria tenir també relació amb el percentatge de Ca i Mg trobats a la zona de Tinta en TD, relativament més baixos als observats en la zona de paper per la mateixa tècnica i els equivalents observats en el manuscrit TI-PI, ja que, de fet, totes les anàlisis de les zones de paper podrien ser considerades com a replicats d'una mateixa mostra.

Cal indicar que en general, per manuscrits envellits de forma natural, la diferència de percentatges entre TD/Al i LA/Al no és molt més gran que la incertesa associada a cada resultat, si bé la tendència és clara.

En qualsevol cas, i mantenint present la variabilitat dels resultats obtinguts amb LA/Al, la tècnica proporciona informació sobre els canvis de composició derivats dels tractaments aquosos com es mostra també en les figures següents. Es pot observar la representació gràfica dels diferents punts d'anàlisi seguint l'esquema experimental (Figura 2.53) vuit punts en paper i un punt en el traç (punts 1-4 banda esquerra del traç i punts del 6-9 a la dreta, amb el traç al mig en la posició 5) integrant els valors de les tres línies realitzades, per les dues tipologies de tinta en tractaments de banys i gota respectivament pel Fe com element representatiu de la tinta.

- Influència del tipus de solvent utilitzat pels tractaments

A continuació s'estudia la influència del solvent, en funció del tipus de tinta i el tipus de assaig, en relació a la solubilitat dels elements constitutius, tant en termes de disminució relativa com de distribució espacial. En aquest apartat es discuteix la influència en la composició del manuscrit del tipus de solvent emprat en el tractament aquós.

Aquesta influència s'ha discutit en termes de canvis relatius en la composició i també en termes de canvis en la distribució espacial dels elements, especialment el Ferro associat a la tinta ferrogàlica del traç.

La tècnica de LA permet així observar la distribució dels senyals dels elements entorn al traç quan s'apliquen els solvents. S'ha estudiat aquesta distribució realitzant mesures als dos costats del traç segons el disseny experimental mostrat a la Figura 2.53. Els punts són separats entre sí 1- 2 mm i la distància entre els dos punts extrems dels 9 que conformen cada línia és aproximadament 15 mm.

Pel manuscrit amb tinta original envellida, TI-PI, la distribució dels senyals normalitzats per l'element relacionat amb la tinta, Fe, al voltant del traç (posició 5) per mostres sotmeses als dos tractaments aquosos i el blanc és pot observar a la Figura 2.54.

Els tractaments aquosos aplicats, A i AA, no varien de forma significativa el senyal de Fe a l'àrea del paper, ni tant sols a les posicions immediates al traç; però si en la determinació feta a la línia de tinta on disminueix, especialment pel tractament amb aigua (A).

Pel manuscrit que inclou tinta ferrogàlica recent no envellida (TP-PI), la distribució del Ferro a les zones de paper (Figura 2.55) (posicions 1-4 i 6-9) mostra les mateixes fluctuacions observades pel manuscrit TI-PI i el nul efecte dels tractaments en la concentració de Fe excepte a una de les posicions més properes al traç (posició 6) on la concentració de Ferro augmenta. Aquesta variació s'explica quan s'observa l'efecte dels tractaments aquosos al traç (posició 5) on clarament és pot aprecia la disminució de la concentració en una extensió similar per tots dos tractaments, A i AA.

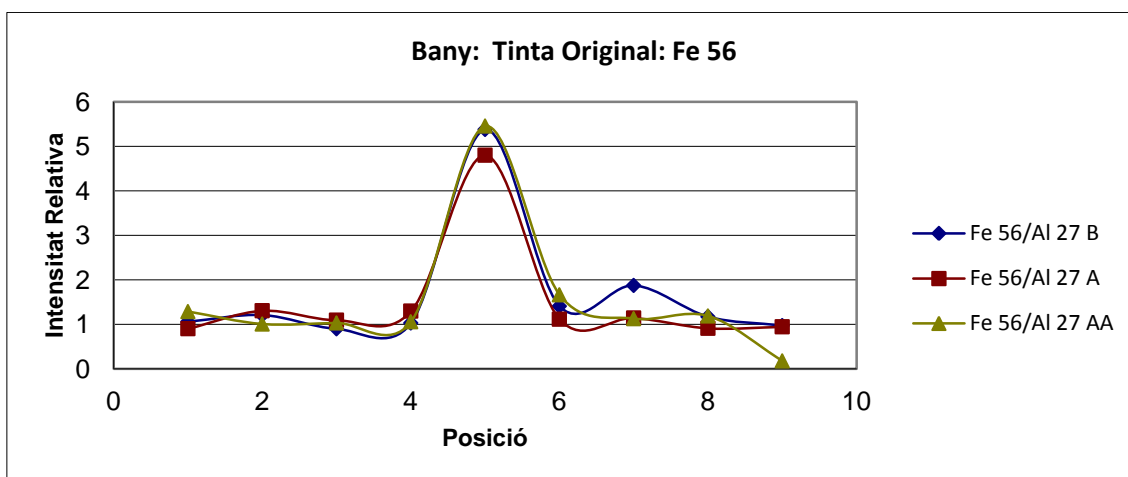


Figura 2.54. Representació gràfica dels diferents punts d'anàlisi per LA-ICP/MS en TI-PI pel Fe pels diferents tractaments de bany B, A i AA.

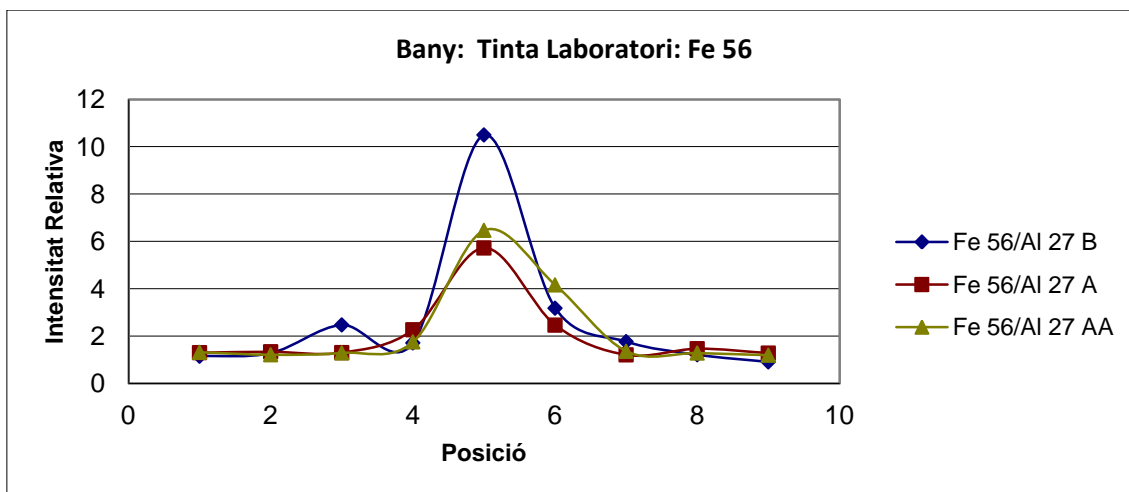


Figura 2.55. Representació gràfica dels diferents punts d'anàlisi per LA-ICP/MS en TL-PI pel Fe pels diferents tractaments de bany B, A i AA.

La distribució espacial observada per tots dos manuscrits indicaria que els dos tractaments aquosos assajats afecten de forma similar als manuscrits. La concentració de Ferro varia únicament en la posició del traç i aquesta variació no afecta al paper, ni tant sols a les àrees més properes a la línia de tinta.

Tot i així per la tinta envellida naturalment, la disminució del Ferro a les zones de tinta com a conseqüència dels tractaments aquosos és molt menor que la que succeeix per la tinta preparada recentment. Aquest resultat confirma la necessitat de realitzar els estudis de solubilitat amb manuscrits reals envellits de forma natural i les limitacions dels estudis desenvolupats utilitzant simulacres.

- Influència del tipus de tractament bany vers gota

Encara que en ocasions el tractament aquós del manuscrit es realitza mitjançant la seva immersió en un bany que conté el solvent, els estudis previs sobre solubilitat per avaluar com aquest tractament pot afectar els materials constituents dels manuscrits, es poden dur a terme mitjançant l'addició de gotes del solvent sobre el mateix manuscrit a tractar.

En aquesta situació és necessari l'aplicació de tècniques que requereixin una quantitat de mostra mínima i que permetin la realització de determinacions sense presa de mostra amb una elevada resolució espacial. Amb el propòsit d'avaluar la capacitat de la tècnica desenvolupada de LA-ICP/MS per aquestes determinacions, es presenten els resultats

obtinguts amb proves de solubilitat amb gota i es comparen amb els mostrats anteriorment per bany.

L'estudi de solubilitat amb gota es realitza per triplicat dipositant una gota de 50 microlitres de cada solvent sobre traç per als dos tipus de manuscrits (TI-PI i TL-PI) tal com és descriu a l'apartat experimental.

Les gotes afegides sobre el traç mullen una àrea més gran que la pròpia línia de tinta de manera que el seu efecte arriba també a zones de paper. El diàmetre de la gota és de aproximadament de 5 mm de diàmetre, lleugerament menor de la distància estudiada en el assaig amb bany, però, com en aquell cas inclou 9 determinacions amb LA, una al traç i 4 a cada banda dins el paper.

El conjunt de resultants obtinguts pels manuscrits estudiats mostren que l'assaig amb LA-Gota proporciona una informació similar a la proporcionada per LA-Bany respecte a l'efecte que els diferents solvents poden tenir sobre la composició del traç i el paper. La única diferència trobada està relacionada amb l'atenuació de les disminucions de la concentració observada al traç com a conseqüència, probablement, de la limitada quantitat de solvent emprada amb l'assaig amb LA-Gota (Figures 2.56 i 2.57).

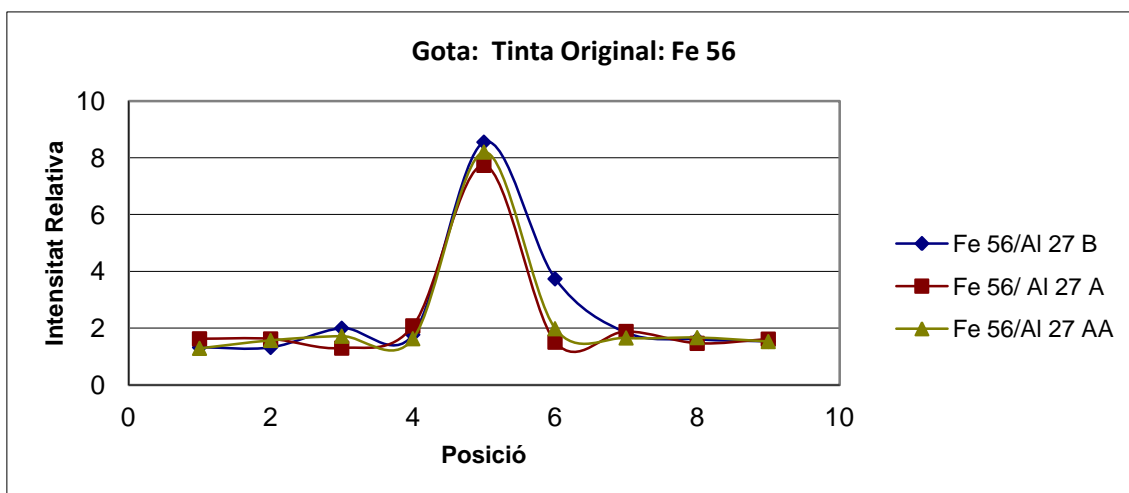


Figura 2.56. Representació gràfica dels diferents punts d'anàlisi per LA-ICP/MS en TI-PI pel Fe pels diferents tractaments de gota B, A i AA.

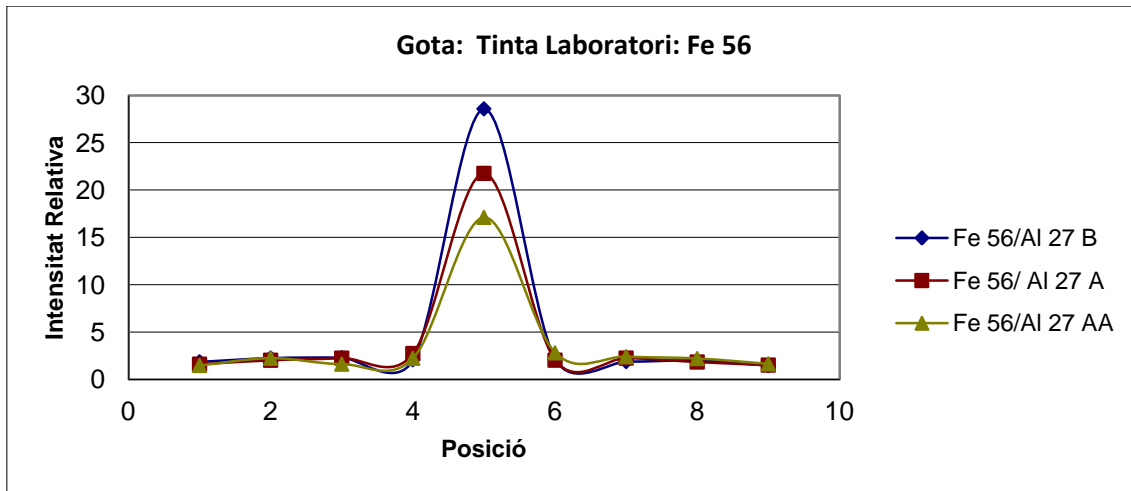


Figura 2.57. Representació gràfica dels diferents punts d'anàlisi per LA-ICP/MS en TI-PI pel Fe pels diferents tractaments de gota B, A i AA.

És també interessant notar que la capacitat de resolució espacial del sistema LA-ICP/MS permet establir que les variacions es produeixen només al traç sense traslladar els canvis de concentració als punts propers del paper. Pel cas de l'assaig amb Bany, una hipòtesi raonable seria que els compostos dissolts passen a la dissolució; mentre que pel assaig en Gota, el fet de que no s'incrementi el senyal del punts contigus apunta a que els compostos dissolts podrien trobar-se just al perímetre de la gota després d'un procés puntual de migració, hipòtesi que resta pendent de ser avaluada.

– *Establiment del protocol d'anàlisi*

Finalment amb els resultats obtinguts s'elabora un protocol d'anàlisi amb per una banda el disseny experimental (nº de mesures replicades necessàries), el tractament de les dades i la interpretació dels resultats.

A partir d'aquests resultats el protocol per a la determinació de la composició relativa d'un manuscrit per LA-ICP/MS inclouria la realització d'una sèrie de cinc mesures sobre punts equivalents i representatius de l'àrea que es vol analitzar i la normalització dels senyals obtinguts respecte a la d'un element present al manuscrit i que no estigués afectat pels tractaments soferts pel manuscrit (en aquest cas l'Al).

Quan s'aplica aquest protocol per una àrea irradiada de 100 µm (en diferents dies amb canvi de la posició de la cel·la, diferents pàgines d'un mateix manuscrit) la dispersió dels resultats obtinguts per el cas d'una única sèrie de cinc punts seria RSD tinta normalitzada Al (Ca, Mg, Fe) 4-28% (Promig 14%), RSD paper normalitzada Al (Ca, Mg, Fe) 31-35% (Promig 33%).

Sempre que les característiques de la mostra ho permetin, es recomana ampliar el nombre de punts analitzats per tal de millorar la representativitat i reproduïbilitat dels resultats.

El protocol amb normalització interna amb un element constitutiu és experimentalment el més fàcil d'aplicar i mostra una variabilitat, que inclou una variació propera a la derivada de la heterogeneïtat dels manuscrits.

Aquest protocol permetria l'obtenció de valors relatius de concentració i normalitzaria els efectes derivats de la variabilitat instrumental i probablement també de l'heterogeneïtat en la distribució dels materials constitutius i la diferent quantitat de material ablacionat com a conseqüència de canvis de matriu. No podria corregir, les variacions derivades del processament que succeeixen a la torxa del ICP, especialment si les característiques físiques de les partícules ablacionades són diferents.

Per a l'aplicació del procediment cal establir prèviament quin serà l'element de referència per la normalització que es manté constant al llarg de tot el conjunt experimental.

L'aplicació del procediment permetria la comparació de resultats obtinguts en diferents sessions experimentals sobre un mateix manuscrit independentment de la matriu. Així es podrien comparar resultats sobre àrees de tinta i sobre paper així com resultats obtinguts després de diferents tractaments de neteja amb solvents. Tot i això es recomana la planificació experimental de manera que les condicions experimentals entre les diferents sessions siguin el més similar possibles.

La comparació dels resultats entre diferents manuscrits dependrà de l'element seleccionat per a la normalització en cada cas. Amb això serà possible la comparació de l'efecte produït per diferents tractaments ja que els resultats són complets dins un mateix manuscrit.

La comparació en termes absoluts de la concentració dels elements requeriria d'un calibratge extern que determinés la concentració per un procediment convencional de dissolució total.

– *Aplicació del protocol al seguiment de procediments de desacidificació i laminació*

Per avaluar l'efecte d'aquests tractaments en termes de distribució i penetració per una banda, i per l'altra la influència en el pH, s'han realitzat experiments en diferents mostres de paper comparant els resultats obtinguts amb l'aplicació de micro partícules de Carbonat de Calci comercials i nano partícules d'Hidròxid de Calci experimentals (Figura 2.58). L'estudi prèvia de la distribució de grandàries en ambdós materials es troba tabulada a la Taula 2.24.

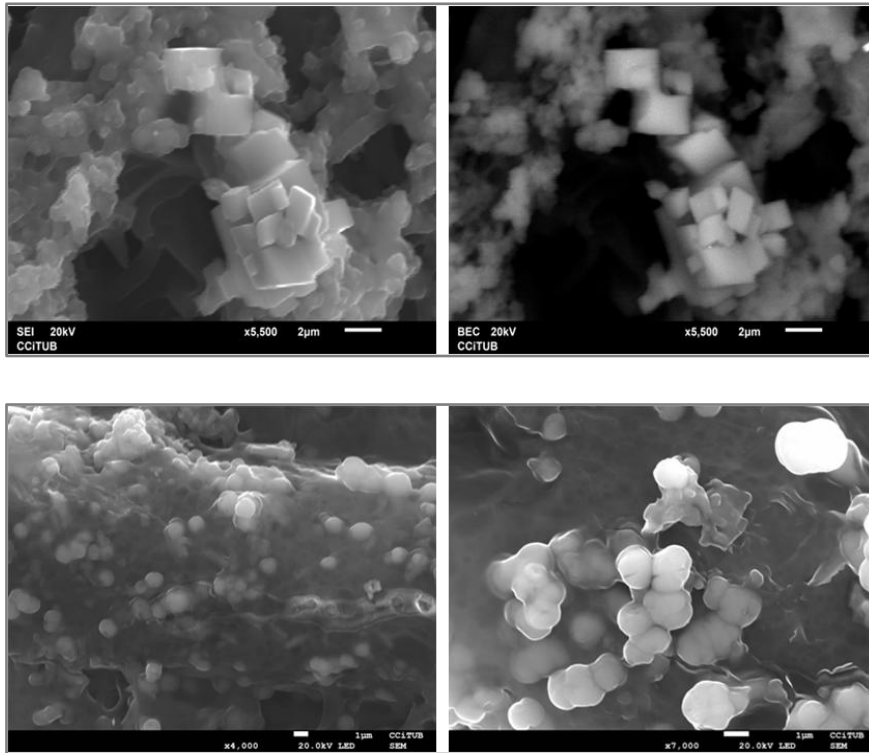


Figura 2.58. Imatge de SEM-EDS a) micro partícules de CaCO_3 b) nano partícules de Ca(OH)_2 un cop aplicades en una fibra de paper. Imatge electrons secundaris esquerra i retrodispersats dreta.

Taula 2.24. Resultats de la granulometria d'ambdós materials, per tres replicats, mides en micres.

Micro partícules	mida	Nano partícules	mida
m1	15.1	m1	0.181
m2	9.7	m2	0.178
m3	9.7	m3	0.178
X(3)	11.5	X(3)	0.179
SD(X)	3.12	SD(X)	0.002

L'aplicació dels diferents productes per la desacidificació de manuscrits amb degradació intermitja es porta a terme a pinzell de manera localitzada. Alhora i en mostres replicades s'aplica també la desacidificació i laminació simultànies (Figura 2.59a i 2.59b).

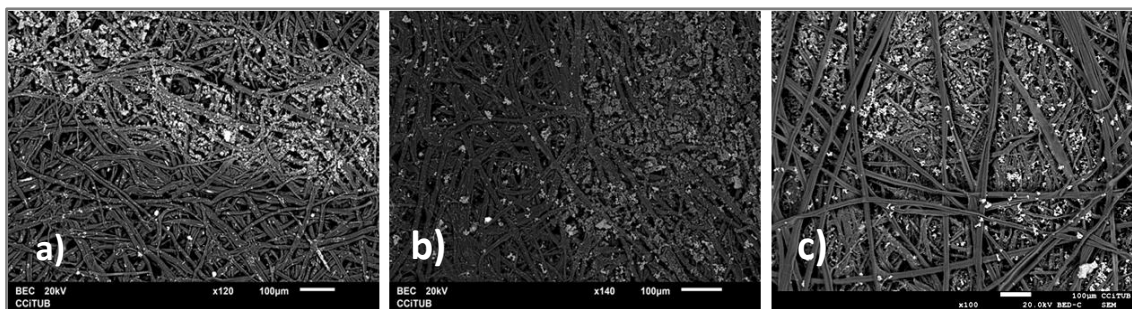


Figura 2.59a . Imatges SEM de la distribució dels diferents procediments amb Micro partícules de CaCO₃; a) blanc- sense tractament b) desacidificació c) desacidificació i laminació. BEC, 300x

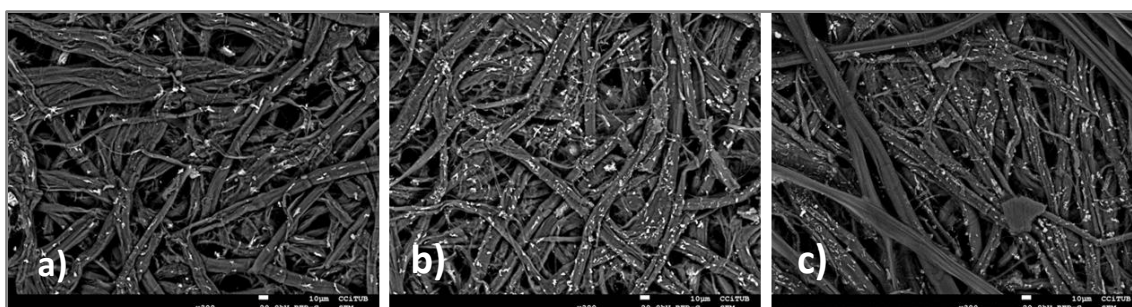


Figura 2. 59b. Imatges SEM de la distribució dels diferents procediments amb Nano partícules de Ca(OH)₂; a) blanc- sense tractament b) desacidificació c) desacidificació i laminació. BEC 300x

L'observació detallada de les imatges posa de manifest l'augment considerable de partícules si comparem la mostra sense tractar amb les dues mostres tractades, amb qualsevol dels dos procediments. Alhora és interessant remarcar la contribució important que les fibres de paper japó poden tenir en l'aplicació d'aquests procediments donada la creació d'una nova trama de fibres grans per sobre la superfície del paper (imatges c Figures 2.59a i 2.59b).

L'amplificació de les zones estudiades mostra com la interacció entre els compostos afegits, nanos respecte micros, i les fibres de paper és diferent pels dos productes provats. En el cas de les micro partícules de CaCO₃ tot i que es pot apreciar una retenció important entre les fibres i un augment considerable de partícules, la distribució que presenta és en forma d'agregats de diferents mides d'una manera heterogènia i aleatòria (Figura 2.60). D'altra banda les nano partícules de Ca(OH)₂ presenten una distribució en superfície molt més homogènia (Figura 2.61).

El mateix efecte es veu reproduït mitjançant l'anàlisi de mapes de distribució realitzats amb SEM-EDS els quals permeten avaluar els diferents productes en àrees una mica més grans amb els dos procediments en mostres replicades (Figures 2.62 i 2.63). S'han seleccionat les imatges

corresponents en primer lloc a la imatge amb electrons secundaris de la zona estudiada i a continuació el mapa de distribució del Fe i Ca.

En termes generals es pot veure un comportament similar. La distribució de les nano partícules sembla ser millor en superfície i alhora s'aprecia una major retenció en el tractament que inclou la laminació en comparació amb les mostres només desacidificades. Complementant l'estudi de distribució s'han realitzat les mesures del pH de superfície i d'extracció per avaluar l'efecte dels diferents tractaments en l'acidesa dels documents (Taula 2.24).

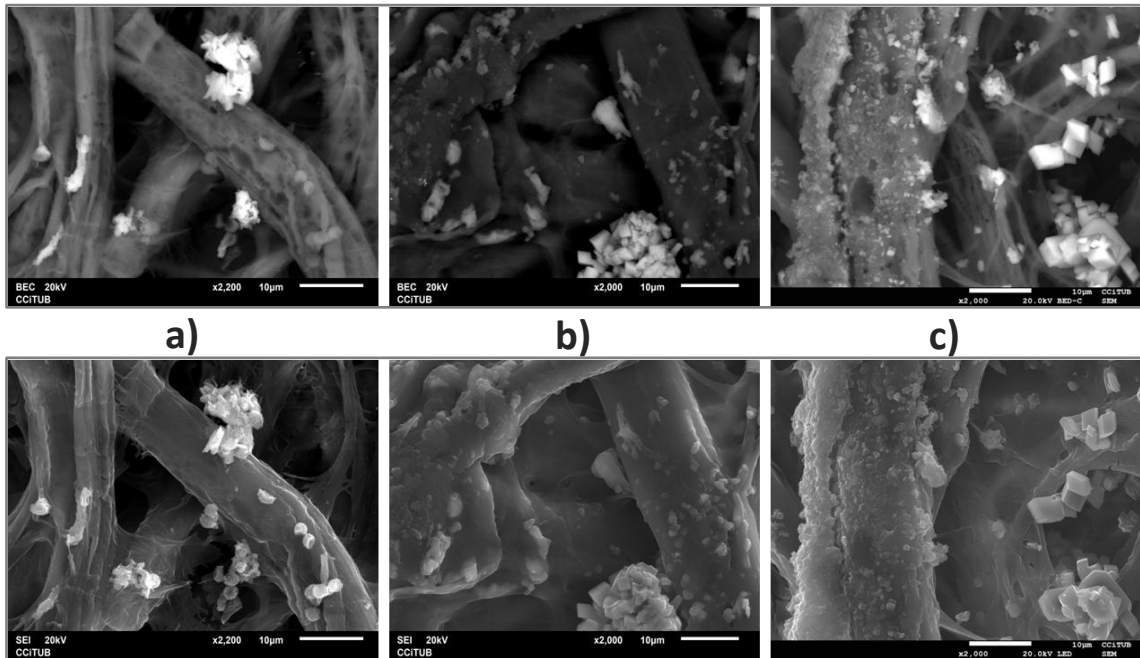


Figura 2.60 . Imatge SEM de la distribució de les micro partícules: a) micros blanc, b) micros desacidificació; c) micros desacidificació i laminació; imatges superiors d'electrons retrodispersats, inferiors electrons secundaris, zona sense tinta 2000x.

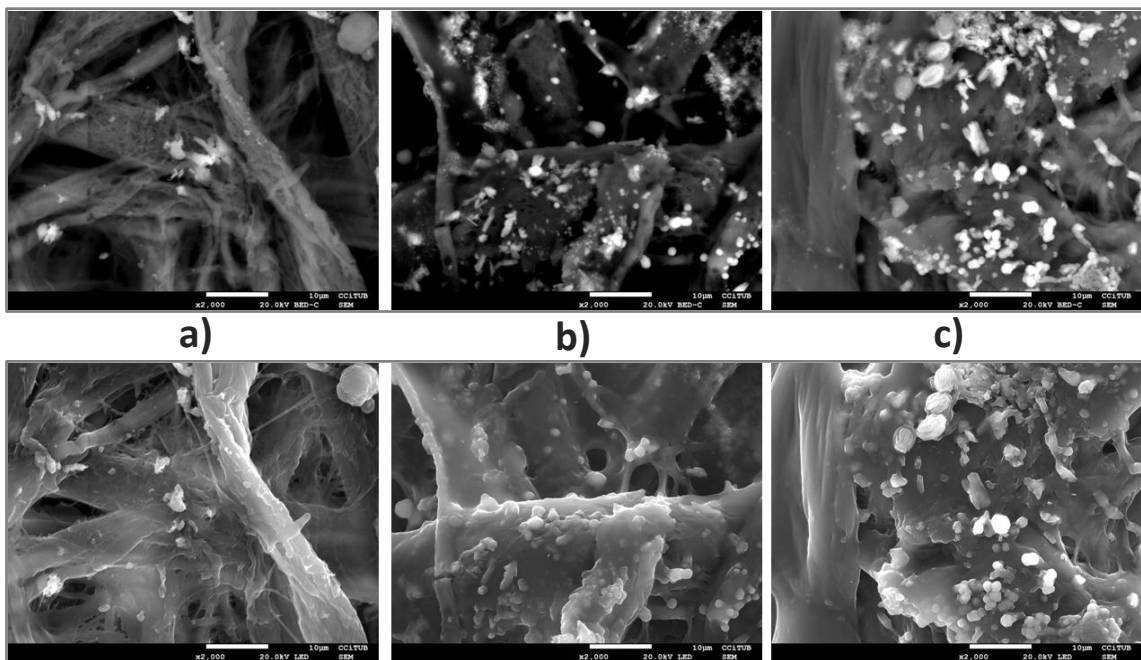


Figura 2.61 . Imatge SEM de la distribució de les nano partícules: a) nanos blanc, b) nanos desacidificació; c) nanos desacidificació i laminació; imatges superiors d'electrons retrodispersats, inferiors electrons secundaris, zona sense tinta 2000x.

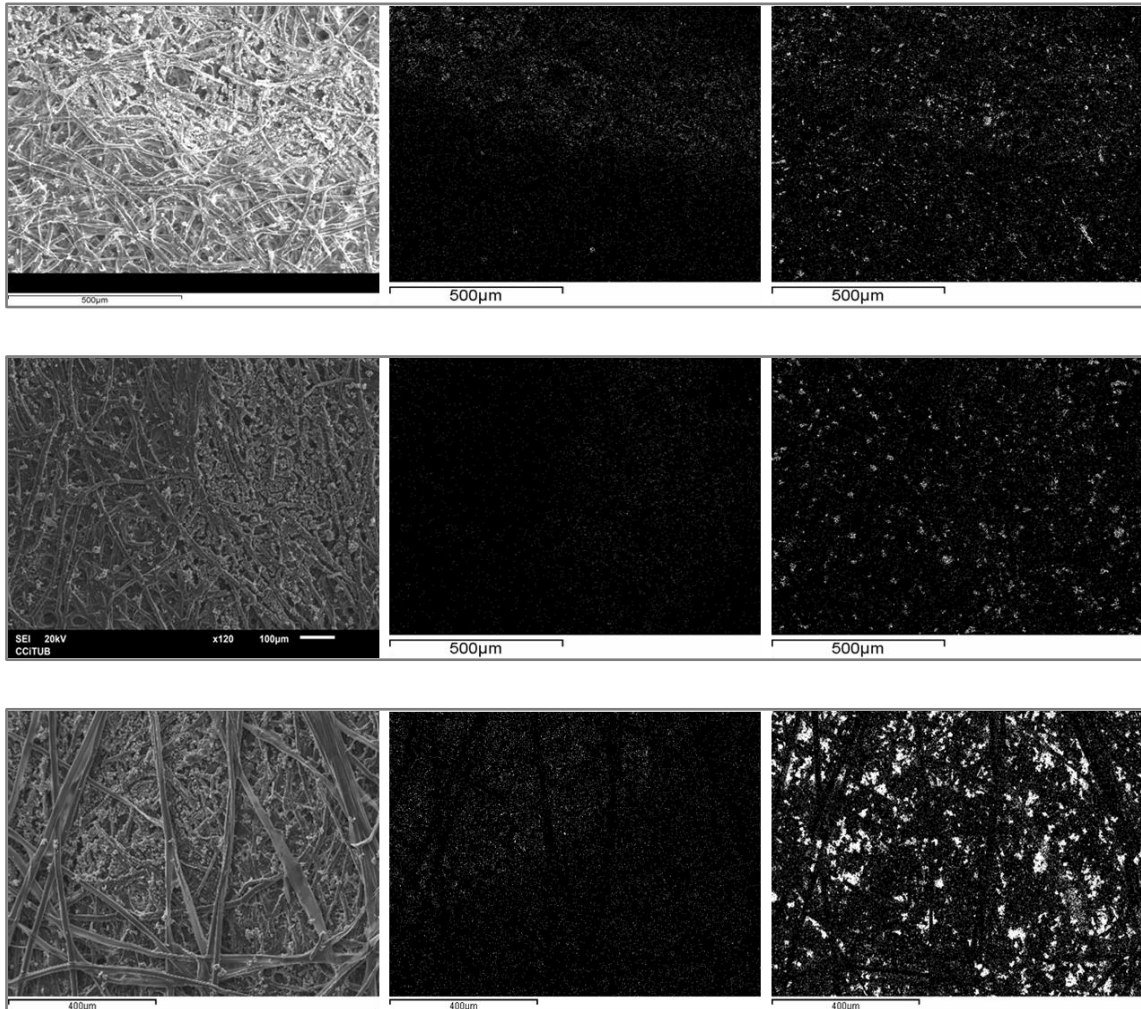


Figura 2.62 . Mapes de distribució de micro partícules amb SEM. Per files: fragment sense tractar, fragment amb desacidificació i fragment amb desacidificació i laminació simultànies. Per columnes imatges electrons secundaris, i mapes de distribució del Fe i el Ca.

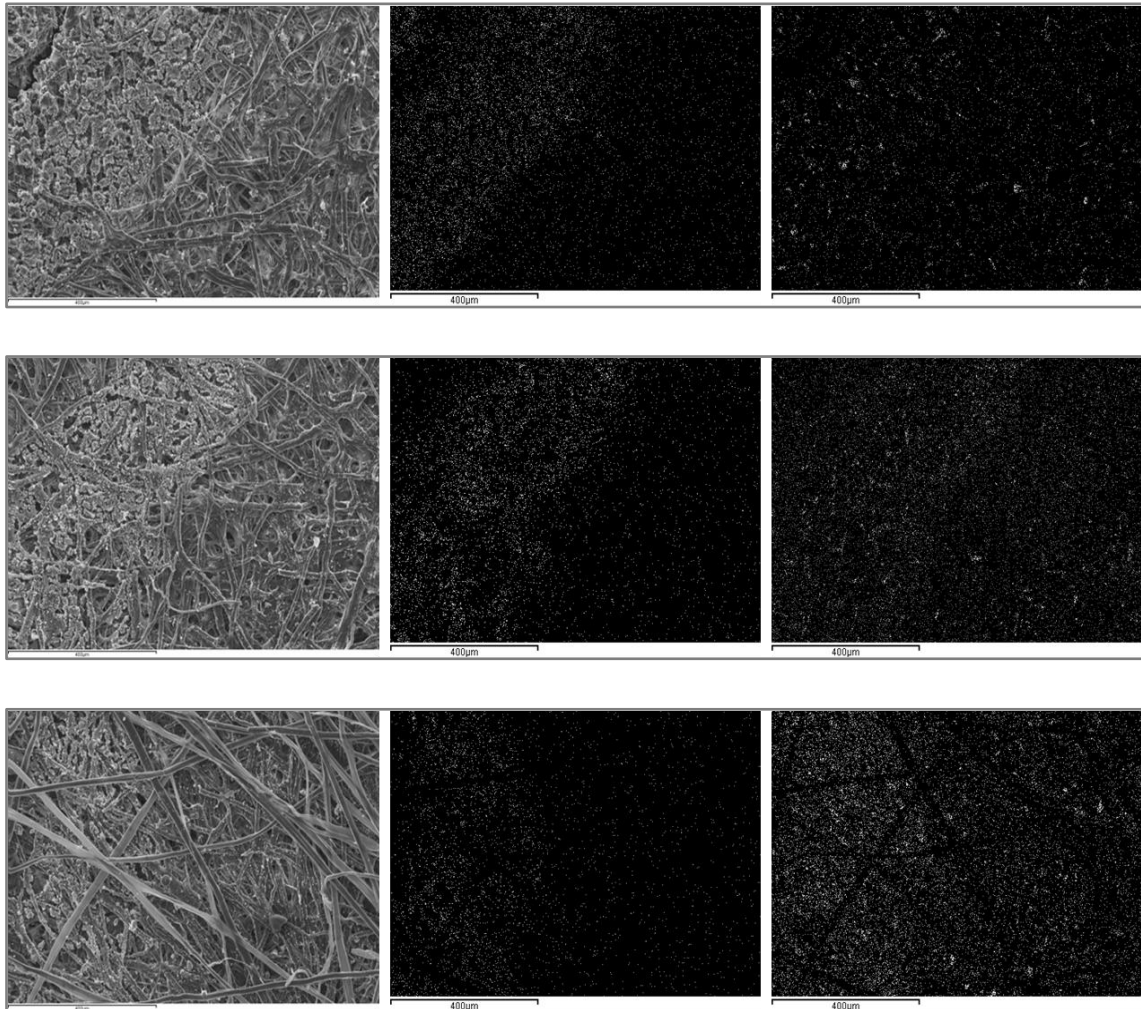


Figura 2.63 . Mapes de distribució de nano partícules amb SEM. Per files: fragment sense tractar, fragment amb desacidificació i fragment amb desacidificació i laminació simultànies. Per columnes imatges electrons secundaris, i mapes de distribució del Fe i el Ca.

Taula 2. 24 Valors acidesa expressats en mols de H^+ /cm²; valors d'alcalinitat expressats en gCaCO₃/g de mostra. D= desacidificació; L= desacidificació i laminació simultànies. Les determinacions en paper amb aplicació a nano partícules no es van realitzar per falta de replicats de mostres sense tinta. Acidesa molH⁺/cm²; Alcalinitat g CaCO₃/g

micros	Abans del tractament			Després dels tractaments					
	CaCO ₃ (Blanc)			MD			ML		
	pH*	acidesa	alcalinitat	pH*	acidesa	alcalinitat	pH*	acidesa	alcalinitat
Tinta	4.41	1.45E-06	8.84E-04	6.12	9.00E-08	8.42E-03	6.64	2.50E-07	1.51E-02
paper	4.87	6.50E-07	6.84E-03	6.64	5.00E-08	2.12E-02	6.81	1.00E-07	1.58E-02
nanos	Abans del tractament			Després dels tractaments					
	Ca(OH) ₂ (Blanc) M13.21			ND			NL		
	pH*	acidesa	alcalinitat	pH*	acidesa	alcalinitat	pH*	acidesa	alcalinitat
Tinta	4.42	1.25E-06	1.04E-03	6.1	1.40E-07	2.81E-03	6.5	9.00E-08	1.05E-02
paper	4.87	1.10E-07	4.52E-03	9.1	-	-	9.7	-	-

*mètode extracció.

Els resultats obtinguts mostren com partint d'una situació d'acidesa important, tant per les zones de tinta (pH 4.4) com les de paper (pH 4.8), corroborades pels valors de l'acidesa en els resultats de l'extracció; l'aplicació dels tractaments contribueix a un augment del pH fins a uns valors propers a la neutralitat amb qualsevol dels dos compostos provats. Cal remarcar que l'interval de pH més adequat per la reducció dels efectes de degradació proposat en la bibliografia es troba entre 5.8 i 7.5. En aquest sentit l'aplicació de nano partícules en zones sense tinta augmenta dràsticament el pH a 9 sobrepasant el límit proposat. Relacionat amb això es pot observar un augment considerable dels valors d'alcalinitat tant en tinta com en paper que en tots els casos es tradueix amb una disminució de l'acidesa.

En conjunt, l'observació dels resultats obtinguts per microscòpia electrònica permeten concloure que la distribució en superfície de les partícules alcalines després dels tractaments es homògena. Respecte a la seva concentració, l'observació només permet constatar lleugerament la seva presència encara que l'elevat límit de detecció de la tècnica emprada pot ser en part responsable del feble senyal observat.

En conclusió, els tractaments de desacidificació i laminació poden contribuir a l'estabilització de manuscrits antics amb presència de tinta ferrogàlica. D'altra banda, aquests procediments necessiten d'un control i un seguiment abans i després de la seva aplicació.

- *Estudi de distribució en fondària de tractaments de desacidificació i laminació simultànies mitjançant LA-ICP/MS*

Els resultats anteriors aporten informació sobre la distribució en superfície i fondària dels compostos alcalins afegits durant els processos de desacidificació i laminació però evidencien també les limitacions de les tècniques utilitzables per aquest propòsit.

Dins l'objectiu d'aquest estudi, es va avaluar la capacitat de la tècnica de LA-ICP/MS per obtenir informació de la distribució espacial tant en superfície com en profunditat. Els resultats obtinguts pel sistema LA-ICP/MS en els estudis relacionats amb pintures preparades amb diferents aglutinants i també en els realitzats sobre el procés de calibratge del sistema i la seva aplicació a manuscrits per a l'avaluació dels efectes dels tractaments amb solvents han permès derivar com a conclusions: que la heterogeneïtat de les mostres és un factor de variabilitat important dels senyals obtinguts i que la millor forma de calibratge era la normalització respecte a un element present en la mateixa mostra.

En els estudis de distribució dels compostos alcalins com a conseqüència dels processos de desacidificació i laminació és present el factor d'heterogeneïtat i també el de canvi de matriu. Per aquest cas concret doncs el calibratge és necessari i es planteja, la normalització interna mitjançant el senyal del Ferro, que és present tant a la tinta com a la matriu del paper. (per una informació més completa consultar el Capítol 4.5 d'Aplicació a Materials d'Arxiu).

Per l'estudi es van fer un conjunt de determinacions sobre diferents punts propers del manuscrit abans de i després de tractar, seguint els dos procediments: desacidificació i laminació, tant en la zones amb tinta com només de paper. L'àrea ablacionada va ser de 50 micres de diàmetre.

Els resultats obtinguts es mostren a la següent Taula 2.25.

Taula 2.25 Resultats d'intensitats relatives dels anàlisi per LA-ICP/MS amb normalització interna per l'isòtop Fe56. Mostres tractades amb els dos compostos i amb els diferents tractaments. Àrea analitzada

		LA/Fe	
		Mg/Fe	Ca/Fe
Paper	MD/B	1,25	1,40
	ML/B	0,90	1,53
Tinta	MD/B	2,35	1,09
	ML/B	2,68	1,53
Paper	ND/B	0,76	1,34
	NL/B	0,87	1,84
Tinta	ND/B	0,64	1,70
	NL/B	1,70	1,69

Es pot observar com, en tots els casos, la concentració relativa de calci (normalitzada respecte al Ferro) de les mostres tractades respecte a la del blanc és superior a 1. Aquest resultat indica que la concentració en les mostres ha augmentat com a conseqüència dels processos de desacidificació i laminació per tots dos tipus de compostos alcalins.

Establida la presència de calci en superfície, el següent pas és l'estudi de la seva distribució en fondària. Amb aquest propòsit es segueix el perfil dels senyals obtinguts amb polsos làser successius sobre el mateix punt. Aquest procediment permet establir una seqüència estratigràfica com es va fer en els estudis sobre pintura. Integrant els diferents polsos necessaris per travessar tot el gruix del suport manuscrit es poden establir les característiques de la matriu i la influència del tractament en l'ablació. (Taula 2.26)

Taula 2.26. Resultats de l'amplada de senyal (en termes d'escombratge ICP/MS) del Ferro i el Calci en profunditat en funció dels resultats obtinguts per LA-ICP/MS.

Mostra	Replicat	Fe56	Promig X(3)	SD(X)	Ca44	Promig X(3)	SD(X)
B	17	4	4	0	4	4.0	0
	18	4			4		
	19	4			4		
MD	31	6	7	1.0	6	5.3	0.6
	32	8			5		
	33	7			5		
ML	46	12	9	2.6	9	5.7	2.9
	47	7			4		
	48	8			4		
ND	91	7	8	1.0	6	5.3	0.6
	92	8			5		
	93	9			5		
NL	117	10	6	3.5	6	5.7	0.6
	118	4			6		
	119	4			5		

Així, es pot observar que pel blanc, les distribucions de ferro i calci tenen un gruix aproximadament igual, 4 polsos; mentre que per les mostres tractades, el gruix del manuscrit indicat pel Ferro és més gran que el del Calci. Si observem la distribució del Calci (Figura 2.64) es pot determinar que aquest es situa majoritàriament al inici de la estratigrafia, el que generaria aquest menor gruix aparent, i seria una indicació de que el material alcalí afegit és localitza majoritàriament en superfície. Aquest resultat concorda amb les observacions realitzades per microscòpia electrònica de rastreig sobre les seccions de les mostres.

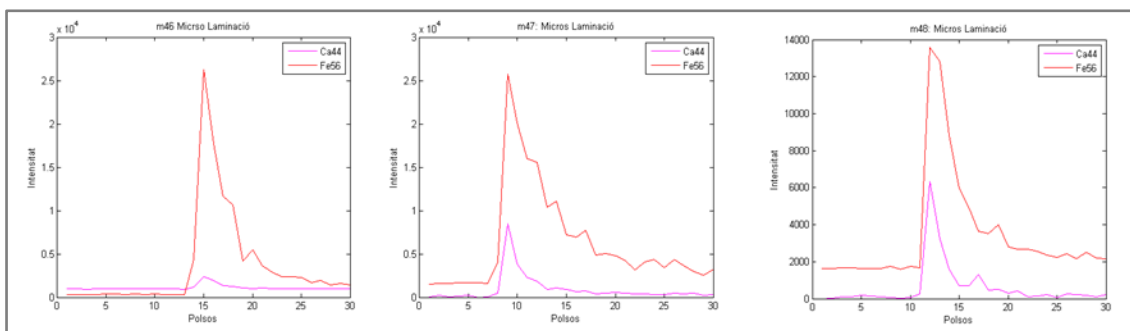


Figura 2.64. Perfils de distribució de la intensitat de senyal dels isòtops Fe56 i Ca44 per diferents mesures de LA-ICP/MS manuscrits.

A la mateixa Taula 2.15 es pot observar que, amb les limitacions derivades de l'elevada variabilitat dels valors, les distribucions de calci associades a processos de laminació (5,7 polsos) semblarien lleugerament més gruixudes que les corresponents als de desacidificació (5,3 polsos). Aquest resultat concordaria amb les observacions fetes prèviament a partir dels valors de pH i alcalinitat. Per altre part, no s'observen diferències entre els resultats obtinguts amb micro o nano partícules.

Així es pot concloure que compostos alcalins utilitzats en els diferents tractaments es distribueixen de forma uniforme sobre la superfície del manuscrit encara que la seva concentració genera senyals, per les diferents tècniques estudiades (Microscòpia electrònica de rastreig, Espectroscòpia de Infraroig), properes al límit de detecció.

La distribució en fondària s'ha estudiat mitjançant l'anàlisi de seccions per microscòpia electrònica de rastreig i mitjançant estratigrafies per LA-ICP/MS. Els resultats indiquen que la concentració dels compostos alcalins afegits es molt més gran en superfície que al llarg de l'estratigrafia.

2.5.5. Resum d'aplicacions en Materials d'Arxiu

Amb el coneixement de les fonts de dispersió i variabilitat del sistema s'ha pogut establir un procediment de calibratge i un protocol d'anàlisi específic per l'estudi de Materials d'Arxiu i en concret dels materials constitutius dels manuscrits. També permet el seguiment i caracterització de diferents tractaments de conservació que impliquin la comparació de resultats en situacions diferents. Els estudis derivats d'aquesta aplicació permeten fer el seguiment dels efectes de tractaments aquosos amb diferents solvents, el seguiment i estudi de l'evolució de materials afegits en procediments de desacidificació i desacidificació i laminació amb diferents compostos alcalines (nanos o micros).

Capítol 3. Aplicació a Pintura de Cavallet

3.1. Characterization of Paintings by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (LA-ICP/MS)

3.1.1. Introduction

From an analytical point of view, there are two primary concerns when characterizing works of art composition: the heterogeneity in the distribution of the components, at the macro and micro levels, and the need to preserve the physical integrity of each object ^{1,2}.

Non-destructive analytical techniques allow overcoming both drawbacks because they permit increasing the number of replicate analysis improving the representativeness of the information obtained without additional damage. However, these techniques, mainly spectroscopic, can only provide data about the composition of the superficial layers of the object ³. When analysis of the composition of the layers below the surface is required, a sample must be extracted from the artwork.

Among the different techniques based on the use of a laser as a micro-sampling tool, two are mainly applied to minimize the damage and also provide information about the underlying layers: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP/MS) ⁴. Both techniques are capable of obtaining the elemental composition of the object through the stratigraphy. LIBS is totally contactless and it has no restriction related to the size of the object; signal is transported by optical fibers and it can be applied “in situ” by using commercial portable units ⁴. Despite the fact that LA-ICP/MS requires the use of an ablation cell to collect the material ablated, it is a technique that provides isotopic information of the elements selected in a large range of concentrations ⁵⁻⁷ and it achieves better detection limits than LIBS.

Nevertheless, there are no commercially available instruments for LA-ICP/MS, including ablation cells, that permit the analysis of large objects like artworks neither Laser Ablation systems for “in situ” sampling had not been described until recently⁸⁻¹⁰.

Several approaches have been used to analyze large objects without sampling. These approaches were mainly focused on the design of prototypes of open cells that could be placed on the object. Most of these application tests were performed on metallic, ceramic or glass artwork and the procedure to create an enclose volume was to place the object horizontally and locate the cell on a flat area, or use plasticine to adapt it to the irregular relief^{7,9,11-14}. A cell, including an arm to fix the position on the surface, is commercially available but its configuration limits the size of the object¹⁵. Other designs have been proposed for ablation cells, these include large chambers (23x34x16cm)^{12,16}, or more complex systems such as contactless cells⁸ or direct measurement without cells¹⁷.

As mentioned above, most studies on cultural heritage using LA-ICP/MS are focused on metallic, ceramic and glass objects¹⁸ but in practice, studies about its application to the analysis of paintings, one of the most important types of artwork, are not available. The most referenced article about this topic is from K. Smith in 2005¹⁹. Since that time, some articles have been published related to pigment analysis as a raw material^{6,20} but not about artwork. In addition, in the article of K. Smith, whose approach was followed by Günther et al²¹, all material ablated accumulates in a filter and the stratigraphical information is lost.

The objective of this study was to build up a Laser Ablation-ICP/MS system for large artwork without size restriction and to evaluate its capabilities for paintings analysis.

To accomplish this goal, a specific optical system and ablation cell were designed and coupled to the ICP/MS.

The capability of the developed LA-ICP/MS system for the analysis of paintings was evaluated in terms of damage produced on the artwork and its potential for stratigraphic composition determination. Capabilities of LA-ICP/MS to determine very thin painting layers in easel painting (taking advantage of the low detection limit of the ICP/MS technique) were also reported by

analyzing the portrait of a member of the Medici Family attributed to Jacopo Pontormo²². Results were compared with those obtained by SEM/EDX.

3.1.2. Materials & Methods

– Reagents

Materials used to prepare the paintings:

Canvases (commercially prepared from linen with an unknown ground layer size: 4F).

Pigments: Blue (Prussian Blue, Kremer Pigmente (K. P.) ref. no. 45200 and Phthalocyanine Blue, K. P. ref. no. 23070); Red (Hematite, K. P. ref. no. 48120 and Carmine Lake, K. P. ref. no. 42100); White (Lead white, K. P. ref. no. 46050 and Zinc white, K. P. ref. no. 46300).

Binding media (Rabbit glue, K. P. ref. no. ref. 63052 and Linseed oil, Block no. 356).

Resin Relapol 2196K-1, catalyst X-8-CC25 (20 mL resin with 5 drops of catalyst).

– Instrumentation and components

Scanning Electron Microscopy – micro probe EDX. Cambridge Instruments Stereoscan S 360 probe EDX INCA Energy 200.

Profiler Microscopy - Plµ 2300 Optical Imaging Profiler (Sensofar).

ICP/MS - Perkin Elmer Elan 6000. The nebulizer was removed to connect the ablation system directly to the torch injector. The measurements were performed in the dual detection mode of the instrument, which offers the measurement of pulse counting and analogue signals simultaneously (rf power 1150W, dwell time 10.0 ms, number sweeps 10, gas flow 0,7 L/min).

Isotopes selected were chosen according to the expected composition of the different paint layers analyzed. These were: Fe-57, Cu-65, Al-27, Hg-202, Pb-208, Si-29 related to the pigments and Ca-44, Mg-24, S-34 and Ti-49 related to the ground layers.

Laser - Brio Nd:YAG (1064 nm) with FHG: 266 nm. The laser can be utilized in continuous or pulse modes. The energy output in pulse mode is 12 mJ at 20 Hz and 2 mJ at 2 Hz.

An external optical system used to focus the radiation on the artwork surface included mirrors, pinholes and lenses. The system also incorporated a camera CMOS Color Pixelink (Model PL-B742U), which allows for the observation of the ablation process in real time on a PC screen.

The sample chamber (ablation cell of 17x4 cm and 27,96g) has an open design, and it can be placed directly onto the painting and moved freely over its surface.

The carrier gas (Ar) was introduced through an inlet nozzle at a constant flow (0.7 L/min) that was able to carry away the laser-induced aerosol. The sample chamber's gas outlet is connected to the rear termination of the ICP with a PVC tube (transportation system) and to the torch where it is atomized and ionized.

– *Paintings analyzed.*

Six mock-ups of known composition were painted in a traditional manner following established procedures for their preparation.

The distribution included areas of single layers or overlapped layers of a single pigment that was either organic or inorganic. The resulting canvases were combinations of 1) Prussian blue and Phthalocyanine blue in oil, 2) Prussian blue and Phthalocyanine Blue in tempera, 3) Hematite red and Carmine Lake in oil and 4) Hematite red and Carmine Lake in tempera.

The Original 16th century oil painting analyzed was painted on a panel depicting the portrait of a member of the *Medici Family* attributed to Jacopo Pontormo (88x72 cm) (Figure 3.2).

Cross-sections.

The cross sections were prepared by embedding samples in resin taken from the paintings with a scalpel. Once the resin was dry, the excess medium around the sample was trimmed near the sample's surface, and the emerging sections were polished.

3.1.3. Results in mocks up analysis

The proposed LA-ICP/MS system for the analysis of artistic artifacts incorporates an ablation cell and an external optical system that would not restrict the size of the object under study.

- *Development of the optical system and the ablation cell.*

The optical system includes a series of mirrors and lenses that focus the laser beam on the painting's surface. It also contains a pinhole that controls the laser beam profile and its spot size on the sample's surface (diameters: 50, 100 or 200 μm). The use of a lens with a variable position along the radiation path allows for the modification of the energy in a range of 0 to 9 relative positions. The laser operates in pulse mode at a repetition rate of 2 Hz. The output energy of the laser is 2 mJ and on the sample's surface, when the pinhole is 100 μm and without a lens, it is an average of 300 μJ .

The cell designed belongs to an open cell model. It has an open bottom that can be positioned at any point on the painting surface. Unlike others open cells, the proposed cell here includes a metallic plate which, together with a soft magnet located on the backside of the artwork, holds the cell on the painting enclosing the volume. The plate is carefully foam-lined with a spongy material to avoid any painting surface damage induced by the strength of the magnet. This design avoids any size restriction and permits the analysis of the painting in horizontal or vertical positions. Spindle-shaped, the ablation cell has two entrances, which act as the input and output for a stream of carrier gas (Ar) that flushes out the aerosol. The portion of the cell facing the incoming laser beam is a wavelength-specific transparent quartz window.

The cell and painting are positioned vertically in front of the objective of the optical system for the analysis. The Argon current flushes out the ablated material to the ICP torch. The optical system designed allows the application of successive laser pulses at the same position yielding both superficial and stratigraphic information.

The addition of a micro-camera to the optical system path allows for direct observation and documentation of the ablation process.

– *Evaluation of the damage induced by LA*

Damage on the artwork caused by several series of a varying number of successive laser pulses focused on a spot of 100 microns was evaluated. Using magnifying lenses, the point irradiated could be observed when the number of pulses exceeds the thickness of the colored layer, and the contrast of the white color of the ground layer underneath appears. (Figure 3. 1)

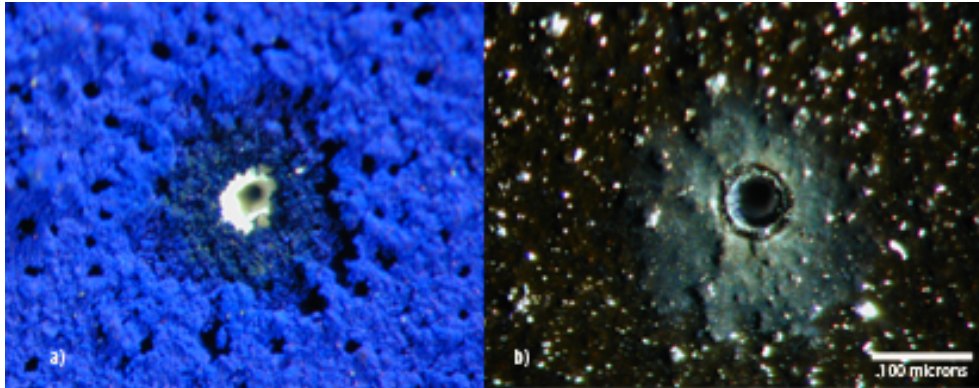


Figure 3.1. Magnified images of the damage produced by 90 successive laser pulses at the same position: a) tempera painting; b) oil painting.

The damage produced is inferior to that caused by taking a 1mm² sample using the classical scalpel method. In addition, LA-ICP/MS damage is, in many cases, comparable to the natural irregularities of the artwork's surface.

Other than this damage, the laser pulses also produce a small dark halo that was normally unobserved when working with colored paint layers. An experiment was performed on white canvases to assess the characteristics of these deposits and their reversibility in terms of cleaning.

The experiment was conducted on two canvases painted in oil and tempera containing lead white and zinc white. The resulting halos were slightly different for the two paint techniques tested, and their origin could be related to the partial combustion of the organic components of the paint layers ²³ or by the discoloration that may arrive to some pigments induced by laser irradiation ⁵.

Several cleaning tests were performed to ensure the reversibility of these halos, and in all cases, they were easily removed using a dry swab.

– *Composition: distribution and identification.*


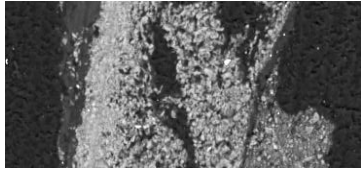
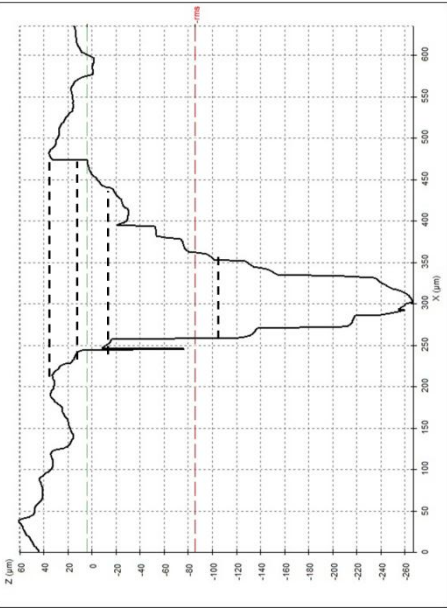
The capabilities of LA-ICP/MS to determine a painting's elemental/isotopic composition and stratigraphic distribution were evaluated by analyzing several paintings of known compositions. Canvases were prepared and the distribution of the paint stratus included areas of single layers or overlapped layers of a single pigment that was either organic or inorganic. The final structures included from bottom to top: the canvas, a commercial ground layer, a traditional ground layer (made of calcium carbonate and rabbit glue in the traditional manner) for the isolation of paint layers from the commercially applied and unknown ground, and finally the paint layers. No finishing or varnish was applied.

For each pair of pigments of the same color, two canvases were painted using two techniques, oil and tempera. The resulting canvases were combinations of 1) Prussian blue and Phthalocyanine blue in oil, 2) Prussian blue and Phthalocyanine Blue in tempera, 3) Hematite red and Carmine Lake in oil and 4) Hematite red and Carmine Lake in tempera.

Reference cross-section samples were collected from the paintings with a scalpel and embedded in resin. Images of the samples were taken using optical and electronic microscopy (secondary and backscattered images). In addition, qualitative analysis of the cross sections was performed using SEM-EDX.

Profiles of the ablation craters produced on the painting by the laser pulses were studied by confocal microscopy. Their shape was conical, not cylindrical, most likely due to the slightly heterogeneous distribution of the energy in the laser spot with its maximum focal point in the center. These results obtained by LA-ICP/MS correlate to the stratigraphic distributions observed by SEM. In the confocal profile, some small terraces can be observed (right side of the profile) that could be related to the changes of the composition on the different layers (Table 3.1).

Table 3.1. Profile obtained with a confocal microscope of an ablation crater produced on a tempera painting by successive laser pulses.

Sample (Tempera)	Optic microscope image	SEM backscattered- electron image	Layer thickness (μm)	Profile (confocal microscope) 80 successive pulses at the same spot
Prussian Blue Phthalocyanine Traditional Ground Commercial Ground			<p>24 24 97 97</p>	

These “steps” would confirm with the thickness of the paint layers. For a single pulse, the amount of ablated material also depended on how the energy was distributed and therefore on the composition of the paint layer. The depth resolution of the LA-ICP/MS system has been determined by comparing SEM images of the cross-sections and ablation profiles. Thus, material ablated varies with the artistic technique used on the painting. The resolution for oil paints was approximately 1-2 μm , whereas for tempera paints, where the water solvent used in the glue has disappeared, the resolution was approximately 5-10 μm . This range was similar to the thickness of the thinner paint layers and, therefore, the obtained results indicate that LA-ICP/MS is a suitable technique for stratigraphic studies.

Identification of the stratigraphic composition of paint was achieved by following the concentration variations of the representative isotopes in each paint layer during the ablation process.

For the materials included on the paintings of known composition, the selected isotopes to identify each layer are Fe-57 in Prussian blue, Cu-65 in Phthalocyanine blue, Fe-57 in Hematite red, Al-27 in Carmine Lake, Ca-44 in the traditionally made ground layer and Ti-49 in the commercially applied ground layer.

The stratigraphy was obtained by plotting the signal intensity of each selected isotope as compared to the number of laser pulses applied on the same position. The results achieved for the different stratigraphic combinations are presented in Table 3.2.

All elements detected by SEM were also detected by LA-ICP/MS (with the exception of K, which was not selected in the mock-up MS protocol but included in the Pontormo study). The plots obtained by LA-ICP/MS for the PB/Pht (oil) painting showed that the signals corresponding to Fe (related to the Prussian Blue layer) increased first, and after several pulses, the Fe signal decreased as the signal for Cu, corresponding to Phthalocyanine Blue, appeared. Signal of Cu decreases after some pulses (once the Phthalocyanine layer has been passed) and the signal of Ca (corresponding to the traditional ground) increases. This signal is the most intense until the layer is finished and the Ti signal increases as consequence of the presence of the commercial ground. This dynamic occurred repeatedly in the analysis by LA-ICP/MS of the different paints studied (Table 3.2).

The sequences matched the stratigraphy observed with the optical and electronic microscopes, and in addition, the relative thickness of the different layers, in terms of the laser pulses, found in LA-ICP/MS maintained the thickness proportions observed by the two microscope based techniques.

It was also observed from the LA-ICP/MS plots that the signal corresponding to the different isotopes increased suddenly when the layer began, but its decrease is slower when the underlying layer starts to be revealed. This behavior is most likely caused by the continuous ablation of the exposed perimeter of the crater by the successive pulses and by the washout time of the obtained aerosol from the ablation cell.

Similar results were obtained for the other stratigraphies examined. It is interesting to remark that the organic red layer of the Carmine Lake was detected by an increase in the Al-27 signal, a common representative element of the alumina support, when dealing with organic lakes.

These results show the capability of the LA-ICP/MS technique to determine the stratigraphic composition of paint with minimum damage. Together with the advantage of reduced damage, this technique also has a high spacial resolution that allows performing analysis at a distance of one hundred micrones very useful, for instance, to the study of ink migration in manuscripts. Among the limitations of this technique, the first is that it requires prior definition of the isotopes of interest for the paint studied. An additional issue is related to the difficulties of calibration of different matrices to obtain quantitative results. Further research on these topics and also on the application to other types of artwork is ongoing.

Table 3.2. Results obtained by LA-ICP/MS on mock's up of known composition (blue pigments/oil paint) compared with these obtained by SEM-EDX. (*Ablation depth per pulse laser (μm)).


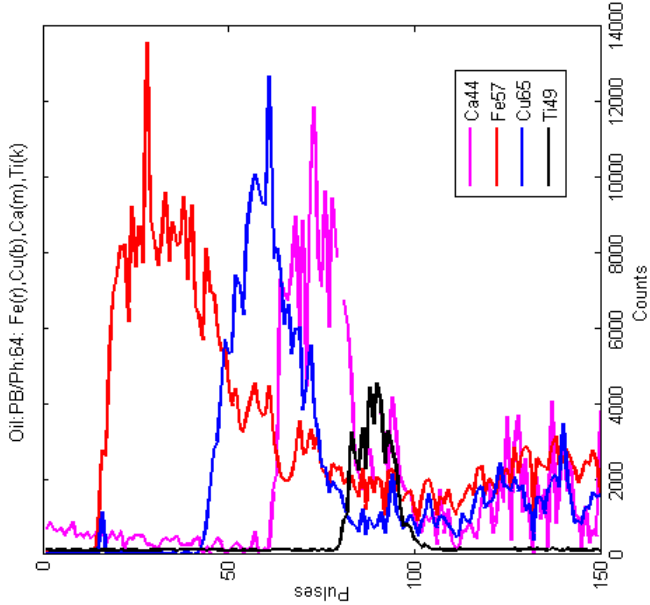
Sample	Optic microscope image	Elements Detected		LA-ICP/MS	
		SEM-EDX	LA-ICP/MS	Depth *	Signal intensity vs number of laser pulses
Prussian Blue		Fe, K (Mg)	Fe57, S34, Mg24	0.9	
Phthalocyanine		Cu	Cu65	1.6	
Traditional Grnd.		Ca, S	Ca44, S34	1.8	
Commercial Grnd.		Ca, Ti, Mg	Ca44, Ti49, Mg24, Al27	1.7	

Table 3.2. Results obtained by LA-ICP/MS on mock's up of known composition (red pigments/oil paint) compared with these obtained by SEM-EDX. (*Ablation depth per pulse laser (µm)).


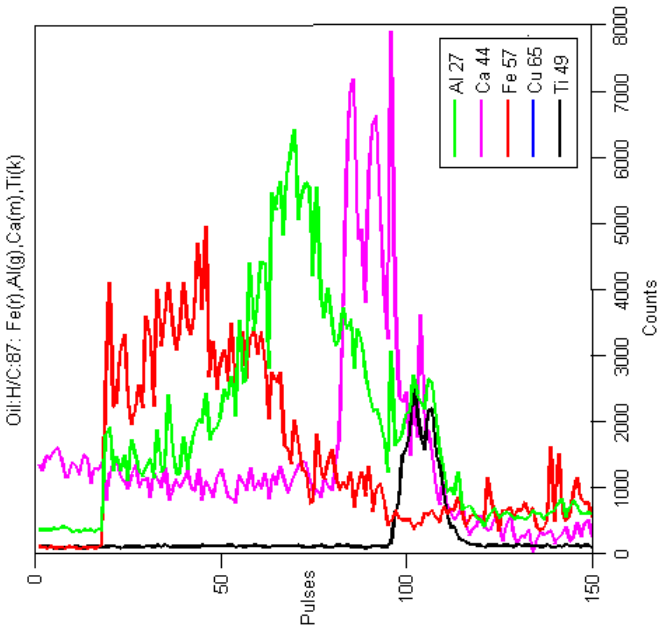

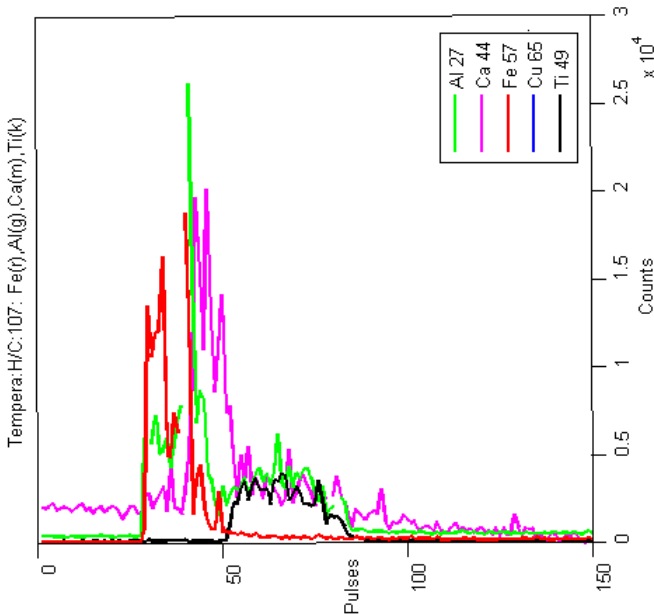
Sample	Optic microscope image	Elements Detected		LA-ICP/MS	
		SEM-EDX	LA-ICP/MS	Depth *	Signal intensity vs number of laser pulses
Hematite Red		Fe	Fe57, Mg24, Al27, Ca44	1.0	
Carmine Lake		Al	Ca44, Al27, S34	1.3	
Traditional Grnd.		Ca, S	Ca44, S34	2.3	
Commercial Grnd.		Ca, Ti, Mg	Ca44, Ti49, Mg24, Al27	2.9	

Table 3.2. Results obtained by LA-ICP/MS on mock's up of known composition (blue pigments/tempera paint) compared with these obtained by SEM-EDX. (* Ablation depth per pulse laser (μm)).

Sample	Optic microscope image	Elements Detected		LA-ICP/MS	
		SEM-EDX	LA-ICP/MS	Depth *	Signal intensity vs number of laser pulses
Stratigraphy Tempera		Fe	Fe57, S34, Mg24		
Prussian Blue		Cu	Cu65	4.0	
Phthalocyanine Blue		Ca, S (Al, K, Si)	Ca44, S34	4.0	
Traditional Grnd. Commercial Grnd.		Ti, Mg K, Si) (Al,	Ca44, Ti49, Mg24, Al27	2.6 1.5	

Table 3.2. Results obtained by LA-ICP/MS on mock's up of known composition (red pigments/tempera paint) compared with these obtained by SEM-EDX. (*Ablation depth per pulse laser (μm)).

Sample	Optic microscope image	Elements Detected		LA-ICP/MS	
		SEM-EDX	LA-ICP/MS	Depth *	Signal intensity vs number of laser pulses
Hematites Red		Fe	Fe57, Mg24, Al27, Ca44	9.6	
Carmine Lake		Al	Ca44, Al27, S34	3.0	
Traditional Grnd.		Ca, S	Ca44, S34	1.6	
Commercial Grnd.		Ca, Ti, Mg	Ca44, Ti49, Mg24, Al27	2.6	

3.1.4. Results in real paintings analysis

A study on an original painting was performed to evaluate the applicability of this technique and its capability to detect very thin paint layers. The system was used as a complementary source of information for the material characterization of a painting of Jacopo Pontormo, oil on panel s. XVI (Figure 3.2)²².

This portrait includes a layer of Vermillion, around 5 μm in width, on the top of the stratigraphy that was not easily found in the routine stratigraphic study by SEM-EDX (analysis of 100 μm^2 areas). Vermillion was finally identified by SEM-EDX (spot analysis on different particles) after a specific search based on the hypothesis that should be included as it was in other painting of the similar structure²⁴. On the contrary, the detection of Hg (Vermillion HgS) associated with this layer by using LA-ICP/MS was clear in the stratigraphic study.



Figure 3.2. Original XVIth century oil painting on panel depicting the portrait of a member of the *Medici Family* attributed to Jacopo Pontormo (88 x 72 cm). Analyzed areas are

The stratigraphic composition was determined in several areas of the painting by taking samples and analyzing them by SEM-EDX (Table 3. 3).

The application of LA-ICP/MS was focused on two red areas of special interest (L and E). The results showed a different sequence of strati for each area. L area is located on the perimeter of the red dress, which lays slightly on top of a green layer from the background characterized by its high concentration of Cu, whereas area E is an original red area in the center of the composition of the painting without a green layer underneath. E stratigraphy presented an interesting sequence of reds, Vermillion (HgS), Carmine Lake (Al) and a pink layer (a combination of the Carmine lake and lead white). This sequence gives the dress a unique texture that can be understood as a fingerprint of a master's characteristic technique of the period ²⁴. Finally, Ca appeared in the ground layer.

The results obtained by LA-ICP/MS matched those from the SEM-EDX analysis not only in terms of composition, but also in stratigraphic sequence.

Table 3.3. Results obtained by LA-ICP/MS on a real painting attributed to Jacopo Pontormo are compared with these obtained by SEM-EDX. Analysis of L Zone.


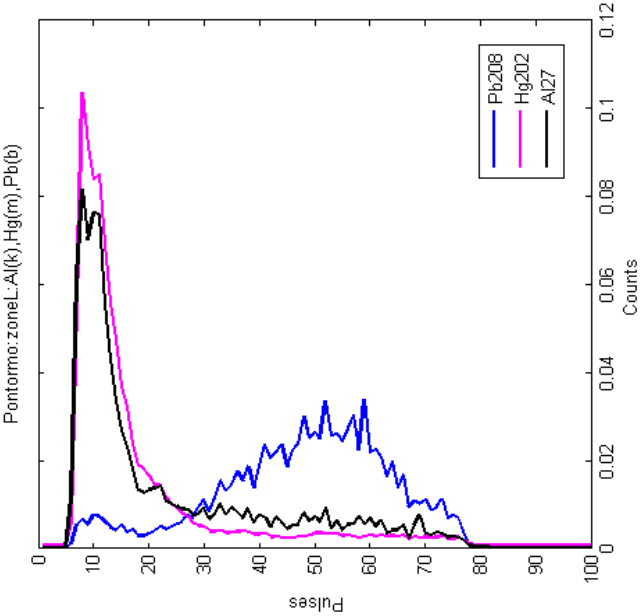
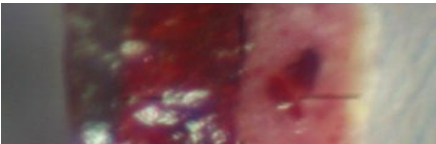
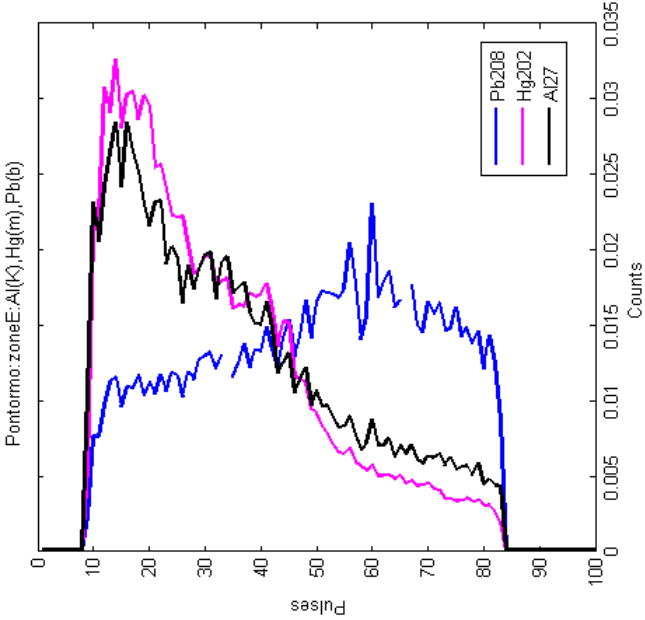
Pontormo Stratigraphy L Zone	Optic microscope image	Elements Detected		LA-ICP/MS
		SEM-EDX	LA-CP/MS	
Red.		Hg, Si, Al, (Cu, Mg, Ca, K)	Hg202, Pb208, Fe57, Ca44, Al27, K39, Mg24, Cu65, Si 29	Signal intensity vs number of laser pulses 
Green		Pb, Cu, Ca, Al, Si, K	Cu65, Ca44, Al27, Pb208, K39, Si28	
White		Pb, Ca	Pb208, Ca 44, Mg24, Al27	

Table 3.3. Results obtained by LA-ICP/MS on a real painting attributed to Jacopo Pontormo are compared with these obtained by SEM-EDX. Analysis of E zone.

Stratigraphy	Optic microscope image	Elements Detected		LA-ICP/MS	
		SEM-EDX	LA-ICP/MS	Signal intensity vs number of laser pulses	
Superficial		Hg, S, Mg, Al, Si, P, Ca, K	Fe57, Hg202, Pb208, Mg24, Al27, Si28, Ca44, K39		
Red		Pb, Al, Si, Ca, K, S	Fe57, Hg202, Pb208, Mg24, Al27, Si28, Ca44, K39		
Pink		Pb (Al, Si, Ca, K)	Fe57, Pb208, Mg24, Al27, Ca44, K39		
White		Pb (Al, Si, Ca, K)	Fe57, Pb208, Mg24, Ca44, K39		

3.1.5. Partial Conclusions.

The cell and optical system designed for the LA-ICP/MS technique allow for the analysis of any painting without restriction of the object's size or the position of the analysis.

The damage produced by laser beams through pinholes of 100- μm diameters could hardly be observed in colored layers, and it is inferior to the damage generated when the sample is taken following the classical scalpel procedure.

The LA-ICP/MS technique obtains information about the stratigraphic composition of the paint, and its only restriction is that the isotopes being monitored need to be selected prior to analysis.

The depth resolution of the system depends on the binding media, 1-2 μm for oil and 5-10 μm for tempera. These values are compatible with detecting the different layers included in the composition of a painting.

The application of LA-ICP/MS to a painting attributed to Pontormo has confirmed its ability to study artwork painting and to detect very thin layers.

Ongoing research is focused on the calibration procedure for quantitative analysis and on the application of LA-ICP/MS to other types of artwork.

3.2. The sixteenth century panel *Virgin with the Child and an Angel*, confluences of Material Characterization and Iconography. Implications regarding authorship.

3.2.1. Introduction

The painting *Virgin with the Child and an Angel* is today in the Art Museum of Girona and it is part of the permanent collection together with other representative paintings of the local Northern Catalan Renaissance of the 16th century. Its formal and iconographic characteristics do not coincide with those typically found in Catalan art of this period being the only example of foreigner painting of the time present in the museum's collection. Currently, the panel is attributed to the Flemish painter Jan Massys against the accepted previous attribution present in the old catalogue, which pointed to the Italian painter Bernardino Luini as the author of the panel.

Bernardino Scapi, o de Scapis, also known as Bernardino Luini (ca 1480-1532), was a North Italian conservationist painter from Leonardo's circle. He was known for his graceful female figures and celebrated for his mythological and biblical themes. His art was so close to Leonardo's that many of his works were attributed to him and may still be some authorship confusions in his overall oeuvre ²⁵. He was the disciple of Giovan Stefano Scotto, although for others he was a pupil of Ambrogio Bergognone and cultivated different artistic techniques such as panel painting and frescoes. He is considered one of the most significant Milanese painters of the Italian Renaissance although little is known of his life. The earliest surviving painting that is considered his work is a fresco of the *Madonna and Child* (1512) at the Cistercian monastery of Chiaravalle ²⁶.

He travelled all around Italy and accomplished important commissions in Chiravalle, Milan, Rome and Venice. In 1521, he travelled to Rome, where he was influenced by Raphael's style. This is evident in Luini's further frescoes in the Villa *La Pelucca* executed in 1520-1523. In 1529, Luini completed one of his masterworks, *The Grand Passion and Crucifixion* fresco at Santa Maria degli Angeli in Lugano ²⁶.

Jan Massy, also known as Jan Matsys or Metsys, (ca 1510, Antwerp – 8 October 1575, Antwerp) was a Flemish Renaissance painter known for his history paintings, gender scenes and landscapes. He trained under his father Quinten Matsys guidance, an already important painter founder of the Antwerp School. He was admitted, as a master in the Antwerp Guild of St. Luke in 1531, a year after his father's death. In 1544, Jan was banned from Antwerp and started an obscure 10 years period travelling. It is possible that he went to Fontainebleau and Germany, but it is certain that he spent time in Genoa. He returned to Antwerp before the end of 1555 when the ban imposed on him was ended living there until 1573²⁷.

Jan Massys work can be studied according to three periods, coinciding with the three most important chapters of his life: apprenticeship (1520-1544), exile (1544-1555), and maturity already back in Antwerp (1555-1573). During the first period before his exile, he collaborated with his father and developed a very similar style. From this period, few paintings are attributed with certainty due to the fact that as a young apprentice he did not sign his paintings. Also, some confusion may have arisen from the existence of completed works by him left unfinished by Quentin at the time of his death. The first dated painting from this time is a *St. Jerome in his cell* (1537), which is completely in his father's style²⁷. A second attributed painting from this period is *Judith* (1543) and in this case it bears his signature OPUS IOANNES MATSIIS 1543. Apart from these two examples many works of this period may remain with an uncertain origin, unknown or misattributed to his father.

From the second period little is known and few works can be traced. These works seem to show the influence of the School of Fontainebleau. Only two paintings from this period bear a signature and a date, both from 1552 entitled *Virgin with Child* and *Nativity*. After his return to Antwerp Jan reached the maturity of his art developing a distinct style, and treating a number of subjects that became characteristic of his work. Remarkable is the important role that the female nude and eroticism played in his late oeuvre. He frequently used Old Testament characters such as Judith, Susanna, Bathsheba and the daughters of Lot. From this period most of the paintings are signed and dated and do not present problems regarding authorship²⁷.

Both artists proposed have some unclear stories and, even though they are from very different origins and traditions, documentation renders interpretation of the information difficult due to the lack of homogeneity in terms of terminology and dating. This situation complicates the objective of achieving a clearer contextualization of the painting *Virgin with the Child and an Angel* with the final aim to come closer to its attribution. In an attempt to give some light to the issue, a technical study is proposed including the analysis of pigments and binders, the revision of the existing literature and the combination of some key iconographic points.

The characterization of art from the end of the Middle Ages can illustrate the material simplicity of artworks from this period due to an important homogeneity of traditional artist's materials and painting techniques and proceedings. The challenge relies on trying to make the distinction amongst artists of the same period who, inevitably, would have used very similar materials which are thoroughly described in the old literature.

However, it is possible to illustrate some divergences which contrast the *modus operandi* of Northern countries' painters in respect to artists from countries of the Mediterranean sea. These key characteristics combined with the existence of a particular fingerprint in an artist or school way of doing their trade may in some cases lead to a direct attribution. Also some contextual characteristics of a certain period, such as historic events or materials commercial availability, allow refining and clarifying the characterization of some interesting features of a given artist palette.

3.2.2. The Painting

The observation of the painting rapidly highlights its foreigner origin. Sharing its space with other representative paintings of the local Northern Catalan Renaissance of the 16th century, it becomes obvious that its formal and iconographic characteristics do not coincide with those present in the collection. For many decades, this has raised the interest of some researchers who have tried to determine its provenance, origin and authorship (Figure 3.3).



Figure 3.3. Left image: Photography of the painting at normal conditions: *Virgin with the Child and an Angel*. Jan Massys ? (74x75cm) Museu d'Art de Girona (nom. Inv. 250.256). Right image: Infrared Reflectogram of the painting (IRR- assembly-NIR2).

The painting is composed of one single panel (74x45 cm), although a close examination of the margins suggests that the wooden support was cut in the past indicating a change in its dimensions. The iconographic composition shows a principal figurative group in the forefront composed by The Virgin and the Child in an intimate scene together with an Angel who, appearing from the left side of the Virgin, gives an apple to the Child. Behind the figures, in the background, it is possible to distinguish two areas: a dark and shapeless area which encompasses the figures most likely result of a previous over painting; and the opposite light area where an architectural landscape can be observed, silhouetted against some vegetation and a clear blue sky with clouds

and a high horizon line. The painting presents a rich and colourful palette from which seems important to point out the execution of the Virgin dress in a dark brownish colour, not very commonly found in the representation of religious canons of the 16th century.

– *State of conservation*

Visual examination of the panel clearly indicates the presence of undocumented restoration interventions performed in the past. The support presents a good state of conservation and has been complemented with the addition of a cradle which is nowadays stable and does not affect the stability of the painting. Partial reduction of the support can be observed by the left lateral and the lower margin. The ground layer is almost imperceptible, but can be observed through some craquelure as a thin homogeneous white layer. The paint layer is also very thin and corresponds with the traditional painting technique typically found in paintings of this period. Inspection of the overall surface showed the presence of numerous areas of loose original material. These areas have been suitably intervened during past restoration treatments in the form of big retouching areas done in a neutral brownish tone together with some punctual retouching carried out in an illusionistic manner. Finally, no original varnishes are observed. The surface appears slightly matte at normal illumination.

– *Documentation and Attribution*

The revision of the existing documentation highlighted that the commonly accepted date of execution, and its current attribution, relied on art historical assumptions. To this respect, it is interesting to take into account the attribution that Dr. T. Faggin suggested in the 80s when comparing the panel of Girona to the Jan Massys' panel *Holly Family with Saint Elisabeth* (ca. 1520 Carneige-Museum of Art, Pittsburgh)²⁸. Considered stylistically similar, this fact gave to this artist the actual authorship and situated the creation of the painting in a period around 1520, therefore in the context of the first period of Jan Massys as an apprentice under the guidance of his father.

However, one of the most important research undertaken in Jan Massys' life and artistic production was published in 90s by Dr. L. Buijnsters-Smets. In this doctoral thesis a thoroughly

detailed list of paintings attributed to Jan Massys is proposed, among which the panel of the *Virgin and Child* from Girona does not appear ²⁷. Despite the fact that other reference papers can be found about this subject ²⁸, the attribution of the painting to this artist remains unclear since the commonly accepted previous attribution present in the catalogue pointed to the Italian painter Bernardino Luini as the author of the panel.

3.2.3. Technical Examination

As it has been stated before, the painting was in an overall good condition, with no significant alterations except for some extensive areas of retouching and a big dark area modified in the background on the top left corner. Attention was focused on the characterization of the painting materials both original and those added in previous restoration interventions.

The study of the object started with multispectral imaging: visible light and raking light, UV radiation, Infrared Reflectography and x-radiography. This first approach to the painting structure was performed with the objective to collect as much information as possible about the different parts of the painting, aiming for the recognition of all the non original areas in order to focus the successive analyses in the most interesting and significant areas, with the minimum number of invasive analysis.

Direct chemical information about the painting materials from the samples taken was obtained by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) for the elemental analysis and with micro mid-Infrared Spectroscopy (FTIR) for the determination of organic and some inorganic compounds. Moreover, a newly designed system for Laser Ablation- Inductively coupled Plasma Mass Spectroscopy (LA-ICP/MS) was used for the determination of the elemental composition as well as for the identification of the stratigraphy. The main differences expected on the information obtained from LA-ICP/MS versus SEM are its better detection limit and its capability to evidence the existence and location of thin layers in the stratigraphy through the cross section ²⁹. Results on the different colours areas analysed have been summarized in Table 3.4; samples location and

description, colour indication, together with the interpretation of the results by each technique are reported.

3.2.4. Materials & Methods

– Multispectral Analysis

Multispectral imaging was performed using a commercial equipment M.u.S.i.S (Multi Spectral Imaging System, Forth Photonics). Visible fluorescence was induced with a UV radiation from a mercury vapour lamp with Wood's filter (320-400nm). IR reflectograms were acquired in different frequencies being the most useful that from NIR2 (950-1150nm), also in Visible (700-400nm) and Ultraviolet/Visible (400-100nm).

X-ray examination was performed by the company Enginyeria Electromèdica.

– Cross section Analysis

The fragments sampled were embedded in a transparent polyester resin (presi 2S), grinded and polished. Cross-sections were prepared for SEM analysis therefore after polishing they were coated with carbon to improve conductivity.

– SCANNING ELECTRON MICROSCOPY- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

Analyses were performed on samples previously coated with carbon, using a Cambridge Instruments Stereoscan S 360 probe EDX. Acquisition of spectra was done using an INCA software Energy 200. SEM operated under high-vacuum condition with a target voltage of 20.0kV.

– mid- FTIR SPECTROSCOPY

Analysis was performed with a Thermo SCIENTIFIC NICOLET iN10 MX with MCT detector, covering the spectral rang 4000 a 675 cm⁻¹. Beam of 100 microns, number of scans per analysis 64, spectral

resolution scans, 4 cm⁻¹. Software OMNIC 8.1.210 Nicolet iS10 Copyright © 1992-2009 Thermo Fisher Scientific Inc and OMNIC PICTA 2009, 1.0 Service Pack 2 were used.

Samples were analysed in transmission through the microscope after compression in a diamond micro compression cell.

– *LASER ABLATION- inductively coupled plasma-mass spectrometry*

The LA-ICP/MS analyses were conducted *in situ* using a quadruple Perkin Elmer Elan 6000, coupled to an experimental laser ablation system. Measurement were acquired using dual detector (pulsed and analogic) at a conditions: Power 1150 W, Dwell time 10.0ms, number of sweeps 10, gas flow 0,7L/min. Isotopes selection was: Al²⁷, Ca⁴⁴, Ti⁴⁷, Fe⁵⁶, Co⁵⁹, Cu⁶⁵, Zn⁶⁶, As⁷⁵, Ba¹³⁷, Hg²⁰², Pb²⁰⁸.

The laser used was a Brilliant Nd:YAG (1064nm) with FHG a 266nm. Laser beam characteristics: initial energy 4,72 mJ, frequency 2Hz, beam diameter 100 microns. The camera used for the control and documentation of the areas ablated was a CMOS Colour Pixelink (Model PL-B742U).

3.2.5. Results and discussion

– *Global Analysis*

The first approach to the painting was made non-destructively starting with raking light observation which gave an overall idea about the surface appearance of the painting. Observations highlighted the flatness of the painting layer and the total absence of texture as well as the presence of a slight aging craquelure all over the surface.

UV-induced visible fluorescence gave an understanding of the most superficial layers of the painting. In general, it showed almost no visible fluorescence when exposed to ultraviolet radiation whereas some greenish-white visible fluorescence was observed in the Virgin dress area. Moreover, with respect to the painting's state of preservation UV fluorescence revealed some

overpainted areas along the entire length of the painting and some residues of non-original material were observed all over the surface by means of dark dots.

Infrared reflectography allowed the observation of the underdrawing due to the transparency of most of the colours of the painting layer to the infrared radiation (Figure 3.3), with the exception of some absorbing areas such as the dark part of the background, or reflective ones located mainly on the dress of the Virgin figure, which hinder the observation of the underneath composition.

Not surprisingly no other composition was found underneath the superficial painting which was confirmed by x-ray examination of the whole painting and support.

The underdrawing is thinly done in a black medium, which was difficult to identify. Contours and main folds are established by fine lines while hatching and washes are almost not present, neither rapid strokes nor apparent modelling of volumes are observed. No numerous shifts in the outer contours of the figures are present being an underdrawing totally integrated in the painting process.

Definition of the faces is restricted to essential features with few strokes indicating eyes mouth, hair or hands. No correction can be observed in any of these areas (Figure 3.4).

In general the IRR-image shows clearly the big areas of retouching and some dense hatching located mainly in the Angel vestments similar to these found in the red cloak, notably near her right elbow. While the fold-lines of the red cloak are clearly visible, others found in the dress are absent corroborating the whitish visible fluorescence phenomena observed previously in this area.

Some difference in absorption in the white drapery of the child is observed as well as some combination of brushstrokes style which appear slightly different when comparing the upper and the lower parts. Nevertheless this element of the composition was early established and it is not a result of a restoration intervention.

Finding no free underdrawing, very clean drawing with no ornament or details sketched and lack of corrections likely indicates the use of an independent preliminary drawing, applying early technical aids for the transport of preliminary studies to the wooden support.

The results allowed the localization of most of the treated/restored areas facilitating the sampling procedure minimizing the amount of samples and focusing the attention to some key colours and their homonymous retouched areas, comparing results on original and restored samples in terms of materials composition.

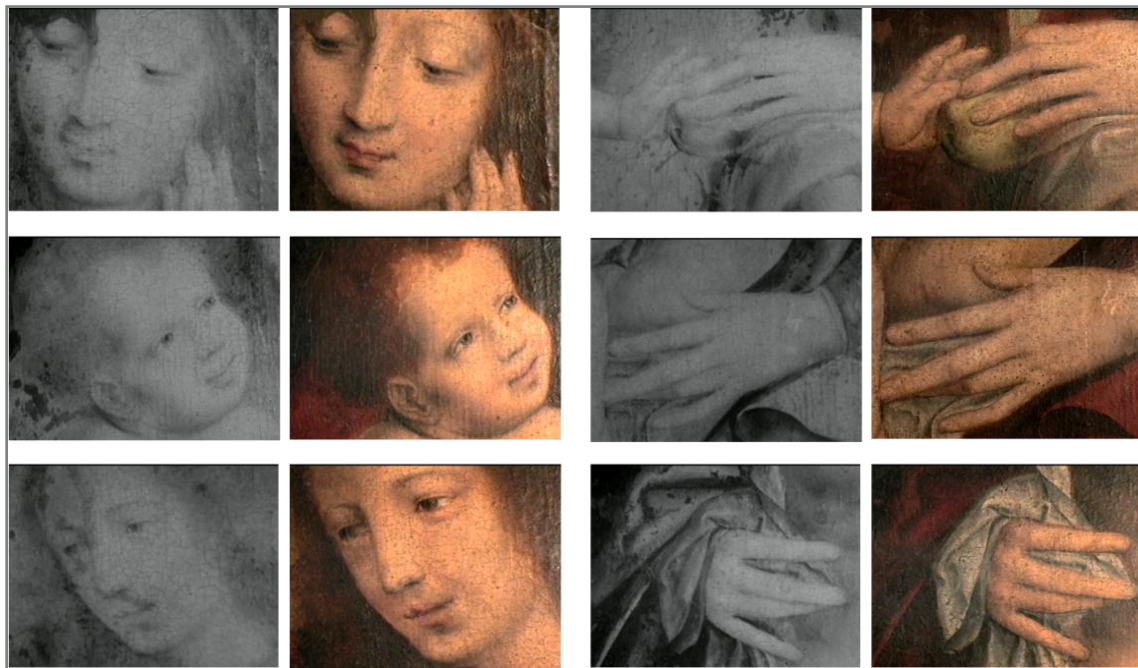


Figure 3.4. Details of faces and hands of the figures comparing visible photography and infrared reflectography.

– *Punctual Analysis*

Sampling methodology (described in appendix I) was focused on the different areas of interest selected according to the previous results. Comparison between original areas and retouched ones

in terms of material composition and stratigraphy structure is expected. Samples were taken representatively from white areas, carnations, reds, browns and from different areas of the background. Samples names and location are shown in Table 3.4 together with the results of the different analytical techniques used.

Generally speaking, the painting structure can be well defined in three strata: ground layer, paint layer and surface layer, although in some specific cases this general structure can be modified. The construction of the painting responds to a traditional laminated cross section, applying layers successively after drying in an homogeneous manner (Figure 3.5).

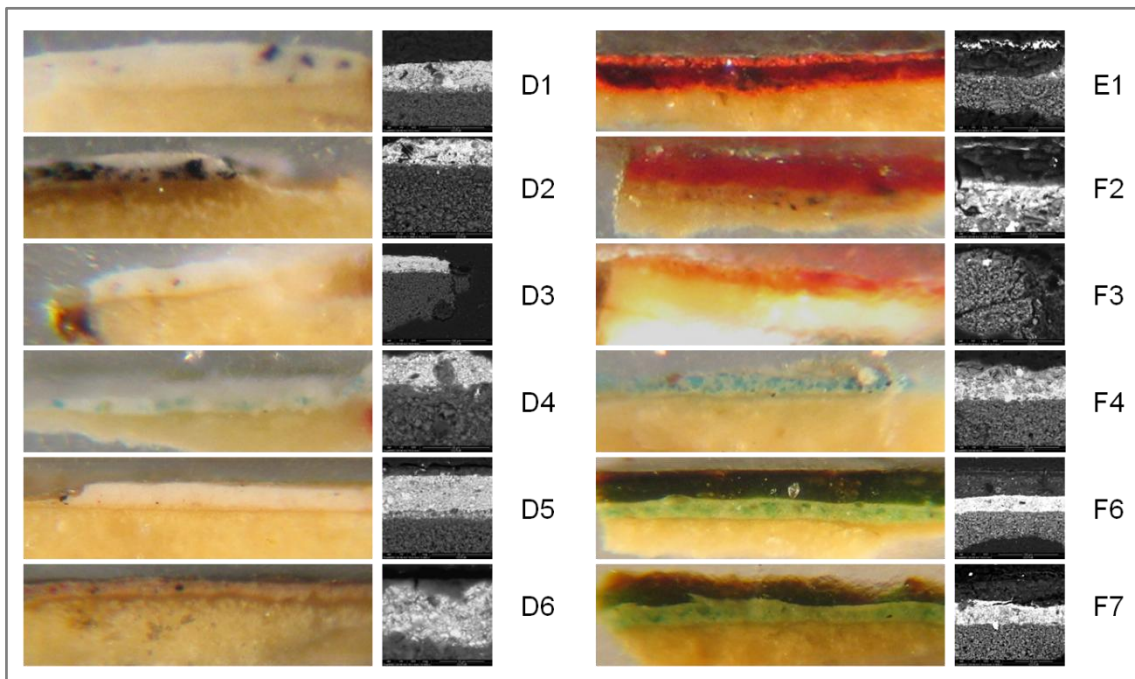


Figure 3.5. Cross sections from original and non original areas showing a layered structure. Visible photography and Back Scattered SEM images. D1 white original Child's drapery, D2 white non original Child's drapery, D3 white original Angel's tunic, D4 white original cloud sky, D5 carnation original, D6 carnation non original, E1 red original Virgin's cloak, F2 red original Angel, F3 red non original Angel, F4 brown original Virgin's dress, F6 brown original background, F7 blue original sky).

The preparatory layer is composed by Calcium Carbonate, detected with micro-FTIR analysis combined with animal glue as binder medium. In addition to this preparatory layer a copper-based **imprimatura** is inferred with LA-ICP/MS which was not detected by SEM-EDX. Comparison with other pigments from samples of the same panel suggested the use of Verditer although other copper-based pigments such as Azurite or Verdigris cannot be excluded. A drying oil is evidenced in the **paint layer** in a FTIR spectra. Finally, the **surface layer** was not identified in all the samples analysed, but some spectra showed the presence of a natural resin (Dammar). However, all the samples analysed contained in the most external part of the stratigraphy, a significant amount of Zn, together with other impurities such as Al or Si. Due to the detection limit and the high in-depth resolution of LA-ICP/MS it was possible to locate this signal which likely indicates the presence of a zinc compound included in the varnish, most probably Zinc White, acting as a siccativ and responsible for the matte appearance of the painting.

Whites are composed in general of a lead-based compound most probably Lead White detected by a high signal of Pb present in all the samples analysed by SEM-EDX and corroborated by FTIR by the presence of a Lead Carbonate, most likely Hydrocerussite. Complementing the above-mentioned analysis, additional information was acquired by LA-ICP/MS which allowed for the discrimination of the different areas studied. For example, results on the two original white areas analysed (D3 from the angel tunic and D4 from a cloud in the sky, Figure 3.5) showed the presence of a copper-based pigment such as Verditer, which was confirmed in a FTIR spectrum, common in both areas. However, clear signals of Co and As were detected by laser ablation only in the tunic, suggesting that the same mixture was used for all original whites, with the variation of the inclusion of some Smalt of Cobalt in the execution of this element. Comparing these results with those obtained for the non-original areas (D2 and D1, upper and downer parts of the white drapery around the figure of the Child) suggested some variations. The white paint present in the downer part (D1 Figure 3.5) of this element showed the presence of Cu, whereas in the upper part only Ca and Pb were found (D2 Figure 3.5). Combination with the other techniques clarified the contribution of Verditer for D1 and Calcium Sulphate for D2 together with the Lead White. The overall results indicated therefore the presence of a punctual retouching in the upper part of the white drapery which was already suggested in the IRR-image.

It seems important to point out the repeatedly identification of metal Carboxylates (soaps) and Calcium oxalates present in the white areas and in almost all the preparation layers analysed. Heavy metal Carboxylates are compounds formed in a dried and aged paint film by the reaction of some heavy metal ions, such as Zn, Cu or Pb, of the inorganic pigment with the fatty acid present in the binder³⁰.

Carnations were studied by sampling two different areas of the Angel figure. Original paint from the arm (D5, Figure 3.5) was compared to the composition of a retouching localized on the dark side of the forehead of the Angel (D6, Figure 3.5). Results on the original area indicated the presence of Pb and Al by SEM-EDX and Laser Ablation, while only with the latter a signal of Hg was identified. Complementing this information with FTIR spectra, the inclusion of Lead White was corroborated, whereas the contribution of the substrate of a lack can be hinted by the presence of Aluminium. Regarding sample D6, all analytical techniques indicated the mixture of Lead White, Calcium Carbonate and an Aluminium-based compound. Only Laser Ablation allowed for the identification of Hg and Cu signals which suggested the presence of Vermillion and a copper-based pigment, elucidating the difference between original and non-original areas. Finally, it seems interesting to point out how the results on the characterization of the ground layer in sample D6 showed the presence of a Calcium Magnesium Carbonate by FTIR which indicates a substrate of Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), that has not been identified in any other sample.

Reds were divided into two groups differentiating between red, original and non-original areas, on the Virgin's red cloak and these present in the Angels figure. Regarding the cloak of the Virgin two samples were collected (E1 and F1) although results indicate an important similarity between them. The combination of all three techniques permitted to establish that both areas were composed by a mixture of Lead White, Verditer, Vermillion, an aluminium-based compound most likely a red lake and an important signal of Iron which can be attributed to the clay associated with material earth pigments such as an iron oxide base compound. Interpretation of the results together with the observation of SEM-EDX images of this sample (E1, Figure 3.5) revealed the sequence of the stratigraphy, being the main colour a mixture of a red lake with different relative

concentration of Lead White and Verditer for lights and shades respectively and a glaze of Vermillion as a finishing.

Sampling on the Angels' figure was focused on distinguishing between the reds of the two shoulders considering the sample F2 original and F3 a retouching (Figure 3.5). Results on either shoulder indicated the presence of Al, Ba and Pb by SEM and LA-ICP/MS, corroborated by the identification of a Carmin Lake and a Lead Carbonate such as a Lead White pigment by FTIR, while the presence of Lithopon can only be hinted by the results. These acquired by Laser Ablation suggested also the contribution of a glaze of Vermillion on the surface of the right shoulder (non original F3). It is interesting to point out the identification of Cobalt and Arsenic in sample F3, which point to the presence of Smalt of Cobalt in the lower part of the cross section. Interpretation of results suggested that far from having analysed only the superficial red layer, information through the stratigraphy is possible by Laser Ablation, demonstrated by the detection of the white paint of the wing underneath the shoulder, which matches the original composition of D3.

Analysis of the **brown paint** which is present on the dress of the Virgin turned out in some extremely surprising results. Two samples were analysed from the dress, one considered original (F4) and a second one non-original (D7). Results on sample D7 did not identify the presence of any pigmenting substance, being most probably and organic brownish varnish which was not possible to identify by FTIR. Nevertheless the combination of all the techniques on sample F4 allowed the full identification of the complex mixture composing the paint of the dress, which on the surface appears brown but it is in fact blue, as it can be seen in the cross section (F4, Figure 3.5). According to the results, the dress is composed by a mixture of Lead White, Verditer and Smalt of Cobalt which imply originally a shiny turquoise dress. Complementing these results, LA-ICP/MS disclosure of the stratigraphy indicated the presence also of an aluminium based pigment, most likely a lake, and a glaze of Vermillion on the surface. Interpretation of results may hint that the deterioration of the pigment Smalt of Cobalt in oil medium caused the alteration of the colour of the dress in surface (Robinet et al. 2011; Spring, Higgitt, and Saunders 2005). In this case concentration of Smalt of Cobalt seems to be high due to the fact that it was the only time that SEM-EDX identify

this pigment, and may explained why in the other areas where it is present, but in lower concentrations such as the white tunic (D3), degradation did not take place. Regarding the dress of the Virgin is possible to suggest that after the degradation had taken place, a glaze of a lake and a finishing of a light concentrated layer of Vermillion was applied to homogenize the colours.

Analysis of the different parts of the **background** was divided in three. Whereas it was not possible to identify the dark brown paint found in a sample from a non-original area (F5), characterization of an original sample was possible (F6). Results showed that again under the dark superficial layer another colour could be found as it can be observed in the cross section (F6, Figure 3.5). Comparing to a third sample taken from the blue sky in the opposite site of the background similarities are obvious (F7, Figure 3.5). Results on the chemical composition suggested the mixture of lead and copper-based compounds detected either by SEM and LA-ICP/MS and corroborated with FTIR by the presence of Lead White and Verditer in both areas and indicated the presence of parts of blue sky under the dark overpainting.

Desenvolupament i evolució d'un sistema de LA-ICP/MS - E. Marín

Color	Sample	o/n	Pigments	SEM ^a	FTIR ^b	LA-ICPMS ^c
Whites	D3	o	Lead White ^{abc} , Smailt of Cobalt ^c , copper-based pigment ^c (Verditer)	x	x	x
	D4	o	Lead White ^{ab} , Verditer ^b	x	x	
	D1	n	Lead White ^{abc} , copper-based pigment ^c (Verditer)	x	x	x
	D2	n	Lead White ^{ab} , Calcium Sulfate ^{ab}	x	x	x
Carnations	D5	o	Lead White ^{abc} , aluminium-based pigment ^c (red lake)	x	x	x
	D6	n	Lead White ^{abc} , Vermilion ^{a c} , iron-based pigment ^c aluminium-based pigment ^c (red lake) copper-based pigment ^c (Verditer)	x	x	x
	E1	o	Lead White ^{abc} , iron-based pigment ^c , aluminium-based pigment ^{a c} (red lake) copper-based pigment ^c (Verditer)	x	x	x
Reds	F1	n	Lead White ^{a c} , Vermilion ^{a c} , aluminium-based pigment ^{a c} (laca vermella), copper-based pigment ^c (Verditer)	x	x	x
	F2	o	Carmine Lake ^{abc} , lead-based pigment ^{a c} (Lead White or Minium)	x	x	x
Browns	F3	n	Vermelló ^c , lead-based pigment ^{a c} , Barium Sulfate ^{a b c} (Lithopone), aluminium-based pigment ^{a c} (laca vermella)	x	x	x
	F4	o	Lead White ^{abc} , Verditer ^{abc} , Smailt of Cobalt ^{a c} , Vermilion ^c , aluminium-based pigment ^{a c} (red lake)	x	x	x
Back-grounds	D7	n	Silicium-based pigments a	x	x	x
	F6	o	Calcium Carbonate ^{ab} , lead-based pigment ^{a c} , copper-based pigment ^a (Verditer ^b)	x	x	
	F7	o	Lead White ^{abc} , Verditer ^{abc} , calcium-based compound ^{a c}	x	x	x

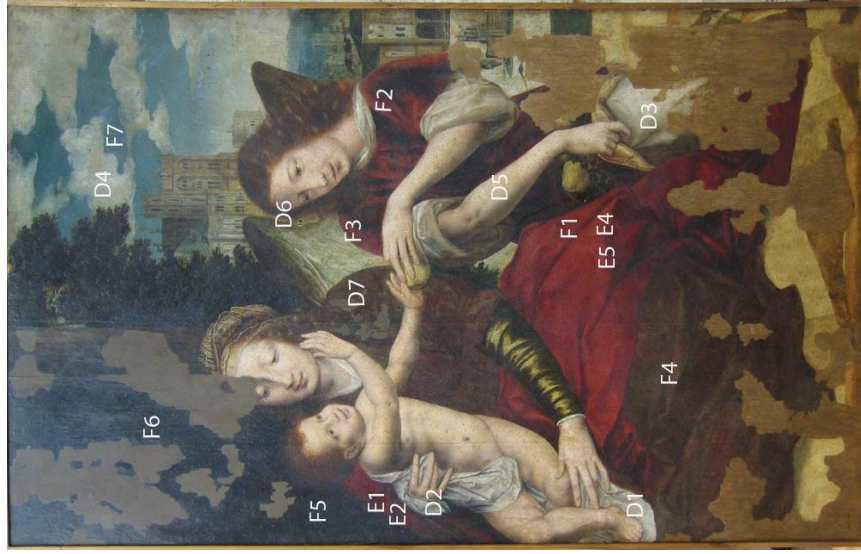


Table 3.4. Results on the different colour areas analysed. Samples location, colour indication, together with major and minor elements detected by each technique. (o/n column= original and non original areas).

– *Chemical Composition interpretation*

The characterization of the panel the *Virgin with the Child and an angel* illustrates the strict material selection present in artworks from ancient/early times due to an important homogeneity of traditional artist's materials and painting techniques and proceedings. Regarding the painting, results showed the total compatibility of the materials used with these found in the literature and in other examples of easel painting of the 16th century³³.

Nevertheless, in some cases results can highlight the existence of a particular difference in an artist or school allowing refining and clarifying the characterization of some interesting features of a given artist palette. Precisely, some particular materials were found during the interpretation of results which can make such a difference. Three are the main aspects to take into account: the ground layer, the priming layer and the use of some rare pigments such as Verditer and Smalt of Cobalt among the blue palette. These fingerprints could point to an artist or a circle of artists in the attempt to attribute the painting to a Northern artist as for example Jan Massys or a Southern one as Bernardino Luini.

The use of a certain type of **ground layer** suggests some important considerations with regard to the geographical location when trying to differentiate between South and North Europe. It has been stated elsewhere how sixteenth century artists in the south used what they called *Gesso Grosso*, which was a substrate of Calcium Sulphate, for their ground layers whereas artists from the north are known for their use of Calcium Carbonate (Antunes, Candeias, et al. 2014; Antunes, Oliveira, et al. 2014; Federspiel 1995; Gayo and Jover 2010; R. J. Gettens and Mrose 1954). Therefore when the geographical issue is concerned, material characterization of the ground layer of the panel points to a northern artist rather than to an artist from south Europe.

The localization of a cold **imprimatura** could also be a fingerprint of an artist of the 16th century, although documentation is not extensive with this regard. The presence of different types of priming layers, even differing in colour, thickness and composition, is equally possible either in the

South, called *imprimatura* by Vasari, and in the North, called *primuersel* by van Mader ³³. Therefore this is not a feature to take into account.

Verditer as a pigment its defined as a Copper Basic Carbonate [2CuCO₃.Cu(OH)₂] and in some cases can be considered the synthetic equivalent to Azurite. Verditer was a cheap pigment with a pale colour and not frequently found in artistic palettes being excluded from most of the old literature ³⁹. In addition, its date of introduction as an artistic material is not clear. While Harley ⁴⁰ asserted that it was relatively new in 17th century, R.J. Gettens pointed out that it would be commercially available in a generalized manner at the end of 16th century ⁴¹. A short reference can be found in a treatise by Théodore de Mayerne (1573-1655) but researchers think that it is a transcription from an older lost book and therefore that it could have been in used already during the 15th century. Conclusively it is a pigment that could have been discovered in France (under the old name *verd de terre*) at the end of 15th century and been in use along 16th and 17th centuries. It can be found in some examples of Northern Renaissance painting such as the case of *The Adoration of the Lamb* by Jan van Eyck (1432) or in the altarpiece of Dieric Bouts *The Holy Sacrament* (1464-68) ⁴². Also in the period of Jan Massys it is possible to find a reference of its use in a painting titled *Job and his Comforters*, attributed to Lucas van der Leyden, active in Netherlands between 1503 and 1533 ⁴³. A research undertaken in the characterization of this painting revealed a complex combination of blues very similar to this found in the panel of Girona. Results showed that the artist used Azurite for the blue paint of one of the musician dress, a combination of Azurite and Verditer for depicting vegetation and foliage of the background, and finally a mixture of Lead White and Smalt of Cobalt for the big areas of sky.

On the contrary during this investigation it was not possible to find important examples of Southern paintings where this pigment was present among its palette of blues, although we are certain that it was known but highly restricted ⁴¹.

Smalt of Cobalt, also known as Enamel blue, Saffer blue o Saxony blue, is a pigment considered of a low quality despite the fact that was very popular from the second half of the 17th century up to beginning of 19th and it can be found in numerous examples of easel paintings. It is considered one

of the most popular blues together with the very appreciated Azurite and Ultramar although of a lower quality. Its use decreased all along the 18th century most probably coinciding with the discovery of blues of better qualities such as Prussian Blue or Cobalt Blue (Plesters 1969; Mühlethaler and Thissen 1969; Spring, Higgitt, and Saunders 2005).

Its date of introduction is not clear although there have been found examples of easel painting from 16th century presenting this pigment. It is not mentioned in the old literature being one of the earliest reference from Borghini's Treatise in 1589 ⁴⁴. Also Armenini slightly talks about this pigment pointing out some difficulties in its application in oily medium due to its unstable behaviour.

Despite its poor specific characteristics for painting, it was a very popular pigment and it has been suggested that its popularity coincides with a period of a shortage in Azurite during 16th and 17th centuries (Plesters 1969; Spring, Higgitt, and Saunders 2005). This could be hinted by the examination of medieval documentary sources in account books of trading companies acting throughout Europe. The revision of this documentation express how ultramarine was not available in Germany during XVI century and how Azurite tripled its price between 1488 and 1553 ⁴⁶. In a very interesting research undertaken by the Doerner Institute, a set of 60 painting dated between 1450 and 1550 were studied from which only in one examples ultramarine was found, whereas Azurite alone is present in the 59 remaining paintings ⁴⁶.

This context would induce Northern Artists to the experimentation with other blues, even of lower quality to supply themselves taking the existence of a mine of Cobaltite (CoAsS) and Smaltite (CoAsS₂) in Saxony (Germany) discovered and mined since 16th century. On the contrary, this effect would be less obvious in Southern countries, especially in Italy, where the trade in Venice was rich and had a direct incoming of Ultramar ⁴⁵.

Examples can be found in paintings of Vermeer of Delft like *Diana and her Companions* (1632-1675) or *Family Group in a Landscape* by Frans Hals (1580-1666) where all the sky is painted with Smalt of Cobalt and no any other blue is found in the whole composition ⁴⁵.

Regarding the attribution of the panel and the period of interest, it is possible to find examples of artists whose palettes are rich in Smalt of Cobalt. One case of an artist who used a very similar mixture of blues is the Master of Female Half-lengths. This artist, or group of artists, are documented in Anvers between 1527 and 1540⁴⁷. In the painting titled *The Pietà* results on the analysis of paint mixtures showed the use of two main blues: Azurite for the very small areas such as lips and shades in violet colours; and Smalt of Cobalt in the cloak of the Virgin and big areas of the background. All of these areas today present a gray pale tone having lost almost all its bluish hue.

In conclusion and taking into account all the overall information (ground layer, verditer and Smalt of Cobalt), it is possible to locate the production of the panel in a reduced circle of artists from north Europe in a still broad period which includes 16th and 17th centuries.

In addition it must be stressed that the formal characteristics of the preparatory design, scarce and without corrections, could point to the involvement either of a very experienced master or most likely a combination of different members of a consolidated workshop.

– *Structure and iconography interpretation*

Iconography can, sometimes, contribute to the contextualization of a painting, complementing the chemical results. In this case, it is undeniable that the panel of *The Virgin with the Child and an Angel* totally agrees with the canons of religious art of the period proposed. However, since the technical study has already given some light in regards to the iconography revealing the real colour of the dress of the Virgin and the originality of the white drapery around the Child, a revision of these two key elements is proposed focused in two main aspects: first, the combination of colours with which the Virgin Mary is depicted (Blue dress and a red cloak), secondly the existence or absence of the white drapery around the Child covering some parts of his body. The revision included the definition of these two variables in a set of 100 paintings from South and North Europe executed between 1450 and 1650 (Table 3.5). That was a first approach since all data gathered came from web sites which may not be totally representative of the period neither of the

whole production of the selected artists due to publication availability on the net. However it could be an interesting starting point.

Results showed a very interesting tendency. Concerning the colours of the Virgin it is important to point out that south Europe, and specially Italy, was very constant in depicting the Virgin Mary in a red dress covering her with a blue cloak. On the contrary North Europe, Dutch and German painting was less strict and the revision pointed out some interesting facts. While from 1450 until 1500 it is common to find some variation in the tendency finding artists who would use one combination or another, the turn of the century came with a confluence of style fixing the colours of the Virgin just in the other way around respect Italy, which means blue dress and red cloak. This tendency will endure approximately until 1530 when again a period of change can be seen. Precisely between 1530 and 1560 it is possible to find examples of Virgins depicted in either combination but, in the second half of the 16th century a phenomena of confluence of style takes place again and from that moment onwards artists of the north will adopt the combination of south Europe, painting now the Virgin with a red dress and a blue cloak, *alla maniera Italiana*.

It is not the objective of this paper to study the context in Europe during 16th century when important iconographic changes happened due to the secession of the Catholic Church, and all the new implementations in the religious canon. However if a revision is done regarding the drapery around the Child it can be observed that in some periods this figure appears somehow covered while in some others it does not. Taking again the same set of paintings studied before (100 paintings from the South and North of Europe from 1450 to 1650) some statements can be done. Again North and South take opposite positions and while Italy would depict the Child uncovered almost in any case until the second half of XVI century, moment when the canon seems less strict and there are found cases covered and uncovered; the north will practice again just the opposite. The figure of the Child in Dutch painting appears covered from 1450 until 1530, coinciding with the change of the colours of the virgin depiction. After that moment from 1530 onwards, painters will depict the body of the Child uncovered until approximately the second half of the century when the canon seems less strict and examples with both tendencies can be found.

Taking into account the above results, the panel of Girona presents the following characteristics: technical examination suggested an origin from Northern Europe. The Virgin Mary is depicted in a blue dress and a red cloak while the Child appears covered by the white drapery. Therefore it is possible to suggest a period of production that encompasses from 1500 to 1550. According to all this information the attribution of the panel is compatible and could be related to Jan Massys or to a contemporary artist maybe from Antwerp in the first half of the 16th century.

2.2.7. Attribution to Jan Massys

Technical examination combined with the revision of the bibliography and the iconography can in some cases lead to a direct and final attribution. However in the majority of occasions this is not possible due to a lack of published technical reports about a given artist or because the information gathered is not conclusive. If this is the case, an indirect attribution can be done finding some correlations with artists of the same circle or with those artists that play an important role in the style of the artist under study, such as the master.

Regarding Jan Massys some considerations can be done although documentation published is limited and technical reports about materials and methods have been hard to find. Nevertheless the analysis of the underdrawing present in the panel, where contours and main folds are established by fine lines while hatching and washes are almost not present, neither rapid strokes nor apparent modelling of volumes are observed, can lead to two different conclusions. First of all, this way of outlining the first stage of the drawing can be found in other paintings by Jan Massys specially from his first period of apprenticeship (1520-1550), an example would be the case of the panel Saint Jerome (1537, Vienna Kunsthistorisches Museum n-966) ⁴⁸. Second, finding no free underdrawing, very clean drawing with no ornament or details sketched and lack of corrections likely indicates the use of an independent preliminary drawing, applying early technical aids for the transport of preliminary studies to the wooden support. That may suggest the work of an apprentice or a workshop copy from a very busy atelier, also supported by the fact of finding not expensive pigments in the composition of the painting.

The most important figure in the first years of Jan Massys as a painter is his father and master the well-known Quentin Massys (1466-1530). Despite the fact that Quentin Massys is a very appreciated painter technical reports about his paintings are not abundant, and these indeed published do not count him using any of the unusual pigments identified in the panel of Girona. However, it is also well known the influence of Dieric Bouts in the craftsmanship of Quentin and, in this case some reports pointed out the use of Smalt of Cobalt such as the case of the panel titled *Entombment* (1450, National Gallery n-664) by this artist ⁴⁹.

In addition to the information about Jan Massys, the revision of other artists from the same circle pointed out the existence of one artist who indeed share a similar palette, the anonymous Master of the Half-length female figures who is reported to have use the combination of Verditer and Smalt of Cobalt. He was active in Antwerp between 1527 and 1550 and was therefore contemporary to Jan Massys ⁴⁷.

Desenvolupament i evolució d'un sistema de LA-ICP/MS - E. Marín

Table 3.5 a . Iconographic review of paintings from Northern Europe. (C and U columns= white drapery around the Child; Covered and Uncovered; D and CI columns= colors of Virgin's representation: D (dress), CI (cloak).

Mean	Author	Life	Date	Origin	Painting Title	C	U	D	CI
1457.5	Dierick Bouts	1415-1475	1455-60	Haarlem/	Virgin and Child	x			
1465	Dierick Bouts	1415-1475	1465	Haarlem	Virgin and Child	x			
1467.5	Dierick Bouts	1415-1475	1465-70	Haarlem	Virgin and Child	x			
1495	Jan Mostaert	1475-1556	1495	Holland	Holy Family	x			
1507	Jan Mabuse	1478 -1532	1507	Antwerp	The Holy Family	x			
1510	Hieronymus Bosch	1450-1516	1510	Brabant	Adoration of the Magi	x			
1510	Adriaen Isenbrant	1480-1551	1510	Bruges	Virgin and Child	x			
1512.5	Joos van Cleve	1485-1540	1512-13	Antwerp	The Holy Family	x			
1515	Jan Mabuse	1478 -1532	1515	Antwerp	Madonna	x			
1516	Bernard van Orley	1487-1491	1516	Brussels	Virgin with Child	x			
1519	Joachim Patinir	1480-1525	1518-20	Antwerp	Rest During The Flight To Egypt	x			
1519.5	Joachim Patinir	1480-1525	1515-24	Antwerp	Rest During The Flight To Egypt	x			
1520	Simon Bening	1483-1561	1518-22	Antwerp	Virgin and Child	x			
1520	Simon Bening	1483-1561	1520	Antwerp	Virgin and Child	x			
1520	Joos van Cleve	1485-1540	1520	Antwerp	Virgin and Child	x			
1520	Joos van Cleve	1485-1540	1520	Antwerp	Madonna and Child	x			
1520	Adriaen Isenbrant	1480-1551	1520	Bruges	Virgin and Child	x			

1520	Lucas van Leyden	1494-1533	1520	Leyden	Virgin and Child with Angels	x	
1520	Bernard van Orley	1487-1491	1520	Brussels	Virgin with Child	x	
1520	Jacob van Utrecht	1479-1525	1520	Antwerp	Maria Lactant	x	
1522	Lucas van Leyden	1494-1533	1522	Leyden	Magdalene	x	
1522.5	Jan Mostaert	1475-1556	1520-25	Austria	Adoration of the Magi	x	
1525	Quentin Matsys	1466-1530	1525	Antwerp	Madonna and Child	x	
1526	Quentin Matsys	1466-1530	1526	Antwerp	The Adoration of the Magi	x	
1529	Quentin Matsys	1466-1530	1529	Antwerp	Virgin and Child	x	
1530	Pieter Coecke van Aelst	1502-1550	1530	Brussels	Madonna and Child	x	
1530	Pieter Coecke van Aelst	1502-1550	1530	Brussels	Madonna and Child	x	
1530	Jan Mabuse	1478 -1532	1530	Antwerp	Virgin and Child with Lilies	x	
1530	Jan Massys	1509-1575	1530	Antwerp	Madonna and Child	x	
1530	Jan Massys	1509-1575	1530	Antwerp	Holy Family (Pitsburgh)	x	
1530	Jan van Scorel	1495-1562	1530	Duch	Madonna and Child with Roses	x	
1531	Bernard van Orley	1487-1491	1531	Brussels	Virgin with Child	x	
1532	Maarten van Heemskerck	1498-1574	1532	Haarlem	Saint Luk painting the Virgin and Child	x	
1532.5	Joos van Cleve	1485-1540	1530-35	Antwerp	Madonna and Child	x	
1535	Jan van Scorel	1495-1562	1535	Duch	Madonna and Child	x	
1538	Maarten van Heemskerck	1498-1574	1538	Haarlem	Saint Luk painting the Virgin	x	
1543	Jan Sanders	1500-1566	1543	Antwerp	Madonna and Child	x	
1545	Pieter Coecke van Aelst	1502-1550	1545	Brussels	The Holy Family angel and crown	x	

<i>Mean</i>	<i>Author</i>	<i>Life</i>	<i>Date</i>	<i>Origin</i>	<i>Painting Title</i>	<i>C</i>	<i>U</i>	<i>D</i>	<i>CI</i>
1492	Leonardo de Vinci	1452-1519	1492	Venice	Virgin of the Rocks	x			
1500	Perugino	1446-1523	1500	Pieve	Madonna and Child		x		
1503	Perugino	1446-1523	1503	Pieve	Madonna and Child with Saints	x			
1510	Bernardino Luini	1480-1532	1510	Lombardy	Virgin and Child with Saint John		x		
1511	Leonardo de Vinci	1452-1519	1503-19	Florence	Virgin and Child with Saint Anna		x		
1518	Jacopo da Pontormo	1494-1557	1518	Florence	Madonna and Child with Saints		x		
1518	Rosso Fiorentino	1495-1540	1518	Florence	Madonna Enthroned	x			
1520	Jacopo da Pontormo	1494-1557	1520	Florence	Virgin with Child	x			
1520	Perugino	1446-1523	1520	Pieve	Madonna and Child		x		
1524	Bernardino Luini	1480-1532	1523-25	Lombardy	Virgin and Child with the st John		x		
1527	Jacopo da Pontormo	1494-1557	1527	Florence	Madonna and Child with St John	x			
1527	Agnolo Bronzino	1503-1572	1527	Florence	Holy Family	x			
1535	Rosso Fiorentino	1495-1540	1535	Florence	Saint Julian the donor	x			
1542.5	Tintoretto	1518-1571	1540-45	Venice	Madonna and Child		x		
1550	Agnolo Bronzino	1503-1572	1550	Florence	Holy Family with Santa Anna		x		
1570	Tintoretto	1518-1571	1570	Venice	Madonna and Child	x			
1598	El Greco	1541-1614	1597-99	Italy	Virgin and Child with Sta Martina	x			
1607.5	El Greco	1541-1614	1605-10	Spain	Apparition of the Virgin	x			

3.2.8. Partial Conclusions

Results of the different techniques used allowed for the characterisation of the different areas of interest of the panel *Virgin with the Child and an Angel*, gathering general information about the painting structure and composition. In addition, a possible fingerprint of the artist or circle of artists of the same period is documented.

Laser-ablation was proven a very powerful tool to complement classical analytical techniques such as SEM by the identification of low concentration pigments and layers.

The classification of the different paints, in concert with the bibliography available and other cases studies consulted, has allowed a material-based refinement of the chronology and dating of the painting. The palette and the painting technique points the origin of the painting to an unknown 16th century artist from Northern Europe

The use of these certain blues, Verditer and Smalt of Cobalt, suggested some important consideration with regard to the date of execution. This information together with a partial revision of some iconographic features narrows the context to Northern Europe between 1500-1550 most likely in Antwerp.

However direct attribution to Jan Massys is not possible due to the lack of technical reports on material characterization published about this particular artist. To this respect and since the study has permitted to reduce the uncertainty about the authorship of the painting *Virgin with the Child and an Angel*, findings encourage the idea that further work is necessary. The first step would be to focus on the study of material characteristics of other paintings by Jan Massys particularly from his first period. In this sense, the authors would appreciate to be contacted by researchers or institutions with Jan Massys paintings interested in going deeper on the technical study of this artist.

3.3. References

1. Martínez, M. *Cartas del restauro. Cuadernos de Arte* (Universidad de Granada, 1990).
2. Anglos, D. & Karydas, A. G. Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage (Technart 2009). *Anal. Bioanal. Chem.* **395**, 1947–8 (2009).
3. Rosi, F. *et al.* A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **71**, 1655–62 (2009).
4. Nevin, A., Spoto, G. & Anglos, D. Laser spectroscopies for elemental and molecular analysis in art and archaeology. *Appl. Phys. A* **106**, 339–361 (2011).
5. Bordalo, R., Morais, P. J., Young, C. R. T. & Almeida, R. M. CHARACTERISATION OF LASER - INDUCED PHYSICAL ALTERATIONS OF PIGMENTED OIL. 47–59 (2012).
6. Pérez-Arantegui, J., Montull, B., Resano, M. & Ortega, J. M. Materials and technological evolution of ancient cobalt-blue-decorated ceramics: Pigments and work patterns in tin-glazed objects from Aragon (Spain) from the 15th to the 18th century AD. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 2499–2509 (2009).
7. Koch, J. & Günther, D. Review of the state-of-the-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.* **65**, 155–62 (2011).
8. Asogan, D., Sharp, B. L., O' Connor, C. J. P., Green, D. a. & Hutchinson, R. W. An open, non-contact cell for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 917 (2009).
9. Kántor, T., Király, E., Bertalan, É. & Bartha, A. Gas-flow optimization studies on brass samples using closed and open types of laser ablation cells in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **68**, 46–57 (2012).

10. Giussani, B., Monticelli, D. & Rampazzi, L. Role of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in cultural heritage research: a review. *Anal. Chim. Acta* **635**, 6–21 (2009).
11. Wagner, B. & Jędral, W. Open ablation cell for LA-ICP-MS investigations of historic objects. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 2058 (2011).
12. Devos, W., Moor, C., Lienemann, P. & Du, C.-. Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). 621–626 (1999).
13. Yu, N., Song, Y., Yang, Y., Ma, Q. & Wang, C. Study on the glasswares discovered in the underground palace of the Da Bao En Temple in the North Song Dynasty (AD960-AD1127) in Nanjing, China. *Sci. China Technol. Sci.* **55**, 2006–2012 (2012).
14. Zhu, T. *et al.* Study on the Provenance of Xicun Qingbai Wares From the Northern Song Dynasty of China. *Archaeometry* **54**, 475–488 (2012).
15. Technologies, C. Teledyne CETAC Technologies. at <<http://www.cetac.com/>>
16. Carugati, G., Rauch, S. & Kylander, M. E. Experimental assessment of a large sample cell for laser ablation-ICP-MS, and its application to sediment core micro-analysis. *Microchim. Acta* **170**, 39–45 (2010).
17. Kovacs, R., Nishiguchi, K., Utani, K. & Günther, D. Development of direct atmospheric sampling for laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **25**, 142 (2010).
18. Walton, M., Eremin, K., Shortland, a., Degryse, P. & Kirk, S. Analysis of Late Bronze Age Glass Axes From Nippur-a New Cobalt Colourant. *Archaeometry* **54**, 835–852 (2012).
19. Smith, K., Horton, K., Watling, R. J. & Scoullar, N. Detecting art forgeries using LA-ICP-MS incorporating the in situ application of laser-based collection technology. *Talanta* **67**, 402–13 (2005).

20. Gil, M. *et al.* Rediscovering the palette of Alentejo (Southern Portugal) earth pigments: provenance establishment and characterization by LA-ICP-MS and spectra-colorimetric analysis. *Appl. Phys. A* **96**, 997–1007 (2009).
21. Glaus, R. *et al.* Isotope ratio determination of objects in the field by portable laser ablation sampling and subsequent multicollector ICPMS. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 801 (2013).
22. Costamagna, P. in *Parangon* 65–71 (1955).
23. Bruder, R., L'Hermite, D., Semerok, a., Salmon, L. & Detalle, V. Near-crater discoloration of white lead in wall paintings during laser induced breakdown spectroscopy analysis. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **62**, 1590–1596 (2007).
24. Strehlke, Carl Brandon, and E. C. Pontormo, *Bronzino, and the Medici: the transformation of the Renaissance portrait in Florence.* (Pennsylvania State Univ Pr, 2004).
25. Warren, H. Notes on the Life and Genius of Bernardino Luini. *The Night Errant* **1**, 24–27 (1892).
26. Bayer, A. & Gregori, M. *Painters of reality: the legacy of Leonardo and Caravaggio in Lombardy.* (2004).
27. Buijnsters-Smets, L. *Jan Massys: een Antwerps schilder uit de zestiende eeuw.* (Centraal Boekhuis, 1995).
28. Martens, D. Note sur Jan Massys : une récente monographie et un tableau méconnu conservé a Gérone. *D'art: Revista del Departament d'Història de l'Art* 203–208 (1995).
29. Marin, E., Padró, a., Miquel, a. & Garcia, J. F. Characterization of Paintings by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. *Anal. Lett.* **48**, 167–179 (2014).
30. Salvadó, N. *et al.* Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR. *Talanta* **79**, 419–28 (2009).
31. Robinet, L., Spring, M., Pag, S., Vantelon, D. & Trcera, N. Investigation of the Discoloration of Smalt Pigment in Historic Paintings by Micro-X-ray Absorption Spectroscopy at the Co K-Edge. *Anal. Chem.* **83**, 5145–5152 (2011).

32. Spring, M., Higgitt, C. & Saunders, D. Investigation of Pigment-Medium Interaction Processes in Oil Paint containing Degradated Samlt. *Natl. Gall. Tech. Bull.* **26**, 56–70 (2005).
33. Billinge, R. *et al.* Methods and materials of Northern European painting in the National Gallery, 1400-1550. *Natl. Gall. Tech. Bull.* **18**, 6–52 (1997).
34. Antunes, V. *et al.* Characterization of gypsum and anhydrite ground layers in 15th and 16th centuries Portuguese paintings by Raman Spectroscopy and other techniques. *J. Raman Spectrosc.* (2014). doi:10.1002/jrs.4488
35. Antunes, V. *et al.* Characterization of Glue Sizing Layers in Portuguese Wood Paintings from the 15th and 16th Centuries by SEM Secondary Electron Images and m -FTIR. *Microsc. Microanal.* **20**, 66–71 (2014).
36. Federspiel, B. Questions about medieval gesso grounds. in *Historical Painting Techniques, Materials, and Studio Practice* 58–64 (The GettyConservation Institute, 1995).
37. Gayo, M. D. & Jover, M. Evolución de las preparaciones en la pintura sobre lienzo de los siglos XVI y XVII en España. *Bol. del Mus. del Prado* **25**, 39–59 (2010).
38. Gettens, R. J. & Mrose, M. E. Calcium Sulphate Minerals in the Grounds of Italian Paintings. *Stud. Conserv.* **1**, 174–189 (1954).
39. Boston, M. F. A. CAMEO, Conservation & Art Materials Encyclopedia Online. at <http://cameo.mfa.org/wiki/Main_Page>
40. Harley, R. D. *Artist's Pigments c 1600-1835*. (Archetype Publications, 2001).
41. Gettens, J. & West, E. Azurite and Blue Verditer. *Stud. Conserv.* **11**, 57–60 (1966).
42. Bomford, D., Roy, A. & Smith, A. The Techniques of Dieric Bouts: Two Paintings Contrasted. *Natl. Gall. Tech. Bull.* **10**, (1986).
43. Pearson, H. & Thom, A. *Job and His Comforters: A comprehensive report based on technical*

and art historical analysis. (2011).

44. Plesters, J. A preliminary note on the incidence of discolouration of Samlt in oil media. *Stud. Conserv.* **14**, 62–74 (1969).
45. Mühlethaler, B. & Thissen, J. Smalt. *Stud. Conserv.* **14**, 47–61 (1969).
46. Burmester, A. & Krekel, C. The relationship between Albrecht Durer's palette and Fifteenth/Sixteenth century pharmacy Lists: The use of Azurite and Ultramar. *Stud. Conserv.* **43**, 101–105 (1998).
47. Križnar, A., Valme del, M., Paz de la, F., Respaldiza, M. Á. & Vega, M. A Panel Painting by the Master of Female Half-Lengths analysed by portable XRF. *Coalition* **21**, 2–8 (2011).
48. Galassi, M. C. Dendrochronology and Infrared Examination of Jan Massys' Oeuvre. in *The quest for the original. Underdrawing and Technology in Painting: Symposium XVI* 55–63 (2006).
49. Roy, A. The Technique of a 'Tüchlein' by Quinten Massys. *Natl. Gall. Tech. Bull.* **12**, 36–43 (1988).

Capítol 4. Aplicació a Materials d'Arxiu

4.1. Distribution of Acidity and Alkalinity on Degraded Manuscripts Containing Iron Gall Ink

4.1.1. Introduction

Paper is one of the most common writing supports in history and has been used in combination with iron gall ink, from the middle ages to the 19th century, constituting an enormous part of our historic and artistic heritage.

There are two well-studied processes that take place in the degradation of these manuscripts: acid hydrolysis and iron (II)-catalysed oxidation of cellulose, both directly related to the presence of ink and leading to the loss of the paper's mechanical properties¹²³. In an acidic environment, the dominant degradation mechanism of cellulose is acid hydrolysis promoted mainly by sulphuric acid originating from the iron gall ink formulation, whereas in an alkaline environment, two reactions - oxidation and alkaline degradation – take place⁴. While only a slight difference is observed between the degradation rates at constant pH 6 or 6.5, a marked increase occurs below pH 6. At a pH of 5.8, the paper already degrades 50% faster than at a higher pH^{5,6}.

The type of ink (iron sulphate/gallic acid ratio with gum Arabic and additives)⁷ and the amount of ink applied also play an important role in the development of the degradation process; so do the grammage of the paper, its absorptivity or the types of sizing and fillers included⁸.

The spatial distribution of all these components makes the manuscript a heterogeneous material. In this sense, the position of ink as a primary source of cellulose degrading substances is especially important⁹.

The main consequence of this heterogeneity is the lack of uniform distribution of degradation. This fact can be directly observed when looking at the pattern of cracks in the paper, but it has also been described by different characteristics such as the fibre fractionation¹⁰ or cellulose molecular weight distribution^{11,12}.

Another important consequence of heterogeneity is the limited reproducibility of the results obtained when quantifying parameters such as pH, acidity and alkalinity, depending on the position and size of the sample analyzed¹³). Taking into account the amount of material required for each determination, it is difficult to reduce this uncertainty by analysing series of samples. This uncertainty makes more challenging to understand the degradation process and to determine the quantity of alkaline substances necessary for deacidification treatments¹³.

Acidity is usually monitored through the pH, although determination of the pH of paper, a solid material, is a complex task. There are different methods available for this purpose such as cold extraction and subsequent determination of pH or surface pH measurements. The most common method is a surface determination by using flat electrodes. Both techniques yield comparable data when laboratory samples are studied^{4,14}, but it is known that surface measurements always provide lower values of pH for real degraded manuscripts¹⁴.

On the other hand, alkalinity provides complementary information that can be useful to understand the different conservation stages of these documents. Alkalinity is usually determined by back titration. Commonly known as alkaline reserve, its capacity for neutralization of unevenly distributed acidity has been studied and discussed for deacidification processes applied in conservation treatments^{5,14}.

The objective of this study is to contribute to the understanding of paper degradation by the study of pH, acidity and alkaline reserve distribution on real aged manuscripts at different degradation stages by performing replicate determinations.

The aims of this research were focused on the analysis of handmade rag paper containing iron gall ink to improve the understanding of the spatial distribution of acidity and alkaline reserve on real samples.

For that the acidity variable distribution (surface pH and acidity / alkalinity determination) is studied in a series of real aged, untreated manuscripts from the 18th century. The relationship between acidity and degradation is studied by the comparing different sets of paper in different degradation states. Finally the role of moisture in the acid-base neutralization processes is discussed.

4.1.2. Materials & Methods

– *Sample description*

Samples studied came from original manuscripts dating from the 18th century. They were common administrative documents written with metaloacid ink on handmade rag paper. Their conservation states were very different, ranging from extremely brittle, unstable to very well preserved manuscripts.

Based on their physical appearance and mechanical strength, manuscripts were classified into three different groups. “Low degradation state” describes samples with good mechanical strength which show minor local ink migration through the paper and on the surface of the paper; “medium degradation state” was used for samples with local fragility and cracks which also show noticeable local ink migration through the paper and in the margins of the ink writing. This noticeable ink migration was mostly located across the width of the ink line that contained a substantial amount of iron gall ink, causing local physical cracking; finally, “high degradation state” characterizes very fragile and brittle samples that do not permit manipulation of the manuscript. The paper presented a darkened background and the ink line is easily broken. (Table 4.1).

Table 4.1. List of samples and their degradation states

<i>Samples code</i>	<i>Conservation state</i>	<i>Samples code</i>	<i>Conservation state</i>
Instrumentum	low degradation	M13	high degradation
M2	low degradation	M44	high degradation
M5	low degradation	M96	high degradation
M14	medium degradation	M97	high degradation

The paper sampling methodology for measurements based on the standard procedure for cold extraction [16] was established during the optimization of the sample preparation for pH determinations in aqueous extracts. The size of one sample was 10cm² (10 x 1 cm) and sampling was done manually with a scalpel. Two types of samples were used: those including ink (a written line) and those without ink (unwritten areas coming from margins or from unwritten pages). The area covered with ink by unit of surface was reasonably constant and it was assumed that if the size of area covered with ink was similar, the amount of ink present would also be comparable. This assumption will introduce some dispersion in the results that will contribute to the total dispersion determined for the replicates. In order to consider this

and other aspects deriving from the intrinsic heterogeneity of manuscripts, the majority of determinations were performed in triplicates for each test.

– *pH determination procedures*

- Surface pH measurement of paper was performed in accordance to the standard (T 529 om-99, 1999)¹⁶ in areas containing ink as well as in areas of just paper. A flat electrode is immersed in a drop of water added on the surface of the sample. The paper sample is backed with a non-absorbing material such as a polyester film. After about ten minutes, equilibrium is achieved and the pH value can be read. For most of the samples analyzed the time of equilibrium was 5 minutes and only in very specific occasions 7.

- pH determination of an aqueous cold extract was performed following the standard (ISO 6588-1, 2005 refinement)¹⁵. A sample of 10cm² of paper was taken and cut in pieces of 1mm². Millipore water (100ml) was added together with 1ml of KCl (1M) and the mixture was left to stand for 30 minutes with constant stirring. The pH was measured in the extract using a conventional pH electrode.

– *Acidity determination.*

-Acidity of the aqueous extract (cold extraction method) was determined by direct titration with standardized NaOH (0.01M) using three drops of a phenolphthalein indicator. Titration was also followed by pH electrode. Reference pH for titration end point was 8.2.

– *Alkalinity determination.*

Alkalinity was determined by back titration following the standard (Tappi 553 om-05)¹⁷. A sample of 10cm² of paper was taken and cut in pieces of 1mm², 50ml of Millipore water was added and three drops of methyl red indicator were added together with 5ml of H₂SO₄ (0.05M) to completely neutralize the carbonate, and any other alkaline substances, included within the paper. The solution was heated to soft boiling for 1 minute. After cooling, direct titration of the acid excess was performed with standardized NaOH (0.01M) until the indicator changed first to a lemon-yellow colour. Reference pH end point was 6.2. Taking into account the low alkalinity expected, concentration of reagents was diluted with regard to the values proposed on the Tappi norm.

– *Kinetic of extraction.*

Extraction of acids and other water-soluble pH-determining substances was followed by systematic measurement of the pH (every 5 minutes over 3 hours) of the extraction solution obtained following the method described for cold extraction.

– *Relative Humidity 100% experimental set up*

Experimental set up consisted in an airtight container (35x25x44cm) and a thermo hygrometer. 200 ml of Millipore water was added in a petri plate and refilled when needed during 228h. Ambient conditions were kept at 20-25°C in order to avoid condensation of water on the samples surface.

– *Instruments*

- An Inlab Surface pH electrode-Mettler Toledo with pH metre Crimson 517 at room temperature was used for surface pH determinations. Whereas a glass pH electrode with Crimson micro Ph 2000 at room temperature was used for all the other pH measurements.

4.1.3. Results and Discussion

This section includes the results of the acidity distribution in depth followed by a study of the relationship between acidity/alkalinity and degradation. Next, the distribution of these variables as a function of the presence/absence of ink is presented, and finally the coexistence of acid and alkaline reserve and the neutralization equilibrium is discussed.

Some of the ideas discussed in this section are not new, but the effort of this study is to provide information on the reproducibility of acidity and alkalinity determinations on real degraded manuscripts as well as to emphasize the heterogeneous distribution of the related compounds across the sheets.

– *Procedure optimization*

Cold extraction was chosen as the procedure that can provide more information about acidity and alkalinity content of the manuscript.

Starting from the standard ISO 6588-1, 2005, the influence of the size of the paper samples on the transfer of acidity from paper to solution was studied. It was evaluated by comparing changes of the pH over time when samples (10 x 1 cm²) were cut into fragments of 1 x 1 cm² or

in fragments of $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Results included in Figure 4.1 show that samples cut in smaller pieces provide lower pH values which increase slowly. This behaviour will indicate a faster release of acidity for small samples probably related to the increase of the contact surface between sample and solution.

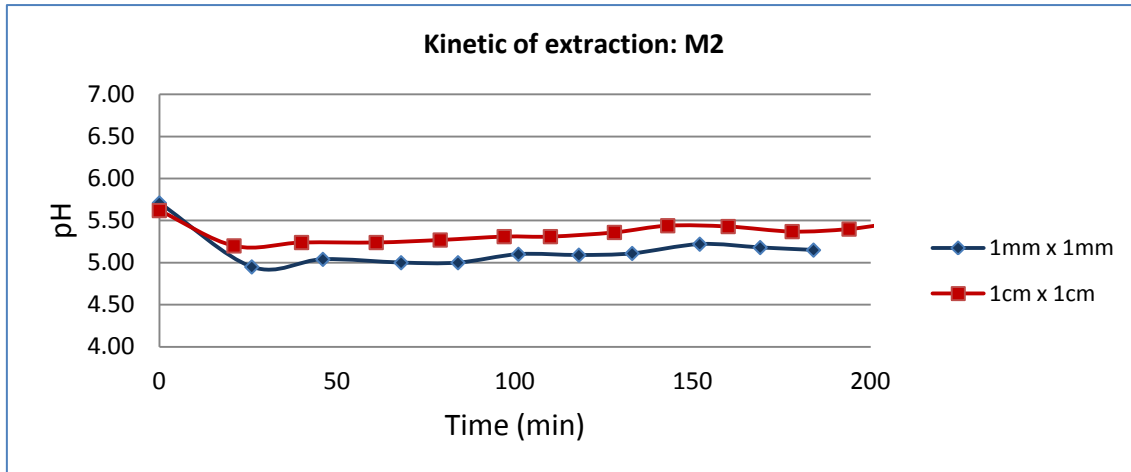


Figure 4.1. pH change for samples cut in 1 cm^2 and 1 mm^2 .

According to these results, the cold extraction procedure followed for acidity determination in degraded manuscripts includes the addition of 100 ml of Millipore water + 1 ml of KCl (1M) to a sample of 10 cm^2 paper sample cut in pieces of 1 mm^2 ; the system is left to stand for 30 minutes with constant stirring. The pH is measured in the extract using a conventional pH electrode. Pieces of the manuscript remain in the solution during measurement.

– *Acidity distribution in transverse section: pH surface vs. pH extraction*

It is known that surface pH obtained by a flat electrode is systematically lower compared with the results obtained by cold extraction^{4,13,18}. This behaviour is caused by different factors, among them the inhomogeneous distribution of acidity within the transverse section of the paper probably related to the position of ink on the surface of the paper.

It can be observed in Figure 1 that the pH of the solutions changes during the extraction time when the cold extraction method is applied. The shape of the function shows an initial decrease to acid values that takes place in the first 30 minutes (the minimum time necessary to achieve the lower pH in these samples), most likely due to the acid dissolution, followed by a slight and continuous pH increase, probably related to the alkaline reserve dissolution. As a matter of fact, the two contrary effects, the dissolution of the acid and of the alkaline reserve,

take place simultaneously during the first 30 minutes; therefore the pH registered during this time would necessarily be the result of the combined phenomena.

As expected, results of analysis on a series of samples including ink from different degraded manuscripts show that the pH obtained by surface measurements is lower than the cold extraction measurements (Table 4.2). When surface pH is determined, the acidity of the ink is quickly transferred to the water located at the surface and the final concentration of protons could be higher than in the cold extraction procedure. In the cold extraction, dilution is higher, but so is the amount of alkaline reserve transferred to the solution^{4,20}. However, among all these factors, the proximity of acidity to the paper surface seems to be relevant because the difference between pH obtained by the two procedures increases as the pH of the samples decreases.

Table 4.2. pH determination of different degraded samples including ink. Comparison of surface pH and extraction pH. SD=standard deviation

Samples	method	I	II	II	Mean	SD
Instrumentum	pH surface	7.00	7.00	7.30	7.10	0.17
	pH extraction	7.16	7.09	7.12	7.12	0.04
M5	pH surface	5.00	5.40	5.40	5.27	0.23
	pH extraction	5.77	5.57	5.75	5.70	0.11
M2	pH surface	4.40	4.70	4.90	4.67	0.25
	pH extraction	4.94	5.05	5.01	5.00	0.06
M13	pH surface	3.90	3.70	-	-	-
	pH extraction	4.40	4.42	-	-	-

– *Acidity, Alkalinity and degradation.*

Acidity and degradation.

An attempt to determine the relation between acidity and degradation has been carried out by the analysis of a series of samples in different states of preservation ranging from highly degraded to well-preserved, stable manuscripts that do not exhibit any sign of acid corrosion. . The comparative study is divided in two parts: analysis of not or only slightly degraded, and highly degraded manuscripts.

Samples tested in the first part (Instrumentum, M5 and M2) were taken from manuscripts that showed no or only slight signs of acid corrosion (Figure 4.2).

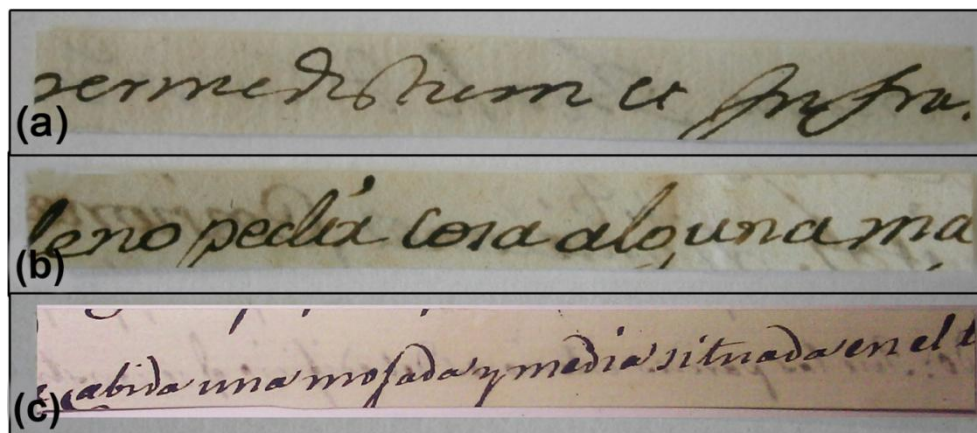


Figure 4.2. Image of one sample from each manuscript. a) Instrumentum, b) M5 and c) M2. All original manuscripts not degraded.

Despite their similar and stable appearance, the surface pH measurement and the pH of the aqueous extraction (Table 4.2) show results ranging from a neutral pH the Instrumentum manuscript to an acidic pH value of a sample taken from M2, with a pH of 5 or less.

Titration results of the same manuscripts are shown in Table 4.3. Acidity ($\text{mol H}^+/\text{cm}^2$) is in accordance with pH values and shows an acceptable reproducibility.

An interesting point is the units in which results are reported. Table 4.3 shows the acidity results in $\text{mol H}^+/\text{cm}^2$ of a sample and in $\text{mol H}^+/\text{g}$ of the same sample. As acidity is typically significantly related to the iron gall ink present in the manuscript fragment, acidity values obtained in $\text{mol H}^+/\text{cm}^2$ were compared in order to avoid distortion due to the different thickness of the paper samples. On the other hand, CaCO_3/g of sample was used when comparing alkalinity since the alkaline reserve is more related to the paper bulk than to the manuscript surface. Finally, the comparison between the results of acidity and alkalinity is drawn in mol of H^+ neutralizable / g of the sample. In this case, considering that mol H^+ and g CaCO_3 are not comparable in terms of neutralization capability, g CaCO_3 is converted to mol H^+ capable of being neutralized by dividing the g CaCO_3 by 50 (molecular mass of CaCO_3 divided by 2, which corresponds to its capability of neutralizing two protons when the end point is pH 5.8).

Table 4.3. Acidity and Alkalinity determination in samples in different stages of degradation (i=samples of paper with ink; ni=samples without ink)

	Instrumentum		M5		M2		M13.20/25		M13.21/24	
	i	ni	i	ni	i	ni	i	ni	i	ni
mol H⁺ / cm² sample	<LD	<LD	4.80E-07	7.20E-07	1.06E-06	9.20E-07	1.45E-06	6.50E-07	1.25E-06	1.10E-07
mol H⁺ / g sample	<LD	<LD	6.02E-05	8.89E-05	1.36E-04	1.14E-04	2.50E-04	8.78E-05	2.37E-04	1.58E-05
g CaCO₃ / cm² sample	1.85E-04	1.55E-04	7.84E-05	1.33E-04	6.16E-05	7.41E-05	5.76E-06	3.08E-05	5.76E-06	3.08E-05
g CaCO₃ / g sample	2.66E-02	2.26E-02	8.48E-03	1.45E-02	8.26E-03	1.00E-02	8.84E-04	6.84E-03	1.04E-03	4.52E-03
Mol H⁺ neutralized/cm² sample	3.69E-06	3.09E-06	1.57E-06	2.67E-06	1.23E-06	1.48E-06	1.15E-07	6.16E-07	1.15E-07	6.16E-07
mol H⁺ neutralized / g sample	5.33E-04	4.53E-04	1.70E-04	2.90E-04	1.65E-04	2.00E-04	1.77E-05	1.37E-04	2.07E-05	9.04E-05

The Minimum Acidity Detectable corresponding to the minimum measurable volume of added standardized NaOH during the titration process (0.05 ml) is 5×10^{-8} mol H^+ /cm². In a similar way, the Minimum Alkalinity Detectable for a sample of 10 cm² is $3,12 \times 10^{-4}$ g CaCO₃/g sample.

The set of degraded manuscripts were original manuscripts (M44, M96 and M97) in different preservation states. However all had clear signs of advanced acid corrosion (Figure 4.3). Results of pH and acidity are shown in Table 4.4 and Table 4.5 respectively.

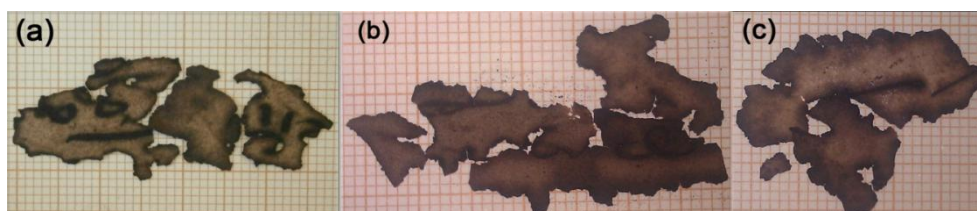


Figure 4.3. Image of one sample replicate of each manuscript studied. a) M44, b) M97 and c) M96. All original degraded manuscripts.

Table 4.4. pH determination of different very degraded paper samples including ink. Comparison of surface pH and extraction pH. SD standard deviation

Samples	method	I	II	II	Mean	SD
M44	pH surface	4.20	4.10	4.00	4.10	0.10
	pH extraction	4.86	4.91	4.84	4.87	0.04
M96	pH surface	4.00	3.90	3.90	3.90	0.06
	pH extraction	4.90	4.90	4.98	4.93	0.05
M97	pH surface	4.00	3.90	4.10	4.00	0.10
	pH extraction	4.74	4.79	4.92	4.86	0.09

Table 4.5. Titration of the Acidity of aqueous extracts including ink of different very degraded manuscripts.

	M44		M96		M97	
	Mean X(3)	SD(X)	Mean X(3)	SD(X)	Mean X(3)	SD(X)
mol H^+ / cm ² sample	1.53E-06	2.09E-07	1.76E-06	1.24E-07	1.92E-06	9.16E-08
mol H^+ / g sample	3.32E-04	3.27E-05	3.26E-04	9.38E-06	3.60E-04	5.97E-05

pH determinations show the same behaviour (surface vs. cold extraction) as discussed previously. Some of the values, in particular the ones obtained with the cold extraction method, are similar to those obtained from not degraded manuscripts (M2), although they are consistently lower. Acidity values are also very similar for all manuscripts of this set and comparable to the value of the well preserved manuscript M2.

These results indicate that when a higher level of acidity is already present in the manuscript system and degradation is advanced, causing p visible damage and loss of mechanical strength, acidity differences between documents will be negligible. Also, these results seem to indicate that even for some documents in apparently good condition, the acidity content could be very close to the values observed in seriously damaged manuscripts. It is difficult to explain this behaviour, but the extent of degradation could be related not only to the presence of acid but also to the presence of water as a solvent that accelerates the rate of degradation. This hypothesis supports the results obtained in an experiment performed at the Cultural Heritage Agency of the Netherlands (RCE), where similar manuscripts were exposed to an accelerated aging process at different relative humidity conditions ²¹. Degradation increased dramatically at high humidity levels. In any case, the amount of acidity to be neutralized by any conservation measure would be similar for degraded and not degraded manuscripts. In short, visual assessment of a manuscript should be complemented by surface pH measurements in order to establish an appropriate conservation strategy.

– *Alkaline Reserve*

In order to assess the relationship between acidity and alkalinity, the alkaline reserve has been determined by back titration following the directive given in Tappi 553 on two groups of manuscripts: well preserved manuscripts (Instrumentum, M5 and M2) and very degraded manuscripts M13 (M13.20, M13.21). Results are shown in Table 3, (i) columns.

For each manuscript, acidity and alkalinity will be compared in terms of mol of H⁺ by gram of sample and, for alkalinity, in mol H⁺ capable to be neutralized by gram of sample.

Focusing on the set of non degraded manuscripts (Instrumentum, M5 and M2) alkaline reserve is, even in the case of M2 (the most acid of this set), in the range of concentrations accepted as sufficient after a deacidification treatment, 0.5 – 2 % (w/w) [13], although these manuscripts have never been treated, which means that this remaining alkaline reserve was introduced during paper manufacturing. It is also interesting to note that the alkaline reserve is, even in

these circumstances, higher than the acidity. The set of data alkalinity/acidity follows the behaviour expected and parallel to the pH (Table 4.2): high acidity corresponds to low alkalinity. This result is probably related to the acid/base neutralization which had taken place over time and which gives this reserve a practical purpose.

When analysing the strongly degraded manuscript (M13 pages) ((i) columns), the alkalinity values are lower than acidity ones and the relationship between acidity and alkalinity is in accordance to previous statements.

Comparing the results from non-degraded manuscripts to these very degraded ones clearly shows that lower levels of alkaline reserve are present in the latter, possibly due to its neutralization.

- *Acidity and alkalinity distribution on the paper surface: ink vs. no ink areas.*

Acid related degradation of manuscripts containing iron gall ink is concentrated within the area of the ink line whereas the alkaline reserve, capable of neutralizing this acidity, is distributed within the bulk of the paper. In order to obtain information about the homogeneity of this distribution, results achieved from manuscript samples including ink lines (i) and samples from areas without ink (ni) were compared, using the two sets of manuscripts included in the previous section: non degraded and degraded (Table 4.3).

A first approach to the evaluation of the influence of the ink presence can be obtained by comparing the pH values of the two areas (Table 4.6).

Table 4.6. pH values comparing surface pH and the cold extraction measurements on areas with and without ink of highly degraded manuscripts.

method	Zone	M13.20	M13.21
pH surface	with ink	3.92	3.76
	without ink	4.30	4.25
pH extraction	with ink	4.39	4.42
	without ink	4.87	4.85

It is clear that the pH of samples including ink is lower than the pH of areas without ink. This behaviour is corroborated by the results obtained for acidity and alkalinity (Table 4.3). Acidity is lower for the zones without ink compared to the areas including an ink line (except for M5). These differences are less pronounced for non-degraded manuscripts (same order of magnitude) than for degraded manuscripts (even one order of magnitude in difference). Alkalinity follows the mirror tendency in accordance with acidity values, the alkalinity being systematically higher in areas without ink (except for *Instrumentum*).

These results clearly indicate the heterogeneous distribution of acidity and alkalinity within manuscripts: Acidity is mainly concentrated in areas containing ink while areas in some distance may have alkaline reserves which cannot be used for neutralization. According to these results, degradation is a local phenomenon and the concentration of acidity in the ink line is related to the manuscript's breakdown which typically occurs alongside the ink lines.

– *Acidity and alkalinity in coexistence*

When applying the cold extraction method, a different pattern of pH development over time for different manuscripts can be observed. For non degraded and non acidic manuscripts, such as the *Instrumentum*, the kinetic profile of the extraction shows, from the initial value, a slow pH increase to an asymptotic value around 7.5. Conversely, for degraded and very acid manuscripts, as M13, the kinetic of extraction shows an initial decrease and, after that, an almost constant value around 4.5. (Figure 4.4).

The pH development of the extraction of a moderately degraded manuscript such as M5 (Figure 4.4) is in between these patterns: both can be recognized in the curve, the initial decrease due to the acidity and the slow increase due to the dissolution of alkaline reserve. This behaviour suggests that in a partially degraded manuscript with a pH in the acidic range (surface pH=5) the paper might also contain alkaline reserves that do not take part in the neutralization process.

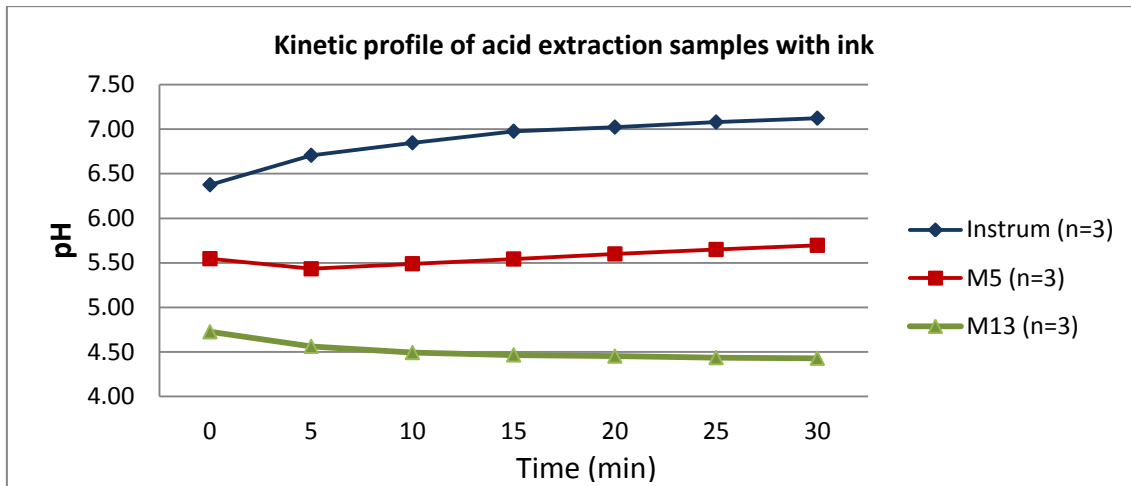


Figure 4.4. Kinetic profile of acid extraction for different samples including ink in different preservation states. (Error bars smaller than the spot of the figure)

This behaviour indicates the absence of a “sufficiently rapid equilibrium” between the alkaline reserve and the acid generated by the ink, most likely related to the distance between the ink line and the places where most of the alkaline reserve is located (the non written parts), and by the absence of water in sufficient amounts to allow an equilibrium.

In order to evaluate the influence of water as a solvent in the equilibrium process, several equivalent lines of one manuscript (M14) were kept under 100% relative humidity and constant temperature. Environmental conditions and the values of the different parameters were determined following different time periods from the beginning of the experiment.

Figure 4.5 shows that the longer a sample (manuscript sample including ink) is kept at 100 % RH, the flatter the profile of the curve becomes and the less acid is achieved at the minimum pH. This behaviour can be better observed when extreme situations are compared $t=0$ and $t=228h$.

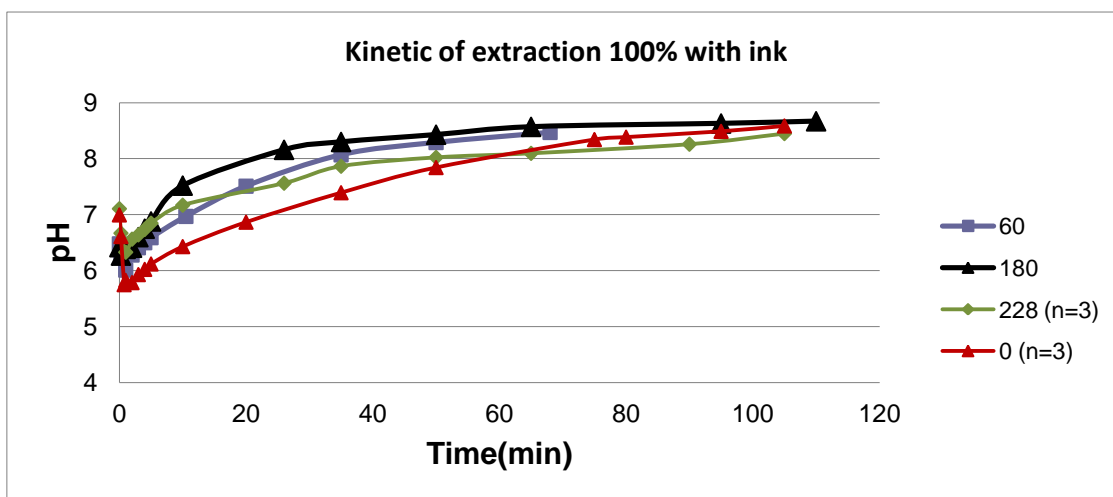


Figure 4.5 Kinetic profile of cold extraction (manuscript sample m14 including ink)

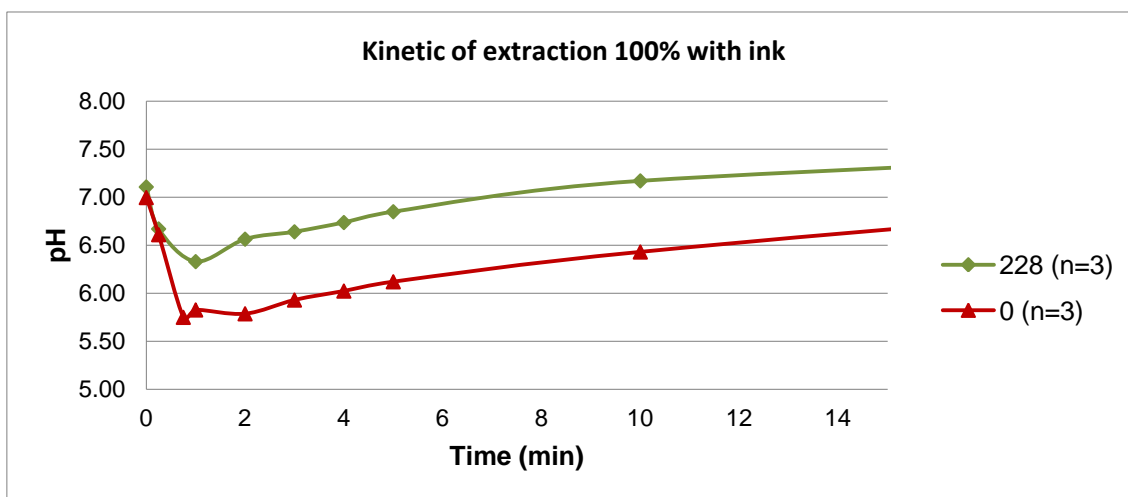


Figure 4.5b Zoom of the first 15 minutes of the figure 4.5

Looking at the results of acidity and alkalinity of the different samples (Table 4.7), it can be observed that the longer a sample was kept at 100 % RH, the more acidity decreased (even to values <DL). Values close to the detection limit show an acceptable reproducibility.

Table 4.7. Acidity and alkalinity of the different samples with ink from the same manuscript M14, kept at 100% RH during different periods of time (0, 60, 180 and 228 hours.). (DL= detection limit)

	Time (Hours)					
	0		60	180	228	
	Mean X(3)	SD (X)			Mean X(3)	SD (X)
mol H ⁺ /cm ² sample	2.00E-07	1.73E-07	<DL	<DL	<DL	-
g CaCO ₃ /g sample	4.69E-04	4.02E-05	3.80E-04	4.13E-04	3.90E-04	2.22E-05

This behaviour shows the expected role of water as a solvent in the acid-base neutralization equilibrium process and indicates that not all alkaline reserve included in the manuscript is readily available for the neutralization process, while the local acidity generated in the proximity of the ink line causes degradation of the manuscript.

4.1.4. Partial Conclusions

The determinations of pH, acidity and alkalinity have successfully been accomplished and the different methods show an acceptable reproducibility even though the intrinsic heterogeneity of the samples.

pH of manuscripts determined using cold extraction are more reproducible and systematically higher than those obtained by a flat surface electrode.

Results on real untreated manuscripts containing iron gall ink in varying conditions confirm that there is a relationship between degradation stage and pH. However, manuscripts which apparently do not show evident signs of damage promoted by the ink may have different pH values ranging from neutral (6-7) to acid (4-5). Regardless of their visual appearance and mechanical strength, the acidity quantified in these acid manuscripts can be similar to the determined values for highly degraded manuscripts.

In addition to the heterogeneous distribution of acidity within the paper transverse section, suggested by surface pH determinations, there is also a dependence on its spatial distribution as a function of the presence or absence of iron gall ink in the area analysed (areas containing ink typically show a higher acidity than non-inked areas). The opposite happens regarding alkalinity and, in some cases, coexistence of acidity and alkalinity in the same manuscript can be observed. This indicates that under environmental conditions of low to moderate relative humidity levels, not all alkaline reserves present in the manuscript are readily available for the neutralization purposes.

These conclusions suggest that assessment of visual appearance and mechanical strength must be complemented by pH or acidity determinations in order to properly characterize the condition of a manuscript. In addition, the heterogeneous distribution of the alkaline reserve stresses the importance of developing deacidification procedures that increase the alkaline reserve in the areas close to ink lines.

4.2. Avaluació d'un procediment de calibratge per l'estudi de manuscrits mitjançant el sistema LA-ICP/MS.

4.2.1. Introducció

Existeix una preocupació creixent centrada en la conservació de Materials d'Arxiu, en concret de manuscrits antics, de manufactura tradicional amb suport de paper, escrits amb tinta ferrogàlica. Tenint present que aquesta combinació de materials destinats a l'escriptura s'ha utilitzat com a opció predominant des d'aproximadament el s. XIII fins ben entrat el s. XIX, resulta un dels camps d'investigació actuals més importants per la gran quantitat de documents en risc de desaparició.

Dos són els fenòmens de degradació acceptats que tenen lloc en els manuscrits : *hidròlisi àcida i oxidació* de la cel·lulosa catalitzada pels ions (II) del Ferro. Aquestes dues reaccions produeixen una reducció en la cadena de cel·lulosa que comporta una disminució de la resistència mecànica del paper.

Com s'ha vist en l'apartat anterior l'heterogeneïtat dels manuscrits tant a nivell de materials constitutius com de distribució de la degradació associada a la presència o absència de tinta, origina un sistema complex. A més les característiques pròpies de cada manuscrit combinades amb les condicions d'emmagatzematge amb el temps, donaran lloc a papers on l'efecte de la degradació es pot apreciar de maneres diferents, afectant el seu estat de conservació d'una manera selectiva i a vegades individual.

El coneixement de les causes de degradació i les reaccions que hi tenen lloc, permet desenvolupar tractaments d'estabilització dels papers amb tinta ferrogàlica sobretot en termes d'acidesa. L'aplicació de tractaments aquosos que incorporin compostos alcalins per incrementar el pH del paper pot contribuir a la millora de les condicions del manuscrit.

Aquests tractaments poden afectar la composició dels manuscrits a diferents nivells. Per una banda poden promoure la dissolució de part dels materials constitutius del paper i de la tinta, canviant les seves propietats i aspecte. Per l'altre, la dissolució dels compostos i la migració dels ions ferro poden contribuir a la dispersió de la corrosió.

Avaluar els materials constitutius dels manuscrits, la seva distribució i els canvis que produeixen els diferents procediments de restauració es una tasca complexa però molt important. Malgrat la gran quantitat de tècniques analítiques disponibles per la caracterització material d'aquest tipus d'objecte, les limitacions per aquesta avaluació estan tant relacionades amb les capacitats de les tècniques analítiques com amb els objectes en sí.

L'heterogeneïtat intrínseca de la distribució dels materials constitutius combinada amb la necessitat de conservar la integritat física dels papers i els llibres dificulten l'experimentació. També és un problema important la manca de documents de *poca importància* disponibles pels assajos i l'experimentació combinat amb la gran quantitat de mostra necessària pels anàlisis.

La heterogeneïtat intrínseca dels paper combinada amb l'aplicació localitzada de tinta, impliquen una reproduïbilitat dels resultats limitada i per tant és necessari repetir aquestes determinacions en diferents parts dels manuscrits per tal d'obtenir resultats representatius del full. A nivell pràctic aquesta experimentació és difícil.

En aquest context es fa necessari el desenvolupament de mètodes d'anàlisi poc destructius capaços de treballar per una banda mostra real sense deteriorar-la i alhora permetre la realització de mesures replicades.

Com ja s'ha apuntat anteriorment dues són les tècniques clàssiques més utilitzades en patrimoni. Per una banda l'Espectroscòpia d'Infraroig per la determinació de compostos orgànics i alguns inorgànics; i per l'altre la Microscòpia Electrònica de Rastreig per l'anàlisi elemental. En ambdós casos però els Límits de Detecció són alts i en ocasions no permeten detectar canvis en la composició dels manuscrits associats a tractaments aquosos o tractaments de desacidificació. A més es tracte de tècniques d'anàlisi que requereixen de la presa de mostra i per tant la possibilitat de realitzar replicats és baixa.

És per aquesta raó que es busca l'alternativa amb una tècnica com l'*Espectrometria de Masses amb Plasma d'Acoblament Inductiu (ICP/MS)*, donada la gran selectivitat i el baix límit de detecció. La tècnica tot i que millora en algunes capacitats a les dues tècniques citades, comparteix la necessitat de prendre mostra, i en aquest cas particular la quantitat requerida per l'anàlisi és relativament gran, de l'ordre de 10cm². L'alternativa que combina aquesta tècnica amb l'ablació làser, introducció de la mostra sòlida sense pretractament i anàlisi in situ amb una degradació associada a l'anàlisi molt baixa, és cada cop més atractiva i actual.

L'Ablació Làser amb l'Espectrometria de Masses amb Plasma d'Acoblament Inductiu (LA/ICP/MS) resulta especialment adequada perquè permet obtenir informació sobre la composició elemental i isotòpica amb una gran resolució espacial en superfície i en profunditat amb un deteriorament limitat a l'àrea irradiada. La capacitat del sistema de realitzar mapes de distribució mitjançant xarxes de punts tant en tinta com en zones de paper permet avaluar la composició dels materials constitutius en qualsevol àrea d'un full i per tant obtenir resultats representatius de la realitat sense comprometre la conservació de l'objecte.

Malgrat els avantatges generals que proporciona la tècnica, un dels objectius principals d'aquest treball ha estat, no només caracteritzar els materials constitutius dels manuscrits a nivell qualitatiu, sinó alhora estudiar els efectes que els canvis derivats de tractaments poden tenir en aquesta composició a curt i llarg termini. Per això és necessari poder comparar els resultats en diferents mostres, algunes sotmeses a tractaments aquosos i per tant amb característiques de composició i matriu diferents.

Aquests avantatges venen limitats en els equips comercials per les reduïdes dimensions de la cel·la d'ablació que impedeixen la introducció dels objectes i impliquen la separació d'un fragment. Una altre de les limitacions per l'aplicació del de la tècnica de LA-ICP/MS a l'estudi del patrimoni és que la quantitat de material ablacionat depèn de la matriu de la mostra on es dissipa l'energia. Aquesta característica dificultarà el procés de calibratge i l'obtenció d'informació quantitativa que permeti la comparació dels resultats obtinguts entre diferents situacions i en última instància obliguen a establir estratègies de calibratge específiques.

Relacionat amb això, hi ha alguns factors puntuals que poden afectar a la variabilitat de resultats de la tècnica de LA-ICP/MS. Alguns d'aquests factors van intrínsecament relacionats amb la configuració instrumental, mentre que d'altres estan associades a les característiques pròpies dels manuscrits.

Dos dels factors a avaluar en primer lloc estan relacionats amb el sistema d'ablació làser i un dels més importants és la reproduïbilitat de l'energia de la font làser. La cel·la d'ablació proposada en aquest treball té un disseny de fons obert i es subjecta sobre la mostra situada horitzontalment mitjançant la força de dos imans. Les característiques de la cel·la d'ablació també poden portar una dispersió als resultats depenent del posicionament, l'estanquitat i el canvi d'aquestes condicions quan s'efectuen moviments de cel·la o canvis de mostra.

Una forma de controlar aquests dos factors, l'energia del làser i el posicionament de la cel·la, assegurant un comportament reproducible, és la col·locació d'un material de control dins la pròpia cel·la que acompanya a la mostra.

Paral·lelament existeixen altres limitacions de la sistema d'ablació làser proposat, ara però relacionades amb ICP/MS. L'atomització en el plasma i els fenòmens de *fraccionament* són punts clau per a l'obtenció de resultats reproduïbles i representatius. En el fraccionament hi intervenen dos factors: en primer lloc el tipus de làser i en segon les característiques del plasma que poden ser optimitzades modificant certes condicions d'anàlisi de l'ICP/MS.

Dels diferents paràmetres que defineixen un làser, la longitud d'ona, la potència o la durada del pols, és aquest últim el que més influencia l'eficiència d'ablació i la interacció entre el feix i el sòlid. En aquests sentit polsos més curts, de l'ordre de fs, produiran una ploma d'aerosol amb una distribució de mides de partícules més homogènia i petita els quals seran fàcilment atomitzats en el plasma, fins al punt que sembla que eliminen el fraccionament²².

Relacionat amb les característiques del plasma tot i que el sistema de font d'ions en un ICP/MS treballa a unes condicions de temperatura molt elevades, el llimitar inferior de la mida de partícula que pot ser completament evaporada i ionitzada està restringit a $< 0.2 \mu\text{m}^{23}$. Assumint que el material ablacionat està constituït per un aerosol de partícules heterogènies i de mida molt variada, es pot inferir que aquest procés pot ser incomplet o parcial donat que partícules de mida superior a aquest llimitar poden sobreviure al plasma i no participar en l'anàlisi.

El calibratge en mostres úniques i heterogènies, com els manuscrits, és complex per falta de materials de referència adequats i la manca d'un model específic en el camp del Patrimoni Cultural. No obstant, l'experiència en altres disciplines mostren diferents aproximacions per resoldre aquest problema, entre elles la molturació i homogeneïtzació de les mostres abans dels anàlisis reduint la mida de les partícules per sota el llimitar d'ionització i alhora minimitzant l'efecte de l'heterogeneïtat²² o l'addició d'un patró durant l'elaboració de les mostres en forma de pastilles (*pellets*)^{22,2425}.

Una aproximació que sí que s'aplica en alguna ocasió a manuscrits és la monitorització de patrons interns presents de manera natural en les mostres. La problemàtica associada a aquesta opció és la necessitat prèvia de conèixer la concentració inicial d'aquests elements per

assegurar també que en general siguin constants en totes les mostres analitzades dins d'una mateixa sèrie.

Aquesta última opció ha estat practicada per l'estudi de manuscrits en diferents ocasions per tal de controlar l'eficiència d'ablació i l'atomització en el plasma. Kolar⁹ et al fa una primera aproximació a la caracterització material de manuscrits escrits amb tinta ferrogàlica amb l'objectiu de determinar la concentració dels ions metàl·lics tant en zones de tinta com en zones de paper. És evident el canvi de matriu originat per la presència o absència de tinta en la zona d'anàlisi i els possibles canvis d'eficiència en l'ablació que es poden produir. L'obtenció de resultats quantitius tant per mostres simulacre com per papers reals és possible utilitzant com a patró intern el C-13, controlant l'efecte de matriu i permetent la comparació de resultats en zones de tinta i zones de paper. Malgrat els bons resultats, aquesta estratègia de calibratge no es pot utilitzar per avaluar resultats que busquin comparar els efectes de l'aplicació de tractaments aquosos donat que aquests mateixos tractaments modificarien la concentració del patró intern.

Seguint aquesta necessitat, la de comparar dades originades en diferents condicions com resultat tant dels tractament de banys en general com de processos de desacidificació, és possible consultar els treballs de Wagner et al²⁶. En ells s'intenta seguir l'efecte de processos de desacidificació en la migració d'alguns elements particulars presents en la tinta (Fe, Cu, Mn) des de la tinta al paper. En aquest cas no es porta a terme cap estratègia de calibratge i els resultats obtinguts s'interpreten de manera relativa en funció de la intensitat de senyal. No es tenen en compte el fenòmens abans descrits (fraccionament i matriu), encara que els propis autors accepten aquesta limitació i presenten els resultats com aproximacions que mostren tendències.

D'altra banda els efectes de matriu semblen ser més complexos i evidencien una diferència també en l'eficiència d'ablació ja no només en situacions diferents, sinó alhora relacionada amb la presència o absència de tinta en la zona ablacionada. En estudis relacionats²⁷ tampoc es realitza cap tipus de calibratge i es comparen els resultats directament de diferents ablacions realitzades en el paper i en el traç de tinta.

En aquest treball de tesi s'han realitzat conjuntament estudis de caracterització material dels manuscrits i dels efectes dels tractaments de conservació. Per du a terme aquesta recerca s'han avaluat aquelles variables que aporten variabilitat i dispersió als resultats dels anàlisi,

inclosa l'heterogeneïtat dels manuscrits i, alhora, s'han avaluat diferents estratègies de calibratge per l'estudi de manuscrits.

Objectius.

1. Avaluar la influència de les diferents variables relacionades amb el instrument, el procediment i amb els manuscrits en la variabilitat dels resultats obtinguts mitjançant LA-ICP/MS en l'estudi de la composició de manuscrits.
2. Establir un procediment per a la determinació de la concentració i la distribució espacial dels elements constitutius dels manuscrits

4.2.2. Materials i Mètodes

- *Descripció de les mostres*

Manuscrit Instrumentum

Les mostres estudiades provenen d'un quadern manuscrit original del s. XVII (circa 1636). Es tracta d'un compendi de documents administratius sense valor, escrits amb tinta ferro gàl·lica sobre paper de draps fabricat a mà. El seu estat de conservació és bo, sense presentar signes de corrosió ni acidesa extrema.

La combinació realitzada al laboratori per les mostres simulacres ha estat realitzada amb paper provinent del mateix quadern. Es tracte de fulls en blanc on se'ls ha aplicat una tinta ferro gàl·lica moderna feta al laboratori seguint receptes antigues. (Tinta facilitada per Hans Neevel del Conservation Research Department, The Netherlands Institute for Cultural Heritage, Amsterdam)

Mostreig

La metodologia per l'extracció de les mostres destinades a ser analitzades per ICP/MS, es correspon amb el mètode estàndard fet manualment amb l'ajuda d'un bisturí. La mida de les mostres era de 10 cm² (10x1). Es van extreure dues tipologies de mostres, unes amb tinta i unes sense tinta (provinents de marges o fulls en blanc). Les mostres es seleccionaven entre aquells fragments que presentaven una quantitat de tinta aplicada similar (estimació visual) i escrites per les dues bandes.

Les mostres destinades a ser analitzades per LA-ICP/MS, eren de mida molt variable segons els objectius i la disponibilitat de manuscrit. El procediment d'extracció és el mateix que en el cas anterior.

– *Descripció dels Patrons i condicionador*

Descripció

Els patrons seleccionats van ser dues salts, una de Ba i una de Mn, en tres nivells de concentració: 10, 100 i 500 ppm.

La Gelatina utilitzada per l'experimental amb condicionador va ser preparada amb una concentració en aigua del 3 %. Es van aplicar dos nivells de concentració corresponents a M1 i M2.

Aplicació

S'han addicionat patrons a les mostres manuscrites en tres experimentals. La primera on es realitzava un estudi de concentracions per determinar la més adequada respecte els objectius del treball.

– *Anàlisi per ICP/MS*

L'instrument utilitzat ha estat un Perkin Elmer Elan 6000.

El procediment d'atac de les mostres manuscrites per l'experimental de dissolució total ha estat:

Per cada mostra de paper: pes 0.20g+3 ml HNO₃+3ml H₂O+2ml H₂O₂ , programa microones 210°C en reactors Milestone tarats. Després de refredar afegir 25ml H₂O. Homogeneïtzar i traspasar tubs 14ml.

Per les mostres de tinta sola: 0.5ml HNO₂+ 2ml H₂O₂ + 2.5ml H₂O en les mateixes condicions de microones. Després de refredar afegir 5ml H₂O. Homogeneïtzar i traspasar tubs 14ml.

– *Anàlisi per LA-ICP/MS*

L'instrument utilitzat ha estat un Perkin Elmer Elan 6000. El nebulitzador va ser apartat per tal de connectar el sistema de transport directament a la torxa de l'injector. Les mesures es van dur a terme amb el mode dual que permet adquirir els resultats d'ambdós detectors (analògic i

polsat). Les condicions del mètode de l'instrument van ser: rf power 1150W, dwell time 10.0 ms, number of sweeps 10, gas flow 0,7 L/min. Els isòtops seleccionats en relació a la composició de les mostres manuscrites van ser: Mg24, Al27, Ca44, Mn55, Fe56, Fe57, Cu65 i Ba137.

La font laser va ser un Brio Nd:YAG (1064 nm) amb FHG to 266 nm. El laser pot ser utilitzat en mode continu o polsat. L'energia de sortida va ser 12mJ a 20Hz i 2mJ a 2Hz. Complementàriament el sistema òptic i de transport inclou una micro càmera CMOS Color Pixelink (Model PL-B742U) que permet l'observació i seguiment de la zona i el procés d'ablació en temps real. La cel·la d'ablació té un disseny de fons obert, pot ser posicionat lliurement sobre la mostra subjectat mitjançant imans. El flux de gas portador va ser d'Argó (flux constant a 0.7 L/m)

– *Procediment recompte de Píxels*

L'estimació de la quantitat de tinta present en les mostres es va avaluar mitjançant un programa de recompte de píxels programat per Matlab. El programa permet fer un recompte de píxels segons tonalitat amb un escala 1-0 diferenciant les zones de tinta de les zones de paper.

– *Tractament de dades en LA-ICP/MS*

El tractament es realitza per integració de les àrees del pics representatius de cada isòtop de seguiment. En aquest sentit l'establiment de l'inici del pic no presenta dificultats mentre que el final del senyal s'ha determinat a 1/3 de l'alçada màxima.

– *Procediments de Tractaments aquosos*

Procediment de Bany

Les mostres un cop seleccionades i tallades es mesuren, pesen i fotografien. Amb l'ajut de dos suports de reemay per cada mostra es procedeix al bany. Aquest està format per dos recipients on s'hi situen els solvents pel bany (Bany 1: Aigua Mili-Q; Bany 2: Aigua Mili-Q 20% d'alcohol (v/v)). Les mostres es submergeixen en els banys durant 5 minuts. Amb l'ajuda d'unes pinces netes, es treuen els fragments, col·loquen entre dos papers secants i s'hi aplica un pes de 100g durant 10 segons. Posteriorment es retiren el secants i es deixen assecar a temperatura i humitat ambientals durant 24 hores.

4.2.3. Resultats i discussió

Aquest estudi té dues parts ben diferenciades: la primera, relacionada amb l'estudi de les capacitats de la tècnica LA-ICP/MS d'anàlisi per l'anàlisi de manuscrits i la segona, relacionada amb l'aplicació de la tècnica a l'estudi de l'efecte de diferents solvents i tractaments relacionats amb la conservació de manuscrits. Malgrat que ambdues parts estan molt lligades s'han separat en dos capítols donada l'extensió dels estudis. El primer centrat en el calibratge de l'instrument i el segon l'aplicació pràctica d'aquest procediment per l'avaluació de l'efecte de diferents processos de conservació.

- *Capacitats d'anàlisi de la tècnica LA-ICP/MS per l'estudi de manuscrits.*

Dins aquesta primera part, la discussió de resultats s'organitza de la manera següent:

- en primer lloc, s'estudia la variabilitat instrumental i la possibilitat d'utilitzar un material de control que permeti comparar situacions instrumentals diferents.
- a continuació s'estudia la heterogeneïtat de la mostra i la possibilitat d'establir un procediment de calibratge (igualació de matriu, normalització interna a partir d'un element afegit o d'un element constitutiu) que permeti la comparació de resultats obtinguts entre diferents situacions instrumentals i diferents matrius de manuscrit.

Cal destacar que dins el primer apartat s'estudien les variacions instrumentals a curt termini (dins el mateix dia o en dies propers) mentre que en el segon, les variacions a un termini més llarg.

Estabilitat Instrumental: sistema d'ablació

La primera etapa de l'estudi es centra en avaluar la variabilitat del sistema d'ablació i proposar un procediment que faci possible la comparació de diferents condicions d'ablació.

Les dues causes principals de la variabilitat de la intensitat del senyal d'un element derivada del sistema d'ablació, és per una banda la variació de l'energia del làser i, per l'altre la variació en la concentració del material recollit en el corrent de gas portador com a conseqüència de canvis en l'estanquitat de la cel·la.

Variabilitat en l'energia del làser.

Prenent com a referència l'estudi dels manuscrits, són necessaris 21 polsos làser per completar l'anàlisi de tota l'estratigrafia a un punt. Habitualment es fan sèries de mesures que inclouen diferents punts d'una mateixa mostra. El nombre de punts és variable en funció de l'estudi i la disponibilitat de mostra. Per tots els estudis següents es pren com a referència la realització de 5 replicats de cada situació amb el conseqüent tractament estadístic. Per fer un estudi complet de la reproduïbilitat dels resultats es realitzaran 3 sèries de 5 replicats. Per tant els resultats finals estaran formats per 3 sèries de 5 punts de 21 polsos cadascuna (Taula 4.8 a i b).

Es segueix l'evolució de l'energia detectada quan s'utilitzen pinholes de 100 i 200 µm de diàmetre (per limitar l'àrea irradiada). Alhora es fa un seguiment de la influència que la realització de les mesures en un mateix dia (sense canvi de les condicions d'anàlisi) respecte a mesures fetes en dies diferents (fet que pot implicar un possible canvi del *set-up* del sistema).

Taula 4.8.a Variació de l'energia laser. Mateix dia, 100/200 µm pinhole de diàmetre (mJ)

Dia	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Dia	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
20100505	100	1.13E-04	1.83E-06	1.61	20100506	200	4.85E-04	5.39E-06	1.11
	100	1.11E-04	1.74E-06	1.57		200	4.86E-04	3.12E-06	0.64
	100	1.12E-04	1.73E-06	1.55		200	4.83E-04	2.68E-06	0.55
	X(n=3)	1.12E-04				X(n=3)	4.85E-04		
	SD	9.70E-07				SD	1.72E-06		
	RSD	0.86				RSD	0.35		

Taula 4.8.b. Variació se l'energia laser. Dies diferents, 100/200 µm pinhole de diàmetre (mJ)

Dia	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Dia	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
20100505	100	1.13E-04	1.83E-06	1.61	20100506	200	4.85E-04	5.39E-06	1.11
20090629	100	1.25E-04	4.98E-06	3.99	20090626	200	5.42E-04	1.27E-05	2.35
20090616	100	1.81E-04	2.62E-06	1.45	20100719	200	4.41E-04	3.08E-06	0.70
	X(n=3)	1.40E-04				X(n=3)	4.90E-04		
	SD	3.61E-05				SD	5.06E-05		
	RSD	25.89				RSD	10.34		

Considerant les sèries de mesures fetes de manera successiva **el mateix dia** amb un àrea irradiada de 100 µm (Taula 4.8a), es pot observar que l'energia mitjana de cadascun dels cinc punts dins una sèrie mostra una variació relativa (RSD) < 1.7%, mentre que el valor d'energia mitjana de les diferents series es manté també estable amb una **RSD < 0.9%**.

Observant ara les sèries corresponen a **diferents dies** de funcionament del làser, també per 100 µm (Taula 4.8b). Els resultats mostren que l'energia mitjana dels cinc punts de cada sèrie augmenta lleugerament (RSD<4%) mentre que la dispersió de l'energia promig de les sèries corresponents als diferents dies varia de forma més important (**RSD= 25.9%**). Aquesta **variabilitat a curt termini** es troba relacionada amb les condicions ambientals i la limitada reproduïbilitat dels ajustos instrumentals de la font làser emprada cada vegada que es posa en marxa.

El mateix comportament es pot observar quan l'àrea irradiada és de **200 µm en lloc de 100 µm**, encara que presenta una reproduïbilitat lleugerament millor tant per mesures fetes el **mateix dia (RSD < 1.2%)** (Taula 4.8a) com entre les corresponents a **diferents dies (RSD=10.4%)** (Taula 4.8b). Aquest millor comportament podria relacionar-se amb el fet que la distribució de l'energia del làser a l'àrea irradiada és gaussiana amb el màxim al centre i qualsevol variació de l'alineació dels miralls que dirigeixen el laser, tindrà una influència relativa menor quan més gran sigui l'àrea integrada.

En resum, l'energia mitjana del làser per conjunts de tres mesures que engloben cinc conjunts de 21 polsos cadascun amb àrees de **100 µm** de diàmetre mostra un **variació relativa a curt termini <1%** per mesures fetes **el mateix dia** i fins el **26%** per mesures fetes en **dies successius**. Si l'àrea irradiada és de **200 µm** la dispersió en mesures el **mateix dia** és **<0.4%** i en **diferents dies** de **11%**.

Aquests resultats evidencien que un problema important en la reproduïbilitat dels resultats, és el diferent comportament de la font làser cada vegada que es posa en marxa.

Variació en la concentració de material ablacionat. Estudi del material de control "gomet".

La variació en la concentració del material ablacionat en el flux de gas portador es pot considerar deguda a variacions en l'energia del làser, per una part, i a les fluctuacions del cabal de gas i a l'estanquitat de la cel·la. Considerarem l'efecte conjunt d'aquestes tres variables encara que l'experiència fa pensar que la major contribució és deguda a la reproduïbilitat de l'estanquitat de la cel·la.

Per abordar aquest estudi és necessari disposar d'un **material de control** que permeti comparar els resultats. Els materials més usals utilitzats en ablació làser corresponen a vidres certificats de la casa NIST, concretament el NIST-610; no obstant degut a les energies baixes a les quals treballa el làser utilitzat no és possible utilitzar-lo com a tal donat que la duresa del material és massa alta per ser ablacionada de manera reproducible.

Per aquesta raó es selecciona com a material de control alternatiu, un **standard sticker "gomet"** de color blau. Aquest material és de producció massiva i té una presentació comercial en conjunts de fragments de 1x1 cm. Pot tallar-se en fragments molt petits (aproximadament de 2x2mm) i situar-se a sobre de la mostra dins la cel·la acompanyant qualsevol mesura i té una concentració de coure que pot ser emprada com a referència.

El primer pas és l'estudi de la **homogeneïtat del "gomet" dins un mateix fragment**. Per aquest propòsit es comparen tres sèries de cinc mesures contigües fetes en un mateix fragment, el mateix dia, sense canviar la posició de la cel·la i amb un àrea irradiada de 100 µm (Taula 4.9a).

Taula 4.9a Intensitat del senyal pel Cu65, en l'anàlisi del material de control. Mesures fetes el mateix gomet, 100/200 µm, sense moviment de cel·la.

Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
G2_L1	100	7.20E+04	5.4E+03	7.52	G2_L1	200	1.56E+05	8.6E+03	5.53
G2_L2	100	7.68E+04	6.6E+03	8.65	G2_L2	200	1.55E+05	4.9E+03	3.13
G2_L3	100	7.68E+04	4.0E+03	5.22	G2_L3	200	1.61E+05	3.5E+03	2.15
G2 (n=3)	X	7.52E+04			G2 (n=3)	X	1.57E+05		
	SD(x)	2.75E+03				SD(x)	3.29E+03		
	RSD	3.66				RSD	2.09		

Taula 4.9b Intensitat del senyal pel Cu65, en l'anàlisi del material de control. Mesures fetes en Diferent gomet, 100/200 µm, sense moviment de cel·la

Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
G1_L1	100	8.46E+04	8.6E+03	10.11	G1_L1	200	1.57E+05	1.6E+03	1.00
G2_L2	100	7.68E+04	6.6E+03	8.65	G2_L2	200	1.55E+05	4.9E+03	3.13
G3_L3	100	7.58E+04	5.4E+03	7.13	G3_L3	200	1.52E+05	7.6E+03	5.00
G (n=3)	X	7.91E+04			G2 (n=3)	X	1.55E+05		
	SD(x)	4.81E+03				SD(x)	2.14E+03		
	RSD	6.08				RSD	1.38		

Els resultats mostren que la dispersió dins de cada sèrie de cinc punts augmenta de forma notable fins a valors de RSD entre 5 – 9%, degut a la variació de composició de la zona concreta analitzada per cadascun de les cinc posicions. Quan es comparen la mitjana de la senyal de coure per tres sèries situades a diferents zones del fragment G2, el valors obtinguts són molt més similars, amb un **RSD < 3.7%**, que és poc superior a la variabilitat pròpia de l'energia del làser (RSD<0.9%).(Taula 4.8a.)

Considerant a continuació una experiència equivalent amb la única diferència que cada sèrie de 5 punts es fa sobre un **fragment d'un "gomet" diferent** mantenint constants la resta de condicions (el mateix dia, sense canviar la posició de la cel·la amb un àrea irradiada de 100 µm) (Taula 4.9b), les diferències entre els senyals mitjanes de coure obtinguts pels fragments de cada "gomet" augmenta lleugerament fins a un **RSD del 6.1%**, el que indica la variabilitat en la composició dels "gomets".

El comportament és semblant quan l'àrea irradiada és de **200 µm** i no 100 µm. Per a un mateix fragment, el mateix dia, sense canviar la posició de la cel·la, la dispersió dins de cada sèrie és de RSD 2 – 5.5%, i la dispersió entre mitjanes de series es manté aproximadament a un **RSD del 2.1%**. Observant ara el comportament obtingut amb diferents fragments de gomets (el mateix dia, sense canviar la posició de la cel·la), les senyals mitjanes de coure obtingudes per cadascun es mantenen en valors similars **RSD del 1.4%**. (Taula 4.9b)

La influència del **posicionament de la cel·la i l'estanquitat assolida** pel sistema en la intensitat de la senyal registrada en diferents determinacions s'ha avaluat realitzant una experimental anàloga a la descrita anteriorment, però amb moviment de la cel·la d'ablació entre determinacions (Taula 4.10 a i b).

Taula 4.10a Intensitat del senyal pel Cu65, en l'anàlisi del material de control. Mesures fetes al mateix gomet, 100/200 µm, amb moviment de cel·la

Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
G2_L1	100	7.46E+04	5.6E+03	7.52	G2_L1	200	1.52E+05	6.7E+03	4.38
G2_L2	100	7.10E+04	4.3E+03	6.08	G2_L2	200	1.39E+05	4.4E+03	3.13
G2_L3	100	6.88E+04	5.5E+03	8.06	G2_L3	200	1.43E+05	5.1E+03	3.54
G2 (n=3)	X	7.15E+04			G2 (n=3)	X	1.45E+05		
	SD(x)	2.94E+03				SD(x)	6.61E+03		
	RSD	4.12				RSD	4.56		

Taula 4.10b Intensitat del senyal pel Cu65, en l'anàlisi del material de control. Mesures fetes en diferent gomet, 100/200 µm, amb moviment de cel·la

Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD	Sèrie	Àrea	X(n=5)	SD(X)	RSD
G1_L1	100	7.66E+04	4.5E+03	5.83	G1_L1	200	1.39E+05	4.9E+03	3.55
G2_L2	100	7.10E+04	4.3E+03	6.08	G2_L2	200	1.39E+05	4.4E+03	3.13
G3_L3	100	6.33E+04	5.5E+03	8.64	G3_L3	200	1.20E+05	4.3E+03	3.58
G2 (n=3)	X	7.03E+04			G2 (n=3)	X	1.33E+05		
	SD(x)	6.70E+03				SD(x)	1.10E+04		
	RSD	9.53				RSD	8.30		

Comparant les quatre situacions considerades, dues a dues, sense moviment respecte amb **moviment de cel·la**, per tots els casos s'observa el increment de la variabilitat de la intensitat registrada per el senyal de coure d' entre l'1 – 7% quan, a més dels altres factors considerats, s'afegeix el reposicionament de la cel·la. Aquesta dispersió pot arribar a fins a valors del **9.5%** en el cas més desfavorable, diàmetre de 100 µm i diferents fragments.

Com a resum, la **variació conjunta instrumental a curt termini**, que inclou l'energia del làser, més el cabal de gas portador, **més la variabilitat en la composició del material de control**, tant per àrees de 100 com de 200 µm, analitzades el mateix dia, mostren una variabilitat de la intensitat del senyal de coure registrada menor del 6%, aquesta variació es pot incrementar fins al **9.5%** quan s'afegeix **el moviment de la cel·la d'ablació**.

El increment de l'àrea analitzada millora lleugerament els resultats obtinguts.

El **budget de variabilitat** per mesures promig de tres series de cinc polsos, fetes el mateix dia, es distribuiria de la següent forma per àrees irradiades de 100 µm (entre parèntesi 200 µm):

Contribució variabilitat de **l'energia del làser a curt termini: 0.9%** (0.35%)

Contribució heterogeneïtat **material control** "gomet" (intra i inter): **5.1%**, acumulat 6.1% (1.7%, acumulat 2.1%).

Contribució del canvi de **posició cel·la i condicions del ICP: 3.4%**, acumulat 9,5% (6.2%, acumulat 8.2%).

Al marge d'aquestes contribucions apareix com a especialment rellevant la variabilitat de l'energia de la font làser cada vegada que es posa en marxa, produint un increment de la **variabilitat del làser a mig termini**. La contribució de les condicions de funcionament del làser en diferents dies és de **25% (10%)**.

Incorporant els resultats de l'apartat anterior, es pot concloure que les principals fonts de variabilitat relacionades amb el instrument són l'energia del làser en dies diferents de treball, el posicionament de la cel·la i el canvi de condicions del ICP. Per tal de reduir aquestes dues contribucions, una primera proposta de **procediment de correcció** de la variabilitat instrumental es basaria en la inclusió d'un fragment de material de control "gomet" dins la cel·la de mesura per qualsevol determinació. Establir la intensitat del senyal del coure pel "gomet" per cinc determinacions replicades i a partir d'aquest valor, establir un factor de correcció per totes les determinacions que seria la relació entre la intensitat del senyal del coure obtinguda en cada experimental i un valor de referència prèviament establert.

L'aplicació d'aquest procediment de correcció, a més de permetre un seguiment del comportament del instrument, podria reduir de manera important els efectes de la variació d'energia del làser, el posicionament de la cel·la i el canvi de condicions del instrument encara que incorporaria la variabilitat derivada de l'heterogeneïtat del material de control que podria ser de l'ordre del 5%.

– *Heterogeneïtat dels manuscrits.*

Per tal d'avaluar la influència de la heterogeneïtat de la mostra en els resultats obtinguts en l'anàlisi de manuscrits, es fa un estudi de la variabilitat de la intensitat de senyal registrada en mostres analitzades sobre paper i sobre el traç de tinta en una mateixa pàgina.

L'heterogeneïtat es pot observar a la Figura 4.6 on és mostren les intensitats dels senyals obtinguts per Fe, Ca i Mg a 15 punts equivalents (3 sèries de 5 punts) contigus d'una mateixa pàgina sobre paper Instrumentum i sobre el traç de tinta Instrumentum (mesures fetes el mateix dia, sense canvi de cel·la amb àrea irradiada 100 µm).

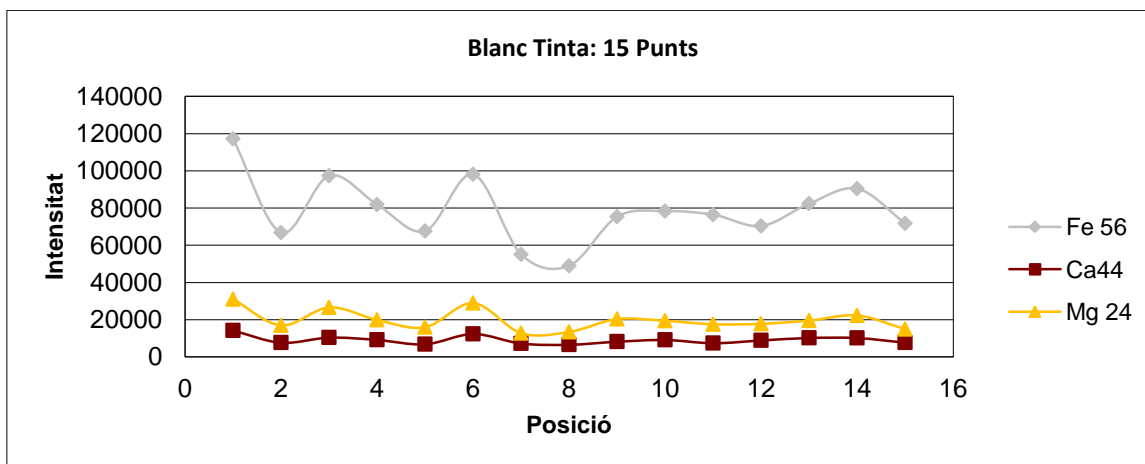


Figura 4.6a Representació gràfica de 15 punts d'anàlisi sobre tinta del manuscrit Instrumentum

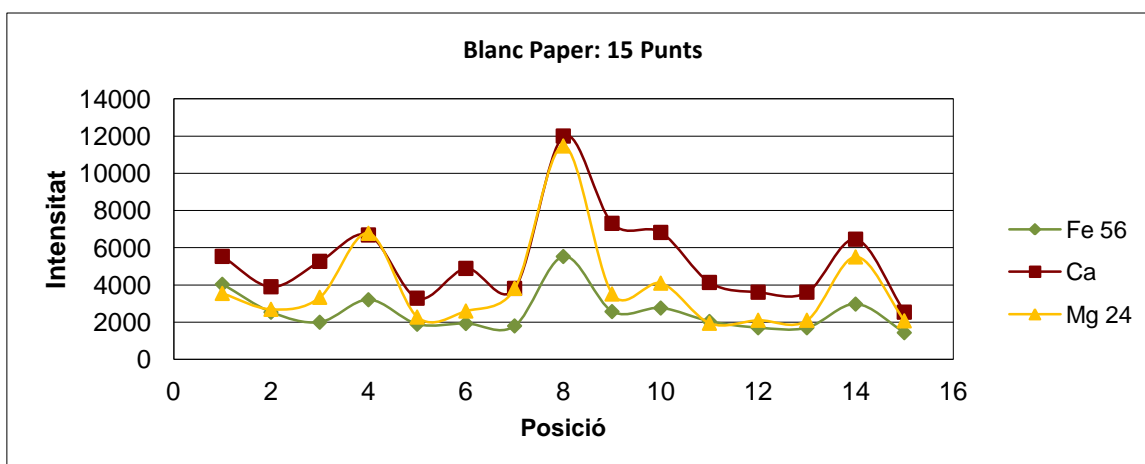


Figura 4.6b Representació gràfica de 15 punts d'anàlisi sobre paper sense tinta del manuscrit

Es pot observar la important variació d'intensitats dels senyals en tots dos medis, el que evidencia l'heterogeneïtat de la mostra.

A la Taula 4.11, es recullen els resultats promig dels valors agrupats en sèries de 5 punts (per fer-los comparables amb els estudis sobre variació del sistema d'ablació).

Taula 4.11 Anàlisi de 15 punts seguits sense moviments de cel·la sobre tinta i paper Instrumentum

Tinta	Ca- 44			Mg- 24			Fe- 56		
	X	SD(X)	RSD	X	SD(X)	RSD	X	SD(X)	RSD
serie 1 (n=5)	9.68E+03	2.88E+03	29.80	2.21E+04	6.48E+03	29.36	8.61E+04	2.14E+04	24.81
serie 2 (n=5)	8.72E+03	2.25E+03	25.84	1.90E+04	6.52E+03	34.38	7.11E+04	1.97E+04	27.66
serie 3 (n=5)	8.90E+03	1.33E+03	14.91	1.84E+04	2.70E+03	14.69	7.82E+04	8.26E+03	10.56
X(x=3)	9.10E+03			1.98E+04			7.85E+04		
SD	5.07E+02			1.97E+03			7.50E+03		
RSD	5.57			9.95			9.56		

Paper	Ca- 44			Mg- 24			Fe- 56		
	X	SD(X)	RSD	X	SD(X)	RSD	X	SD(X)	RSD
serie 1 (n=5)	4.94E+03	1.35E+03	27.39	3.73E+03	1.78E+03	47.78	2.73E+03	8.97E+02	32.82
serie 2 (n=5)	6.97E+03	3.15E+03	45.23	5.10E+03	3.61E+03	70.68	2.92E+03	1.52E+03	51.97
serie 3 (n=5)	4.19E+03	1.65E+03	39.52	2.91E+03	1.73E+03	59.65	2.04E+03	6.71E+02	32.97
X(x=3)	5.37E+03			3.91E+03			2.56E+03		
SD	1.44E+03			1.11E+03			4.65E+02		
RSD	26.84			28.34			18.14		

Es pot observar que dins una sèrie de 5 punts la variabilitat (RSD_{tinta} (Ca, Mg, Fe) entre 11 i 34% i RSD_{paper}(Ca, Mg, Fe) entre 27 i 71%) és superior a la determinada per la inestabilitat del sistema làser (Taula 4.8 RSD<1.7%). Com que la matriu és constant dins la sèrie, aquesta variabilitat addicional només pot ser atribuïda a l'heterogeneïtat (entre punts propers) dins una mateixa pàgina del manuscrits, que es manifesta tant a la tinta com al paper.

Aquesta mateixa **heterogeneïtat** es manifesta comparant les diferents sèries ja que la dispersió associada (RSD_{tinta}(Ca, Mg, Fe) entre **6, 10 i 10 % (promig 8,4%)**; RSD_{paper}(Ca, Mg, Fe) entre el **27, 28, 18% (promig 24%)**) supera a l'obtinguda en una situació equivalent per l'energia làser (Taula 4.1 RSD=0.9%).

És interessant també assenyalar la diferent dispersió dels valors promig pels diferents elements quan els punts analitzats són al paper o al traç. És possible que a la convergència de resultats en el traç hi contribueixi tant la composició de la tinta com la matriu associada.

- Capacitat del material de control “gomet” per corregir les variacions instrumentals en l'anàlisi de manuscrits.

En els apartats anteriors, s'han estudiat les variacions instrumentals i s'ha proposat un primer procediment per reduir el seu efecte sobre els resultats experimentals per tal d'afavorir la comparació entre els valors obtinguts en diferents condicions, especialment entre diferents dies.

Atès que no existeix cap manuscrit que pugui ser considerat material de referència, el l'estratègia per avaluar la capacitat del procediment proposat serà observar com la seva aplicació en l'anàlisi d'un manuscrit produeix una reducció de la dispersió dels resultats obtinguts degut a la convergència derivada de la correcció de la variabilitat relacionada amb el canvi instrumental (estimada en 26%, Taula 4.8b).

A la Taula 4.12a es mostren els resultats de intensitat de senyal obtinguts en l'anàlisi de paper i tinta Instrumentum (mateixa pàgina, diferents dies, amb canvi de cel·la, àrea irradiada 100 µm) sense corregir (Taula 4.12a) i corregits pel material de control “gomet” (Taula 4.12b)

Es pot observar que la variabilitat dels resultats és molt elevada, encara que lleugerament menor en les àrees amb tinta que sobre paper. També es pot observar com la correcció fa convergir, en aproximadament el 10%, els resultats obtinguts al traç i manté la dispersió dels resultats pel paper que encara mostren un nivell elevat de dispersió (**RSD_{tinta}** (Ca, Mg, Fe) 37, 62, 59 (**promig 53%**) sense corregir i **40, 40, 40% corregits (promig 40%)**; **RSD_{paper}** (Ca, Mg, Fe) 33, 46, 67% (**promig 48%**) sense corregir i **60, 42, 51% corregits (promig 51%)**). Aquests resultats indicarien una limitada capacitat (10% per la tinta) del material de control per a reduir la dispersió relacionada amb els canvis instrumentals a mig termini entre diferents dies de funcionament (Taula 4.8b, RSD = 26%).

Si comparem aquest resultats amb els obtinguts anteriorment per un manuscrit on les determinacions es realitzaven el mateix dia (**RSD_{tinta}**(Ca, Mg, Fe) entre **6, 10 i 10 % (promig 8,4%)**; **RSD_{paper}**(Ca, Mg, Fe) entre el **27, 28, 18% (promig 24%)**); la dispersió dels quals caldria incrementar en un 10% (conseqüència del canvi de dia i de la utilització del material de control), podem observar que els resultats corregits tenen una **dispersió addicional** d'aproximadament **un 20% superior** a la derivada de l'heterogeneïtat.

Taula 4.12a. Resultats d'intensitat de senyal obtinguts en l'anàlisi de paper i tinta Instrumentum, mateixa pàgina, diferents dies, amb canvi de cel·la, àrea irradiada 100 µm sense normalitzar.

No norm		Ca- 44 (X n=5)		Mg- 24 (X n=5)		Fe- 56 (X n=5)	
Series n=5	SD (X)	RSD	SD (X)	RSD	SD (X)	RSD	RSD
Punt 1 P	7.05E+03	40.04	2.82E+03	23.05	9.96E+02	5.58E+03	16.95
Punt 1 T	1.87E+04	11.28	2.11E+03	8.18	3.20E+03	1.20E+05	8.63
Punt 2 P	5.51E+03	21.62	1.19E+03	24.25	5.08E+02	1.95E+03	19.61
Punt 2 T	1.02E+04	13.30	1.36E+03	10.49	1.17E+03	4.11E+04	11.93
Punt 3 P	3.51E+03	53.22	1.87E+03	49.82	1.02E+03	1.88E+03	25.98
Punt 3 T	1.04E+04	45.88	4.76E+03	26.31	5.13E+03	5.45E+04	19.18
No norm		Ca- 44		Mg- 24		Fe- 56	
(serie3x5)	Paper	Tinta	Paper	Tinta	Paper	Paper	Tinta
	X(n=3)	1.31E+04	X(n=3)	2.33E+04	X(n=3)	3.13E+03	7.18E+04
	SD(X)	4.85E+03	SD(X)	1.44E+04	SD(X)	2.11E+03	4.21E+04
	RSD	33.21	RSD	61.72	RSD	67.45	58.66

Taula 4.12b. Resultats d'intensitat de senyal obtinguts en l'anàlisi de paper i tinta Instrumentum, mateixa pàgina, diferents dies, amb canvi de cel·la, àrea irradiada 100 µm normalitzat pel Gomet.

Norm G		Ca- 44 (X n=5)		Mg- 24 (X n=5)		Fe- 56 (X n=5)			
(serien=5)	SD (X)	RSD	SD (X)	RSD	SD (X)	RSD	RSD		
Punt 1 P	4.23E+03	1.69E+03	40.04	2.59E+03	5.98E+02	23.05	3.35E+03	5.67E+02	16.95
Punt 1 T	1.12E+04	1.26E+03	11.28	2.35E+04	1.92E+03	8.18	7.19E+04	6.20E+03	8.63
Punt 2 P	7.33E+03	1.58E+03	21.62	2.79E+03	6.76E+02	24.25	2.60E+03	5.09E+02	19.61
Punt 2 T	1.35E+04	1.80E+03	13.30	1.49E+04	1.56E+03	10.49	5.46E+04	6.52E+03	11.93
Punt 3 P	1.93E+03	1.03E+03	53.22	1.13E+03	5.61E+02	49.82	1.03E+03	2.68E+02	25.98
Punt 3 T	5.71E+03	2.62E+03	45.88	1.07E+04	2.82E+03	26.31	3.00E+04	5.75E+03	19.18
Norm G		Ca- 44		Mg- 24		Fe- 56			
(serie n=3X5)	Paper	Tinta	Paper	Tinta	Paper	Tinta	Paper	Tinta	
	X(n=3)	4.49E+03	1.02E+04	X(n=3)	2.17E+03	1.64E+04	X(n=3)	2.32E+03	5.22E+04
	SD	2.71E+03	4.03E+03	SD	9.08E+02	6.52E+03	SD	1.18E+03	2.11E+04
	RSD	60.26	39.64	RSD	41.90	39.81	RSD	50.78	40.39

Aquesta dispersió addicional és difícil d'atribuir i podria relacionar-se tant amb una més gran variabilitat instrumental al llarg del temps com a la potencial variabilitat de la composició del paper i la tinta dins un mateix manuscrit.

En qualsevol cas, per poder limitar la variabilitat dels resultats als ja avaluats relacionats amb l'instrument i heterogeneïtat, **la utilització del material de control emprat en cada sessió experimental no es mostra suficient** i cal un procediment de calibratge del senyal associat a cada determinació.

– *Estratègies de Calibratge*

En els apartats anteriors ha quedat establerta la influència de l'instrument i l'heterogeneïtat en la variació dels resultats determinats pel sistema LA-ICP/MS en l'estudi de manuscrits. En aquest estudi ha quedat també evidenciada l'existència d'una variabilitat addicional que apareix en experiments més allunyats en el temps, i potser també relacionada amb ambdues fonts: instrument i heterogeneïtat; no quantificada en els experiments específics.

A més, per a poder comparar diferents experiments, resta pendent estudiar els efectes dels canvis de matriu en la intensitat del senyal obtingut.

En el cas de manuscrits, el principal canvi de matriu està relacionat amb la presència de tinta (zones de traç respecte a zones de paper) fet que pot produir una variació de la quantitat de mostra ablacionada i per tant en la intensitat del senyal obtingut.

L'aproximació per a corregir totes aquests potencials fonts de variació considerarà dues possibilitats, totes dues basades en la normalització dels senyals respecte a un element afegit o un element existent a la mostra. Aquestes són: A) l'adició d'un patró sobre la mateixa mostra o l'adició d'un patró i la igualació de la matriu, amb la posterior normalització respecte a un element del patró ; i B) la normalització dels senyals respecte a un element del propi manuscrit.

Totes dues aproximacions permetrien corregir variacions degudes al efecte de matriu i també d'altres no identificades que es manifestessin en cada ablació, tenint present que:

- Els resultats permetran comparar entre si diferents experiments encara que no permetran la determinació de concentracions absolutes.

- El límit de la reproduïbilitat del senyal serà la variabilitat introduïda per l'estabilitat instrumental i per la pròpia heterogeneïtat de la mostra.

- A) Addició patró sobre la mostra amb o sense igualació de matriu

En aquest apartat s'estudia la capacitat de l'addició d'un patró al manuscrit per calibrar la quantitat de mostra ablacionada en cada irradiació.

■ *Composició del patró.*

Per tal d'establir la composició del patró es determina, en primer lloc, la composició de la mostra per tal d'afegir un element no present inicialment al paper o la tinta.

Els resultats de la composició de les dues tintes considerades en aquest estudi (original Ink and laboratory Ink) i del paper es mostren a la Taula 4.13.

Taula 4.13. Resultats de la composició del paper i les dues tintes per ICP/MS

Intstrumentum/ Tinta de Laboratori								
[µg/g] a la mostra		Ca	Mg	Fe	Cu	Al	Mn	Ba
Paper	m3	3534	2789	972	27.9	613.3	35.1	11.3
Paper + tinta	m6	4094	2989	4870	25.8	613.8	39.9	11.9
Tinta sola	m7.1	172	119	10429	-1.3	10.8	5.0	2.7
Intrumentum/ Tinta Instrumentum								
[µg/g] a la mostra		Ca	Mg	Fe	Cu	Al	Mn	Ba
Paper	m11	4167.6	2766.6	1052.1	22.92	670.8	37.26	10.99
Paper + tinta	m08	4521.0	3163.7	1362.1	22.87	709.3	50.08	10.31
Tinta sola	m14	15711.8	6456.6	12692.1	33.47	1935.1	133.26	24.48

Els resultats mostren que les concentracions de Ba i Mn al conjunt de tintes i papers són baixes, especialment el Ba, de manera que es seleccionen aquests elements per al patró.

A continuació es preparen patrons en medi aquos que inclouen 10, 100 o 500 ppm tant de Ba com de Mn per tal de determinar la concentració adequada que permeti una bona detecció del senyal per aquest elements.

L'experimental inclou l'addició de tres gotes de solució de patró, tant a la zona de paper com al traç de tinta, per cadascuna de les concentracions, a més d'una solució de blanc. Per a cada gota, es fan cinc mesures seguint el diàmetre de la gota. S'estudia la irradiació d'àrees de 100 μm i 200 μm .

■ *Distribució del patró dins la gota.*

La distribució de les intensitats en els diferents punts dins de una mateixa gota pel patró de 100 ppm es mostren a la Figura 4.7 per un diàmetre de 100 micres i Figura 4.8 per un diàmetre de 200.

Els resultats mostren l'heterogeneïtat de la distribució dels patrons al llarg la superfície de la gota. Aquesta dispersió de resultats emmascara possibles tendències relacionades amb la matriu de la zona (traç o paper) o el diàmetre del àrea analitzada.

Aquest comportament es confirma a la Taula 4.14, on es resumeixen les intensitats promig obtingudes per cada gota i el corresponent promig de les tres gotes per al patró de 100ppm en un àrea irradiada de 100 μm a i 200 μm b.

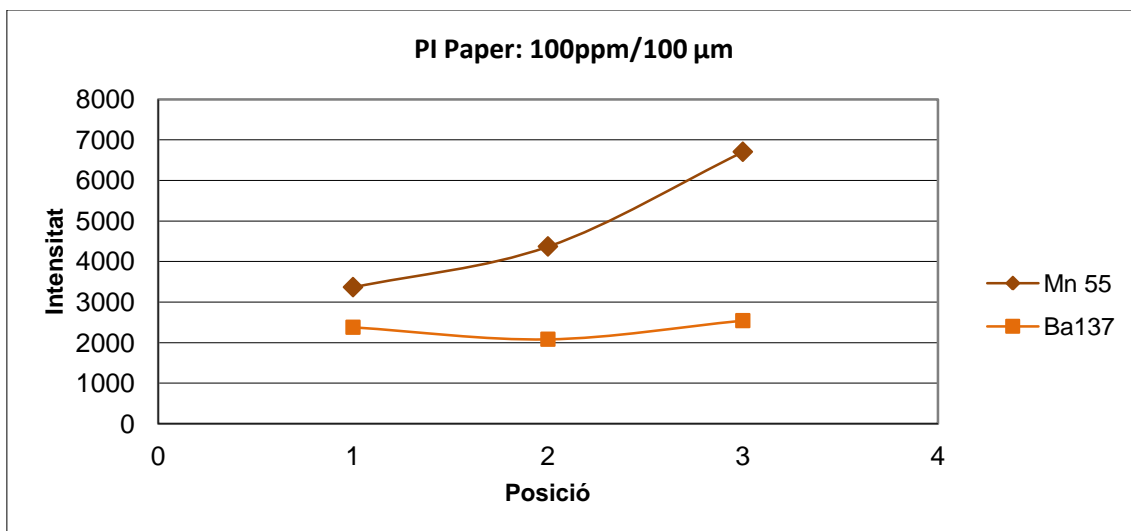
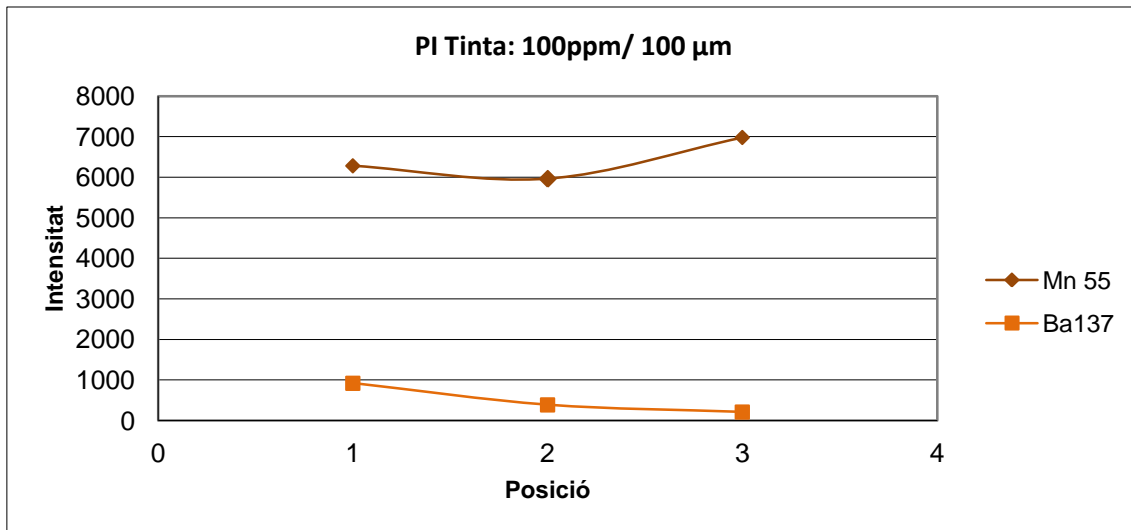


Figura 4.7. Representació gràfica de les diferents intensitats dels patrons de 100ppm, en els 3 punts dins la gota. Per tinta i paper 100 micres de diàmetre.

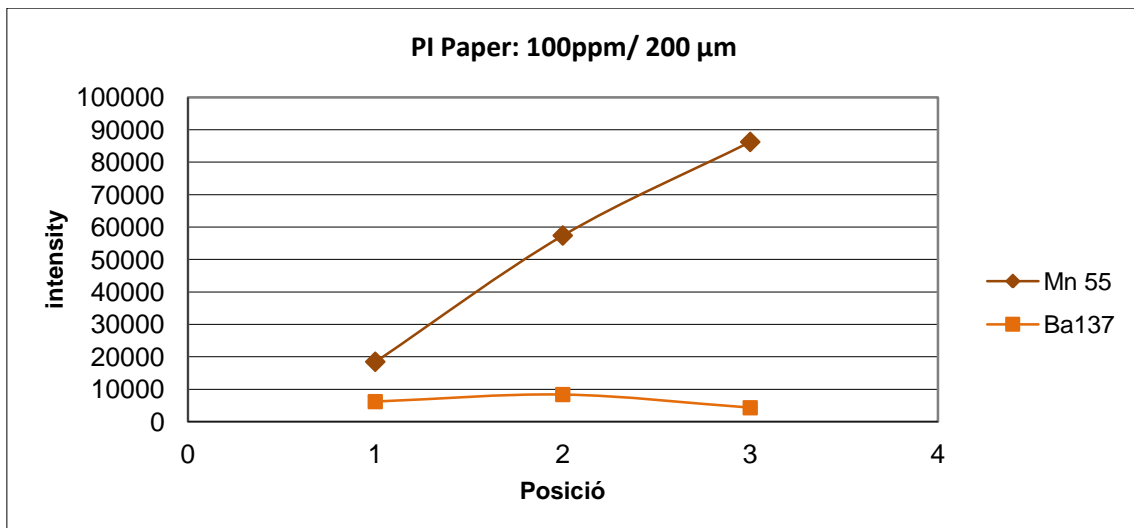
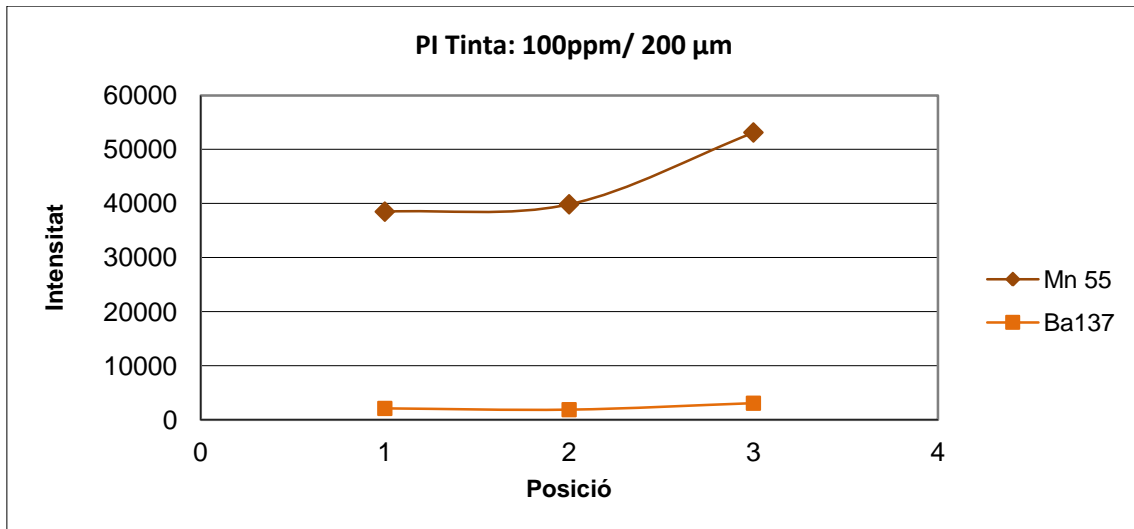


Figura 4.8 Representació gràfica de les diferents intensitats dels patrons de 100ppm en els 3 punts dins la gota. Per tinta i paper 200 micres de diàmetre.

Taula 4.14 a. Intensitats promig obtingudes per cada gota i el corresponent promig de les tres gotes per al patró de 100ppm en un àrea irradiada de 100 µm

Tinta 100	Mn (X n=5)	SD (X)	RSD	Ba (X n=5)	SD (X)	RSD
Gota 1	6.28E+03	6.6E+02	10.58	9.20E+02	4.9E+02	52.80
Gota 2	5.96E+03	1.9E+03	32.16	3.88E+02	4.9E+02	126.04
Gota 3	6.98E+03	2.8E+03	40.24	2.10E+02	2.0E+02	97.02
X(n=3)	6.41E+03			5.06E+02		
SD (X)	521.24			369.36		
RSD	8.13			72.99		
Paper 100	Mn (X n=5)	SD (X)	RSD	Ba (X n=5)	SD (X)	RSD
Gota 1	3.37E+03	8.0E+02	23.85	2.38E+03	3.1E+02	13.01
Gota 2	4.37E+03	9.8E+02	22.43	2.08E+03	7.5E+02	36.16
Gota 3	6.70E+03	2.5E+03	36.87	2.54E+03	2.9E+03	114.41
X(n=3)	4.81E+03			2.33E+03		
SD	1712.69			232.31		
RSD	35.58			9.96		

Taula 4.14 b. Intensitats promig obtingudes per cada gota i el corresponent promig de les tres gotes per al patró de 100ppm en un àrea irradiada de 200 µm.

Tinta 200	Mn (X n=5)	SD (X)	RSD	Ba (X n=5)	SD (X)	RSD
Gota 1	3.85E+04	4.5E+03	11.63	2.09E+03	9.2E+01	4.39
Gota 2	3.98E+04	4.9E+03	12.42	1.86E+03	1.1E+03	60.46
Gota 3	5.31E+04	1.7E+04	32.79	3.05E+03	1.5E+03	47.67
X(n=3)	4.38E+04			2.34E+03		
SD	8090.81			631.03		
RSD	18.46			27.00		
Paper 200	Mn (X n=5)	SD (X)	RSD	Ba (X n=5)	SD (X)	RSD
Gota 1	1.85E+04	3.0E+03	16.36	6.20E+03	2.6E+03	41.31
Gota 2	5.74E+04	1.7E+04	28.75	8.38E+03	1.6E+03	18.99
Gota 3	8.62E+04	1.9E+04	22.28	4.31E+03	1.1E+03	24.45
X(n=3)	5.40E+04			6.30E+03		
SD	34002.96			2038.40		
RSD	62.91			32.36		

Com s'ha indicat anteriorment, la dispersió és elevada i no permet observar cap tendència quan es compara paper vers traç, Mn vers Ba, o 100 vers 200 µm de diàmetre de zona irradiada. Aquest comportament orienta la causa d'aquesta dispersió a un fenomen estructural derivat de la constitució dels manuscrits i es mostra com una limitació important el intent de calibratge amb addició d'un patró.

■ *Relació senyal vers concentració*

Per a completar l'avaluació, s'estudia la relació entre el senyal promig de les tres gotes replicades i la concentració de patró afegit (10, 100 i 500 ppm) per tal de determinar la concentració més apropiada a afegir al manuscrit.

A Taula 4.15 es mostren els resultats obtinguts. Cal destacar que en algunes de les mesures del patró menys concentrat el senyal generat no és detectat pel sistema mentre que per alguns dels patrons més concentrats els senyals saturen el detector.

El detector seleccionat pel ICP (Analògic, Polsat) depèn de la intensitat de senyal esperat pels diferents elements analitzats. Per l'estudi dels manuscrits, el principal criteri d'elecció de detector és la composició del manuscrit i no pot canviar-se durant el procés de tractament de dades.

Taula 4.15a. Intensitat promig de tres gotes replicades de 10, 100 i 500ppm de patró per Paper (P) i Tinta (T) per 100 micres de diàmetre

P (100 µm)	Mn- 55 (X n=5)	SD (X)	RSD	Ba- 136 (X n=5)	SD (X)	RSD
Blanc	1,57E+03	4.9E+02	30,94	n.d.	-	-
10ppm	5,23E+02	1.06E+02	20,34	n.d.	-	-
100ppm	4,81E+03	1.71E+03	35,58	2,33E+03	2.32E+02	9,96
500ppm	satura	-	-	3,38E+03	4.44E+02	13,13

T (100 µm)	Mn- 55 (X n=5)	SD (X)	RSD	Ba- 136 (X n=5)	SD (X)	RSD
Blanc	5,83E+01	3.7E+01	63,10	8,59E+00	9.76E+00	113,66
10ppm	4,02E+03	7.74E+02	19,28	5,20E+01	8.50E+00	16,33
100ppm	6,41E+03	5.21E+02	8,13	5,06E+02	3.69E+02	72,99
500ppm	1,05E+04	1.93E+03	18,43	2,77E+03	2,20E+02	7,95

Taula 4.15b Intensitat promig de tres gotes replicades de 10, 100 i 500ppm de patró per Paper (P) i Tinta (T) per 200 micres de diàmetre

P (200 µm)	Mn- 55 (X n=5)	SD (X)	RSD	Ba- 136 (X n=5)	SD (X)	RSD
Blanc	1,67E+03	5.89E+02	35,39	8,59E+01	2.16E+01	25,09
10ppm	2,75E+03	6.54E+02	23,80	1,05E+02	2.15E+01	20,55
100ppm	5,40E+04	3,40E+04	62,91	6,30E+03	2.04E+03	32,36
500ppm	satura	-	-	1,08E+04	2.85E+02	2,63

T (200 µm)	Mn- 55 (X n=5)	SD (X)	RSD	Ba- 136 (X n=5)	SD (X)	RSD
Blanc	1,97E+04	3.20E+03	16,23	1,53E+02	6.31E+01	41,37
10ppm	1,94E+04	2.62E+03	13,46	4,24E+02	2.85E+02	67,35
100ppm	4,38E+04	8.09E+03	18,46	2,34E+03	6.31E+02	27,00
500ppm	satura	-	-	8,97E+03	4.2E+03	46,40

La representació gràfica d'aquestes dades es mostra a les Figures 4. 9 a, b, c, d

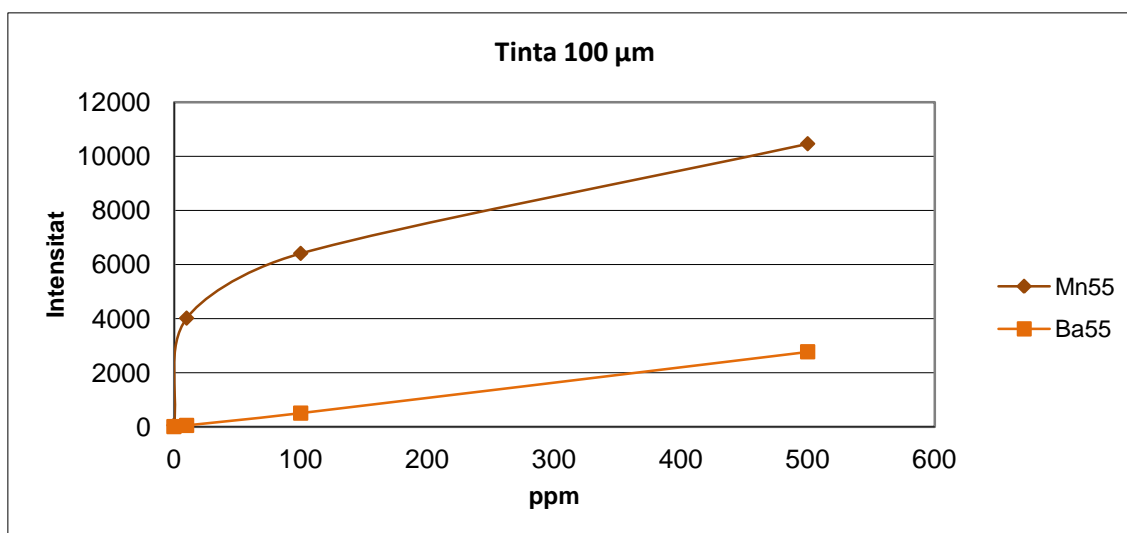


Figura 4.9a. Representació gràfica dels promitjos de les intensitats de tres gotes de patró en Tinta per 100 micres de diàmetre.

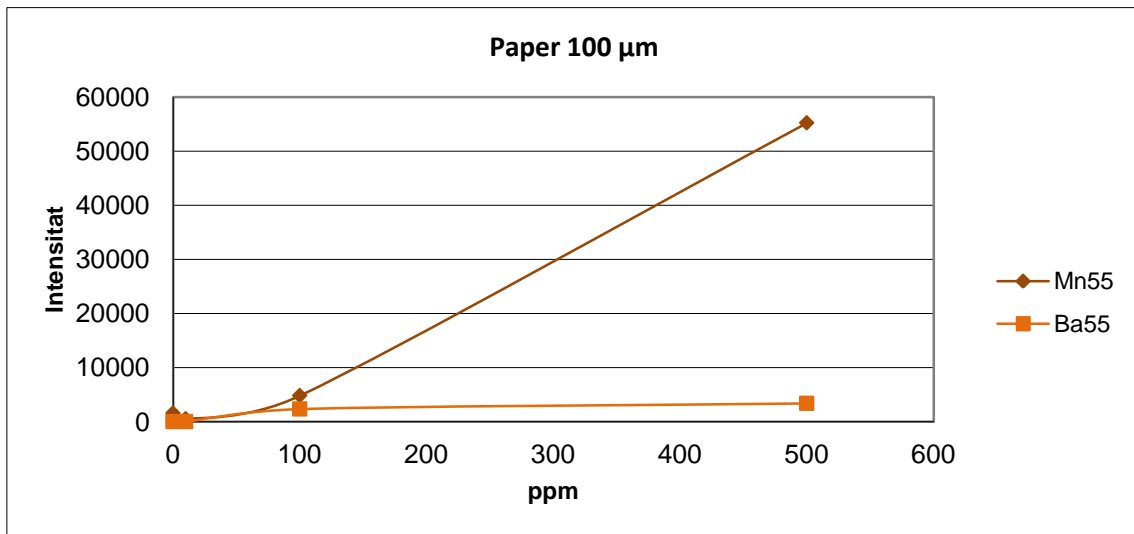


Figura 4.9b. Representació gràfica dels promitjos de les intensitats de tres gotes de patró en paper per 100 micres de diàmetre.

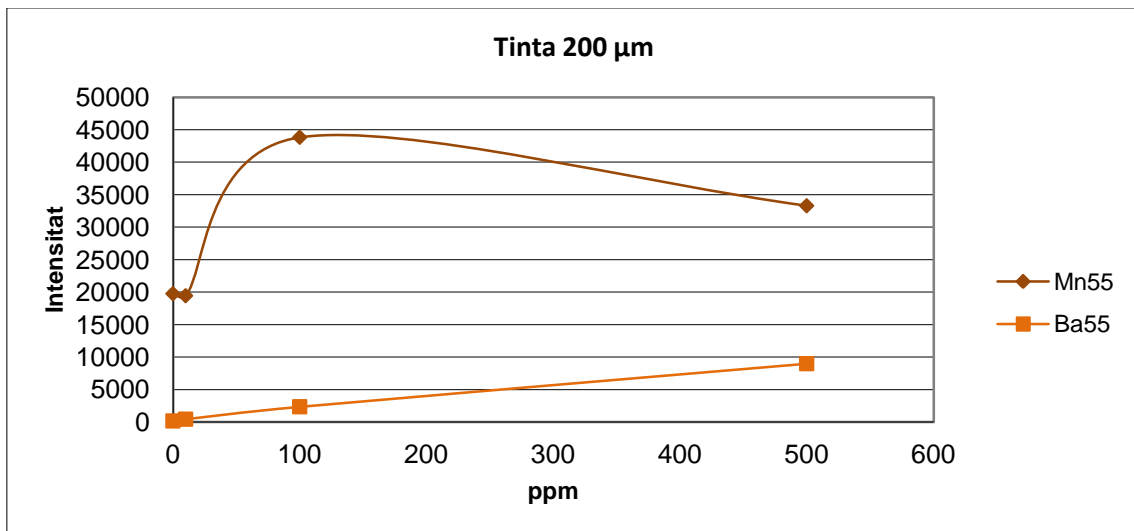


Figura 4.9c Representació gràfica dels promitjos de les intensitats de tres gotes de patró en Tinta per 200 micres de diàmetre.

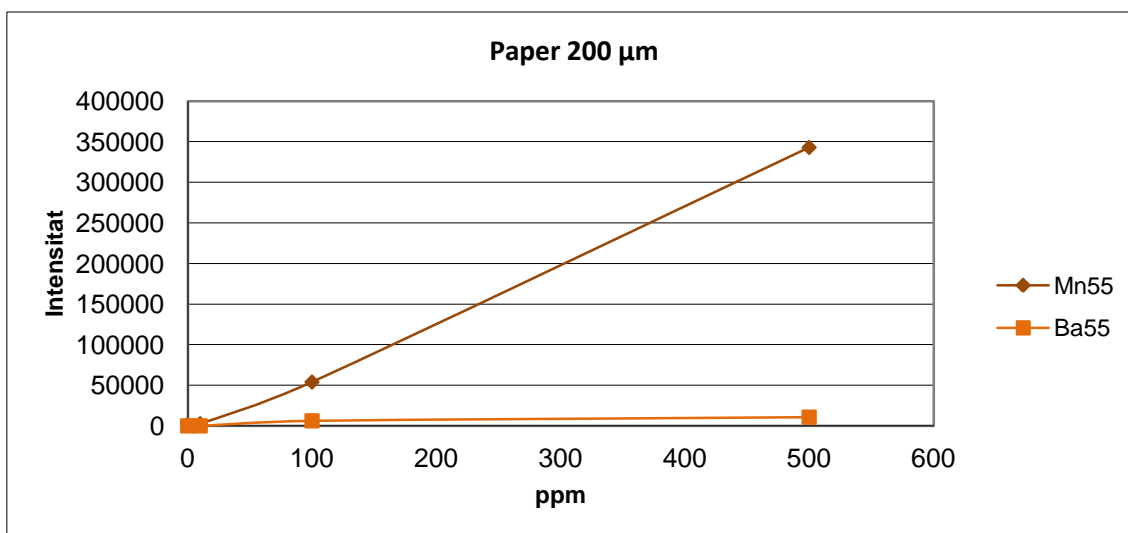


Figura 4.9d Representació gràfica dels promitjos de les intensitats de tres gotes de patró en paper per 200 micres de diàmetre.

En general, no s'observa una relació lineal entre la concentració de patró afegit i el senyal detectat, probablement donat que l'heterogeneïtat en la distribució de l'element afegit emmascara qualsevol possible relació amb la presència de tinta o paper, amb el diàmetre de l'àrea irradiada o l'element.

D'aquest experiment es dedueix que no sembla possible calibrar les variacions observades només amb l'adició d'un patró pel que s'estudia l'adició conjunta d'un patró i un igualador de matriu. La segona conseqüència és que de totes les concentracions assajades, la que és sempre detectada és la de 100 ppm i serà la utilitzada en l'estudi de igualació de matriu.

Finalment, els resultats confirmen que no es possible la determinació de la concentració absoluta dels diferents elements inclosos en el paper per que no es possible l'establiment d'una relació senyals vs. concentració (a banda de que a la pràctica seria molt difícilós reproduir la matriu o trobar un manuscrit sense interès de matriu equivalent al que es volgués analitzar).

■ *Adició de patró, igualació de la matriu i normalització respecte a un element afegit*

La igualació de la matriu té com a objectiu millorar la reproduïbilitat del procés d'ablació afavorint que la quantitat de mostra ablacionada sigui el més semblant possible (independent que es tracti d'una zona amb tinta o paper) i també millorar la distribució del patró.

Atès que la composició dels manuscrits és en general desconeguda, és proposa l'addició de gelatina acompanyant al patró per tal de generar en tots el casos una matriu comparable. La gelatina és un compost que pot ser present als manuscrits i que no genera canvis observables en el document i per tant no en compromet la conservació.

Com en el cas anterior, a la Figura 4.10 es mostra, per dos nivell de concentració de gelatina, la distribució del senyal pel Bari i Manganès, patró a cinc punts diferents dins una mateixa gota sobre tinta o sobre paper (M2 Figura 4.10a. i M1 Figura 4.10b).

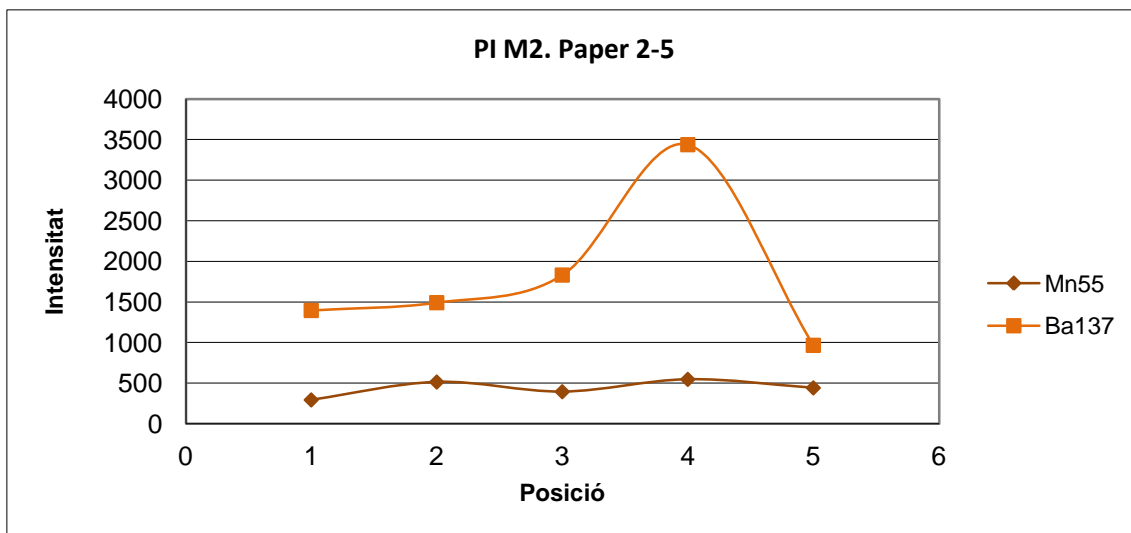
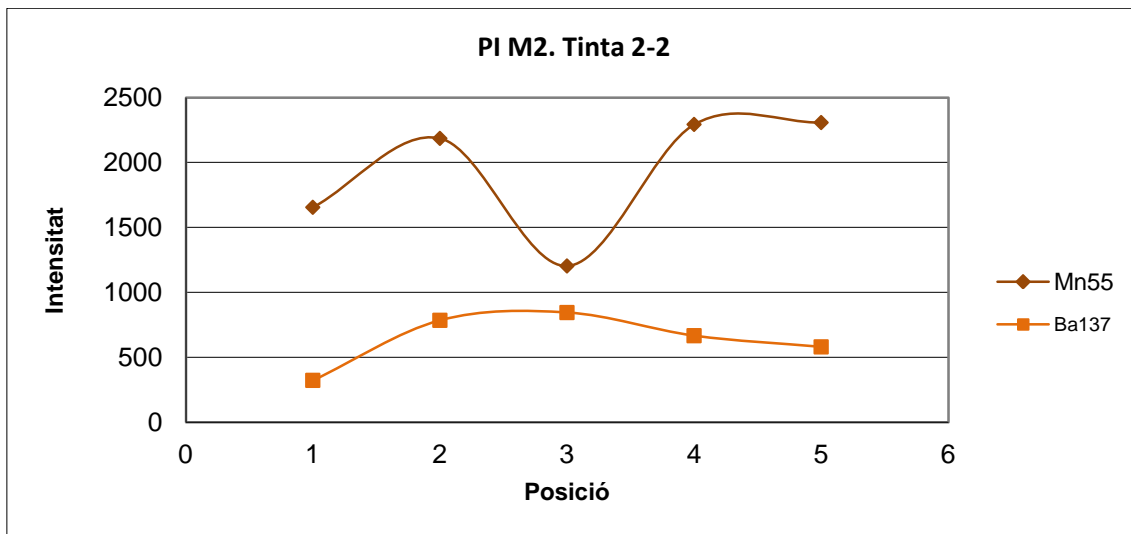


Figura 4.10a Distribució dins gota de patró+gelatina de la intensitat de Mn i Ba (nivell de Gelatina M2) per Tinta (T) i Paper (P).

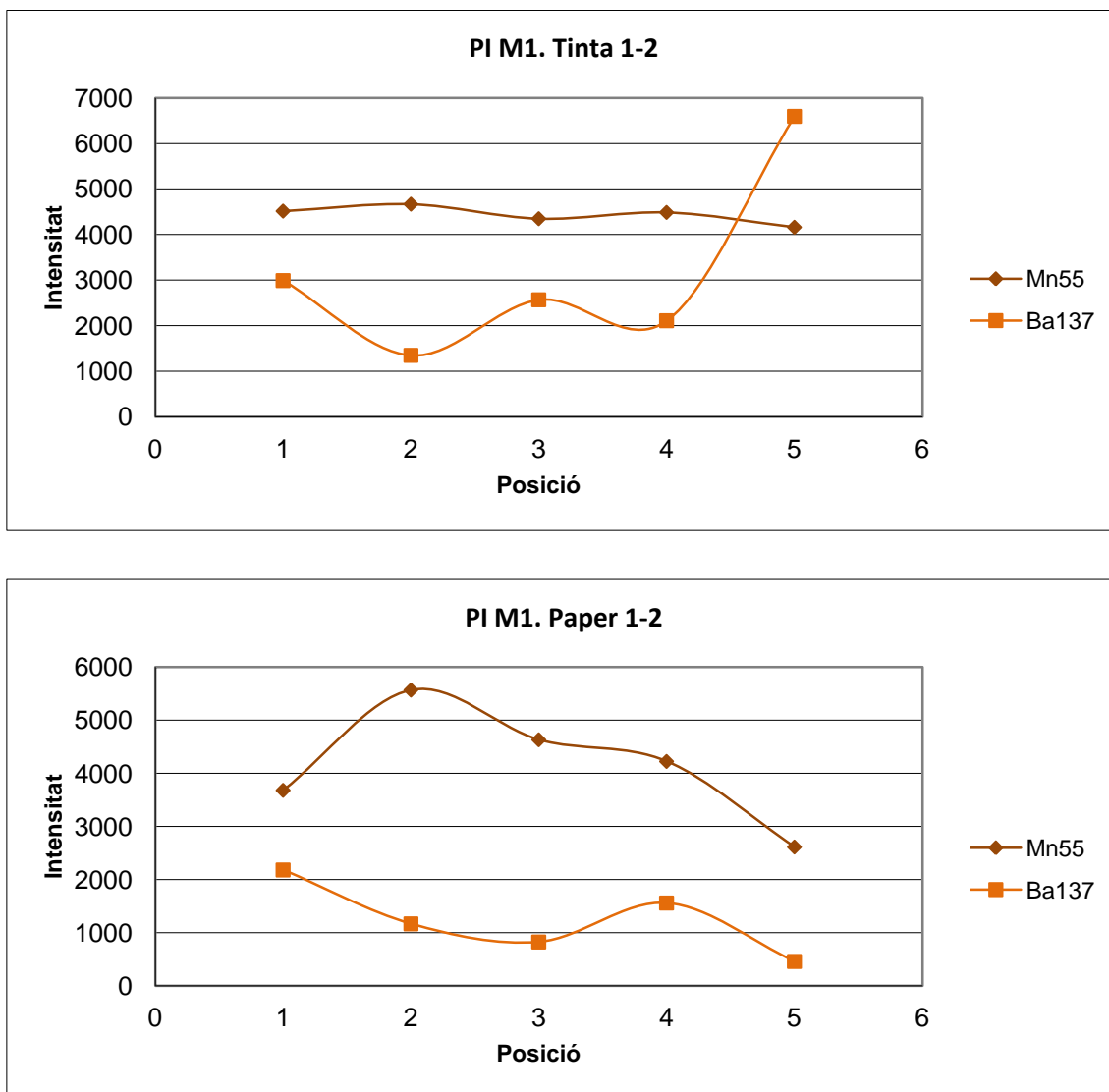


Figura 4.10b Distribució dins gota de patró+gelatina de la intensitat de Mn i Ba (nivell de Gelatina M1) per Tinta (T) i Paper (P)

Es pot observar una clara variabilitat dels senyals obtinguts en funció de la posició. Els promitjos dels valors obtinguts per a la intensitat de Mn i Ba per tres gotes diferents, comparats amb els obtinguts per un blanc que només inclou patró i no gelatina (Blanc), es mostren a la Taula 4.16 (aquesta experimental és feta el mateix dia, sense moviment de cel·la per cadascun dels nivell de condicionador).

Taula 4.16 promitjos dels valors obtinguts per a la intensitat de Mn i Ba per tres gotes diferents, comparats amb els obtinguts per un blanc que només inclou patró i no gelatina (Blanc)

Tinta		Mn- 55	Ba- 136	Paper		Mn- 55	Ba- 136
Blanc	X (n=5)	6,41E+03	5,06E+02	Blanc	X (n=5)	4,81E+03	2,33E+03
	SD (X)	5,21E+02	3,69E+02		SD (X)	1,71E+03	2,32E+02
	RSD	8,13	72,99		RSD	35,58	9,96
M2	X (n=5)	1,82E+03	5,33E+02	M2	X (n=5)	5,19E+02	1,54E+03
	SD (X)	1,88E+02	1,18E+02		SD (X)	1,54E+02	1,68E+02
	RSD	10,35	22,21		RSD	29,73	10,93
M1	X (n=5)	2,60E+03	1,41E+03	M1	X (n=5)	9,15E+01	1,65E+01
	SD (X)	7,21E+02	4,09E+02		SD (X)	2,92E+01	9,71E+00
	RSD	27,77	28,95		RSD	31,91	58,78

A la Taula s'observa com l'addició de la gelatina no millora de forma significativa la reproduïbilitat de les mesures.

Els resultats obtinguts pels elements representatius dels materials constitutius del paper i la tinta (Ca, Mg, Fe) en l'anàlisi de zones de paper i tinta originals sense addició de patró ni condicionador (T-BB, P-BB) i amb adició de patró i condicionador amb dos nivells de gelatina (M2, M1) es mostren a la Taula 4.16b de la pàgina següent (aquesta experimental és feta el mateix dia, sense moviment de cel·la per cadascun dels nivell de condicionador).

Es pot observar com només l'**addició del condicionador** no suposa una millora definida de la reproduïbilitat obtinguda en la mesura del blanc **sense condicionador (BB)** (**RSDtinta** (Ca, Mg, Fe) 13 – 27% (**promig 20%**); **RSDpaper** (Ca, Mg, Fe) 7-30% (**promig 15%**) respecte als que **incloent** gelatina (M2 i M1) (**RSDtinta** (Ca, Mg, Fe) 5 -18% (**promig 12%**); **RSDpaper** (Ca, Mg, Fe) 7-20% (**promig 16%**)).

Tampoc es pot observar un canvi com a conseqüència dels diferents nivell de concentració del condicionador (BB, M2, M1).

Per altre banda, l'aplicació de la **normalització interna amb Mn** a les dues mostres amb condicionador i patró (M2 i M1) pràcticament no varia la dispersió observada ni per la tinta, amb un canvi de **RSDtinta** (Ca, Mg, Fe) 5 -18% (**promig 12%**) a **RSDtinta normalitzadaMn** (Ca, Mg, Fe) 3-25% (**Promig 12%**); ni per a les àrees de paper, **RSDpaper** (Ca, Mg, Fe) 7-20% (**promig 16%**) a **RSDpaper normalitzadaMn** (Ca, Mg, Fe) 4-17% (**Promig 13%**).

Taula 4.16b Resultats d'intensitat de senyal i intensitat de senyal relativa, obtinguts pels elements representatius de la tinta amb patró intern i dos nivells de condicionador de matriu.

Tinta	Ca-44/			Mg-24/			Fe-56/		
	Ca-44	Mg-24	Fe-56	Mn-55	Mn-55	Mn-55	Ba-136	Ba-136	Ba-136
Tinta BB 1a	19463	39679	135558						
	2598	10878	26323						
	13.3	27.4	19.4						
Traç + Patró T2	15180.7	22245.9	94265.0	3.4	4.9	20.9	5.4	8.1	34.4
M2	804.0	1905.4	7851.0	0.1	0.5	2.2	0.4	1.5	6.2
	5.3	8.6	8.3	2.9	10.5	10.6	7.8	18.4	18.0
Tinta + Patró T1	26377.7	49825.3	78904.9	3.2	6.1	9.9	5.5	10.6	17.2
M1	4679.8	8970.2	10910.1	0.4	0.7	2.5	1.1	2.2	6.6
	17.7	18.0	13.8	11.9	11.1	25.2	19.4	20.4	38.4

Taula 4.16b Resultats d'intensitat de senyal i intensitat de senyal relativa de senyal relativa, obtinguts pels elements representatius del paper amb patró intern i dos nivells de condicionador de matriu.

Paper	Ca-44	Mg-24	Fe-56	Ca-44/		Mg-24/		Fe-56/						
				Mn-55	Mn-55	Mn-55	Mn-55	Ba-136	Ba-136	Ba-136	Ba-136			
Paper BB 1a	X(3(5))	7569	4286	4619										
	SD	569	291	1402										
	RSD	7.5	6.8	30.4										
Paper + Patró P2	X(3(5))	5941.6	3627.1	3362.4	4.1	2.5	2.4	2.1	1.3	1.2				
M2	SD	439.7	649.1	629.8	0.2	0.3	0.4	0.1	0.1	0.2				
	RSD	7.4	17.9	18.7	4.4	11.6	15.3	6.2	10.9	14.3				
Paper + Patró P1	X(3(5))	17739.8	13374.5	7312.2	3.2	2.1	1.4	5.7	4.2	2.6				
M1	SD	2921.9	2078.2	1478.3	0.3	0.4	0.2	0.5	0.5	0.1				
	RSD	16.5	15.5	20.2	9.8	16.5	17.3	9.0	12.2	5.4				

La normalització amb Bari presenta un comportament semblant amb una dispersió lleugerament més gran per a la tinta **RSDtinta normalitzadaBa** (Ca, Mg, Fe) 7-38% (**Promig 20%**); **RSDpaper normalitzadaBa** (Ca, Mg, Fe) 6-14% (**Promig 10%**).

Els resultats en conjunt, mostren que la heterogeneïtat de la distribució del patró sobre la superfície de la gota predomina sobre qualsevol millora en la correcció de la quantitat de mostra analitzada en cada ablació com a conseqüència de la normalització o la igualació de matriu.

– B) Normalització respecte a un element constituent dels manuscrits.

Un estudi preliminar de fragments de manuscrit sotmesos al tractament en diferents solvents va mostrar que la concentració d'Alumini no variava de forma significativa pel dos casos estudiats (Paper Instrumentum + Tinta Instrumentum; Paper Instrumentum + tinta de laboratori) i que el seu senyal era prou intens (Taula 4.17). Per aquesta raó es va triar l'Alumini com element per estudiar una normalització interna que pogués corregir les possibles variacions relacionades amb la diferent quantitat de material ablacionat quan la matriu i les condicions instrumentals són diferents.

Taula 4.17 Resultats dels anàlisis per ICP/MS de mostres de paper i de paper i tinta de laboratori sotmeses als diferents tractaments de conservació

		Intstrumentum/ Tinta de Laboratori						
[µg/g] a la mostra		Ca	Mg	Fe	Cu	Al	Mn	Ba
Blanc paper	m3	3534	2789	972	27.9	613.3	35.1	11.3
Bany aigua paper	m1	2944	2234	935	21.1	645.5	34.9	10.5
Bany mixte paper	m2	2925	2314	979	24.4	659.3	35.8	11.6
Blanc paper + tinta	m6	4094	2989	4870	25.8	613.8	39.9	11.9
Bany aigua paper + tinta	m4	2058	1933	2400	21.5	584.3	34.6	9.8
Bany mixte paper + tinta	m5	2890	2071	2527	21.0	615.7	36.9	12.0
tinta sola*	m7.1	172	119	10429	-1.3	10.8	5.0	2.7

Taula 4.17 Resultats dels anàlisis per ICP/MS de mostres de paper i de paper i tinta original sotmeses als diferents tractaments de conservació

		Instrumentum/ Tinta Instrumentum						
[µg/g] a la mostra		Ca	Mg	Fe	Cu	Al	Mn	Ba
Blanc paper	m11	4167.6	2766.6	1052.1	22.92	670.8	37.26	10.99
Bany aigua paper	m12	3104.6	2134.7	1141.1	15.49	703.0	38.05	10.20
Bany mixt paper	m13	3287.0	2171.0	1013.8	15.35	675.9	37.90	10.98
Blanc paper + tinta	m08	4521.0	3163.7	1362.1	22.87	709.3	50.08	10.31
Bany aigua paper + tinta	m09	3446.9	2093.9	981.5	14.03	642.6	46.12	8.49
Bany mixte paper + tinta	m10	3876.2	2238.2	1381.0	18.51	676.9	49.31	10.50
tinta sola*	m14	15711.8	6456.6	12692.1	33.47	1935.1	133.26	24.48

A la següent Taula 4.18 de la pàgina següent es mostren els resultats corresponents a les mateixes mostres presentades anteriorment però normalitzades ara amb el Alumini constituent (aquesta experimental és feta el mateix dia, sense moviment de cel·la per cadascun dels nivell de condicionador).

Es pot observar per a la tinta com la **normalització amb Al** per la mostra sense patró ni condicionador (BB) millora lleugerament la dispersió respecte als valors no normalitzats (**RSDtinta** (Ca, Mg, Fe) 13 – 27% (**promig 20%**), **RSDtinta normalitzadaAl** (Ca, Mg, Fe) 5-11% (**Promig 7,5%**)) i també els obtinguts amb normalització amb patró de **Mn i condicionador** per les mostres M2 i M1 (**RSDtinta normalitzadaMn** (Ca, Mg, Fe) 3-25% (**Promig 12%**)).

Per les àrees de paper, la normalització amb Al manté el mateix nivell de dispersió per la mostra BB (**RSDpaper** (Ca, Mg, Fe) 7-30% (**promig 15%**), **RSDpaper normalitzadaAl** (Ca, Mg, Fe) 7-21% (**Promig 15%**)) i pels valors obtinguts amb normalització amb patró de **Mn i condicionador** per les mostres M2 i M1 (**RSDpaper normalitzadaMn** (Ca, Mg, Fe) 4-17% (**Promig 13%**)).

Taula 4.18b. Resultats d'intensitat de senyal i intensitat normalitzada obtinguts pels elements representatius en la tinta amb patró intern i normalització segons un element present en la matriu de les mostres

Tinta	Ca-44	Mg-24	Fe-56	Ca-44/		Mg-24/		Fe-56/											
				Mn-55	Mn-55	Mn-55	Mn-55	Al-27	Al-27	Al-27	Al-27								
Tinta BB 1a	19463	39679	135558																
	2598	10878	26323																
	13.3	27.4	19.4																
Tinta + Patró T2	15180.7	22245.9	94265.0	3.4	4.9	20.9	1.2	1.7	7.2										
M2	804.0	1905.4	7851.0	0.1	0.5	2.2	0.1	0.1	0.6										
	5.3	8.6	8.3	2.9	10.5	10.6	4.7	7.4	7.9										
Tinta + Patró T1	26377.7	49825.3	78904.9	3.2	6.1	9.9	1.6	3.0	4.8										
M1	4679.8	8970.2	10910.1	0.4	0.7	2.5	0.2	0.4	0.1										
	17.7	18.0	13.8	11.9	11.1	25.2	14.4	12.7	2.5										

Taula 4.18b. Resultats d'intensitat de senyal i intensitat normalitzada obtinguts pels elements representatius del paper amb patró intern i normalització segons un element present en la matriu de les mostres (Al).

Paper	Ca-44			Mg-24			Fe-56		
	Ca-44	Mg-24	Fe-56	Mn-55	Mn-55	Mn-55	Ca-44	Mg-24	Fe-56
Paper BB 1a	7569	4286	4619	1.9	1.1	1.1	1.9	1.1	1.1
	569	291	1402	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2
	7.5	6.8	30.4	15.9	6.7	21.0	15.9	6.7	21.0
Paper + Patró P2	5941.6	3627.1	3362.4	4.1	2.5	2.4	2.4	1.4	1.3
M2	439.7	649.1	629.8	0.2	0.3	0.4	0.2	0.1	0.1
	7.4	17.9	18.7	4.4	11.6	15.3	8.7	5.6	7.3
Paper + Patró P1	17739.8	13374.5	7312.2	3.2	2.1	1.4	4.6	3.3	1.9
M1	2921.9	2078.2	1478.3	0.3	0.4	0.2	0.5	0.7	0.3
	16.5	15.5	20.2	9.8	16.5	17.3	10.5	20.1	15.6

En conjunt, la normalització amb un element constitutiu del propi manuscrit com l'Al sembla que és l'opció més senzilla i que redueix de manera important la variabilitat dels resultats acostant-los als valors de referència relacionats amb la dispersió introduïda per el sistema instrumental i l'heterogeneïtat de la mostra per un manuscrit on les determinacions es realitzaven el mateix dia (**RSDtinta**(Ca, Mg, Fe) 6-10 % (**Promig 8,4%**); **RSDpaper**(Ca, Mg, Fe) 18-28% (**Promig 24%**).

- *Capacitat del procediment amb normalització interna per a la determinació de la composició relativa de manuscrits mitjançant LA-ICP/MS.*

Per tal d'avaluar la capacitat de la normalització amb Al per les situacions extremes presentades en aquest treball, s'han tractat d'aquesta manera les dades de intensitat obtingudes en:

- 3 sèries de 5 punts obtinguts de una mateixa pàgina sobre paper Instrumentum i sobre el traç de tinta Instrumentum (mesures fetes el mateix dia, sense canvi de cel·la amb àrea irradiada 100 µm) (Taula 4.11a) i
- 3 sèries de 5 punts obtinguts en l'anàlisi de paper i tinta Instrumentum (mateixa pàgina, diferents dies, canvi de cel·la, àrea irradiada 100 µm) (Taula 4.11b).

Els resultats es mostren a les Taules 4.19a i Taula 4.19b.

Taula 4.19a Resultats obtinguts amb la normalització per un element present en la matriu de la mostra per mesures fetes el mateix dia, sense canvi de cel·la amb àrea irradiada 100 µm. Tinta

Tinta	Ca- 44/Al-27			Mg- 24/Al-27			Fe- 56/Al-27		
	X	SD (X)	RSD	X	SD (X)	RSD	X	SD (X)	RSD
serie 1 (n=5)	0.80	0.09	11.55	1.82	0.14	7.94	7.18	0.38	5.23
serie 2 (n=5)	0.91	0.09	9.80	1.93	0.12	6.14	7.37	0.60	8.20
serie 3 (n=5)	0.89	0.12	13.21	1.83	0.20	11.11	7.77	0.36	4.65
X (n=3)	8.66E-01			1.86E+00			7.44E+00		
SD (X)	0.06			0.06			0.30		
RSD	6.57			3.40			4.07		

Taula 4.19a Resultats obtinguts amb la normalització per un element present en la matriu de la mostra per mesures fetes el mateix dia, sense canvi de cel·la amb àrea irradiada 100 µm. Paper

Paper	Ca- 44/Al-27			Mg- 24/Al-27			Fe- 56/Al-27		
	X	SD (X)	RSD	X	SD (X)	RSD	X	SD (X)	RSD
serie 1 (n=5)	1.88	0.39	20.84	1.37	0.38	27.91	1.05	0.39	36.63
serie 2 (n=5)	2.31	0.59	25.56	1.55	0.31	19.75	0.94	0.17	17.83
serie 3 (n=5)	1.97	0.55	27.97	1.36	0.60	44.13	0.98	0.28	28.20
X (n=3)	2.05E+00			1.43E+00			9.92E-01		
SD (X)	0.23			0.10			0.06		
RSD	11.12			7.29			5.83		

En el primer cas, on les condicions d'anàlisi són les més estables possibles, es pot observar per la tinta com la normalització amb Al millora la dispersió respecte als valors no normalitzats ((**RSD_{tinta}(Ca, Mg, Fe) 6-10 % (Promig 8,4%)**, **RSD_{tinta normalitzadaAl} 4-7% (Promig 5%)**). Aquesta millora es manifesta també en l'anàlisi del paper, encara que amb una certa variabilitat on els valors no normalitzats **RSD_{paper}(Ca, Mg, Fe) 18-28% (Promig 24%)** decreixen a **RSD_{paper normalitzadaAl} 6-11% (Promig 8,1%)**) probablement pels mateixos factors. És difícil atribuir aquesta millora, però podria relacionar-se amb la minimització dels factors derivats de la variabilitat instrumental al llarg del temps i potser també a la correcció de part de la heterogeneïtat en la distribució dels materials i de la quantitat de mostra ablacionada en cada irradiació.

Taula 4.19b Resultats obtinguts amb la normalització per un element present en la matriu de la mostra per mesures fetes diferents dies, canvi de cel·la, àrea irradiada 100 µm

Ca- 44/ Al-27	Paper		Tinta		Mg- 24/ Al-27	Paper		Tinta		Fe- 56/ Al-27	Paper		Tinta	
	X	SD (X)	RSD	X		SD (X)	RSD	X	SD (X)		RSD	X	SD (X)	RSD
X (n=3)	2.45	1.32		X (n=3)	1.29	2.13	X (n=3)	1.45	6.74					
SD (X)	0.75	0.36		SD (X)	0.43	0.21	SD (X)	0.51	0.24					
RSD	30.67	27.49		RSD	32.96	9.99	RSD	35.40	3.60					

En aquest segon cas, les condicions són les més variables esperades per que encara que tots els fragments de manuscrit són de la mateixa pàgina, no són contigus, com en el cas anterior, si no de parts diferents del full. En aquest cas es pot observar per la tinta com la normalització amb Al millora notablement la dispersió respecte als valors no normalitzats, que incorporaven clarament la variabilitat addicional no explicable pels factors estudiats de manera separada, **RSDtinta** (Ca, Mg, Fe) 37- 62% (**Promig 53%**), **RSDtinta normalitzadaAl** (Ca, Mg, Fe) 4-28% (**Promig 14%**). Aquesta millora es manifesta també, encara que en menor extensió, en l'anàlisi del paper on els no normalitzats mostren una variabilitat més gran (**RSDpaper** (Ca, Mg, Fe) 33-67% (**promig 48%**) que els normalitzats per Al **RSDpaper normalitzadaAl** (Ca, Mg, Fe) 31-35% (**Promig 33%**)).

Aquests nous valors, encara que importants, s'apropen als de referència obtinguts en l'anàlisi d'un mateix dia (**RSDtinta**(Ca, Mg, Fe) 6-10 % (**Promig 8,4%**), **RSDpaper**(Ca, Mg, Fe) 18-28% (**Promig 24%**). El increment seria la conseqüència de la variabilitat instrumental entre diferents dies, que està estimada en 0.9 + 3.4%, i la variabilitat afegida addicional no explicada que seria parcialment corregida, de la mateixa manera que la heterogeneïtat i la quantitat de mostra ablacionada, per la normalització amb Al.

Podem resumir la **variabilitat** lligada a anàlisi de manuscrits (**heterogeneïtat**) i **variabilitat instrumental addicional** per a determinacions fetes amb mesures promig de tres series de cinc polsos realitzats en diferents sessions experimentals de la següent forma:

Contribució de la **heterogeneïtat del manuscrit**: àrees de **tinta 7%** (8,4 – 0,9); àrees de **paper 23%** (24 – 0,9).

Contribució de la variabilitat **instrumental addicional**: àrees de **tinta i paper 20%**.

Contribució de la variabilitat de la quantitat de mostra ablacionada com a conseqüència del **canvi de matriu: no estimada**.

El total de la variabilitat (instrumental a curt, mig termini i l'addicional desconeguda+ la heterogeneïtat del manuscrit) es podria reduir amb un **calibratge**:

- per **normalització interna** amb un **patró** addicionat i **condicionador de matriu** (Mn i gelatina) reduint la variabilitat a **RSDtinta 11%** (12 – 0,9) i **RSDpaper 12%** (13 – 0,9) (incloent només variabilitat instrumental a curt termini en aquest cas).

- per **normalització interna** amb un **element constitutiu** constant (Al) reduint-se la variabilitat a **RSDtinta 10%** (14 -0,9 – 3,4) i **RSDpaper 29%** (33 – 0,9 – 3,4) (incloent variabilitat instrumental a mig termini).

A partir d'aquests resultats el **protocol para la determinació de la composició relativa d'un manuscrits per LA-ICP/MS** inclouria la realització d'una sèrie de cinc mesures sobre punts equivalents i representatius de l'àrea que es vol analitzar i la normalització dels senyals obtinguts respecte a la d'un element present al manuscrit i que no estigués afectat pels tractaments soferts pel manuscrit (en aquest cas l'Al).

Quan s'aplica aquest protocol per una àrea irradiada de 100 µm (en diferents dies amb canvi de la posició de la cel·la, diferents pàgines d'un mateix manuscrit) la dispersió dels resultats obtinguts per el cas d'una única sèrie de cinc punts seria la presentada anteriorment de **RSDtinta normalitzadaAl** (Ca, Mg, Fe) 4-28% (**Promig 14%**), **RSDpaper normalitzadaAl** (Ca, Mg, Fe) 31-35% (**Promig 33%**)).

Sempre que les característiques de la mostra ho permetin, es recomana ampliar el nombre de punts analitzats per tal de millorar la representativitat i reproduïbilitat dels resultats.

El protocol amb normalització interna amb un element constitutiu és experimentalment el més fàcil d'aplicar i mostra una variabilitat, incloent-t'hi la variació a mig termini, propera a la derivada de la heterogeneïtat dels manuscrit.

Aquest protocol permetria l'obtenció de valors relatius de concentració i normalitzaria els efectes derivats de la variabilitat instrumental i probablement també de l'heterogeneïtat en la distribució dels materials constitutius i la diferent quantitat de material ablacionat com a conseqüència de canvis de matriu. No podria corregir, les variacions derivades del processos que succeeixen a la torxa del ICP, especialment si les característiques físiques de les partícules ablacionades són diferents.

Per a l'aplicació del procediment cal establir prèviament quin serà l'element de referència per la normalització que es manté constant al llarg de tot el conjunt experimental.

L'aplicació del procediment permetria la comparació de resultats obtinguts en diferents sessions experimentals sobre un mateix manuscrit independentment de la matriu. Així es podrien comparar resultats sobre àrees de tinta i sobre paper així com resultats obtinguts després de diferents tractaments de neteja amb solvents. Tot i això es recomana la planificació

experimental de manera que les condicions experimentals entre les diferents sessions siguin el més similar possibles.

La comparació de resultats entre diferents manuscrits dependrà de l'element seleccionat per a la normalització en cada cas. En qualsevol cas, sí serà possible la comparació de l'efecte produït per diferents tractaments ja que els resultats són complets dins un mateix manuscrit.

La comparació en termes absoluts de la concentració dels elements requeriria d'un calibratge extern que determinés la concentració per un procediment convencional de dissolució total.

L'aplicació del material de control "gomet" seria de interès pel seguiment del correcte funcionament instrumental encara que la aplicació de la normalització no faria necessari la correcció de les intensitats a partir dels senyals obtinguts amb el material de control.

- *Estudi comparatiu de la capacitat de Ablació Làser vers Dissolució total ambdós amb detecció ICP/MS per l'anàlisi de manuscrits.*

Com s'ha indicat en el paràgraf anterior, la fase prèvia de dissolució total no pot ser emprada de forma habitual en l'estudi de manuscrits per l'elevada quantitat de mostra necessària. S'aplica en aquest apartat per que no existeixen manuscrits de composició coneguda amb els que poder avaluar els resultats obtinguts amb el sistema LA-ICP/MS.

El manuscrit emprat és un document administratiu del s. XVII anomenat Instrumentum que és escrit amb tinta ferrogàlica (Tinta: Instrumentum, Paper: Instrumentum (codi mostra TI-PI). També, sobre zones pàgines en blanc d'aquest mateix manuscrit, s'ha aplicat una tinta ferrogàlica preparada en l'actualitat (Tinta de laboratori). Aquest manuscrit compost per Tinta: tinta de laboratori, Paper:Instrumentum rep el codi de TL-PI.

Atès que el procediment no permet la determinació de concentracions absolutes, la comparació es planteja observant el canvi relatiu del senyal dels diferents elements seleccionats representatius de la tinta (Fe) i del paper (Ca, Mg) normalitzada respecte a un element del propi manuscrit (Al) com a conseqüència de l'aplicació de diferents tractaments aquosos (aigua i aigua/alcohol). L'efecte d'aquests solvents en els manuscrits es discutirà al següent apartat.

Per cada element es determinarà el canvi del senyal normalitzat com a conseqüència del tractament aquos (A, aigua; AA, aigua+alcohol) respecte al senyal normalitzat del blanc (B).

La variabilitat que pot esperar-se per als senyals normalitzades són les establertes apartats anteriors de 14% per zones amb tinta i 33% per zones de paper, per determinacions que incloguin una sèrie de cinc mesures.

Pel procediment basat en la dissolució total s'han realitzat 3 anàlisi independents sobre mostres no tractades (B), mostres tractades amb aigua (A) i mostres tractades amb aigua i alcohol (AA) del manuscrit Instrumentum (TI-PI) i un replicat de cada tipologia per el manuscrit amb tinta ferrogàlica recent (TL-PI), degut a la limitada disponibilitat de pàgines en blanc no s'ha pogut realitzar per triplicat. Per les tres situacions, (B, A, AA), s'han analitzat fragments de manuscrit que incloïen una línia escrita i d'altres que només eren paper. La grandària dels fragments en tots els casos era de 1x10 cm.

En el cas del procediment que empra l'ablació làser, els sistema LA-ICP/MS és el descrit a la part experimental amb un feix de 100 µm de diàmetre. S'han realitzat també els anàlisi de les mostres diferentment tractades (B, A, AA) seguint una xarxa de punts com la mostrada a la Figura 4.11 que inclou set determinacions sobre el traç de tinta i tres línies de 8 determinacions a la zona del paper, quatre a cada banda del traç.

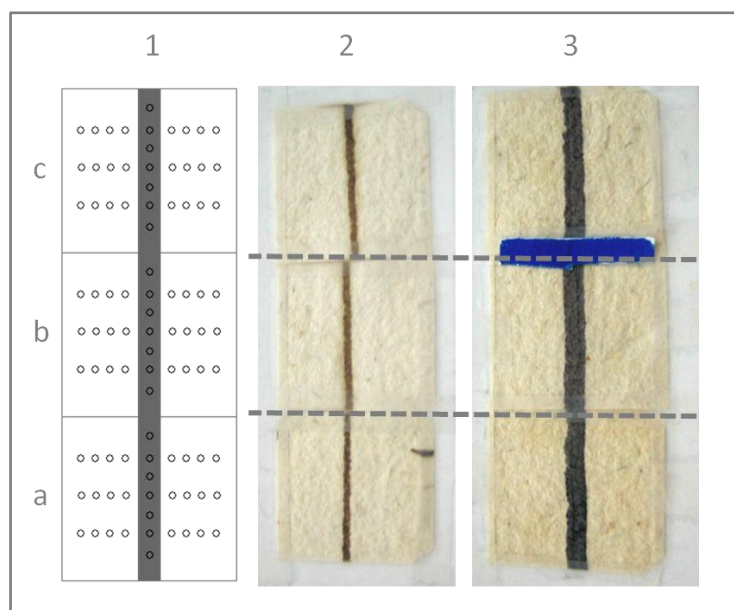


Figura 4.11 Imatge dels fragments utilitzats per l'anàlisi per LA-ICP/MS. En la vertical 1) esquema del procediment experimental; 2) fragments TI-PI; 3) fragments TL-PI; En la horitzontal c) fragment sense tractar; b) fragment amb tractament A; a) fragment amb tractament AA.

A partir d'aquest conjunt de mesures i per tot dos tipus de manuscrits (TI-PI, TL-PI) els resultats presentats corresponen a una única sèrie cinc mesures, per l'estudi del traç (n=1x5), i a la tractament de tres sèries de cinc mesures per les àrees de paper (n=3x5). Els resultats corresponent a la dissolució total i LA es mostren a la Taula 4.20 a i b.

Taula 4.20 a. Resultats d'intensitat de senyal i intensitat relativa de l'efecte de tractament en mostres Instrumentum amb tinta original

TI-PI		TD (%)			TD/Al (%)			LA/Al (%)		
		Ca	Mg	Fe	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al
Tinta	A/B	80 ± 12	74 ± 7	82 ± 5	90 ± 17	83 ± 10	93 ± 7	99 ± 18	74 ± 10	89 ± 13
	AA/B	86 ± 13	79 ± 9	96 ± 10	95 ± 23	86 ± 19	105 ± 15	63 ± 11	69 ± 8	101 ± 14
Paper	A/B	78 ± 10	78 ± 4	108 ± 9	74 ± 5	74 ± 2	102 ± 8	99 ± 15	98 ± 25	95 ± 17
	AA/B	77 ± 4	78 ± 3	101 ± 9	75 ± 3	76 ± 2	98 ± 09	85 ± 7	105 ± 23	100 ± 15

Taula 4.20b. Resultats d'intensitat de senyal i intensitat relativa de l'efecte de tractament en mostres Instrumentum amb tinta de laboratori

TL-PI		TD (%)			TD/Al (%)			LA/Al (%)		
		Ca	Mg	Fe	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al
Tinta	A/B	50	64	49	52	67	51	103 ± 35	76 ± 17	55 ± 33
	AA/B	63	62	46	63	61	46	96 ± 32	83 ± 20	62 ± 27
Paper	A/B	83	80	96	79	76	91	119 ± 9	98 ± 28	84 ± 10
	AA/B	83	83	101	77	77	101	111 ± 8	104 ± 30	82 ± 8

Els resultats del conjunt de les tres primeres columnes (TD) corresponen al percentatge respecte al blanc que resta a les mostres després d'aplicar el corresponent tractament aquós

(A/B; i AA/B). Les dades per a cada determinació estan expressades en concentració dels elements Ca, Mg i Fe en $\mu\text{g/g}$ mostra i pixel de tinta, per les zones de tinta; i $\mu\text{g/g}$ mostra per les zones de paper.

Els resultats del segon conjunt de tres columnes (TD/Al) corresponen a les mateixes dades per en aquest cas les concentracions són normalitzades respecte a la concentració d'Al.

El tercer conjunt de dades (LA/Al) correspon a l'anàlisi amb LA-ICP/MS, en aquest cas totes les dades estan expressades com a intensitat de senyal de l'isòtop corresponent Ca-44, Mg-24 i Fe-56 (normalitzada respecte a la intensitat d'Alumini, Al-27, i píxels de tinta, per les zona de tinta; i només respecte a la intensitat d'Alumini per les zones de paper.

La discussió es centrarà en el Fe, com a element més característic de la tinta, i en el Ca i Mg com a elements característics del paper.

Començant pel conjunt de dades corresponents a TD (TI-PI), es pot observar que la dispersió corresponent als tres replicats és relativament elevada (+/- 4 a +/- 10). Part d'aquesta variabilitat pot atribuir-se al procés de dissolució i mesura, però es també probable que hi contribueixi la tipologia de mostra, ja que resulta difícil que tots els fragments replicats siguin iguals encara que els valors obtinguts siguin valors relatius respecte al blanc de concentracions i per unitat de pes i pixel de tinta.

Atès que els valors obtinguts de l'experiment de dissolució total serveixen de referència per avaluar el sistema d'ablació làser, el següent conjunt de dades correspon a les mateixes de TD però on la concentració de cada element ha estat normalitzat respecte a la concentració d'Alumini a la mateixa mostra (TD/Al); que és la normalització emprada en les determinacions amb LA/Al.

Es pot observar pel manuscrit TI-PI, que la proporció A/B i AA/B corresponen al Fe a la zona escrita augmenta de manera sistemàtica per tots dos tractaments quan es normalitza per l'Al (encara que del ordre de la desviació standard); mentre que les proporcions corresponents, també als dos tractaments, pel Ca i Mg a la zona del paper, es mantenen similars abans i després de normalitzar.

El increment de les proporcions per les zones de tinta podria atribuir-se a una dissolució parcial de l'Alumini associat a la tinta a les zones de traç durant el tractament. Aquest fet produiria que la relació entre la concentració de l'element i l'Al s'incrementés lleugerament

respecte al Blanc, com s'observa a les dades. Pel cas de les àrees de paper no escrites, és possible que la composició i morfologia de les partícules que incloguin Al sigui diferent i menys soluble, el que tindria com a conseqüència que les proporcions es mantinguessin.

Els resultats obtinguts sobre el manuscrit format per TL-PI, mostren un comportament similar al descrit anteriorment. Per les zones de tinta, el increment de la proporció pel Fe per la tinta ferro gàl·lica moderna és menor, probablement per una més baixa dissolució diferencial de l'Alumini relacionada amb la seva menor concentració i potser també la seva composició, grandària de partícula i grau d'envelliment. El comportament del Ca i Mg a la zona del paper és equivalent com era d'esperar atès que el suport és el mateix per tots dos manuscrits.

La dissolució d'Alumini durant els tractaments aquosos de les mostres amb tinta no va ser observada en l'estudi preliminar per determinar l'element seleccionat per la normalització, probablement per que la dispersió de resultats esmentada anteriorment emmascara petites variacions. Aquesta situació emfatitza la importància de la selecció de l'element emprat en la normalització però també les limitacions derivades del treball amb manuscrits reals.

En conjunt els resultats obtinguts per TD i TD/Al són prou similars com per a poder emprar aquest darrers com a base per a la comparació amb els obtinguts amb el sistema LA-ICP/MS.

Els resultats corresponents a LA es mostren al tercer grup de columnes. Per al manuscrit TI-PI, la dispersió experimental de resultats obtinguda després dels tractaments aquosos és del 14% pel Fe en les àrees de tinta i del 18% pel Ca i el Mg a les àrees de paper.

Comparant el valors obtinguts amb TD/Al i amb LA, la proporció de Fe que es manté a les àrees de tinta del manuscrit després dels tractaments és equivalent amb tots dos procediments. La semblança d'aquest dos resultats indica que el fet que en LA la zona analitzada corresponent al traç estigui totalment coberta de tinta, mentre que en TD aquest recobriment no sigui total, no canvia els resultats relatius obtinguts respecte a l'efecte dels tractaments.

Per a les zones de paper, s'observa que la proporció obtinguda amb LA és superior, entre el 10-20%, a la establerta amb TD/Al. L'explicació per aquesta diferència és difícil. Una possible hipòtesi estaria relacionada amb la grandària de la partícula associada a aquests elements amb cada procediment quan la mostra arriba al plasma. Pel cas de dissolució total, seria de l'ordre dels ions solvatats mentre que en el cas de l'ablació és possible que siguin agregats molt més grans, ja que les càrregues del paper existeixen com a partícules discretes dins la xarxa de fibres que el formen. L'eficiència d'atomització del plasma depèn d'aquest estat d'agregació i

la diferència de intensitat de la senyal podria estar relacionada amb aquest fet. Aquest mecanisme podria també ser una de les causes que determinessin el diferent comportament de l'Alumini a la zona de la tinta i del paper comentat anteriorment.

Pel manuscrit TL-PI, els resultats pel Fe a les zones de tinta es també equivalent en totes dues tècniques; pel Ca i el Mg, la diferència del percentatge que es manté al manuscrit en les zones de paper és molt més gran. No tenim una explicació per aquests valors que podrien estar relacionats amb el diferent comportament de la tinta envellida naturalment i la tinta moderna no envellida sobre el manuscrit i també en la diferent quantitat de tinta present en cada manuscrit, probablement més gran pel TL-PI. Aquesta hipòtesi podria tenir també relació amb el percentatges de Ca i Mg trobats a la zona de Tinta en TD, relativament més baixos als observats en la zona de paper per la mateixa tècnica i els equivalents observats en el manuscrit TI-PI, ja que, de fet, totes les anàlisis de les zones de paper podrien ser considerades com a replicats d'una mateixa mostra.

Cal indicar que en general, per manuscrits envellits de forma natural, la diferència de percentatges entre TD/Al i LA no és molt més gran que la incertesa associada a cada resultat, si bé la tendència és clara.

En qualsevol cas, i mantenint present la variabilitat dels resultats obtinguts amb LA, la tècnica proporciona informació sobre els canvis de composició derivats dels tractaments aquosos.

4.2.4. Conclusions Parcial

L'estudi de l'estabilitat del sistema d'ablació ha permès establir la variabilitat en l'energia de làser, el posicionament de la cel·la i les condicions del detector ICP/MS mitjançant l'anàlisi d'un material de control que és pot introduir, sense deteriorament de l'objecte, dins la pròpia cel·la de mesura. Aquesta variabilitat instrumental a curt termini és acotada al 9.5 %, quan l'àrea irradiada és de 100 micres, i 8.2%, quan l'àrea irradiada és 200 micres. Aquesta variabilitat augmenta en aproximadament un 25%, per àrees de 100 micres, i 10%, per àrees de 200 micres, quan és considera la variabilitat a mig termini mitjançant mesures fetes en diferents dies. Aquest increment és degut, principalment a canvis en l'energia de la font làser.

Els manuscrits són materials heterogenis i aquesta característica introdueix una dispersió addicional en els resultats que pot ser avaluada, per la mesura de sèries de 15 punts i àrees de 100 micres, en el 8%, per les zones de tinta i el 24%, per les zones de paper.

Entre els procediments de calibratge estudiats, l'addició de patró, sense i o amb igualació de matriu, no proporciona resultats reproduïbles. La normalització interna amb un element constitutiu és experimentalment el més fàcil d'aplicar i mostra una variabilitat, que incloent la variació a mig termini, és propera a la derivada de la heterogeneïtat dels manuscrit. Per sèries de 15 punts i àrees de 100 micres de diàmetre, 10% per les zones amb tinta i 29% per les àrees de paper; si els punts analitzats són 5, la variabilitat és del 14%, per les zones de tinta i 33%, per les de paper.

L'element escollit per a la normalització ha de ser un que es mantingui invariable per totes les mesures comparades, en aquest estudi s'ha escollit l'Alumini després de l'anàlisi de la tinta i el paper dels manuscrits emprats.

Aquest protocol permetria l'obtenció de valors relatius de concentració i normalitzaria els efectes derivats de la variabilitat instrumental i la diferent quantitat de material ablacionat com a conseqüència de canvis de matriu. No podria corregir, les variacions derivades del processos que succeeixen a la torxa del ICP, especialment si les característiques físiques de les partícules ablacionades són diferents.

La capacitat del protocol amb normalització interna ha estat avaluat comparant el sistema LA-ICP/MS amb la determinació de la composició després d'un procés de dissolució total de la mostra i mesura per ICP/MS. Els resultats mostren una concordança de valors dins la variabilitat estimada anteriorment per les mesures amb LA-ICP/MS, el que valida les capacitats i limitacions del sistema desenvolupat en aquest estudi per l'anàlisi de manuscrits. Els resultats també assenyalen la necessitat d'assegurar que l'element emprat en la normalització es manté constant al llarg de tots els processos i la importància que poden tenir les característiques físiques de les partícules ablacionades en el resultat obtingut.

L'aplicació del procediment permetria la comparació de resultats procedents de diferents sessions experimentals sobre un mateix manuscrit independentment de la matriu. Així es podrien comparar resultats sobre àrees de tinta i sobre paper així com resultats obtinguts després de diferents tractaments de neteja amb solvents. Tot i això es recomana la planificació experimental de manera que les condicions experimentals entre les diferents sessions siguin el més similar possibles.

L'aplicació del material de control seria de interès pel seguiment del correcte funcionament instrumental.

4.3. Aplicació de la tècnica LA-ICP/MS a l'estudi de l'efecte de diferents solvents i tractaments relacionats amb la conservació de manuscrits

4.3.1. Introducció

Avaluar els materials constitutius dels manuscrits, la seva distribució i sobretot els canvis que produeixen els diferents procediments de conservació és una tasca complexa. L'heterogeneïtat intrínseca de la distribució dels materials constitutius combinada amb la necessitat de conservar la integritat física dels papers i els llibres dificulten l'experimentació.

Cada manuscrit és diferent, tant a nivell de materials constitutius com en relació als processos d'envelliment que a sofert. L'heterogeneïtat dels materials i de la distribució de la corrosió implica una reproduïbilitat limitada dels anàlisi i es fa necessari la realització de mesures replicades per tal d'obtenir resultats representatius del conjunt. Aquesta és una limitació important en estudis de Material d'Arxiu derivada de la destructivitat associada als anàlisis.

No obstant la necessitat de realitzar aquests estudis és evident donada la gran quantitat de material en risc de deteriorament i la necessitat d'aplicar, avaluar i controlar els tractaments de conservació orientats a minimitzar els efectes corrosius derivats de la presència de la tinta ferrogàlica en els manuscrits antics.

Molts d'aquests tractaments porten associada l'aplicació de gran quantitat d'humitat localitzada o de processos de rentat per immersió on hi intervenen banys essencialment d'aigua com són els tractaments mitjançant *Bookkeeper*, el fitat de Calci o la laminació. Altres tractaments de neteja, desinfecció o consolidació incorporen també aquests procediments aquosos amb diferent combinació de solvents. A més existeixen algunes proves puntuals que demanen l'aplicació d'humitat localitzada com poden ser l'eliminació d'adhesius antics o les determinacions de pH, etc.

Aquests tractaments poden afectar la composició dels manuscrits promovent la dissolució de part dels materials constitutius del paper i de la tinta. Alhora poden afavorir la migració

accelerada de fonts de degradació a zones encara no afectades. En ambdós casos afectant l'estabilitat i estat de conservació dels manuscrits tractats.

Les tècniques d'anàlisi aplicades al seguiment dels canvis soferts pels manuscrits, haurien de produir un deteriorament mínim que faciliti l'obtenció de mesures replicades. Alhora presentar una bona resolució espacial sobretot en superfície que possibiliti realitzar mapes de concentració dels elements d'interès.

La *Microscòpia electrònica de rastreig* i l'*Espectroscòpia d'Infraroig* són tècniques que permeten la realització de mapes de distribució de compostos o elements d'interès però ambdues requereixen de la presa d'una mostra i presenten límits de detecció relativament elevats.

Com s'ha vist en l'apartat anterior el sistema LA-ICP/MS permet l'estudi dels materials constitutius dels manuscrits obtenint informació sobre la composició química elemental dels materials constitutius dels papers i les tintes amb una destructivitat molt baixa. Alhora permet realitzar mapes de distribució amb una resolució espacial molt bona (de poques micres de distància) i una gran sensibilitat.

No obstant existeixen certes limitacions en la interpretació dels resultats quan es busca establir relacions entre mostres analitzades en situacions diferents com a conseqüència de la variabilitat associada als resultats.

Alguns dels factors de variabilitat són relacionats amb la configuració instrumental, mentre que d'altres estan associats a les característiques pròpies dels manuscrits especialment. Els efectes de matriu i l'eficiència d'ablació connectada amb fenòmens de fraccionament en el procés d'ionització en el plasma.

No obstant l'anàlisi quantitatiu i també la identificació de materials en molt baixes concentracions, a nivell de traces, es pot assolir, encara que és necessari elaborar estratègies de calibratge adequades basades en la normalització interna amb un element propi present a la mostra.

Per a l'aplicació del procediment però cal establir prèviament quin serà l'element de referència per la normalització que es manté constant al llarg de tot el conjunt experimental. L'anàlisi per ICP/MS del manuscrit emprat per aquest estudi (Instrumentum) ha permès determinar l'Al com un dels components present en les mostres i que no es veu afectat pels tractaments.

A partir d'aquests resultats anteriors el protocol para la determinació de la composició relativa d'un manuscrits per LA-ICP/MS inclouria la realització d'una sèrie de cinc mesures sobre punts equivalents i representatius de l'àrea que es vol analitzar i la normalització dels senyals obtinguts respecte a la d'un element present al manuscrit i que no estigués afectat pels tractaments soferts pel manuscrit (en aquest cas l'Al).

Quan s'aplica aquest protocol per una àrea irradiada de 100 µm la dispersió dels resultats obtinguts per el cas d'una única sèrie de cinc punts és del 14% per les àrees de tinta, i del 33% per les del paper.

Aquest protocol permetria l'obtenció de valors relatius de concentració i normalitzaria els efectes derivats de la variabilitat instrumental i la diferent quantitat de material ablacionat com a conseqüència de canvis de matriu. No podria corregir, les variacions derivades del processos que succeeixen a la torxa del ICP, especialment si les característiques físiques de les partícules ablacionades són diferents.

L'aplicació del procediment permet la comparació de resultats després de diferents tractaments de neteja amb solvents.

Així en aquest apartat es planteja estudiar els efectes de diferents solvents i procediments de tractament. Per la comparació de solvents s'estudia l'aplicació de tractaments de bany amb aigua i una mescla aigua i alcohol al 20% (v/v). D'altra banda per la comparació de tractaments s'estudien els mateixos solvents aplicats en forma de gota o en bany per immersió.

La fase prèvia de dissolució total no pot ser emprada de forma habitual en l'estudi de manuscrits per l'elevada quantitat de mostra necessària. S'aplica en aquest apartat per que no existeixen manuscrits de composició coneguda amb els que poder avaluar els resultats obtinguts amb el sistema LA-ICP/MS.

El manuscrit emprat és un document administratiu del s. XVII anomenat Instrumentum que és escrit amb tinta ferro gàl·lica (Tinta: Instrumentum, Paper: Instrumentum (codi mostra TI-PI). També, sobre zones pàgines en blanc d'aquest mateix manuscrit, s'ha aplicat una tinta ferrogàl·lica preparada en l'actualitat (laboratori Ink). Aquest manuscrit compostat per Tinta: laboratoriu Ink, Paper:Instrumentum rep el codi de TL-PI. Els efectes dels diferents tractaments, tant de banys com de gotes en dues tipologies de mostres diferents mitjançant LA-ICP/MS s'estudien en aquest apartat.

Atès que el procediment establert en l'apartat anterior no permet la determinació de concentracions absolutes, la comparació es planteja observant el canvi relatiu del senyal dels diferents elements seleccionats representats de la tinta (Fe) i del paper (Ca, Mg) normalitzada respecte a un element del propi manuscrit (Al) com a conseqüència de l'aplicació de diferents tractaments aquosos (aigua i aigua/alcohol). L'efecte d'aquests solvents en els manuscrits es discutirà al següent apartat.

Objectius

1. Avaluar la influència de diferents tipus de dissolvents utilitzant en tractaments aquosos en l'estructura, composició i distribució dels materials constitutius dels manuscrits, fent especial èmfasi al comportament de diferents tipus de tinta ferro gàl·lica en funció del grau d'envelliment.
2. Estudiar la influència que el tipus de test de solubilitat té en la informació obtinguda.

4.3.2. Materials i mètodes

- *Descripció de les mostres*

Manuscrit Instrumentum

Les mostres estudiades provenen d'un quadern manuscrit original del s. XVII (circa 1636). Es tracta d'un compendi de documents administratius sense valor, escrits amb tinta ferro gàl·lica sobre paper de draps fabricat a mà. El seu estat de conservació és bo, sense presentar signes de corrosió ni acidesa extrema.

La combinació realitzada al laboratori per les mostres simulacres ha estat realitzada amb paper provinent del mateix quadern. Es tracte de fulls en blanc on se'ls ha aplicat una tinta ferro gàl·lica moderna feta al laboratori seguint receptes antigues. (Tinta facilitada per Hans Neevel del Conservation Research Department, The Netherlands Institute for Cultural Heritage, Amsterdam)

Mostreig

La metodologia per l'extracció de les mostres destinades a ser analitzades per ICP/MS, es correspon amb el mètode estàndard fet manualment amb l'ajuda d'un bisturí. La mida de les mostres era de 10 cm² (10x1). Es van extreure dues tipologies de mostres, unes amb tinta i unes sense tinta (provinents de marges o fulls en blanc). Les mostres es seleccionaven entre

aquells fragments que presentaven una quantitat de tinta aplicada similar (estimació visual) i escrites per les dues bandes.

Les mostres destinades a ser analitzades per LA-ICP/MS, eren de mida molt variable segons els objectius i la disponibilitat de manuscrit. El procediment d'extracció és el mateix que en el cas anterior.

– *Instrumental i Condicions*

Anàlisi per ICP/MS

L'instrument utilitzat ha estat un Perkin Elmer Elan 6000. El procediment d'atac de les mostres manuscrites per l'experimental de dissolució total ha estat: Per cada mostra de paper: pes 0.20g+3 ml HNO₃+3ml H₂O+2ml H₂O₂ en microones programa 210°C en reactors Milestone tarats. Després de refredar afegir 25ml H₂O. Homogeneïtzar i traspasar tubs 14ml. Per les mostres de tinta sola: 0.5ml HNO₂+ 2ml H₂O₂ + 2.5ml H₂O en les mateixes condicions de microones. Després de refredar afegir 5ml H₂O. Homogeneïtzar i traspasar tubs 14ml.

Anàlisi per LA-ICP/MS

L'instrument utilitzat ha estat un Perkin Elmer Elan 6000. El nebulitzador va ser apartat per tal de connectar el sistema de transport directament a la torxa de l'injector. Les mesures es van dur a terme amb el mode dual que permet adquirir els resultats d'ambdós detectors (analògic i polsat). Les condicions del mètode de l'instrument van ser: rf power 1150W, dwell time 10.0 ms, number of sweeps 10, gas flow 0,7 L/min. Els isòtops seleccionats en relació a la composició de les mostres manuscrites van ser: Mg24, Al27, Ca44, Mn55, Fe56, Fe57, Cu65 i Ba137.

La font laser va ser un Brio Nd:YAG (1064 nm) amb FHG to 266 nm. El laser pot ser utilitzat en mode continu o polsat. L'energia de sortida va ser 12mJ a 20Hz i 2mJ a 2Hz. Complementàriament el sistema òptic i de transport inclou una micro càmera CMOS Color Pixelink (Model PL-B742U) que permet l'observació i seguiment de la zona i el procés d'ablació en temps real. La cel·la d'ablació té un disseny de fons obert, pot ser posicionat lliurement sobre la mostra subjectat mitjançant imans. El flux de gas portador va ser d'Argó (flux constant a 0.7 L/m)

– *Procediment recompte de Píxels*

L'estimació de la quantitat de tinta present en les mostres es va avaluar mitjançant un programa de recompte de píxels programat per Matlab. El programa permet fer un recompte de píxels segons tonalitat.

– *Tractament de dades en LA-ICP/MS*

El tractament es realitza per integració de les àrees del pics representatius de cada isòtop de seguiment. En aquest sentit l'establiment de l'inici del pic no presenta dificultats mentre que el final del senyal s'ha determinat a 1/3 de l'alçada màxima.

– *Procediments de Tractaments aquosos*

Procediment de Bany

Les mostres un cop seleccionades i tallades es mesuren, pesen i fotografien. Amb l'ajut de dos suports de reemay per cada mostra es procedeix al bany. Aquest està format per dos recipients on s'hi situen els solvents pel bany (Bany 1: Aigua Mili-Q; Bany 2: Aigua Mili-Q 20% d'alcohol (v/v)). Les mostres es submergeixen en els banys durant 5 minuts. Amb l'ajuda d'unes pinces netes, es treuen els fragments, col·loquen entre dos papers secants i s'hi aplica un pes de 100g durant 10 segons. Posteriorment es retiren el secants i es deixen assecar a temperatura i humitat ambientals durant 24 hores.

Procediment de Gota

Les mostres un cop seleccionades i tallades es mesuren, pesen i fotografien. Es situen les mostres a sobre d'un reemay i d'un paper secant. El procediment de gota inclou dues situacions: l'addició d'una gota d'aigua (aigua Mili-Q) i per una altre banda l'addició d'una gota d'aigua+ alcohol al 10% (v/v). D'aquesta manera amb l'ajut d'una micropipeta de 50µl s'afegeix una gota de cada solvent per separat en zones de paper i de paper i tinta. Posteriorment es retira el paper secant i es deixa assecar a temperatura i humitat ambientals durant 24 hores.

4.3.3. Resultats i discussió

Aquest estudi es centra en l'aplicació de la tècnica LA-ICP/MS per a l'avaluació de l'efecte que l'aplicació de tractaments aquosos pot produir en la composició de la tinta i el paper de manuscrits que inclouen tintes ferrogàliques. Aquest estudi ha estat apuntat ja en l'apartat

anterior com a aplicació del procediment de calibratge en la interpretació de la variabilitat dels resultats obtinguts per l'estudi de l'efecte del bany. El seguiment del treball es fa en amb la comparació del mateix procediment amb diferent solvents i alhora amb l'aplicació de tractaments amb gota.

Amb aquest propòsit, s'avalua inicialment el deteriorament que produeix l'aplicació de la tècnica i la seva resolució espacial. A continuació s'estudia la influència del solvent, en funció del tipus de tinta i el tipus de assaig, en relació a la solubilitat dels elements constitutius, tant en termes disminució relativa com de distribució espacial.

Les dues principals avantatges de l'aplicació de la tècnica LA-ICP/MS respecte a la dissolució total són la mínima quantitat de mostra que s'utilitza (en termes pràctics és una tècnica no destructiva) i la seva resolució espacial en superfície, que permet la realització d'estudis de distribució.

A més, la tipologia de cel·la dissenyada amb fons obert, permet l'anàlisi de qualsevol manuscrit sense la necessitat de separar un fragment per incloure dins la cel·la d'ablació com succeeix en els equips comercial.

La principal limitació és la incertesa associada als resultats obtinguts. El protocol d'aplicació de la tècnica LA-ICP/MS a l'estudi de manuscrits ha estat establert en un estudi anterior. Els resultats han permès establir la incertesa associada als resultats, del ordre del 14% per zones amb tinta i 33% per zones de paper quan es realitzen sèries de cinc mesures i els senyals es normalitzen respecte la concentració d'un element no afectat pels tractaments inclòs en el propi manuscrit. Aquesta variabilitat és conseqüència de la manca de reproduïbilitat instrumental i de la heterogeneïtat en la distribució del materials constitutius del manuscrits, tant àrees amb tinta com al paper.

– *Deteriorament i resolució espacial.*

En els següents apartats es mostra l'aplicació de la tècnica LA-ICP/MS a l'estudi de manuscrits.

Per aquest propòsit es van preparar diferents fragments de mostres equivalents com els que es poden observar a la Figura 4.11. Aquest fragments es van sotmetre a diferents tractaments i, a continuació, es va analitzar la distribució dels diferents elements mitjançant LA-ICP/MS seguint una xarxa de punts con la que es mostra en la Figura.

És difícil observar la posició dels cràters d'ablació realitzats com a conseqüència de les determinacions. Només amb magnificació i llum transmesa es pot localitzar la xarxa de punts analitzada (Figura 4.12). Assenyalar que l'amplada del traç és de 1 - 2 mm i que les imatges corresponen a les mostres després de realitzar l'anàlisi amb un diàmetre del feix del làser de 100 micres.



Figura 4.12 Imatge de la zona analitzada amb microscòpia òptica i llum transmesa.

Aquesta imatge mostra com el deteriorament produït per la tècnica LA-ICP/MS és limitat i no observable a ull nu. També es pot apreciar la seva capacitat per l'anàlisi de punts molt propers (distàncies inferiors a 1 mm) així com la possibilitat d'establir distribucions espacials de composició. L'anàlisi convencional amb dissolució total requereix d'una gran superfície de mostra, del ordre de 10x1cm que el fa incompatible amb el propòsit de mantenir la integritat física del manuscrit.

- *Estudi comparatiu de la capacitat de Ablació Làser vs. Dissolució total ambdós amb detecció ICP/MS per l'anàlisi de manuscrits.*

Com s'ha indicat en el paràgraf anterior, la tècnica de dissolució total no pot ser emprada de forma habitual en l'estudi de manuscrits per l'elevada quantitat de mostra necessària per l'anàlisi. S'aplica en aquest apartat per que no existeixen manuscrits de composició coneguda amb els que poder avaluar els resultats obtinguts amb el sistema LA-ICP/MS.

El manuscrit emprat és un document administratiu del s. XVII anomenat Instrumentum i escrit amb tinta ferrogàlica (Tinta: Instrumentum, Paper: Instrumentum (TI-PI). D'altra banda,

també utilitzant pàgines en blanc d'aquest mateix manuscrit, s'han elaborat mostres simulacres aplicant una tinta ferro gàl·lica preparada en l'actualitat (Tinta de laboratori). Aquest manuscrit compost per Tinta: laboratori, Paper:Instrumentum rep el codi de TL-PI.

La comparació es planteja observant el canvi relatiu del senyal dels diferents elements seleccionats representatius de la tinta (Fe) i del paper (Ca, Mg), normalitzada respecte un element del propi manuscrit (Al), com a conseqüència de l'aplicació de diferents tractaments aquosos (aigua i aigua/alcohol).

Per cada element es determinarà el canvi del senyal normalitzat com a conseqüència del tractament aquós (A, aigua; AA, aigua+alcohol) respecte al senyal normalitzat del blanc (B).

Com s'ha indicat en l'apartat anterior pel procediment basat en la dissolució total s'han realitzat 3 anàlisi independents sobre mostres no tractades (B), mostres tractades amb aigua (A) i mostres tractades amb aigua i alcohol (AA) del manuscrit Instrumentum (TI-PI) i, degut a la limitada disponibilitat de pàgines en blanc, només un replicat de cada tipologia per el manuscrit amb tinta ferro gàl·lica recent (TL-PI). Per les tres situacions, (B, A, AA), s'han analitzat fragments de manuscrit que incloïen una línia escrita i d'altres que només eren paper. La grandària dels fragments en tots els casos era de 1x10 cm.

En el cas del procediment que emprava l'ablació làser, el sistema LA-ICP/MS és el descrit a la part experimental amb un feix làser de 100 micres de diàmetre. S'han realitzat també els anàlisi de les mostres diferentment tractades (B, A, AA) seguint una xarxa de punts com la mostrada a la Figura 4.12 . La xarxa de punts inclou set determinacions sobre el traç de tinta i tres línies de 8 determinacions a la zona del paper, quatre a cada banda del traç. A partir d'aquest conjunt de mesures i per tots dos tipus de manuscrits (TI-PI, TL-PI) els resultats presentats corresponen a una única sèrie de cinc mesures, per l'estudi del traç ($n=1 \times 5$), i a la tractament de tres sèries de cinc mesures per les àrees de paper ($n=3 \times 5$).

Els resultats corresponent a la dissolució total i LA es mostren a la Taula següent que equival a la Taula 4.20 de l'apartat anterior.

Els resultats obtinguts s'han comentat en l'apartat anterior, el conjunt de les tres primeres columnes (TD) corresponen al percentatge respecte al blanc que resta a les mostres després d'aplicar el corresponent tractament aquós (A/B; i AA/B). Les dades per a cada determinació estan expressades en concentració dels elements Ca, Mg i Fe en $\mu\text{g/g}$ mostra i píxel de tinta, per les zones de tinta; i $\mu\text{g/g}$ mostra per les zones de paper.

Els resultats del segon conjunt de tres columnes (TD/Al) corresponen a les mateixes dades per en aquest cas les concentracions són normalitzades respecte a la concentració d'Al (present en el manuscrit). El tercer conjunt de dades (LA-Bany) correspon a l'anàlisi amb LA-ICP/MS. En aquest cas totes les dades estan expressades com a intensitat de senyal de l'isòtop de seguiment (Ca-44, Mg-24 i Fe-56) normalitzada respecte a la intensitat d'Alumini (Al-27) i píxels de tinta, per les zona de tinta; i només respecte a la intensitat d'Alumini per les zones de paper.

Taula 4.20a Resultats d'intenistat de senyal i intensitat normalitzada de l'efecte de tractaments en mostres Instrumentum amb tinta original

Tinta Instr		TD (%)			TD/Al (%)			LA Bany (%)		
		Ca	Mg	Fe	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al
Tinta	A/B	80 ± 12	74 ± 7	82 ± 5	90 ± 17	83 ± 10	93 ± 7	99 ± 18	74 ± 10	89 ± 13
	AA/B	86 ± 13	79 ± 9	96 ± 10	95 ± 23	86 ± 19	105 ± 15	63 ± 11	69 ± 8	101 ± 14
Paper	A/B	78 ± 10	78 ± 4	108 ± 9	74 ± 5	74 ± 2	102 ± 8	99 ± 15	98 ± 25	95 ± 17
	AA/B	77 ± 4	78 ± 3	101 ± 9	75 ± 3	76 ± 2	98 ± 09	85 ± 7	105 ± 23	100 ± 15

Taula 4.20b Resultats de l'efecte de tractament en mostres Instrumentum amb tinta de laboratori

Tinta Lab		TD (%)			TD/Al (%)			LA Bany (%)		
		Ca	Mg	Fe	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al
Tinta	A/B	50	64	49	52	67	51	103 ± 35	76 ± 17	55 ± 33
	AA/B	63	62	46	63	61	46	96 ± 32	83 ± 20	62 ± 27
Paper	A/B	83	80	96	79	76	91	119 ± 9	98 ± 28	84 ± 10
	AA/B	83	83	1b1	77	77	101	111 ± 8	104 ± 30	82 ± 8

La discussió es centrarà en el Fe, com a element més característic de la tinta, i en el Ca i Mg com a elements característics del paper. En l'apartat anterior s'ha vist que mantenint present la variabilitat dels resultats obtinguts amb LA, la tècnica proporciona informació sobre els canvis de composició derivats dels tractaments aquosos.

– *Influència del tipus de solvent en el tractament de manuscrits.*

En aquest apartat es discuteix la influència en la composició del manuscrit del tipus de solvent emprat en el tractament aquós.

Aquesta influència es discutirà en termes de canvis relatius en la composició i també en termes de canvis en la distribució espacial dels elements, especialment el Ferro associat a la tinta ferrogàlica del traç.

Els solvents estudiats són l'aigua (A) i l'aigua+alcohol (60:40) (AA).

El tractament ha consistit en la immersió dels fragments de manuscrits en el solvents durant 5 minuts (bany) i a continuació deixar-los assecar a l'aire (veure apartat experimental).

S'han estudiat per separat fragments que inclouen una línia escrita amb tinta i altres que són només paper dels dos tipus de mostres de manuscrits estudiats (TI-PI i TL-PI).

Les proporcions dels diferents elements que resten al manuscrit després dels tractaments s'han determinat aplicant els procediments de dissolució total TD i ablació làser LA.

Les determinacions seguint el procediment de TD s'han realitzat per triplicat pel manuscrit TI-PI i només una determinació pel manuscrit TL-PI. El nombre i distribució de les determinacions seguint el procediment LA és el descrit a l'apartat anterior. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 4.20.

El manuscrit TI-PI inclou tinta ferrogàlica original envellida de forma natural. Els resultats obtinguts amb TD corresponents a la variació relativa de les concentracions dels diferents elements després dels tractaments aquosos indiquen que la concentració de Fe a les mostres amb tinta disminueix molt lleugerament respecte al valor del blanc i que aquesta disminució sembla més gran quan el tractament aplicat inclou només aigua (A) respecte del bany mixt que inclou aigua i alcohol (AA). Pel que fa al paper, les concentracions de Ca i Mg semblen dissoldre lleugerament i de manera similar per tots dos solvents, potser una mica més el Magnesi encara que les incerteses associades no permeten una afirmació clara.

És interessant observar que el Fe a les àrees de paper no és veu afectat pels solvents. Aquest comportament indicaria que el compost de Ferro inclòs dins la matriu del paper té una composició i/o una morfologia diferent al associat a la tinta. I també que la disminució total Ferro total observada a l'àrea de tinta podria correspondre més a la dissolució del Ferro del traç que del paper. Aquest fet significaria un major efecte del solvent sobre la conservació del contingut escrit del manuscrit que el que indica el percentatge del 82 i 96% inclosos pel Fe a les dades TD, encara que la variabilitat associada a aquest valors només permeten apuntar aquest comportament.

Pel manuscrit TL-PI, preparat amb tinta ferrogàlica recent, mostra un comportament diferent, ja que la disminució relativa de la concentració de Fe a les zones de tinta és important i similar per tots dos solvents (A i AA), mentre que les àrees de paper presenten el comportament abans esmentat, una lleugera disminució pel Ca i Mg amb una concentració de Fe constant.

Els resultats obtinguts amb LA a les zones de tinta per tots dos manuscrits, TI-PI i TL-PI, davant el tractament amb solvents mostren un comportament similar al observat amb TD davant els dos solvents: disminució lleugera del Fe pel TI-PI amb aigua (A) (i no amb Aigua i Alcohol, AA); i disminució significativa i igual per A i AA, pel TL-PI.

La tècnica de LA permet a més observar la distribució dels senyals dels elements entorn al traç quan s'apliquen els solvents. S'ha estudiat aquesta distribució realitzant mesures als dos costats del traç segons els disseny experimental mostrat a la Figura 4.11. Els punts són separats entre sí 1- 2 mm i la distància entre els dos punts extrems dels 9 que conformen cada línia és aproximadament 15 mm.

Pel manuscrit amb tinta original envellida, TI-PI, la distribució dels senyals normalitzats pels elements relacionats amb la tinta, Fe, i el paper, Ca i Mg, al voltant del traç (posició 5) per mostres sotmeses als dos tractaments aquosos i el blanc és pot observar a les Figures 4.13 a,b, c.

La Figura 4.13a mostra la distribució del Ferro al manuscrit. El senyal més intens correspon a la posició del traç (posició 5). A la zona de paper (posicions 1-4 i 6-9), el senyal fluctua seguint la variabilitat relacionada amb la tècnica d'anàlisi i la heterogeneïtat de la mostra.

Els tractaments aquosos aplicats, A i AA, no varien de forma significativa el senyal de Fe a l'àrea del paper, ni tant sols a les posicions immediates al traç; però si en la determinació feta a la línia de tinta on disminueix, especialment pel tractament amb aigua (A).

Les Figures 4.13b i 4.13c es mostren els efectes dels mateixos tractaments pel Ca i el Mg. Per tots dos elements, el més rellevant és la fluctuació del senyal als diferents punts analitzats a la zona de paper. Al traç també s'observa la dispersió dels senyals encara que, especialment pel Ca, el qual mostra una variació més gran probablement influïda per la pròpia tinta.

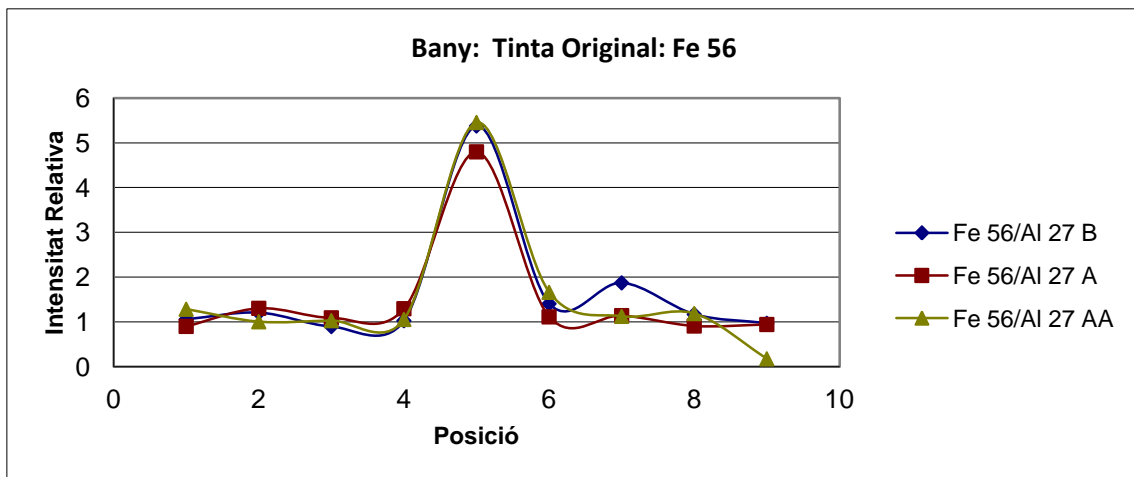


Figura 4.13 a. Representació de la distribució del Fe en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TI-PI, Bany.

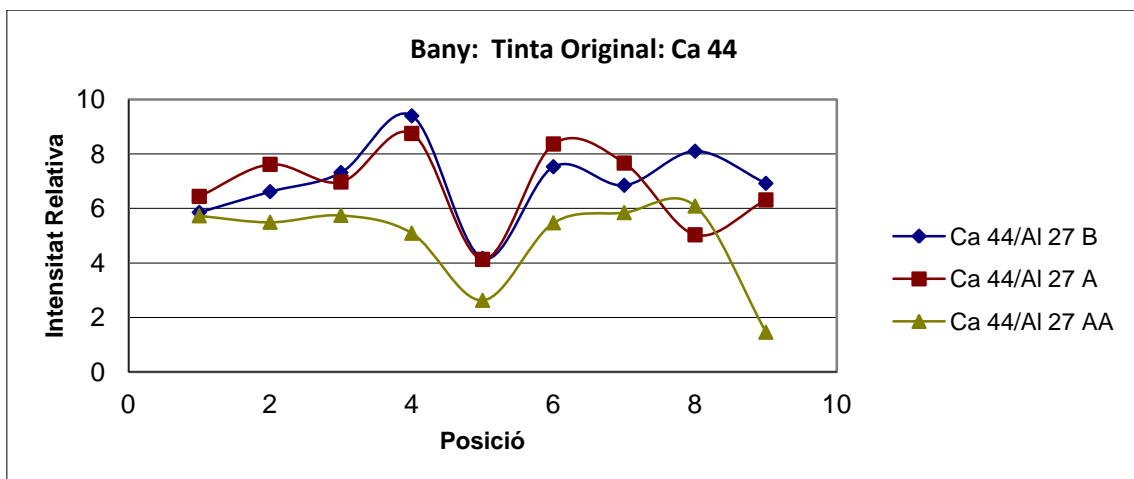


Figura 4.13 b. Representació de la distribució del Ca en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TI-PI, Bany.

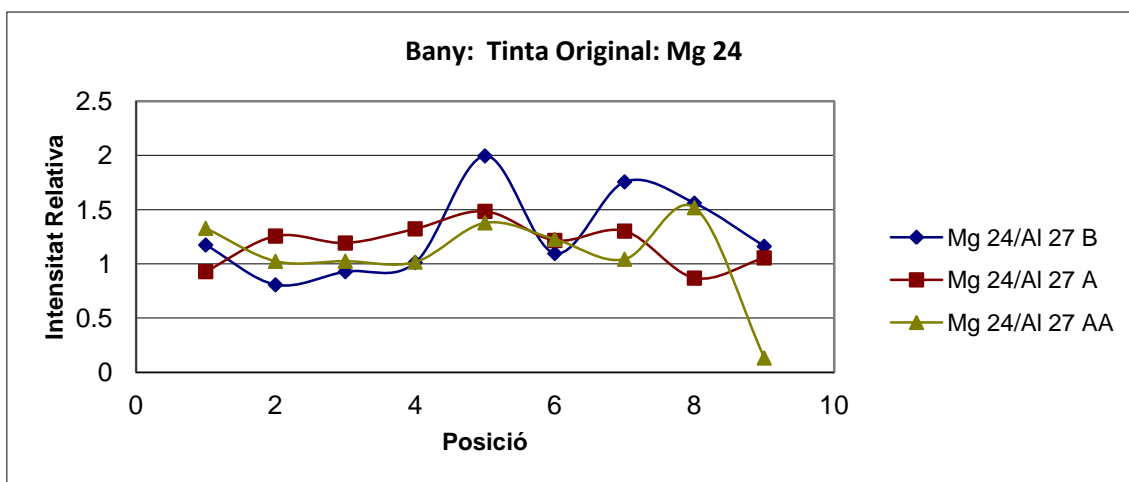


Figura 4.13 c. Representació de la distribució del Mg en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TI-PI, Bany.

Pel manuscrit que inclou tinta ferrogàlica recent no envellida (TP-PI), la distribució del Ferro a les zones de paper (Figura 4.14a) (posicions 1-4 i 6-9) mostra les mateixes fluctuacions observades pel manuscrit TI-PI i el nul efecte dels tractaments en la concentració de Fe excepte a una de les posicions més properes al traç (posició 6) on la concentració de Ferro augmenta. Aquesta variació s'explica quan s'observa l'efecte dels tractaments aquosos al traç (posició 5) on clarament és pot aprecia la disminució de la concentració en una extensió similar per tots dos tractaments, A i AA.

La distribució del Ca i Mg (Figures 4.14b i 4.14c) mostra un comportament semblant al observat pel manuscrit TI-PI, amb les fluctuacions associades a la determinació instrumental i la heterogeneïtat de la mostra, tant en la zona del paper com de la tinta.

La distribució espacial observada per tots dos manuscrits indicaria que els dos tractaments aquosos assajats afecten de forma similar als manuscrits. La concentració de Ferro varia únicament en la posició del traç i aquesta variació no afecta al paper, ni tant sols a les àrees més properes a la línia de tinta.

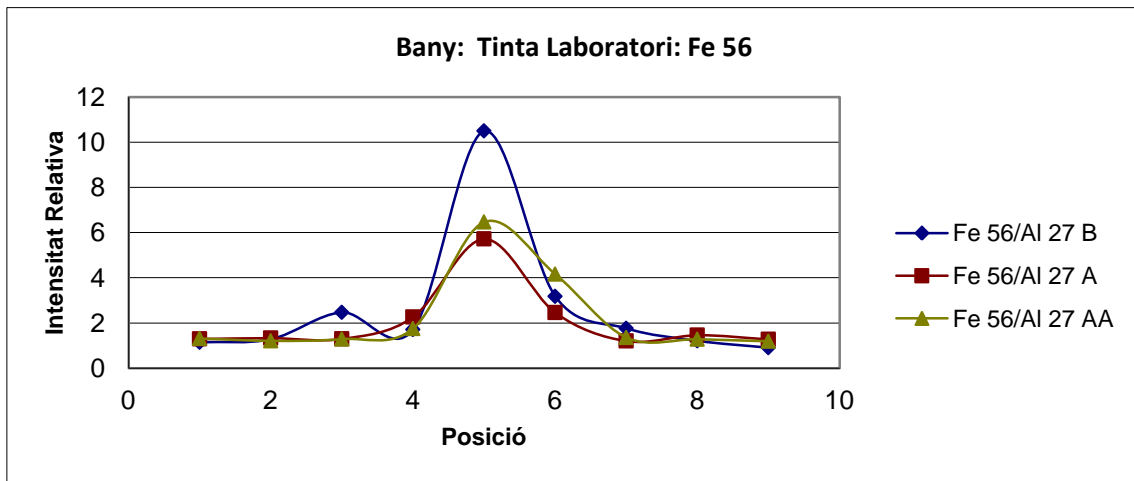


Figura 4.14 a. Representació de la distribució del Fe en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TL-PI, Bany.

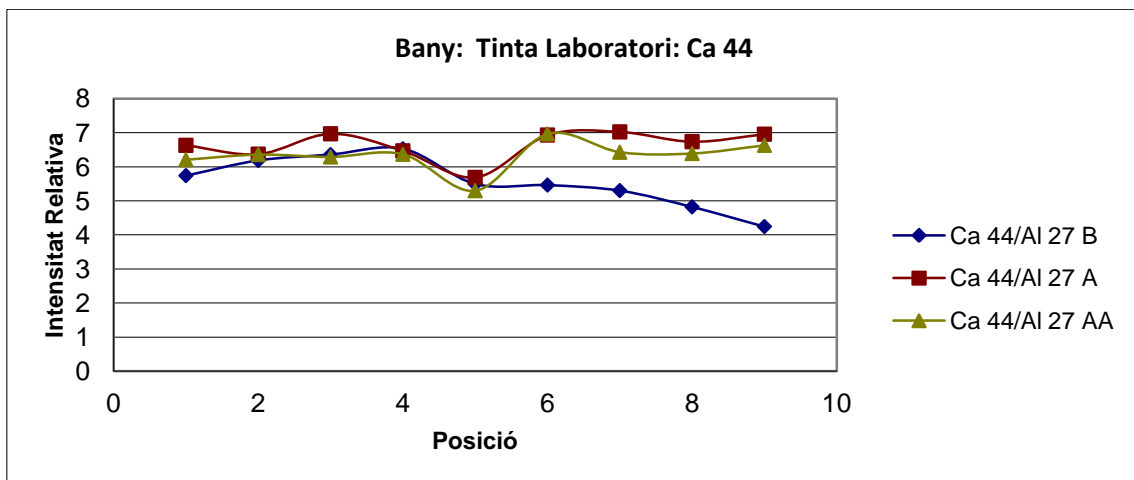


Figura 4.14 b. Representació de la distribució del Ca en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TL-PI, Bany.

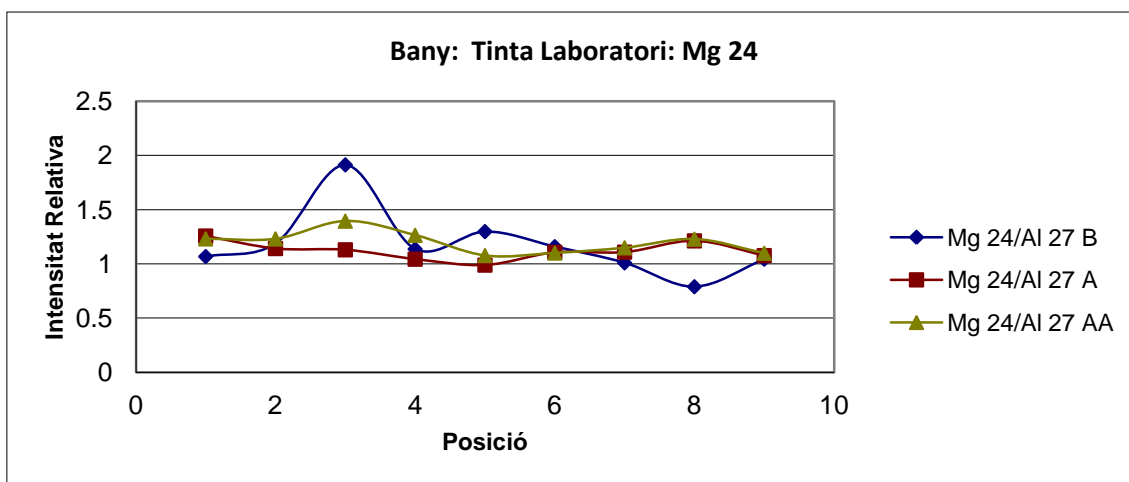


Figura 4.14 c. Representació de la distribució del Mg en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TL-PI, Bany.

En conjunt, es poden establir algunes conclusions parcials en aquest apartat:

- pels manuscrits estudiats, el Ferro del traç es dissolt amb els dos tractaments, especialment amb A per al manuscrit de tinta envellida TI-PI.
- pels manuscrits estudiats, el Ferro del paper no és dissolt el que indicaria que una part important del Ferro dissolt provindria del traç. Així el tractament aquós afectaria al manuscrit.
- pels manuscrits estudiats, el Calci i el Magnesi es dissolent lleugerament.
- pels manuscrits estudiats, la dissolució de Ferro només afecta al traç i no al punts propers del paper.

– *Influència del tipus de tinta*

Els dos manuscrits estudiats tenen com a base el mateix paper del manuscrit Instrumentum i es diferencien en la tinta: el primer ferrogàlica original amb envelliment natural (TI-PI) i el segon, també ferrogàlica però de preparació i escriptura recent (TL-PI).

Els resultats obtinguts amb el procediment de dissolució total (TD) i ablació làser (LA) s'ha mostrat a les Taula i Figures anteriors (Taula 4.20, Figures 4.13 i 4.14).

Per la tinta envellida naturalment, la disminució del Ferro a les zones de tinta com a conseqüència dels tractaments aquosos és molt menor que la que succeeix per la tinta preparada recentment.

Aquest resultat confirma la necessitat de realitzar els estudis de solubilitat amb manuscrits reals envellits de forma natural i les limitacions dels estudis desenvolupats utilitzant simulacres.

- *Influència del tipus d'assaig per l'estudi de la solubilitat en manuscrits.*

Encara que en ocasions el tractament aquós del manuscrit es realitza mitjançant la seva immersió en un bany que conté el solvent, els estudis previs sobre solubilitat per avaluar com aquest tractament pot afectar els materials constituents dels manuscrits, es poden dur a terme mitjançant l'addició de gotes del solvent sobre el mateix manuscrit a tractar.

En aquesta situació és necessari l'aplicació de tècniques que requereixin una quantitat de mostra mínima i que permetin la realització de determinacions sense presa de mostra amb una elevada resolució espacial. Amb el propòsit d'avaluar la capacitat de la tècnica desenvolupada de LA-ICP/MS per aquestes determinacions, es presenten els resultats obtinguts amb proves de solubilitat amb gota i es comparen amb els mostrats anteriorment per bany.

L'estudi de solubilitat amb gota es realitza per triplicat dipositant una gota de 50 microlitres de cada solvent sobre traç per als dos tipus de manuscrits (TI-PI i TL-PI) tal com és descriu a l'apartat experimental.

Les gotes afegides sobre el traç mullen una àrea més gran que la pròpia línia de tinta de manera que el seu efecte arriba també a zones de paper. El diàmetre de la gota és de aproximadament de 5 mm de diàmetre, lleugerament menor de la distància estudiada en el assaig amb bany, però, com en aquell cas inclou 9 determinacions amb LA, una al traç i 4 a cada banda dins el paper.

El resultat integrats pel sistema LA seguint la mateixa sistemàtica que pel bany es mostren a la Taula 4.21 a i b.

Taula 4.21a. Resultats intensitat de senyal i intensitat de senyal normalitzada de l'efecte de tractament en mostres Instrumentum amb tinta original bany vers gota

TI-PI		TD/Al (%)			LA Bany (%)			LA Gota (%)		
		Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al
Tinta	A/B	90 ± 17	83 ± 10	93 ± 7	99 ± 18	74 ± 10	89 ± 13	109 ± 12	73 ± 8	90 ± 13
	AA/B	95 ± 23	86 ± 19	105 ± 15	63 ± 11	69 ± 8	101 ± 14	138 ± 19	75 ± 10	96 ± 13
Paper	A/B	74 ± 5	74 ± 2	102 ± 8	99 ± 15	98 ± 25	95 ± 17	86 ± 18	87 ± 8	106 ± 17
	AA/B	75 ± 3	76 ± 2	98 ± 09	85 ± 7	105 ± 23	100 ± 15	90 ± 17	89 ± 19	101 ± 15

Taula 4.21b Resultats de l'efecte de tractament en mostres Instrumentum amb tinta de laboratori bany vers gota

TL-PI		TD/Al (%)			LA Bath (%)			LA Drop (%)		
		Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al
Tinta	A/B	52	67	51	103 ± 35	76 ± 17	55 ± 33	94 ± 30	77 ± 21	76 ± 23
	AA/B	63	61	46	96 ± 32	83 ± 20	62 ± 27	104 ± 42	70 ± 15	60 ± 13
Paper	A/B	79	76	91	119 ± 9	98 ± 28	84 ± 10	103 ± 5	82 ± 7	94 ± 17
	AA/B	77	77	101	111 ± 8	104 ± 30	82 ± 8	106 ± 6	78 ± 9	92 ± 9

Pel manuscrit amb tinta envellida de forma natural (TI-PI), l'assaig amb Gota mostra el mateix efecte dels solvents sobre la concentració de Ferro a la zona de tinta que el que s'observa amb l'assaig amb LA-Bany. És a dir, una lleugera disminució de la concentració que sembla més gran pel tractament amb aigua (A) que amb aigua i alcohol (AA), encara que la incertesa associada al resultat no permet una afirmació clara. També amb l'assaig amb LA-Gota s'observa que el Fe present al paper no es dissolt.

Per les concentracions de Ca i Mg a la zona del paper, el comportament és també igual al determinat amb LA-Bany i mostra una lleugera disminució de la concentració. És interessant

comentar que els valors obtinguts amb el tractament amb LA-Gota són més semblants als de TD/Al per les mateixes mostres que als obtinguts amb LA-Bany. Seguint la hipòtesi formulada a anteriorment sobre la possible relació entre el increment de la concentració normalitzada amb Al deguda a la grandària de les partícules i la capacitat d'atomització del plasma, podria succeir que l'aplicació de un tractament amb menys solvent durant l'assaig amb Gota afavorís una menor dissolució de les partícules de menor grandària i per tant una distribució de diàmetres més semblant a les de la mostra sense tractar i, per tant, una atomització també més semblant.

Pel manuscrit amb tinta ferrogàlica recent (TL-PI), la concentració de Fe al traç també disminueix amb l'assaig amb LA-Gota encara que menys que amb l'assaig amb LA-Bany. Aquesta menor variació podria estar relacionat amb la disminució del volum de solvent i de la possibilitat que el material dissolt passi a la solució. En aquest assaig amb LA-Gota per la tinta de recent elaboració, el percentatge dissolt per el solvent AA és més gran que per l'A. Aquest resultats mostren la mateixa tendència que en la determinació amb dissolució total TD/Al, encara que la incertesa associada als valor no permet afirmacions clares.

Com en els casos precedents, la concentració de Fe al paper no disminueix amb la mateixa extensió que a la zona de tinta.

Pel Ca i el Mg a les zones de paper, els resultats mostren un comportament intermedi entre els observats amb LA-Bany i els obtinguts amb TD/Al, tal com succeïa en la mostra TI-PI. Cal indicar que els resultats obtinguts amb LA-Gota mostren una lleugera disminució en la concentració de Mg, mentre que es manté constant el Ca. Aquest comportament diferencial entre tots dos elements a la zona de paper no s'havia observat amb anterioritat en cap altre assaig i creiem que no és significatiu donat que podria estar més associat a les característiques físiques de les partícules que contenen Ca i Mg. De fet, totes les determinacions sobre paper podrien ser considerades replicats, i si bé tant en LA-Bany i LA-Gota els valors de Mg sempre són menor que els de Ca.

Si observem a continuació la distribució de les concentracions dels diferents elements dins la Gota pel manuscrit amb tinta envellida naturalment TI-PI es pot veure que la variabilitat del Fe a la zona del paper (posicions 1-4 i 6-9) és equivalent a l'observada a l'assaig amb Bany així com la posició del màxim en el traç (Figura 4.15a). Els diferents tractaments produeixen una reducció de la concentració relativa del Fe només en el punt del traç i no s'observa que

aquesta disminució repercuteixi en un increment de concentració a cap punt dins l'espai ocupat per la mateixa gota.

La distribució espacial del Ca en l'assaig amb LA-Gota mostra, per les posicions localitzades al paper, una variabilitat semblant a la que es pot observar amb l'assaig amb LA-Bany sense cap canvi addicional derivat dels tractaments aquosos (Figura 4.15b). Pel cas del Mg, també apareix la variabilitat indicada, però els tractaments aquosos semblen produir una disminució de la concentració a les zones de paper properes al traç i al propi traç (Figura 4.15c).

En aquest sentit, es interessant observar que, tant pel Ca com pel Mg, s'observa un comportament diferent del senyal (negatiu pel Ca i positiu pel Mg) en la posició del traç. Aquest comportament es pot observar ja pel Ca al manuscrit TI-PI en l'assaig LA-Bany (Figura 4.13c) i, com en aquest cas, el canvi de senyal deu estar influït per la composició de la pròpia tinta.

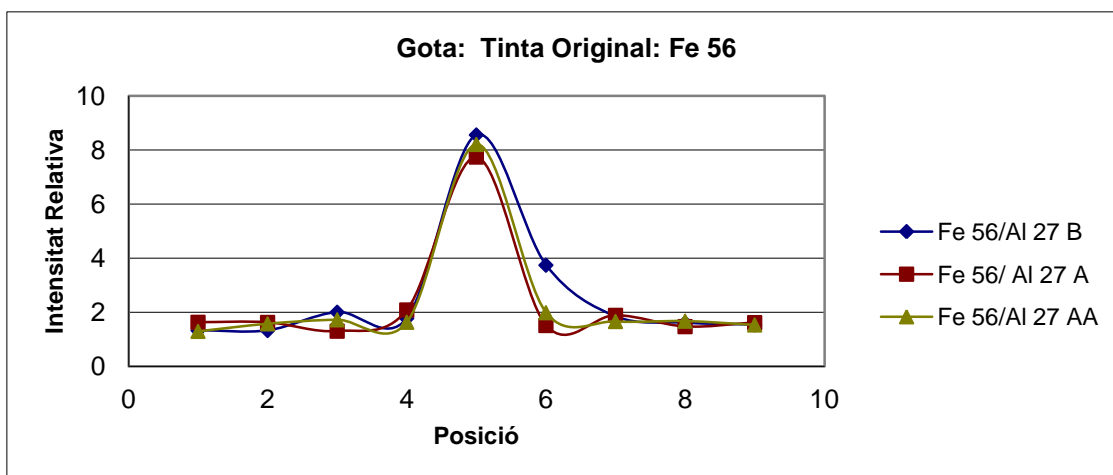


Figura 4.15 a. Representació de la distribució del Fe en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TI-PI, Gota.

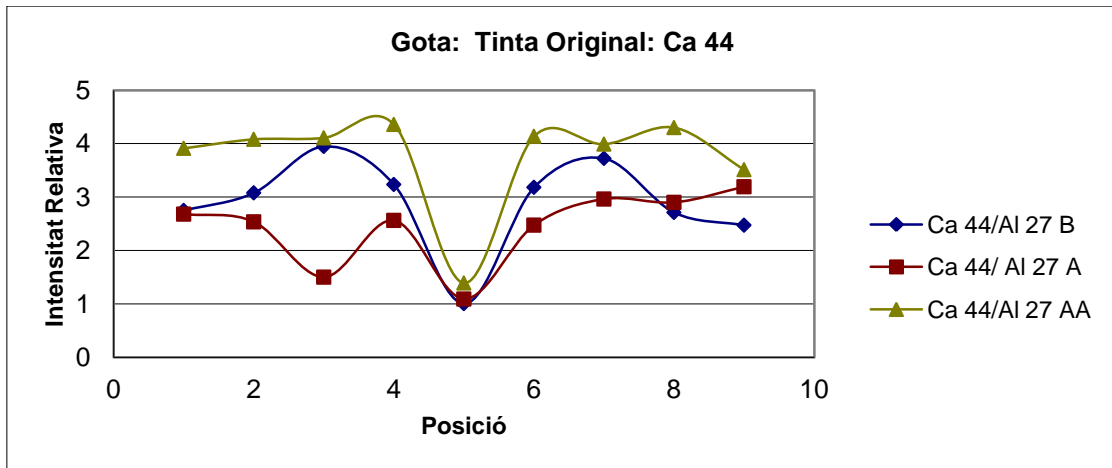


Figura 4.15 b. Representació de la distribució del Ca en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TI-PI, Gota.

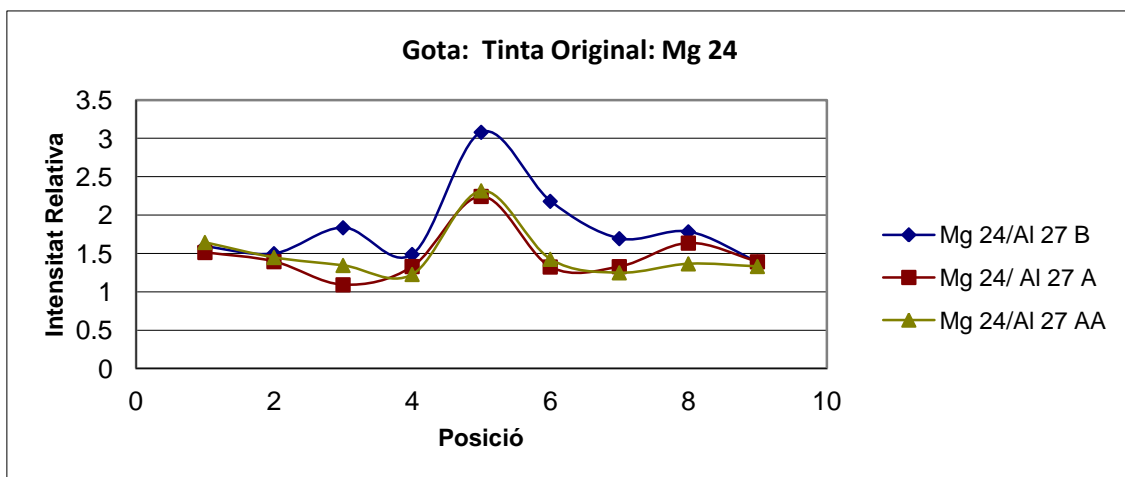


Figura 4.15 c. Representació de la distribució del Mg en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TI-PI, Gota.

Pel manuscrit amb tinta ferrogàlica recent TL-PI, la distribució del senyal del Fe mostra una distribució equivalent en l'assaig amb LA-Gota i amb LA-Bany: fluctuació a les posicions de paper (1-4, 5-9) i disminució del màxim localitzat al traç (posició 5) com a conseqüència dels tractaments aquosos (Figura 4.16a). Aquesta disminució apareix com més important pel tractament amb aigua i alcohol (AA) i no és manifesta en cap increment en els senyal dels punts analitzats en la zona de paper.

Pel Ca i el Mg, la distribució espacial només mostra les mateixes variacions, tant a la zona de paper com del traç (Figures 4.16b i 4.16c), ja observades en l'assaig amb LA-Bany.

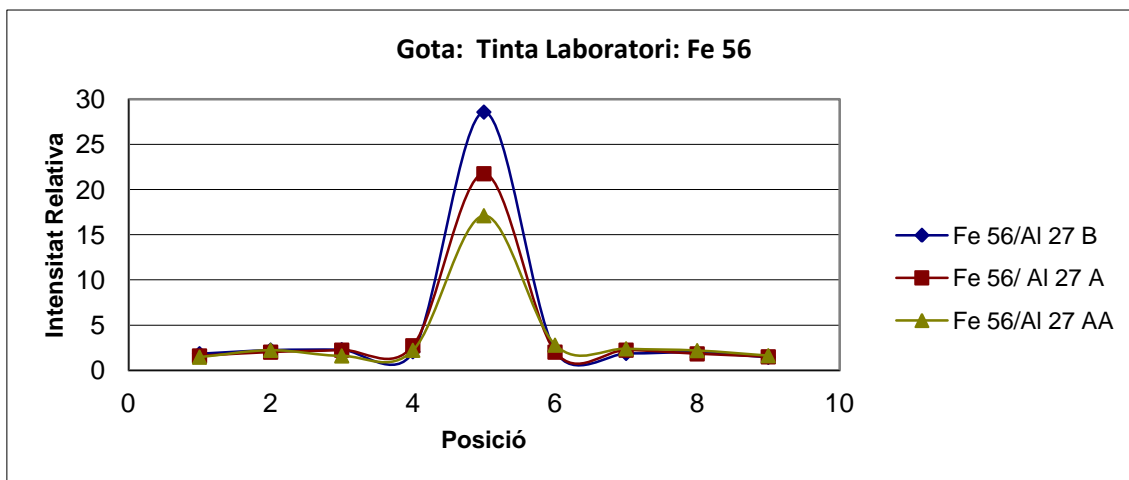


Figura 4.16 a. Representació de la distribució del Fe en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TL-PI, Gota.

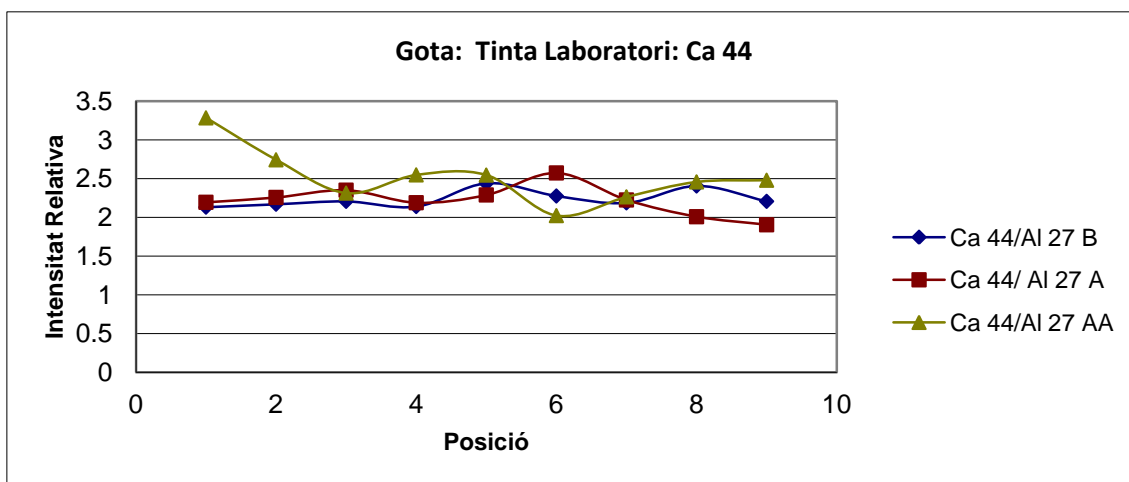


Figura 4.16 b. Representació de la distribució del Ca en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TL-PI, Gota.

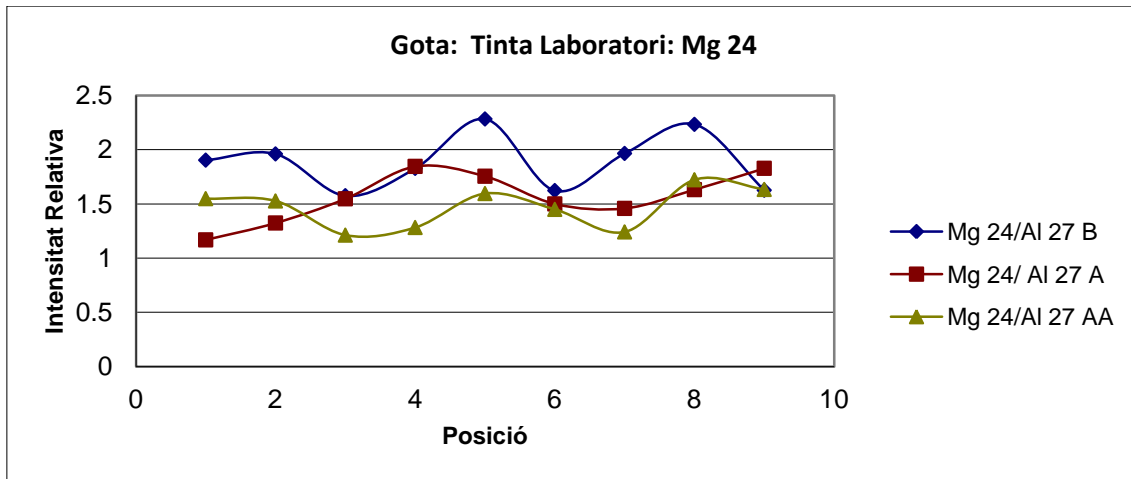


Figura 4.16 c. Representació de la distribució del Mg en una xarxa de punts al voltant del traç i en el traç (posició 5). B:blanc, A:tractament aigua, AA: tractament aigua:alcohol. Manuscrit TL-PI, Gota.

El conjunt de resultants obtinguts pels manuscrits estudiats mostren que l'assaig amb LA-Gota proporciona una informació similar a la proporcionada per LA-Bany respecte a l'efecte que els diferents solvents poden tenir sobre la composició del traç i el paper. La única diferència trobada està relacionada amb l'atenuació de les disminucions de la concentració observada al traç com a conseqüència, probablement, de la limitada quantitat de solvent emprada amb l'assaig amb LA-Gota.

És també interessant notar que la capacitat de resolució espacial del sistema LA-ICP/MS permet establir que les variacions es produeixen només al traç sense traslladar els canvis de concentració als punts propers del paper. Pel cas de l'assaig amb Bany, una hipòtesi raonable seria que els compostos dissolts passen a la dissolució; mentre que pel assaig en Gota, el fet de que no s'incrementi el senyal del punts contigus apunta a que els compostos dissolts podrien trobar-se just al perímetre de la gota després d'un procés puntual de migració, hipòtesi que resta pendent de ser avaluada.

4.3.4. Conclusions Parcial

Els resultats obtinguts indiquen que el deteriorament produït per la tècnica LA-ICP/MS és limitat i no observable a ull nu. També es pot apreciar la seva capacitat per l'anàlisi de punts molt propers (distàncies inferiors a 1 mm) així com la possibilitat d'establir distribucions espacials de composició. Aquesta capacitat permet observar la distribució dels senyals dels elements entorn al traç quan s'apliquen diferents tractaments i solvents.

Els resultats obtinguts amb dissolució total després de l'aplicació dels solvents amb un tractament de bany al manuscrit que inclou una tinta ferrogàlica original envellida de forma natural mostren que la concentració de Fe a les mostres amb tinta disminueix molt lleugerament, respecte al valor del blanc i que aquesta disminució sembla més gran quan el tractament aplicat inclou només aigua (A) respecte del bany mixt que inclou aigua i alcohol (AA). Pel que fa al paper, les concentracions de Ca i Mg semblen dissoldre lleugerament i de manera similar per tots dos solvents. És interessant observar que el Fe a les àrees de paper no és veu afectat pels solvents encara que la variabilitat associada a aquest valor només permeten apuntar aquest comportament.

El resultats obtinguts pel manuscrit preparat amb tinta ferro gàlica recent, mostren un comportament diferent, ja que la disminució relativa de la concentració de Fe a les zones de tinta és important i similar per tots dos solvents (A i AA), mentre que les àrees de paper presenten el comportament abans esmentat, una lleugera disminució pel Ca i Mg amb una concentració de Fe constant.

La distribució espacial observada per tots dos manuscrits indicaria que els dos solvents assajats afecten de forma similar als manuscrits. La concentració de Ferro varia únicament en la posició del traç i aquesta variació no afecta al paper, ni tant sols a les àrees més properes a la línia de tinta.

En relació al tipus de tractament, pel manuscrit amb tinta envellida de forma natural, l'assaig amb Gota mostra el mateix efecte dels solvents sobre la concentració de Ferro a la zona de tinta que el que s'observa amb l'assaig amb Bany. Per les concentracions de Ca i Mg a la zona del paper, el comportament és també igual al determinat amb Bany i mostra una lleugera disminució de la concentració.

Pel manuscrit amb tinta ferrogàlica recent, la concentració de Fe al traç també disminueix amb l'assaig amb Gota encara que menys que amb l'assaig amb Bany. Com en els casos precedents, la concentració de Fe al paper no disminueix amb la mateixa extensió que a la zona de tinta. Pel Ca i el Mg a les zones de paper, els resultats mostren un comportament equivalent al de la mostra envellida.

El conjunt de resultants obtinguts pels manuscrits estudiats mostren que l'assaig amb Gota proporciona una informació similar a la proporcionada per Bany respecte a l'efecte que els diferents solvents poden tenir sobre la composició del traç i el paper. La única diferència

trobada està relacionada amb l'atenuació de les disminucions de la concentració observada al traç com a conseqüència, probablement, de la limitada quantitat de solvent emprada amb l'assaig amb Gota.

És també interessant notar que la capacitat de resolució espacial del sistema LA-ICP/MS permet establir que les variacions es produeixen només al traç sense traslladar els canvis de concentració als punts propers del paper.

Aquest resultat confirma la necessitat de realitzar els estudis de solubilitat amb manuscrits reals envellits de forma natural i les limitacions dels estudis desenvolupats utilitzant simulacres.

4.4. The GEOLNAN, a combined deacidification and reinforcement treatment for manuscripts featuring iron and metal gall inks

4.4.1. Introduction

Cellulose is a linear polymer consisting of several hundred to over ten thousand D-glucose units linked each other by a β -(1,4)-glycosidic bond. Depending on the plant species, the degree of polymerization (DP) of native cellulose can vary between 7000 and 15000²⁸.

Both intermolecular and intramolecular hydrogen bonds create the interconnected supramolecular structure of cellulose, in which two zones can be identified: (i) the crystallites, highly crystalline sites, having a compact structure that makes them resistant to degradation; (ii) the amorphous zones, less oriented and more prone to be degraded by chemical reagents.

Acidic compounds catalyzes the hydrolysis of β -(1,4)-glycosidic bonds, leading to the depolymerisation of the polymer, therefore reducing the mechanical properties of cellulose-based material²⁹. The hydrolysis reaction takes place at room temperature and can be described as a three steps mechanism^{30,31} resulting in a self-accelerating reaction^{32,33}. Several

factors including pH, temperature, moisture content and degree of crystallinity, affect the depolymerisation of cellulose.

Deacidification is probably the most diffused method for the preservation and conservation of cellulose-based artifacts, considering the primary role of acid-catalyzed hydrolysis in the degradation of these artworks. Due to their high compatibility, carbonates and hydroxides of alkaline earth elements, such as calcium and magnesium, are commonly used for the deacidification of cellulose-based artworks. Recently, several solutions based on colloids and materials science have been proposed for overcoming the main issues of traditional methods^{34–37}. For instance, dispersions of alkaline nanoparticles, mainly calcium and magnesium hydroxide in non-aqueous solvents, have been used for the pH-control of several cellulose-based works of art, such as paper^{38–40}, manuscripts^{41,42} and archeological wood^{43,44}. These nanoparticles are highly reactive due to their high specific area: they neutralize the present acidity and, if in excess, provide a stable environment by rapidly turning into carbonates.

Acidity is often interconnected with oxidation in promoting degradation of cellulose, by creating the so-called “spiraling effect”^{45,46}. A well-known conservation issue of manuscripts is the corrosion of paper due to the presence of iron and metal gall inks that promote the concomitant oxidation and hydrolysis of cellulose. The colouring complex of iron gall inks is iron(III)-pyrogallate formed by the reaction of gallic acid, extracted from gall nuts, with iron(II) sulphate (i.e. vitriol, as reported in historic recipes)^{47,48}. A by-product of this reaction is sulphuric acid that is responsible for the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in manuscripts featuring iron gall inks. Inks prepared according to the old recipes are often unbalanced⁴⁹. Under these conditions, unbound transition metal ions are free to catalyze cellulose oxidation through a radical mechanism, involving the formation of hydrogen peroxide in situ⁴⁹. As a consequence of acid-catalyzed hydrolysis and concomitant metal-induced oxidation, manuscripts often show severe browning, a general loss of the typical mechanical properties of paper, i.e. elasticity and tensile strength and, in some extreme cases, the perforation of inked areas^{2,50}.

Metal ion-catalyzed oxidation is enhanced by acidity; as a matter of fact, this process is favored at pH below 4.5 while reaches its minimum in the 5.5–6.5 pH range⁵¹. An ideal deacidification of manuscripts should stabilize the paper pH around neutrality, to hinder both acid-catalyzed hydrolysis and metal-catalyzed oxidation⁵². It has been recently demonstrated that the application of alkaline earth metal hydroxide nanoparticles dispersed in non-aqueous solvents can successfully inhibit the two different degradation mechanisms of metal gall ink through a

single, simple and safe treatment, that gradually takes to a neutral pH, which results in a significant increase of inked paper resistance to aging^{41,42}. Non-aqueous treatments prevent the leaching of original writing fluids and allow an efficient distribution of the deacidifying nanoparticles within the substrate.

In conservation practice, after deacidification aqueous treatment, resizing of paper is necessary. This operation is usually carried out by using gelatin solution. Gelatin is also used by paper conservator for strengthening manuscripts fragments. In this case, Japanese paper is used to create the so-called *lamination*. All these operations are aimed at the reinforcement of paper artworks, whose mechanical resistance is reduced by the detrimental action of iron gall ink.

In this paper, the effects of a combined treatment, based on deacidification with calcium hydroxide nanoparticles and reinforcement due to gelatin glue, are investigated. This new method, applied to paper as a hydroalcoholic mixture, is aimed at slowing down the degradation process of cellulose due to acidity and metal, and, at the same time, increasing the mechanical properties of the original paper. This formulation has been tested on mockup samples featuring iron gall ink. Deacidification efficacy was assessed by pH and viscosimetric determinations of polymerization degree of cellulose (DP_v) upon an aging cycle at high temperature and relative humidity (RH). The penetration of nanoparticles inside the cellulosic network has been evaluated by SEM-EDX measurements. The proposed method was also tested on original manuscripts from 16th and 18th century, showing severe corrosion and fragility due to the presence of the metal gall inks. On these samples, a complete restoration intervention has been conducted, including the lamination of the paper using a Japanese paper (3 g/m²) and the combined treatment for concomitant deacidification and strengthening. On real samples, pH measurements were performed and SEM images and elemental maps were acquired in order to evaluate treatment efficacy.

Objectives

Cellulose in historical manuscripts is subjected to several decay processes that may lead to irreversible degradation and to the ultimate loss of valuable information. The presence of metal or iron gall inks in manuscripts is responsible for cellulose corrosion due to the synergistic action of acid-catalyzed hydrolysis and metal-catalyzed oxidation. It has been recently demonstrated that alkaline-earth nanoparticles dispersions in alcohols neutralize the acidity of manuscripts, raising the pH and therefore inhibiting the catalytic activity of metal

ions. Unfortunately, the loss of mechanical properties of degraded manuscripts it is an irreversible process that makes their manipulation very difficult. In order to improve the mechanical strength of paper samples, re-sizing or reinforcement with gelatin and Japanese paper is often required. Nevertheless, this strengthening treatment is not capable of stabilizing the degradation process due to the concomitant action of acidity and metal ions. With the aim of expanding the palette of available treatments for paper conservator, a new method, combining a deacidification treatment based on calcium hydroxide nanoparticles and a traditional reinforcement process, was tested on mockups and on real 16th and 18th century manuscripts, showing that the method could overcome the limit of traditional methodologies, improving the useful life of historical manuscripts and granting at the same time their manipulation.

4.4.2. Materials and Methods

– Chemicals

Arabic Gum, and Gall Nuts were provided by Zecchi, ArtShop in Florence. Iron(II) sulfate heptahydrate (Ph. Eur.; chlorides<300 ppm, Zn<500 ppm, heavy metals<50 ppm, Fe(III)<0.5%, Mn<0.1%) was supplied by Fluka Chemicals, as well as the other reagents for the preparation of iron gall ink, i.e., ethyl alcohol (99.8%) and acetic acid (99.5%). Type B gelatin, extracted in alkaline environment from bovine skin and connective tissues, was supplied by Helm Iberica. Ethanol absolute (99.8%, Fluka), n-propanol (99.5%, Sigma-Aldrich), and metal granular calcium (99%, Aldrich) were used for nanoparticles syntheses. For DP determination via viscosimetric measurements, bis(ethylenediamine)copper(II) hydroxide solution (Sigma-Aldrich) was used. Highly pure water (having a resistivity of 16 M Ω cm) produced by a Millipore Milli-Q UV system was used during the experiments.

– Ink preparation and application on samples

A recipe by Petrus Caneparius reported in a work called *De Atramentis cujuscunque generis* from 1619^{41,42} was followed to obtain pure iron gall ink. The composition of the prepared writing fluid is indicated in Table 4.22.

Table 4.22. Composition of the reaction mixture for the preparation of the iron gall ink.

Ingredient	Amount
Gall Nuts	4.8 g
Water	132 mL
Ethanol	18 mL
Acetic Acid	17.4 mL
Iron sulfate	4.8 g
Arabic Gum	14.4 g

The preparation of the ink followed this procedure: gall nuts were ground in a mortar. The extraction of tannin acid was achieved by heating a mixture of ethyl alcohol, acetic acid, water and the powdered gall nuts. After a certain amount of time, the mixture, reduced to about 35% by volume, was cooled. In order to complete the extraction of tannic acid, the suspension was left to rest for four days, before proceeding to the next preparation step. The gall nuts powder was then separated from the yellowish solution by filtration and the metal salt was slowly added to the boiling filtrate solution. The solution suddenly turned black because of the formation of the pyrogallate-iron complex. Gum Arabic, subsequently added to the solution, acts as a binder and as a dispersing agent for the insoluble iron(III) gallate complex.

Whatman paper no.1 (Schleicher & Schuell, 99% made with cotton fibers; paper density=88.0 g/m²; DPv=1200) was selected for the experiments as it can be considered as a reference paper for macroinvasive analyses on the degradation of cellulose. The ink was applied on paper by means of a brush. After a week from the preparation (RH = 65%, T = 25°C), samples were weighed to evaluate the amount of ink on paper. The average value was 50 mg ±2 mg at normal laboratory conditions with water content in the paper of about 5%. Figure 4.17 shows a typical inked sample: the ink is on one side of the reference paper (*recto*), whereas the *verso* side presents only some spotted areas due to ink penetration.

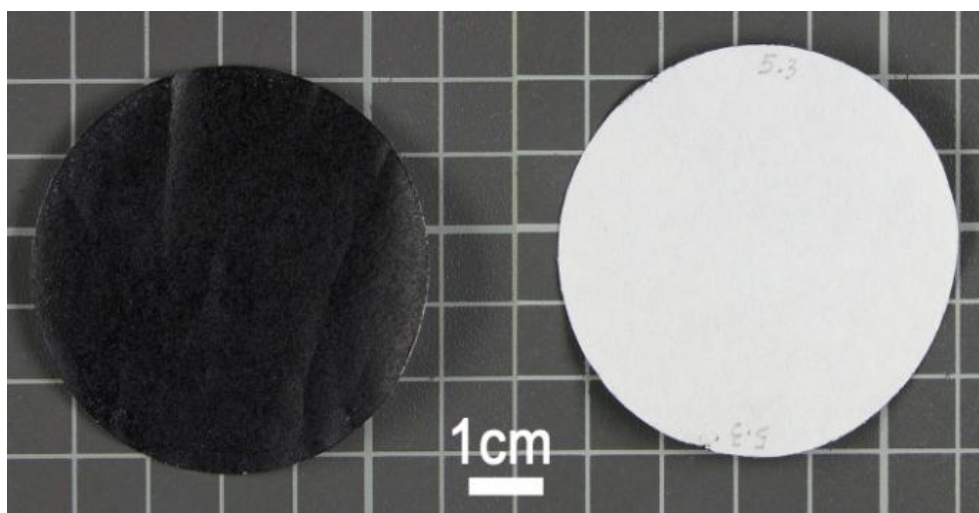


Figure 4.17. *Recto* and *verso* sides of iron gall inked Whatman filter paper.

– *Combined treatment preparation*

Hydroalcoholic solution of gelatin, commonly used by one of the authors (C.S.) for the strengthening of manuscripts featuring iron gall ink was prepared following a standard procedure: the aqueous solution of gelatin at 5% (w/w) was prepared by adding 5 g of granular powder to cold water. The dispersion was then kept under stirring for about 20 minutes at 45°C, in order to completely dissolve gelatin. A final concentration of 3% was achieved by adding alcohols (ethanol and n-propanol) to the solution. The ratio between water and alcohol was fixed at 60:40 (v/v). Hydroalcoholic solution of gelatin, both in ethanol and n-propanol are stable for at least two months. Once cooled, the solution turns into a gel, but it easily turns back to the liquid state once warmed. Several cycles of cooling-warming were performed in order to test the durability of these systems.

The combined treatment was obtained by adding nanoparticles dispersed in alcohol to the starting gelatin aqueous solution at 5%. Calcium hydroxide nanoparticles were synthesized in an autoclave system working at high temperature and pressure, via a solvothermal process described elsewhere⁵³. For the present work, calcium hydroxide nanoparticles dispersed in ethanol (E system) and in n-propanol (1P system) at a concentration of 30 g/L were used. For the application on mockups and real samples, different concentration of nanoparticles were tested, while gelatin concentration was kept at 3% and the ratio between water and alcohol at 60:40 (v/v).

– *Mockups treatment*

500µL of the two hydroalcoholic solutions of gelatin were applied by brush on each side of inked samples. Samples treated with gelatin in ethanol are labeled as “Gelatin E”, whereas samples treated with gelatin in n-propanol are labeled as “Gelatin 1P”.

Other inked samples were treated with 1ml of the two combined treatments (nanoparticles in hydroalcoholic gelatin solution), brushing 500µL on each side of the paper. Samples treated with the combined treatment in ethanol are labeled as “GeolNan E”, whereas samples treated with the combined treatment in n-propanol are labeled as “GeolNan 1P”. All the treated samples were then left to dry in the air at 50% RH (controlled) for 10 days before the artificial aging.

– *Mockups aging protocol*

In order to accelerate the degradation of cellulose, samples were artificially aged in strong hydrothermal conditions. The samples (about 6g) were placed in a sealed vessel (5L), which was put in an oven set at 80°C. Inside the sealed vessel, humidity was kept at 75% using sodium chloride saturated aqueous solution. Sample pH, DP_v and T_p were monitored during the aging.

– *Mockups characterization*

For pH measurements of paper, 125mg of sample, preconditioned at 25°C and 50% for two days, was weighted, cut in small pieces (about 9 mm²) and placed inside screw top vials. 9 mL of ultrapure water was added inside each vial, which was subsequently sealed, in order to avoid the solubilization of CO₂ from air into the extracting water. Vials were kept under stirring for one hour, before measuring the pH of the extraction by using a digital pH-meter (CrisonBasic 20, equipped with a combined electrode, model 52-21). The error associated to the pH measurements on these samples is ±0.2.

To evaluate treatments efficacy, viscosimetric determinations of the degree of polymerization (DP_v) were performed⁵⁴. The data are presented in terms of scissions per initial cellulose chain (S*), calculated using the following equation^{55,56}:

$$S^* = DP_{v_0} / DP_{v_t} - 1$$

Where DP_{v₀} is the degree of polymerization at time zero, and DP_{v_t} is the degree of polymerization at time t. It is worth noting that an accurate calculation of the number of scission cannot be extracted from DP_v, due to the fact that polydispersity cannot be assessed

by viscosimetric determinations⁵⁷. Nevertheless, in the present work, the comparison of S values calculated from DPv can be considered fully acceptable, because the experimental data refer to homologous series of samples. Error bars reported in the graphs are calculated from the experimental error of DPv measurements (± 50).

The penetration of the combined treatment along paper thickness was assessed with SEM-EDX maps acquired on GeolNan samples. The mapping was also performed on untreated inked paper and on Gelatin samples, which can be considered as blank systems.

For the preparation of samples, small portions of paper ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) were used. Half of each portion was glued to an aluminum stab while the other half was folded in order to have a piece of paper perpendicular to the surface of the stab. Therefore, SEM-EDX maps were acquired along the thickness of the samples in an area of about $25 \times 10^3 \mu\text{m}^2$. A field emission scanning microscope SIGMA (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Germany), equipped with a OXFORD X-ACT system, was used.

– *Application on 16th and 18th century manuscripts*

For the application on real samples, original manuscripts dating from 18th century were used. Selected manuscripts are common administrative documents written with metal gall ink on rag handmade paper. Sample named M13.20a was left untreated, while sample M13.21b was deacidified using the combined treatment of gelatin and nanoparticles in ethanol. Sample M13.24b was treated with the combined treatment and laminated with Japanese paper (paper density = 3 g/m^2) on both sides, following a standard conservation procedure. pH of 18th manuscript samples was measured using a Crison micro pHmeter (model number 2000) equipped with a combined glass electrode; cold extract determination was performed following an adapted procedure (ISO 6588-1). Samples of 10 cm^2 was taken from the manuscript and cut in pieces of 1 mm^2 . Prior to pH measurements, samples were stirred for 30 minutes in a mixture consisting of 100mL of Millipore water and 1mL of KCl.

For what concern 16th century manuscripts, these were selected from volumes dating from 1551-1591 preserved at the Archive of the Crown of Aragon. GeolNan method was used for the lamination of sheets showing extreme ink corrosion. The necessary reinforcement was achieved with Japanese paper (3 g/m^2) glued by brushing the gelatine prepared for GeolNan combined treatment. The sheets were then dried on blotting paper as in traditional restoration procedure. It is worth noting that in a traditional lamination process part of the gelatin is

absorbed by the blotting paper; in the case of the combined GeolNan treatment, some of the nanoparticles can be entrapped by the blotting paper during the drying process, and do not participate to the neutralization of acidity. The application on 16th century manuscripts was carried out considering this phenomenon.

After 2 days, 10 days, 1 month, and 3 months from the treatment, surface pH was measured using a Crison Digilab 517 pHmeter equipped with a surface electrode following a standard procedure (T-529 om-99).

Images and mappings of samples were acquired using a JEOL-SEM 7100F equipped with an Oxford EDS INCA Energy 200 (20 kV accelerating voltage).

4.4.3. Results and discussion

Calcium and magnesium hydroxide nanoparticles dispersed in low chain alcohols were proposed as deacidifying agents for paper about 15 years ago³⁸⁻⁴⁰ and their efficiency was assessed in several studies^{41,42,53,58-61}. Stable and highly concentrated nanoparticles dispersions in ethanol and n-propanol have been recently obtained by a solvothermal reaction⁵³. These dispersions were used for developing the GeolNan method, a restoration procedure for the concomitant deacidification and reinforcement of highly corroded metal gall inked manuscripts.

The role of gelatin in hampering cellulose degradation due to iron gall ink is still debated. Gelatin is believed to slow down iron gall ink corrosion as it reduces ion mobility or it complexes metal ions⁶²⁻⁶⁴. Others authors have shown that, on strongly unbalanced inks, its action is incidental¹¹.

For what concerns the prepared mockups, the presence of gelatin does not affected pH values, as can be seen from data reported in Figure 4.17; the starting pH of inked system is highly acidic and it remains quite stable upon the artificial aging. Under this condition, the degradation of cellulose due to acid-catalyzed hydrolysis of the glycosidic bonds is favored and occurs at a high rate^{11,41,42}. Despite the fact that pH values of Iron gall ink and Gelatin E and 1P are similar, the application of the strengthening treatment partially reduces the degradation of paper due to the artificial aging as indicated by DP measurements of paper samples upon the aging, reported in Figure 4.18. Considering that pH values are not increased by the presence of gelatin, its beneficial action could be due to the hampering of the metal-catalyzed oxidation of cellulose, such as reducing ion mobility or complexing metal ions⁶²⁻⁶⁴.

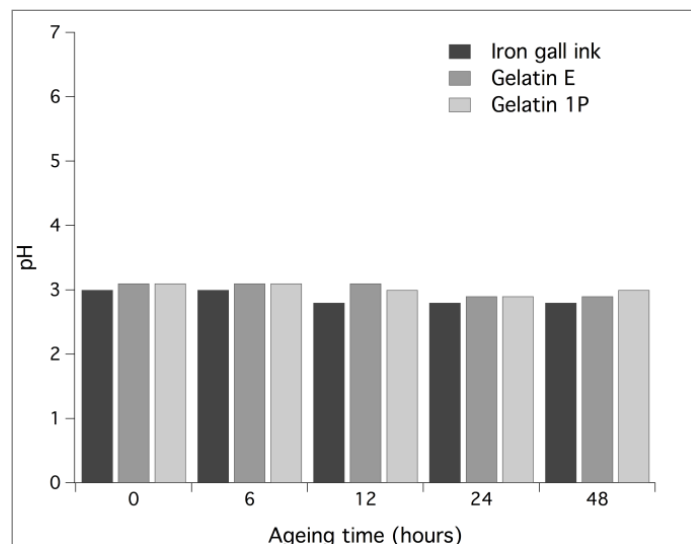


Figure 4.17. Comparison between pH values of untreated inked samples and samples treated with the two hydroalcoholic gelatin solutions, in ethanol (Gelatin E) and in n-propanol (Gelatin 1P). The application of the strengthening treatment alone does not affect the pH of the systems.

After 12 hours of artificial aging, the scission number of untreated sample is two times higher than Gelatin E and Gelatin 1P. This difference become more significant at the end of the aging (48 hours), when S^* of Iron gall ink sample is about 4.5, whereas Gelatin E is 1.6 and Gelatin 1P is 1.3. The difference between samples treated with gelatin is very near to the experimental error and is not significant.

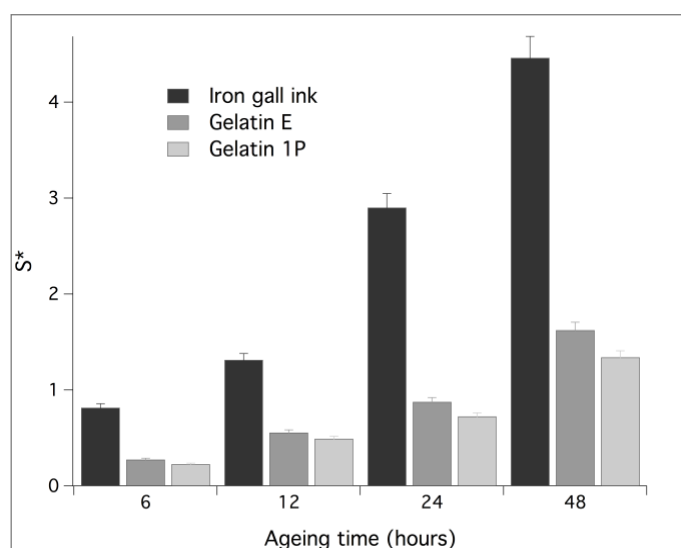


Figure 4.18. Comparison between scission numbers (S^*) of untreated inked samples and samples treated with the two hydroalcoholic gelatin solutions, in ethanol (Gelatin E) and in n-propanol (Gelatin 1P). The application of the strengthening treatment partially reduces the degradation of paper due to

the artificial aging. The error bars are calculated from the experimental error of DPv measurements (± 50 U).

As expected from the S^* values of untreated system, the mechanical properties of paper change as a function of the aging time. As can be seen in Figure 4.19-A, the 24-hours-aged sample is very fragile, and cannot be easily handled without altering the paper. At the end of the aging, untreated sample shows complete loss of the original mechanical resistance (see Figure 4.29-C).

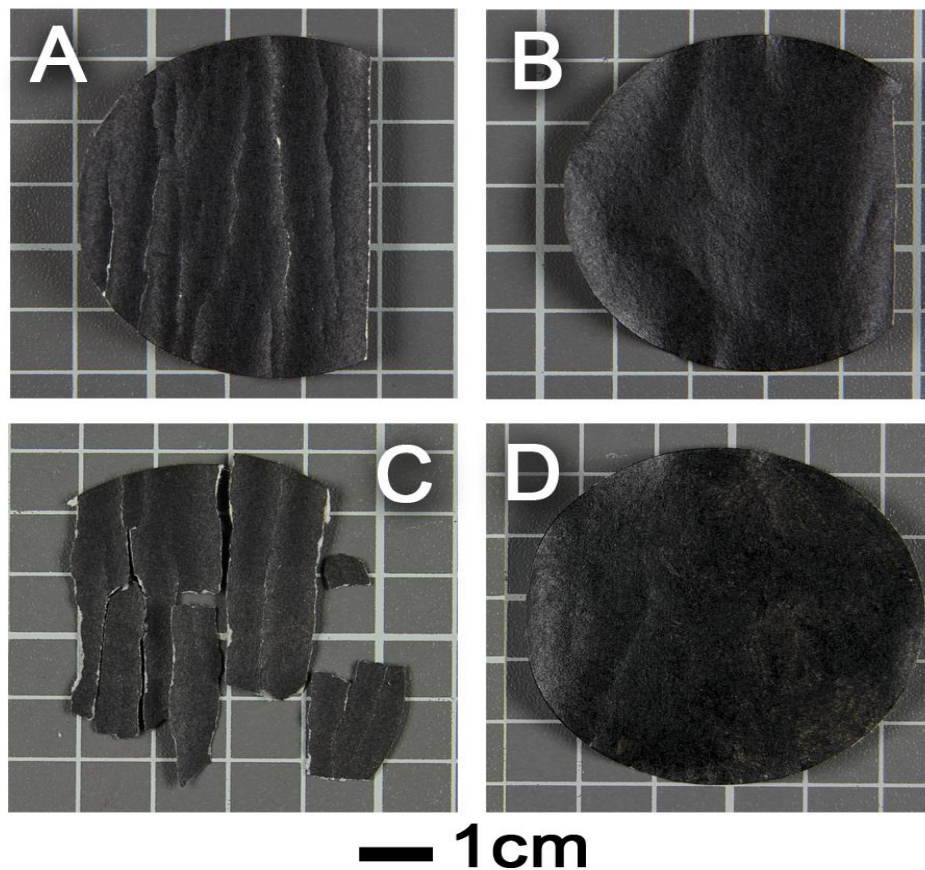


Figure 4.19. *Recto* side of iron gall inked sample (A) and of Gelatin 1P sample (B) after 24 hours of aging. A complete loss of mechanical resistance is evident on the untreated sample, whereas Gelatin 1P shows a good resistance to aging. *Recto* side of iron gall inked sample (C) and of GeolNan 1P sample (D) after 48 hours of artificial aging. The different resistance to artificial aging is manifest. GeolNan sample retains its original mechanical properties.

On the other hand, Gelatin E and Gelatin 1P samples show a better resistance to the aging (see Figure 4.19-B), even though they are quite fragile after 48 hours and should be handled with care.

The combined treatment was tested on inked samples; after the deacidification, paper has a pH around 9, indicating that the system was efficient in neutralizing the acidity due to the iron gall ink. It is worth noting that, as shown by Strlič et al., around pH 9 the catalytic activity of iron ions is low, meaning that this condition is not detrimental for paper⁵¹. In case of an application on real samples, which can potentially contain traces of copper ions, the stabilization of pH around neutrality is preferable. The application by brushing of 500µL on each side of the paper (about 20 cm²) leads to an increase of 6 pH units in both GeolNan treated sample (ethanol and n-propanol systems); the obtained values remain quite stable upon the 48 hours of artificial aging, as reported in Figure 4.20.

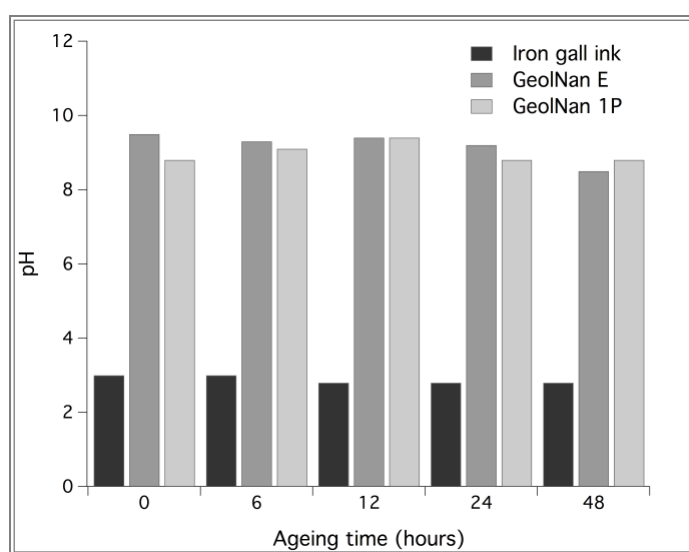


Figure 4.20. Comparison between pH values of untreated inked samples and samples treated with the two combined treatments, in ethanol (GeolNan E) and in n-propanol (GeolNan 1P). Samples pH is stabilized around 9, which can be considered a safe value in the case of pure iron gall ink.

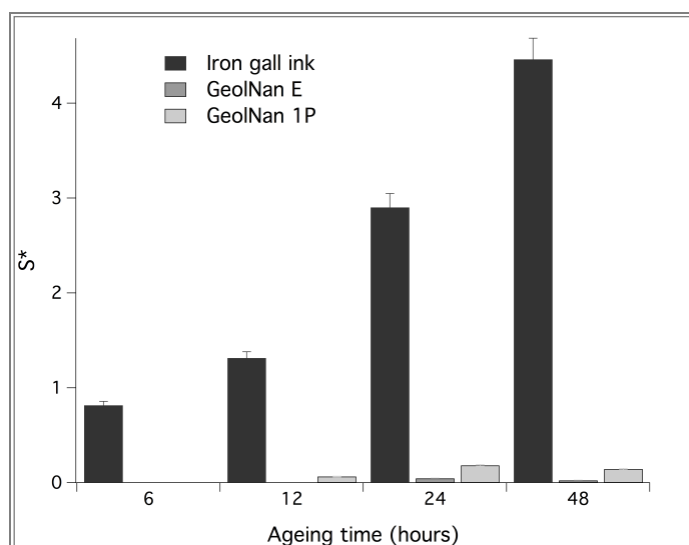


Figure 4.21. Comparison between scission numbers (S^*) of untreated inked samples and samples treated with the two combined treatments, in ethanol (GeolNan E) and in n-propanol (GeolNan 1P). The application of both combined treatments significantly hampers the detrimental action of iron gall ink on cellulose-based samples.

A comparison between scission number (S^*) of the untreated sample and the GeolNan systems is reported in Figure 4.21: after 6 hours of aging, both treated samples (GeolNan E and GeolNan 1P) do not significant changes in DP with respect to the corresponding unaged samples, whereas the iron gall inked paper already shows some degradation effect. The beneficial action of the combined treatment is manifest after 24 hours of artificial aging, when the S^* of untreated sample is more than 20 times higher than the corresponding values of GeolNan systems. At the end of the aging, the S^* values measured on treated samples are typical of well-preserved samples.

Degree of polymerization data are confirmed by the visual aspect of samples: as can be seen in Figure 4.19-D, GeolNan 1P, as well as GeolNan E, retains the original mechanical properties after 48 hours of aging. Paper is elastic and can be manipulated without altering the surface of the samples. As a comparison, in Figure 4.19-C, iron gall inked sample at the end of the aging is shown. The benefits arising from the application of the combined treatment are manifest, as the untreated paper sample crumbles and cannot be manipulated.

From the experimental data here presented, it is evident that the GeolNan combined treatment significantly increase cellulose resistance to the concomitant action of hydrolysis and oxidation, induced by the accelerated aging; the benefits due to the GeolNan should be mainly ascribed to the presence of nanoparticles, even if gelatin itself partially hampers the depolymerization of cellulose, probably slowing down the oxidation reaction, reducing ion mobility or complexing metal ions⁶²⁻⁶⁴.

The distribution of GeolNan treatment within paper samples was assessed by SEM-EDX maps, carried out on untreated and treated samples. In Figure 4.22 the SEM-EDX maps of iron and calcium ions for GeolNan E sample are reported. On the right, iron is unevenly distributed on samples, being the ink present only on the recto side. On the other hand, calcium ions are homogeneously distributed within paper samples, both on the surface and along the 180 μ m thickness of the mockup. It is worth noting that calcium was not detected on untreated and Gelatin mockups; therefore, it can be concluded that the presence of calcium inside samples is only due to the application of the GeolNan treatment.

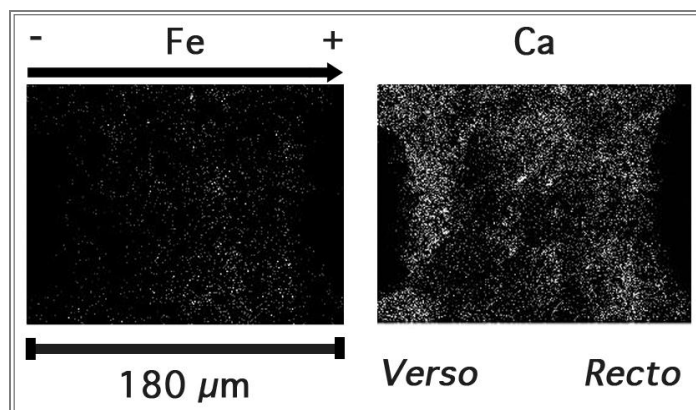


Figure 4.22. SEM-EDX mapping of Fe (left) and Ca (right) on GeolNan E system before the aging as a function of paper thickness. It is evident that calcium hydroxide nanoparticles are homogenously distributed in treated samples, whereas ink can be found mainly on the *recto* side.

For the application on real samples, original manuscripts dating from 18th century were used. Selected manuscripts are common administrative documents written with metal gall ink on rag handmade paper. Inked areas of the original manuscripts were very acidic, showing a pH around 4.4, typical of metal gall inked documents. The application of the combined treatment was tuned in order to reach neutrality (measured pH = 6-6.5), so to inhibit cellulose corrosion due to the eventual copper ions present inside the ink. As expected, the presence of Japanese paper in the laminated sample (M13.24b) did not induce any significant changes in the pH of sample, whose acidity was efficiently neutralized by calcium hydroxide nanoparticles.

SEM images, reported in Figure 4.23, clearly show that the combined treatment is homogenously distributed over samples surface; the adhesion of nanoparticles to cellulose fibers is shown in Figure 4.23-D, in which small clusters of calcium hydroxide platelets can be seen.

Surface distribution of nanoparticles on manuscript surface was assessed with SEM-EDX calcium maps (Figure 4.24): white spots in Figure 4.24-D are due to presence of calcium on the treated manuscript, which is homogenously distributed over the surface. Comparison between treated sample calcium map and the one acquired on an untreated sample (Figure 4.24-B) clearly shows that calcium presence is mainly ascribed to the applied treatment. It is worth noting that, in the case of laminated manuscript, the presence of Japanese paper does not hamper the spreading of particles over the surface.

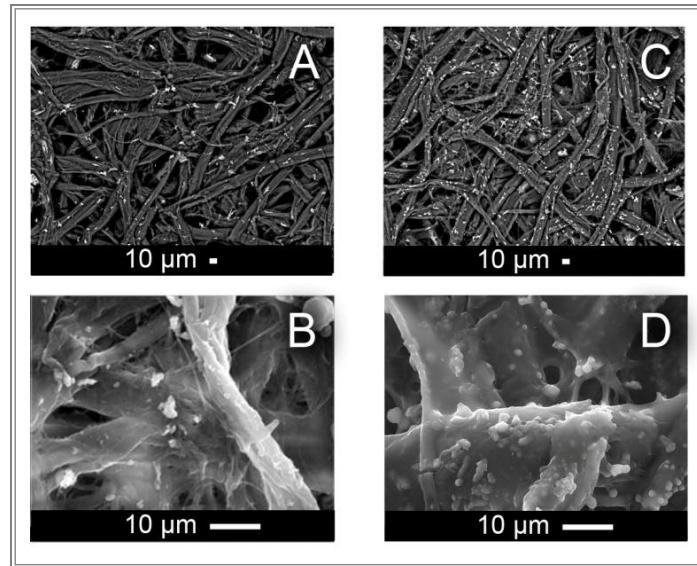


Figure 4.23. SEM images of original 18th manuscripts: (A-B) untreated sample, respectively 300 and 2k nominal magnification; (C-D) sample treated with the combined treatment in ethanol, respectively 300 and 2k nominal magnification. The presence of small clusters of nanoparticles adhering to cellulose fibers is evident in panel C and D.

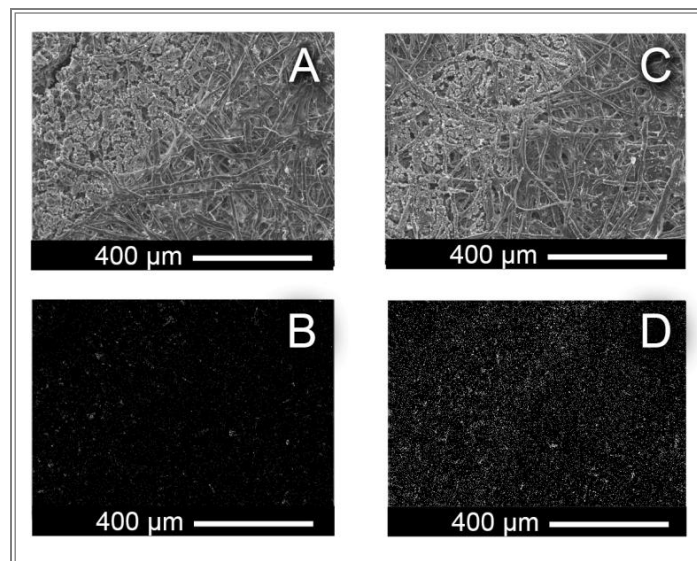


Figure 4.24. SEM-EDX mapping of Calcium on original 18th manuscripts: (A-B) untreated sample, 200 nominal magnification; (C-D) sample treated with the combined treatment in ethanol, 200 nominal magnification. The surface distribution of calcium shows a homogenous distribution of nanoparticles over the manuscript surface.

The application of GeolNan combined treatment to extremely corroded 16th century manuscripts from the Archive of the Crown of Aragón lead to a significant improvement in strengthening and flexibility of paper sheets (see Figure 4.25). It is worth noting that the

proposed method can be directly applied to sheets into volumes, as the bookbinding removal is not required. As expected, after the application of the GeolNan combined treatment, samples pH increased. In particular, surface pH measurements conducted on treated 16th century manuscript show that the amount of nanoparticles to be applied for the neutralization of acidity depends upon samples initial pH. In particular, for pH around 3, the appropriate nanoparticles concentration in the GeolNan system is 8 g/L; lower concentration are preferable if inked areas of manuscripts have a starting pH higher than 3.5 unit. As expected, uninked zones, having a pH of 5, requires lower amount of neutralizing agent.

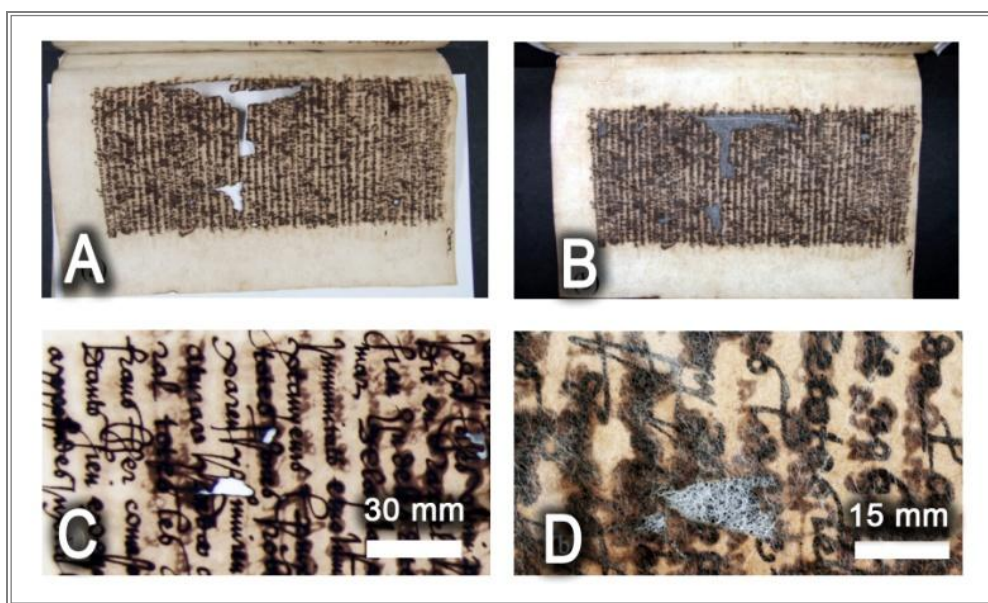


Figure 4.25. (A) Extreme corrosion of paper in a 16th century volume. (B) The same page after the lamination using GeolNan E applied on both sides. The reinforcement with Japanese paper allows for manuscript manipulation. (C) Detailed view of a paper sheet in an extremely corroded book (1580). (D) The same page after GeolNan E lamination (6.4 g/l nanoparticles concentration).

4.4.4. Partial Conclusions

A new method, combining a deacidification treatment based on calcium hydroxide nanoparticles dispersed in short-chain alcohols and a traditional reinforcement process based on the application of gelatin, has been proposed for the conservation of iron gall inked manuscripts. GeolNan treatments, both in ethanol and in n-propanol, were applied by brushing on mockups featuring iron gall inks. Mockups were artificially aged at high temperature and RH in order to exacerbate the different resistance of samples to aging. Untreated samples are very prone to degradation, and lose their original mechanical properties after 6 hours of aging. The beneficial effect of the GeolNan treatment is evident:

acidity is efficiently neutralized, ensuring a good resistance to aging, as demonstrated by the very low depolymerization of cellulose in treated samples. After being tested on mockups, the combined treatment was applied on original manuscripts dating from 16th and 18th century, leading to the neutralization of the present acidity due to the homogenous distribution of nanoparticles over the treated samples surface, creating a safe environment in which cellulose oxidation catalyzed by metal ions is hindered.

In conclusion, the here proposed combined treatment may represent an efficient method for stabilizing historical manuscripts, whose preservation is of fundamental importance. The experimental data show that the method could overcome the limit of a traditional conservation intervention, potentially improving the useful life of historical manuscripts and granting at the same time their manipulation.

4.5. Tractaments de desacidificació i laminació per a la conservació de manuscrits degradats emprant micro i nano partícules alcalines

4.5.1. Introducció

Com ja s'ha comentat en apartats anteriors els processos de degradació en manuscrits antics escrits amb tinta ferrogàlica es veuen influenciats per l'acidesa dels papers, factor relacionat directament per la presència de tinta i pels materials constitutius dels papers. És per tant un fenomen altament heterogeni tant en termes de distribució transversal en la superfície dels papers com en profunditat.

Existeixen un seguit de processos de conservació orientats a l'estabilització d'aquests manuscrits en vies de deteriorament mitjançant tractaments de desacidificació. L'objectiu principal és l'addició en el sistema paper-tinta de compostos capaços de fer incrementar el pH i per tant alentir temporalment la degradació.

En general la majoria d'aquests tractaments són aplicats mitjançant banys per immersió amb la combinació de diferents agents alcalins i solvents, majoritàriament en medi aquós. D'altra banda en els casos en els quals la degradació és molt avançada els manuscrits esdevenen fràgils i de manipulació molt arriscada. En aquests casos l'aplicació de banys no és possible.

Per tant es necessari el desenvolupament de tractaments de conservació d'aplicació àmplia que inclouin manuscrits en diferents estats de conservació de manera general. A més molts dels exemplars existents es troben enquadernats i suposen una inversió de temps i requereixen d'una expertesa alta en els casos que demanen el desmuntatge de les enquadernacions per tal d'aplicar els tractaments.

Un dels procediments més usual en els casos de documents altament degradats i fràgils és la laminació, la qual permet retornar al full una certa estructura mitjançant l'addició de papers auxiliars. Aquest procediment s'aplica de manera puntual amb pinzell i requereix una manipulació mínima. En aquesta línia la possibilitat d'aplicar procediments de laminació i desacidificació de manera simultània podrien contribuir a l'estabilització de papers amb degradació severa i alhora el reforçament de la seva estructura.

D'altra banda un aspecte important en l'aplicació puntual dels tractaments de desacidificació és la forma en que els compostos neutralitzadors afegits queden distribuïts tant pot en superfície com en profunditat. Aquest aspecte és importants tant tenint en compte la distribució heterogènia pròpia dels materials constitutius dels manuscrits i de l'acidesa associada a la tinta.

En aquesta línia l'objectiu d'aquest treball, continuació dels anteriors, ha estat l'aplicació de tractaments de desacidificació i laminació de manera simultània. Alhora la comparació tant dels efectes en el pH com de la distribució utilitzant compostos alcalins amb diferent tamany de partícula, comparant els resultats obtinguts quan s'aplica un compost comercial de Carbonat de Calci (en forma de micropartícula) i un compost experimental d'Hidroxid de Calci (forma de nanopartícula).

L'aplicació de la tècnica de LA-ICP/MS s'avalua en termes de degradació associada a l'anàlisi i alhora de capacitat per elaborar mapes de distribució amb resolució suficient per avaluar els tractaments aplicats. Els resultats obtinguts es comparen amb els obtinguts amb les tècniques del SEM-EDX i FTIR. En ambdós casos però els Límits de Detecció són alts i en ocasions no permeten veure canvis en la composició dels manuscrits associats a tractaments aquosos o tractaments de desacidificació.

Com s'ha vist en apartats anteriors el sistema LA-ICP/MS permet l'estudi dels materials constitutius dels manuscrits obtenint informació sobre la composició química elemental dels materials constitutius dels papers i les tintes amb una destructivitat molt baixa. Alhora permet realitzar mapes de distribució amb una resolució espacial molt bona (de poques micres de distància) i una gran sensibilitat. A més el disseny d'un protocol d'anàlisi concret i l'establiment d'una estratègia de calibratge específic permet la comparació dels resultats en diferents situacions superant algunes de les fonts de variabilitat del sistema.

Així l'objectiu general: avaluar els efectes dels tractaments de desacidificació i laminació en manuscrits.

Objectius específics:

- Avaluar l'efecte dels tractaments a través dels canvis en el pH, acidesa, alcalinitat
- Avaluar la distribució superficial dels compostos alcalins afegits.
- Avaluar la distribució en profunditat dels compostos alcalins afegits

4.5.2. Materials i Mètodes

Descripció de les mostres

Les mostres estudiades provenen d'un quadern manuscrit original del s. XVII (circa 1636). Es tracta d'un compendi de documents administratius sense valor, escrits amb tinta ferrogàlica sobre paper de draps fabricat a mà. El seu estat de conservació és molt divers i varia des de documents no degradats a documents que presenten una degradació severa.

La metodologia per l'extracció de les mostres destinades a ser analitzades per ICP/MS, es correspon amb el mètode estàndard fet manualment amb l'ajuda d'un bisturí. La mida de les mostres era de 10 cm² (10x1). Es van extreure dues tipologies de mostres, unes amb tinta i unes sense tinta (provinents de marges o fulls en blanc). Les mostres es seleccionaven entre aquells fragments que presentaven una quantitat de tinta aplicada similar (estimació visual) i escrites per les dues bandes.

Les mostres destinades a ser analitzades per LA-ICP/MS, eren de mida molt variable segons els objectius i la disponibilitat de manuscrit. El procediment d'extracció és el mateix que en el cas.

Reactius i tractaments emprats

Materials:

- L'Agent alcalí comercial utilitzat ha estat un CaCO_3 de la casa Baker Analyzed' nº0503 de JTBaker, aplicat en suspensió aquosa.
- L'Agent alcalí en forma de nano partícules de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ experimental ha aplicat en una suspensió mixta en aigua alcohol 60:40.

Procediment granulomètric per la determinació de la grandària de partícula.

Les anàlisis es van fer a la Unidad de Citometria dels Centres Científics i Tecnològics amb un equip de Beckman Coulter LS Particle Size Analyzer. Les mostres van ser analitzades en els medis corresponents per la seva aplicació i posades en un ultrasons durant 5 minuts previs a la mesura.

Procediments per la determinació del pH, l'acidesa i l'alcalinitat pH

- La mesura del pH superficial es va dur a terme segons la norma T 529-om99, 1999. Per a la mesura es diposita una gota d'aigua (Mili-Q) en la superfície del manuscrit i es posa en contacte amb un pH-metre de membrana plana. Passats deu minuts, el valor del pH arriba a l'equilibri, per la majoria de mostres analitzades l'equilibri s'assoleix passats cinc minuts. El pH-metre utilitzat ha estat un Inlab Surface pH electrode-Mettler Toledo amb pH-metre Crinson 517 a temperatura ambient.

- El pH d'extracció es va dur a terme segons la norma ISO 6588-1,2005 refinada. La mostra extreta directament del manuscrit amb un bisturí és de 10 cm^2 , posteriorment es talla en trossos més petits d' aproximadament 1 mm^2 i es diposita en un vas de precipitats amb 100mL d'aigua Mili-Q juntament amb 1mL de KCL durant 30 minuts amb agitació continuada. El pH es mesura en l'aigua utilitzant un pH-metre convencional. les mesures van ser determinades amb un Glass pH elèctrode amb Crinson micro PH 2000 a temperatura ambient.

- La determinació de l'acidesa de l'extracte aquós es va dur a terme per valoració directe amb NaOH (0.01M) utilitzant tres gotes de fenolftaleïna com a indicador. La valoració es segueix constantment amb mesures de pH. El punt final de referència fins a 8.2.

- L'alcalinitat es va dur a terme mitjançant una valoració per retrocés seguint la norma Tappi 553 om-05. Una mostra de 10 cm^2 és extreta directament del manuscrit amb un bisturí i tallada en trossos més petits d' aproximadament 1 mm^2 i es diposita en un vas de precipitats amb 50mL d'aigua Mili-Q i tres gotes de vermell de metilè com a indicador i 5mL H_2SO_4 (0.05M) per

la neutralització del carbonat inclòs en el paper. La solució és escalfada durant 1 minut i, després de refredar es mesura l'accés d'àcid mitjançant una valoració per retrocés amb NaOH (0.01M) fins al primer viratge de l'indicador a groc. El punt final de referència fins a 6.2.

- Les cinètiques d'extracció es van dur a terme seguint sistemàticament el valor del pH durant dues hores cada 5 minuts, seguint el mètode de l'extracció.

Instrumentació

Microscòpia electrònica de rastreig

Els resultats dels anàlisis puntuals i els mapes de distribució es van dur a terme amb un microscopi electrònic JEOL-SEM 7100F VERSION 3, probe EDS INCA Energy 200 amb el software OXFORD INCA SOFTWARE. Voltatge utilitzat va ser de 20.00KeV amb una distància de mesura 9.96.

Espectroscòpia d'Infraroig

L'equip utilitzat tant la realització dels mapes de distribució va ser un Thermo SCIENTIFIC NICOLET iN10 MX, en mode reflexió i detector *imaging*. L'àrea analitzada per cada adquisició va ser de 25 micres, amb una resolució espectral de 4 cm⁻¹, en l'interval de 4000 a 715 cm⁻¹, àrees totals analitzades de 4x2 mm, temps d'adquisició unes 7 hores.

Microscòpia electrònica de transmissió

Seccions ultra primes de mostres manuscrites van ser analitzades amb un JEOL JEM-2100 LaB6 (*transmission electron microscope with energy dispersed analysis of X-rays (EDX)*). Voltatge 200KeV en mode STEM. La mida del feix utilitzat ha estat d'aproximadament 15nm. L'espectròmetre ha estat un Oxford Instruments INCA x-sight, amb detector de mapa de Si (Li). L'adquisició dels mapes es va dur a terme mitjançant un software INCA Microanalysis Suite versió 4.09 software.

Ablació Laser-ICP/MS

L'instrument utilitzat ha estat un Perkin Elmer Elan 6000. El nebulitzador va ser apartat per tal de connectar el sistema de transport directament a la torxa de l'injector. Les mesures es van dur a terme amb el mode dual que permet adquirir els resultats d'ambdós detectors (analògic i polsat). Les condicions del mètode de l'instrument van ser: rf power 1150W, dwell time 10.0 ms, number of sweeps 10, gas flow 0,7 L=min. Els isòtops seleccionats en relació a la

composició de les mostres manuscrites van ser: Mg24, Al27, Ca44, Mn55, Fe56, Fe57, Cu65 i Ba137.

La font laser va ser un Brio Nd:YAG (1064 nm) amb FHG to 266 nm. El laser pot ser utilitzat en mode continu o polsat. L'energia de sortida va ser 12mJ a 20Hz i 2mJ a 2Hz. Complementàriament el sistema òptic i de transport inclou una micro càmera CMOS Color Pixelink (Model PL-B742U) que permet l'observació i seguiment de la zona i el procés d'ablació en temps real. La cel·la d'ablació té un disseny de fons obert, pot ser posicionat lliurement sobre la mostra subjectat mitjançant imans. El flux de gas portador va ser d'Argó (flux constant a 0.7 L/m)

4.5.3. Resultats i Discussió

Els manuscrits són materials heterogenis i ho és també la distribució de l'acidesa, la qual constitueix el principal origen de la degradació. Per aquesta raó, la discussió sobre els efectes dels tractaments es centrarà en l'avaluació dels canvis de pH, acidesa i alcalinitat que produeixen i també en la distribució, tant en superfície com en fondària, dels compostos alcalins afegits.

– Procediments de desacidificació i laminació.

Caracterització agents des acidificants.

El primer pas va ser l'establiment de les característiques morfològiques dels compostos emprats i la concentració de la solució de desacidificació.

Per l'establiment de les característiques morfològiques és va realitzar un estudi de grandària de partícula. En els resultats s'observa com les partícules Carbonat de Calci comercial tenen una mida mitjana de 11 micres mentre per les d'Hidròxid de Calci es de 179 nanòmetres (Taula 4.23).

Taula 4.23. Resultats de l'estudi de granulometria en μm

Mostra	I	II	II	Promig X(3)	SD(x)
Micro CaCO ₃	15.1	9.8	9.7	11.5	3.1
Nano Ca(OH) ₂	0.181	0.178	0.178	0.179	0.002

En les imatges d'electrons secundaris del microscopi electrònic es pot observar com les partícules de carbonat de calci tenen una forma aproximadament cúbica mentre que les de hidròxid de calci s'acosten a políedres més plans (Figura 4.26).

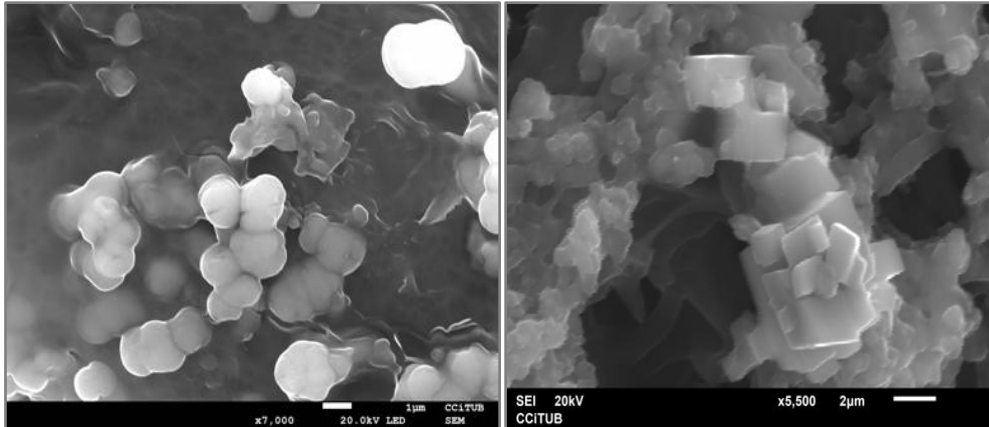


Figura 3.26 Imatge SEM d'electrons secundaris dels dos compostos aplicats, dreta nano partícules 7000x; esquerra micro partícules 5500x

Concentració de la solució.

Els compostos és suspensen en aigua en una concentració variable que es discuteix a continuació. Posteriorment s'hi afegeix l'adhesiu, gelatina natural (gelatina 210-240 Bloom-Mallezo) al 3% en aigua:alcohol (40:60).

Els manuscrits, un cop desacidificats o laminats, es col·loquen entre paper secant mentre s'evapora el solvent i es consoliden. En aquest procés, part de la solució aplicada migra cap als papers secants, el que probablement implica la pèrdua de l'agent desacidificat que l'acompanya. Per tal de compensar aquest factor i establir quina hauria de ser la concentració de la solució romanent en el paper per que pogués neutralitzar l'acidesa del manuscrit, es va determinar la proporció de solució que es manté en el manuscrit després de l'aplicació dels dos tractament pels dos tipus d'agent neutralitzant. La determinació es va fer per pesada de la solució afegida i dels papers secants i del manuscrit abans i després dels tractaments. Les pesades es van fer minimitzant el temps transcorregut després de l'aplicació dels tractaments. Encara que les dades només poden ser considerades indicatives, els resultats il·lustren que només una proporció entre el 22 i 18 % per micropartícules de Carbonat de Calci i entre 18 i 12 % per las nanopartícules de Hidròxid de Calci es manté al full tractat (Taula 4.24). La proporció sembla més elevada per les micropartícules que per les nanopartícules i per la desacidificació que per la laminació. Considerant el caràcter aproximat de la determinació i tenint en compte

que la solució no retenguda podria no mantenir la concentració inicial d'agent neutralitzant, s'adopta 1/3 com la quantitat de compost neutralitzador que es manté en el full tractat.

Taula 4.24 Rendiment dels tractaments dipositats als manuscrits i als papers auxiliars

	Micros		Nanos	
	Desacidificació	Laminació	Desacidificació	Laminació
rendiment al manuscrit%	21.5	18.7	17.6	12.4
rendiment als secants%	78.5	81.3	82.4	87.6

A partir d'aquest coeficient i de l'acidesa mitjana del manuscrits degradats (cita) 10^{-6} mol H^+ /cm² de manuscrit i tenint en compte l'àrea d'un full (630 cm²) i el volum de solució de desacidificació emprat per cada full, 17 mL, es determina que la concentració per la neutralització d'aquesta acidesa ha de ser de 5,6 g/L per les micro partícules de Carbonat de Calci i de 4,3 g/L per les nano partícules d'Hidròxid de Calci.

El llindar superior de concentració ha estat establert, per tots dos casos, en 10 g/L, concentració a partir de la qual la llegibilitat del manuscrit disminueix.

Amb aquests valors i amb el propòsit de que després de la neutralització persisteixi en el manuscrit un certa reserva alcalina, s'estableix la concentració d'ambdues solucions en 8 g de compost alcalí/L.

Procediment de desacidificació i laminació

La laminació és el procediment de restauració pel qual a un suport molt fràgil, amb pèrdues grans o mancat totalment de la cohesió de les seves parts, se li afegeix un suport auxiliar per tal de mantenir la seva estructura i alhora la llegibilitat de la informació que conté. Generalment s'aplica mitjançant la incorporació d'un paper japó de gramatge baix (3g/m²) per les dues bandes del manuscrit. Aquest paper auxiliar s'adhereix al manuscrit amb l'aplicació d'un adhesiu com la Gelatina en solució en aigua.

Recentment però en estudis realitzats en l'Arxiu de la Corona d'Aragó de Barcelona, s'han fet assajos experimentals en els quals s'ha afegit a aquesta gelatina d'encolat una certa concentració d'un agent àlcali pel control del pH. Aquest procediment s'aplica a pinzell i no és necessari la immersió dels fulls en un bany ni el desmuntatge de les enquadracions en cas

de llibres complerts. Cal destacar que es tracte de procediments manuals, delicats i que requereixen d'un control i expertesa alts (Figura 4.27).

Un cop s'ha aplicat el tractament per les dues cares, el manuscrit es col·loca entre dos paper secants, papers sense encolat de gramatge alt i gran capacitat de absorció, sota pressió durant 10 minuts. Passat aquest temps, es retiren els papers i es deixa assecar a l'aire.



Figura 4.27 Imatges de l'aplicació del tractament de laminació a un manuscrit degradat

- *Efecte dels tractaments de desacidificació i laminació en el pH, l'acidesa i l'alcalinitat dels manuscrits.*

pH superfície vers pH extracció, abans i després del tractament

El valors de pH han estat determinats seguint dos procediments: la determinació superficial amb un elèctrode de contacte; i el procediment d'extracció on la mostra de manuscrit es submergit 30' en aigua abans de fer la determinació.

Els resultats obtinguts es mostren a la següent Taula 4.25 on es pot observar com pels Blancs els valors determinats pel procediment superficial són sempre més àcids que els obtinguts per extracció. Aquest comportament no es reproduïx als manuscrits tractats on la superfície es la primera zona neutralitzada.

Taula 4.25 Comparació dels resultats del pH de superfície vers el pH d'extracció per tinta i paper abans i després dels tractaments.(MD= micropartícules desacidificació; ML=micropartícules laminació; ND=nanopartícules desacidificació; NL= nanopartícules laminació)

Mètode	Zona	Abans del tractament	MD	ML	ND	NL	
pH de superfície	tinta	3.9	3.8	6.4	6.2	5.4	6.5
	paper	4.3	4.3	-	-	-	-
pH d'extracció	tinta	4.4	4.4	6.1	6.6	6	6.5
	paper	4.8	4.8	6.6	6.8	9.1	9.7

Acidesa i reserva alcalina abans i després dels tractaments

Atès que la superfície de manuscrit necessària per a cada determinació és elevada (10 cm²) i que els diferents fragments havien de ser equivalents, no ha estat possible la realització de replicats en totes les determinacions: dues àrees diferenciades dels manuscrits (zona tinta, zona de paper), dos compostos alcalins aplicats (carbonat de calci, hidròxid de calci) i dos tipus de tractaments (desacidificació i laminació). Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 4.26 on s'inclouen només els pH d'extracció. L'acidesa es dona en mol H⁺ per unitat de superfície (ja que depèn de la tinta) i l'alcalinitat en g CaCO₃/g mostra (ja que depèn de la massa del paper). Els límits de detecció pels procediments volumètrics emprats són de 5x10⁻⁸ mols H⁺/cm² de mostra, per l'acidesa; i 3.1x10⁻⁴ g CaCO₃/g mostra, per l'alcalinitat.

Per la sèrie de resultats corresponents als tractaments amb micropartícules de carbonat de calci, s'observa com el pH de les àrees amb tinta és sempre més àcid que el pH de les zones de paper, inclús després dels tractaments. Observant l'efecte de la desacidificació i laminació en els manuscrits, tant en les zones amb tinta com amb les de només paper, el pH augmenta fins a valors entre 6 i 7, interval que es corresponen amb el d'estabilitat per a la conservació de manuscrits. Els valors són lleugerament més bàsics per les mostres amb només paper respecte als assolits per les mostres amb tinta. També són lleugerament més bàsics pel tractament de laminació que pel de desacidificació. És difícil una explicació per aquest comportament que podria estar relacionat amb la major retenció en superfície del compost alcalí quan existeix la trama de paper japó.

Respecte als valors d'acidesa, es pot observar com aquesta disminueix al aplicar els tractaments fins a valors propers o inferiors al límit de detecció del procediment emprat. Com en el cas del pH, l'acidesa és lleugerament menor per les mostres de paper que per les que

inclouen tinta. Però, en aquest cas, els valors d'acidesa són lleugerament més elevats després del tractament de laminació que del de desacidificació encara que les diferències són menors atès l'ordre de magnitud dels valors determinats.

Taula 4.26 Valors acidesa expressats en mols de H^+/cm^2 ; valors d'alcalinitat expressats en $gCaCO_3/g$ de mostra. D= desacidificació; L= desacidificació i laminació simultànies. Les determinacions en paper amb aplicació a nano partícules no es van realitzar per falta de replicats de

micros	Abans del tractament			Després dels tractaments					
	(Blanc)			MD			ML		
	pH*	acidesa	alcalinitat	pH*	acidesa	alcalinitat	pH*	acidesa	alcalinitat
Tinta	4.41	1.45E-06	8.84E-04	6.12	9.00E-08	8.42E-03	6.64	2.50E-07	1.51E-02
paper	4.87	6.50E-07	6.84E-03	6.64	5.00E-08	2.12E-02	6.81	1.00E-07	1.58E-02
nanos	Abans del tractament			Després dels tractaments					
	(Blanc)			ND			NL		
	pH*	acidesa	alcalinitat	pH*	acidesa	alcalinitat	pH*	acidesa	alcalinitat
Tinta	4.42	1.25E-06	1.04E-03	6.1	1.40E-07	2.81E-03	6.5	9.00E-08	1.05E-02
paper	4.87	1.10E-07	4.52E-03	9.1	-	-	9.7	-	-

*mètode extracció

Respecte a l'alcalinitat, els resultats mostren que aquesta augmenta notablement amb els dos tractaments, essent lleugerament més gran per la mostra de paper que en la de tinta. Com succeïa amb el pH, el tractament de laminació genera una reserva alcalina lleugerament més gran que la desacidificació per les mostres més àcides com són les que inclouen tinta; per les mostres de paper els valors són equivalents.

Una seqüència de comportaments semblants es pot observar en les dades obtingudes a partir dels tractaments amb nanopartícules d'hidròxid de calci. El pH de les mostres amb tinta és sempre més àcid que el corresponent a les mostres només de paper. Després dels tractaments, el pH s'incrementa de forma notable però amb una diferència significativa de valors respecte als resultats obtinguts amb les micropartícules de carbonat de calci. Mentre que les mostres de tinta assoleixen pH entre 6 i 7, semblants als anteriors i dins el interval d'estabilitat dels manuscrits; les mostres de paper presenten valors molt elevats, entre 9 i 10, fora d'aquest interval d'estabilitat. Aquests resultats podrien estar relacionats amb la mateixa

naturalitat dels compostos addicionats, més bàsic l' hidròxid, i potser també, encara que amb menor extensió, amb l'excés de compost alcalí sobre la concentració calculada, 8 g/L respecte als 4,3 g/L. Per l'estudi de l'efecte d'aquests tractaments amb nanopartícules només es va disposar de mostres amb tinta, els resultats mostren com l'acidesa disminueix en tots dos casos, lleugerament més per a laminació, mentre que l'alcalinitat augmenta també en tots dos casos e igualment més en la laminació que en la desacidificació. Seria d'esperar un comportament paral·lel al de les micropartícules per les zones de només paper encara que amb un augment major dels valors d'alcalinitat.

Cinètiques d'extracció pels diferents tractaments.

El comportament al llarg del temps de totes les mostres durant el procés d'extracció es pot observar a les següents cinètiques on es mostra l'evolució del pH quan els fragments de manuscrits són immersos amb aigua amb lleu agitació durant 180 minuts.

Per a les mostres de paper tractades amb micro partícules de carbonat de calci, es pot observar com el pH del blanc es manté estable al voltant de 5 mentre que els valors dels fragments tractats presenten un increment important al començament fins establir-se, al voltant dels 100 minuts en un valor d'entre 7,5 i 8. El resultat dels dos tractaments són pràcticament equivalents, encara que apareix un molt lleuger increment del pH per les mostres laminades.

Pel cas dels fragments de manuscrit que inclouen tintes, la pauta de comportament és similar a l'anterior amb lleugeres diferències. El pH del blanc decreix lentament trigant una mica més en establir-se al voltant de valors també lleugerament més àcids, 4,5. L'evolució dels pH corresponents a les mostres tractades presenta la mateixa tendència al creixement, observada per les mostres de paper, si bé, en aquest cas, la diferència entre el pH de les mostres laminades i les desacidificades és més accentuat, essent els corresponents al laminat sempre lleugerament més bàsics. En tots dos casos, els valors d'estabilització són més àcids, entre 7 i 7,5 que els registrats pel paper.

Aquestes cinètiques confirmen que a partir dels valors de pH mostrats anteriorment. Com a fet rellevant, el temps d'estabilització, al voltant de 100 minuts, i la diferència entre els pH assolits per tots dos tractaments en els 180 minuts observats. Com es comentava anteriorment, aquesta diferència podia estar relacionada amb la presència de la xarxa de paper japó afegida en la laminació que podria provocar una més gran retenció o disponibilitat del compost alcalí afegit en el tractament.

Respecte als manuscrits tractats amb nanopartícules d'hidròxid de calci, la principal diferència correspon a les mostres que inclouen només paper. En aquest cas, el blanc segueix el mateix comportament indicat anteriorment, però les mostres tractades assoleixen inicialment un pH molt elevat, per sobre de 9, que arriba a incrementar-se lleugerament durant els primers 20 minuts per començar a decreixer després fins valors de 8, per els tractaments de desacidificació, i de 9 pels de laminació, encara que no s'arriba a estabilitzar en els 180 minuts observats. Aquest descens podria estar relacionat amb la carbonatació de l' hidròxid com a conseqüència de la seva exposició a l'aire. Cal destacar que, com en el cas del carbonat de calci, la laminació genera valors de pH superiors a la desacidificació.

Quan el tractament s'aplica a fragments de manuscrits més àcids que contenen tinta, el comportament és equivalent a l'observat pel carbonat. El pH s'estabilitza al voltant de 6 amb valors més bàsics per les mostres laminades.

Les cinètiques amb nanopartícules confirmen el diferent comportament de les mostres desacidificades i laminades i, sobretot, el pH elevat que assoleixen les zones no àcides del manuscrit, després del tractament (Figures 4.28 a,b,c i d)

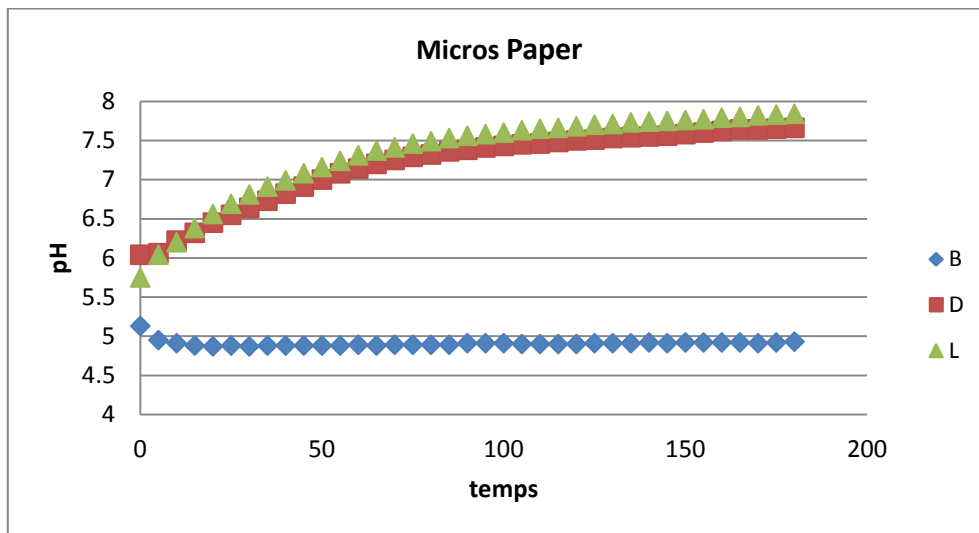


Figura 4.28a. Cinètiques d'extracció per mostres de manuscrits sense tinta amb aplicació de micropartícules. Temps d'extracció 200 minuts

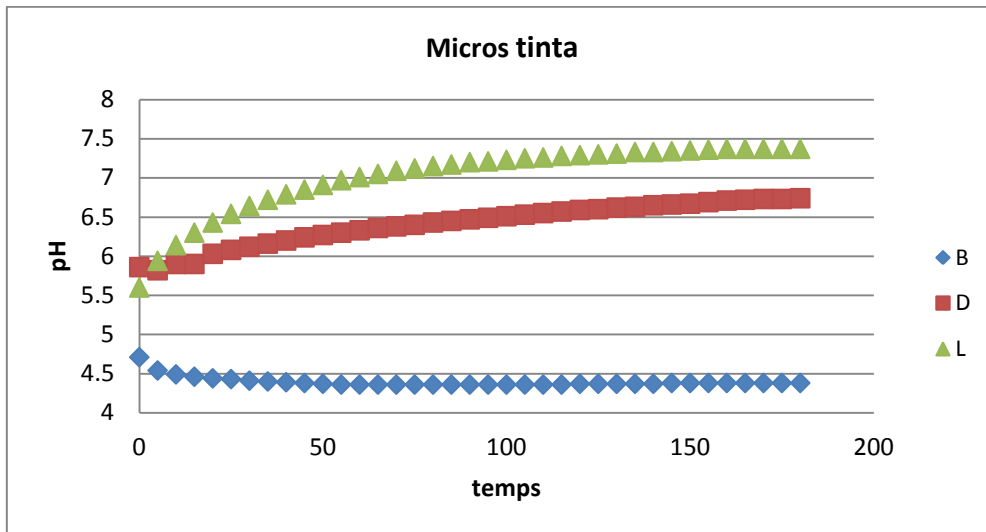


Figura 4.28b. Cinètiques d'extracció per mostres de manuscrits amb tinta amb aplicació de micropartícules. Temps d'extracció 200 minuts

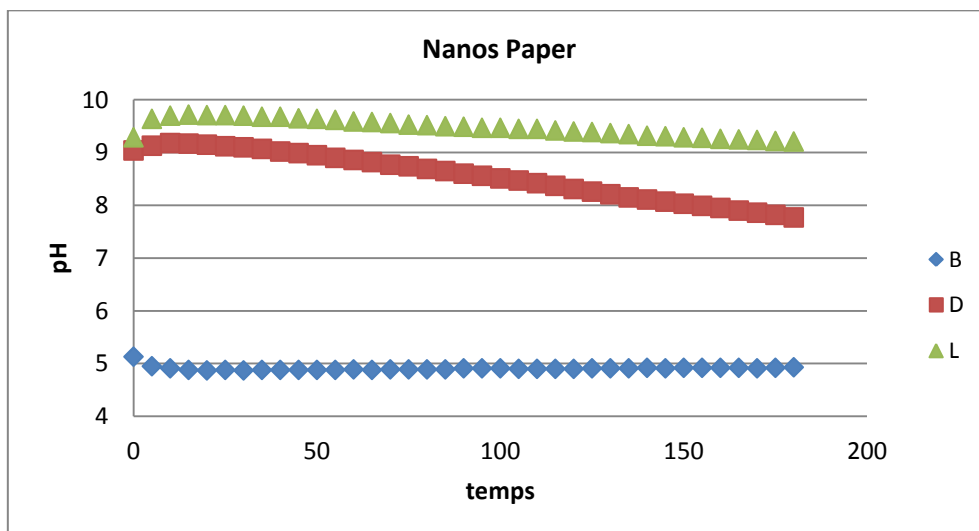


Figura 4.28c. Cinètiques d'extracció per mostres de manuscrits sense tinta amb aplicació de nanopartícules. Temps d'extracció 200 minuts

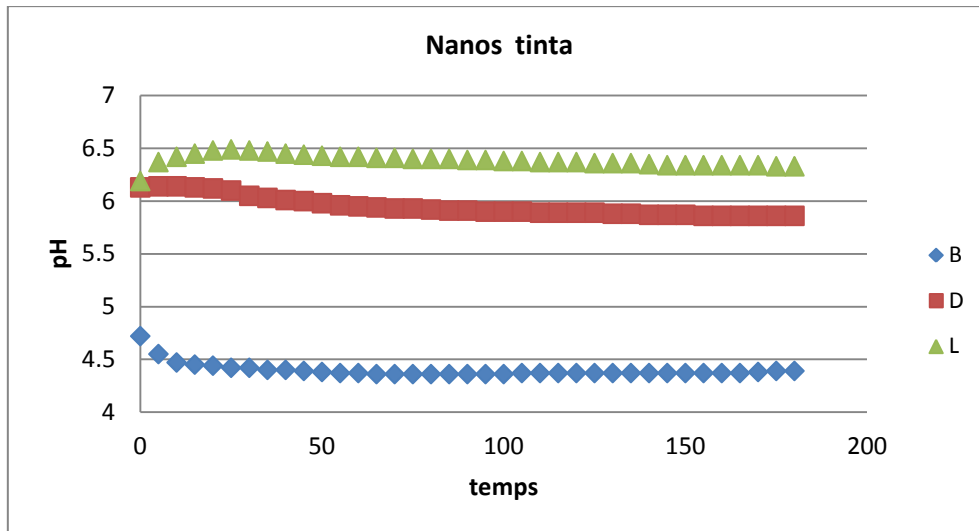


Figura 4.28d Cinètiques d'extracció per mostres de manuscrits amb tinta amb aplicació de nanopartícules. Temps d'extracció 200 minuts

– *Distribució dels compostos alcalins després de l'aplicació dels tractaments.*

Un aspecte rellevant per a l'avaluació dels dos tractaments de conservació aplicats és conèixer la distribució en el manuscrit, tant en superfície com en fondària, dels compostos alcalins afegits durant els processos.

Distribució superficial

L'estudi de la distribució en superfície es fa mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (imatges d'electrons retrodifosos i mapes de distribució d'elements) i espectroscòpia de infraroig (mapes). Amb totes dues tècniques es fa un seguiment de la presència dels compostos alcalins (o dels elements que inclouen).

Els resultats corresponents als tractament amb micropartícules de carbonat de calci i nanopartícules d'hidròxid de calci és mostren a continuació.

Les imatges d'electrons retrodifosos obtingudes amb SEM-EDS pel blanc, el manuscrit desacidificat i el manuscrit laminat es presenten a les següent Figures 4.29 i 4.30.

Per les micropartícules de carbonat de calci, el blanc mostra una presència dispersa de partícules (la concentració més gran de partícules a la part superior de la imatge correspon a la tinta d'un traç), que és manté similar o augmenta lleugerament a la imatges corresponents als

tractaments de desacidificació i laminació (per aquest darrer, la més gran concentració superior és novament tinta).

Pel cas del tractament amb nanopartícules d'hidròxid de calci la imatge del blanc presenta una distribució amb una concentració de partícules lleugerament menor a la que es pot observar en els manuscrits desacidificat i laminat.

Les imatges corresponents als tractaments de laminació permeten l'observació de les fibres del paper japó de reforç.

Una imatge d'electrons secundaris de detall dels manuscrits laminats, permeten reconèixer la morfologia de les micro i les nanopartícules adherides a les fibres (Figures 4.31 i 4.32).

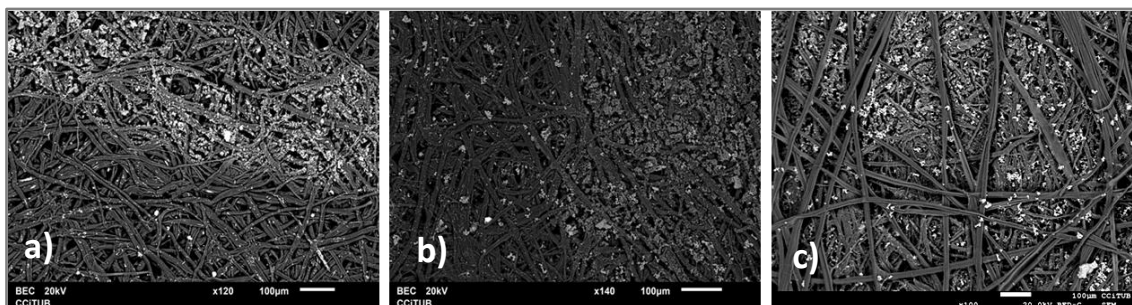


Figura 4.29 . Imatges SEM de la distribució dels diferents procediments amb Micro partícules de CaCO_3 ; a) blanc sense tractament; b) desacidificació; c) desacidificació i laminació. BEC, 300x

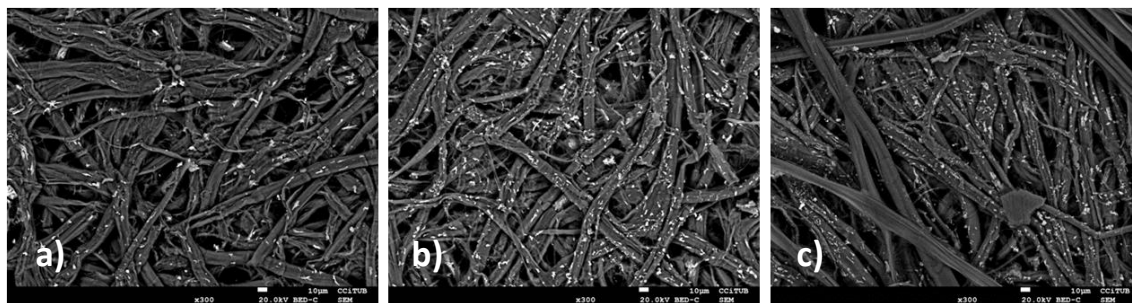


Figura 4.30. Imatges SEM de la distribució dels diferents procediments amb Nano partícules de Ca(OH)_2 ; a) blanc- sense tractament; b) desacidificació; c) desacidificació i laminació. BEC 300x

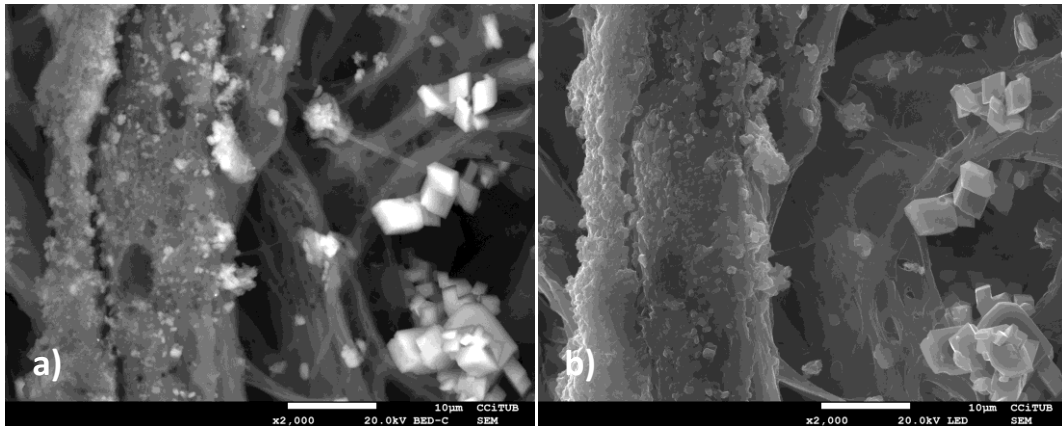


Figura 4.31. Imatges SEM de la distribció Micro partícules de CaCO_3 en tractament de laminació; a) retrodifosos b) secundaris. BEC 2000x

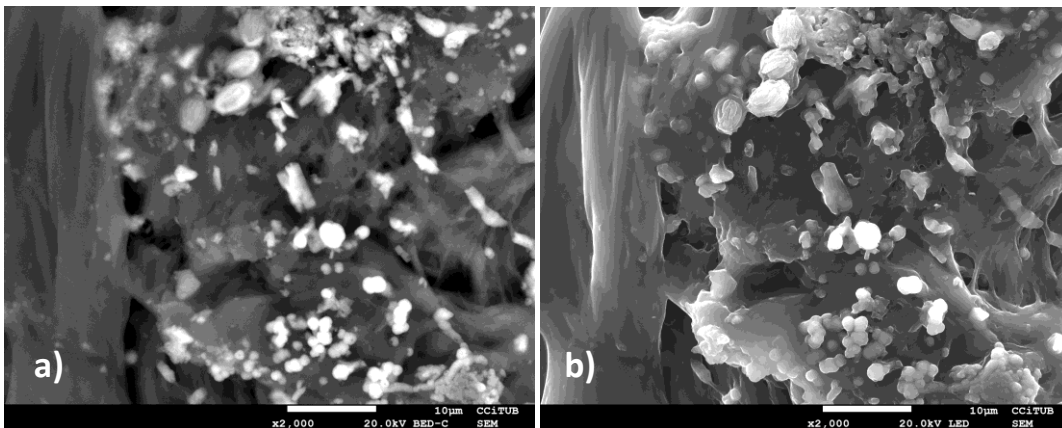


Figura 4.32. Imatges SEM de la distribció de Nano partícules de Ca(OH)_2 en tractament de laminació; a) retrodifosos b) secundaris BEC 2000x

Els mapes de distribció de calci, basat en l'emissió de raigs X característics per aquest element, pel dos tipus de compostos alcalins i tractaments permeten una millor observació de l'efecte de la desacidificació i la laminació sobre els manuscrits (Figura 4.33 i 4.34).

Pel cas de les micropartícules de carbonat de calci, s'observa com la desacidificació i la laminació fan augmentar lleugerament la densitat de la distribció de partícules.

Pel cas de les nanopartícules d'hidròxid de calci, es pot observar també un lleuger augment del nombre de partícules amb els tractaments.

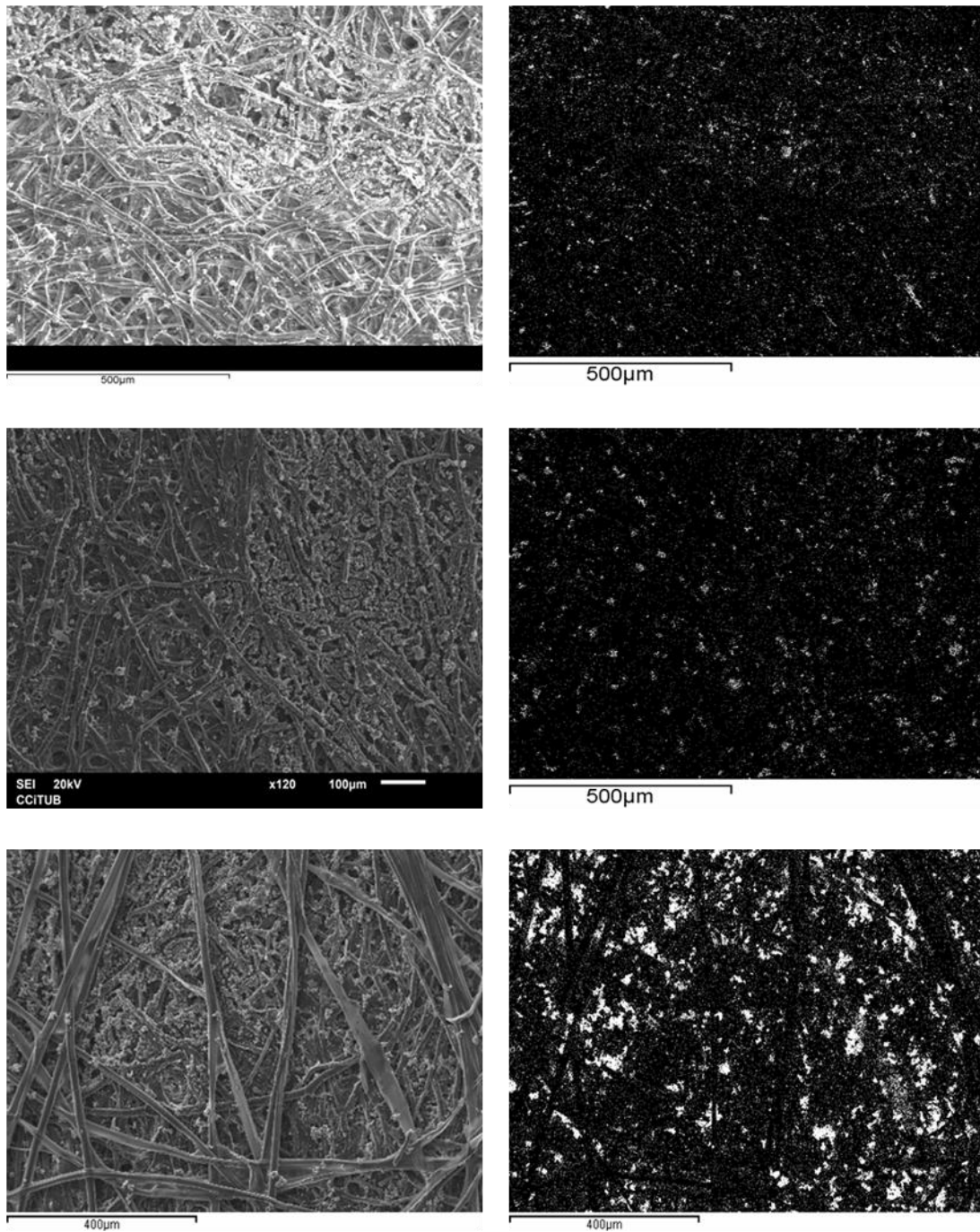


Figura 4.33. Mapes de distribució de micro partícules amb SEM. Per files: fragment sense tractar, fragment amb desacidificació i fragment amb desacidificació i laminació simultànies. Per columnes imatges electrons secundaris, i mapes de distribució del Ca.

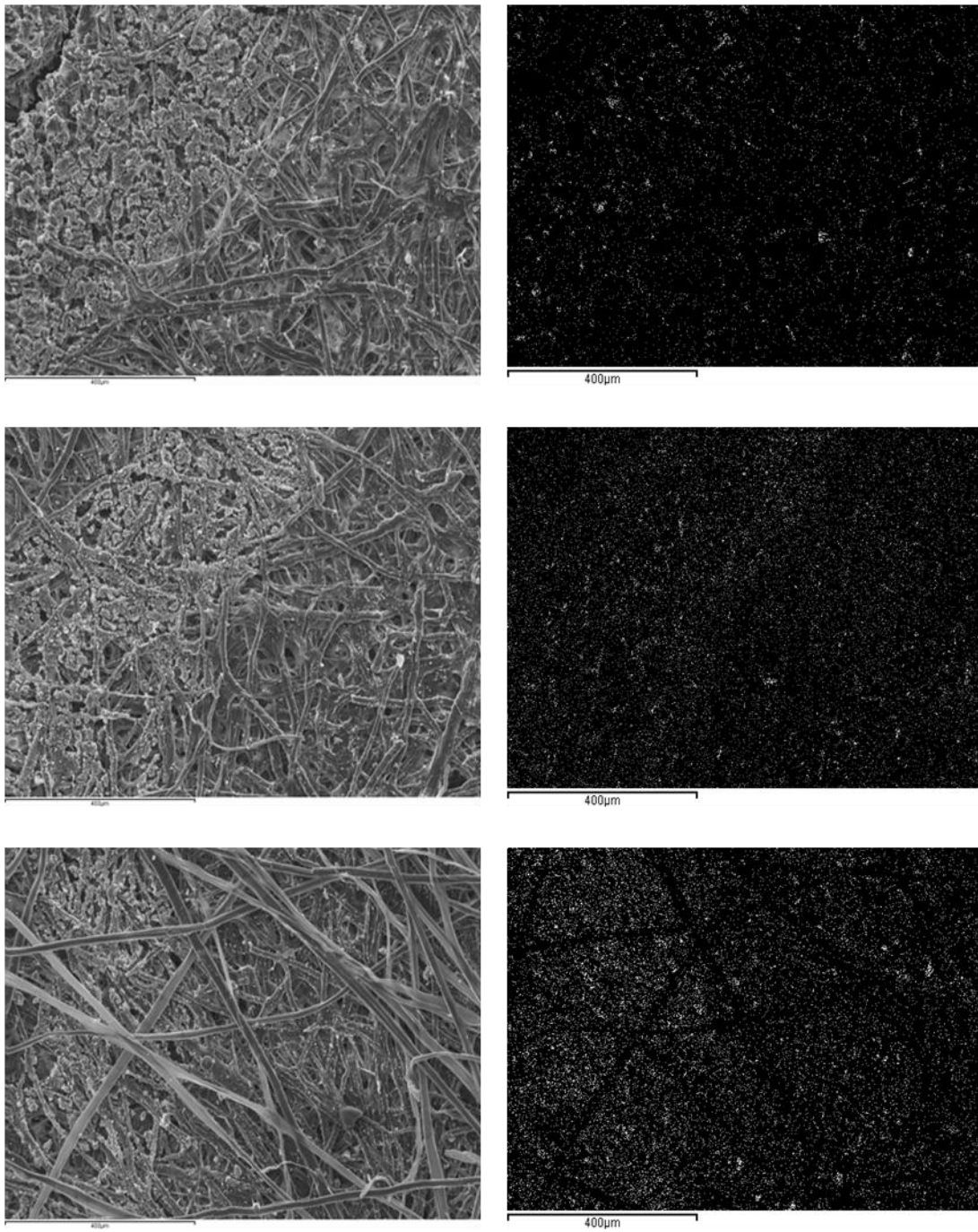


Figura 4.34 . Mapes de distribució de nano partícules amb SEM. Per files: fragment sense tractar, fragment amb desacidificació i fragment amb desacidificació i laminació simultànies. Per columnes imatges electrons secundaris, i mapes de distribució del Ca.

Cal assenyalar, que pels dos tipus de materials alcalins, la concentració de partícules sembla més gran per la laminació que per la desacidificació, el que estaria d'acord amb els valors de pH bàsic i l'alcalinitat més elevada determinada en els apartats anteriors.

En conjunt, l'observació dels resultats obtinguts per microscòpia electrònica permeten concloure que la distribució en superfície de les partícules alcalines després dels tractaments es homogènia. Respecte a la seva concentració, l'observació només permet constatar lleugerament la seva presència encara que l'elevat límit de detecció de la tècnica emprada pot ser en part responsable del feble senyal observat.

L'estudi de la distribució superficial dels compostos alcalins es va completar amb mapes de distribució del Carbonat de Calci i del Hidròxid de Calci obtinguts per espectroscòpia de infraroig mig a partir de les seves bandes característiques a 1795 cm^{-1} i 3645 cm^{-1} , respectivament (Figura 4.35).

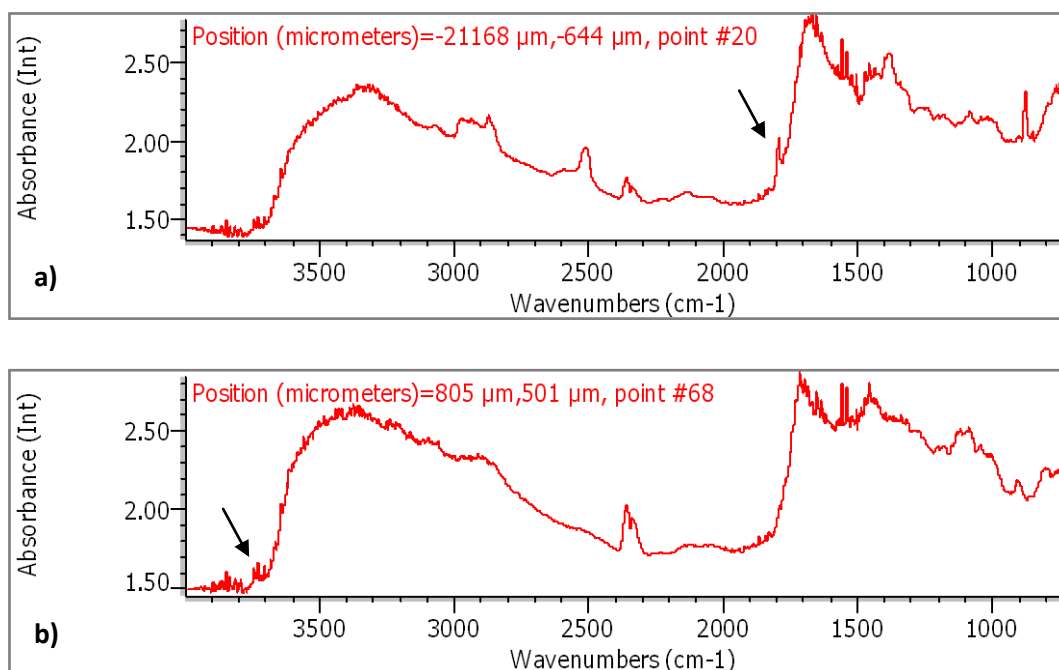


Figura 4.35 . Bandes característiques dels diferents compostos aplicats. a) espectre representatiu del Carbonat de Calci; b) Hidròxid de Calci

Els resultats es mostren a la Figura 4.36 i 4.37 on cada mapa de distribució és acompanyat de la seva imatge en el visible. L'àrea estudiada és de 2 x 4 mm.

El soroll de fons que acompanya al senyal fa difícil establir conclusions ja que la distribució pràcticament no varia entre el blanc i les mostres tractades. En el únic cas en que es podria intuir un increment en la concentració, respecte al blanc, és la laminació amb micropartícules.

En aquest cas, és possible que la dificultat per la detecció de les partícules estigui relacionada amb la presència de gelatina en la solució de desadificació i amb l'elevat límit de detecció de la tècnica, especialment treballant en aquest mode de mapes.

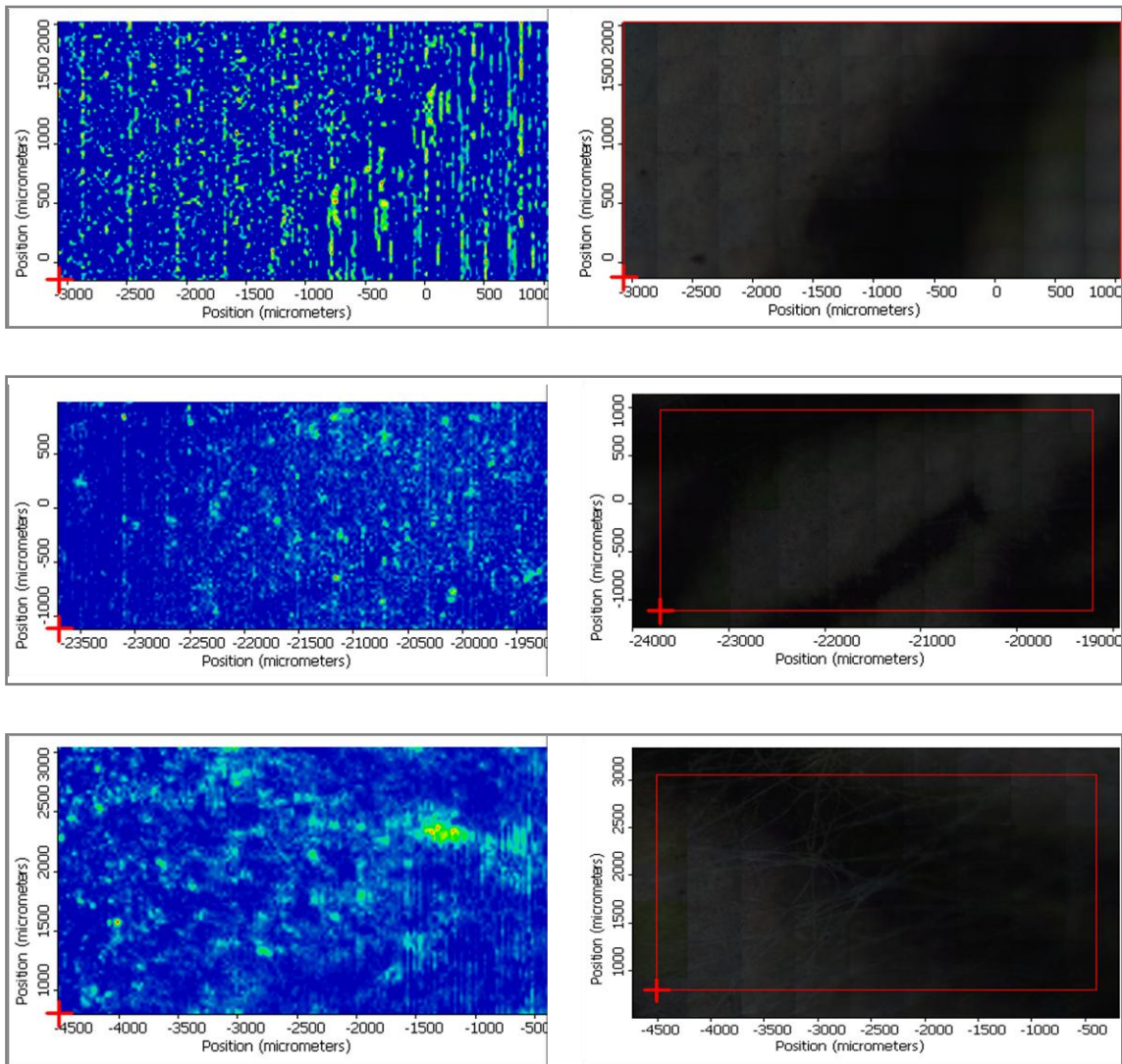


Figura 4.36 . Mapes de distribució (dreta) acompanyat de la seva imatge en el visible (esquerra). Mostres de manuscrits amb aplicació de micropartícules de Carbonat de Calci. L'àrea estudiada 2 x 4 mm.

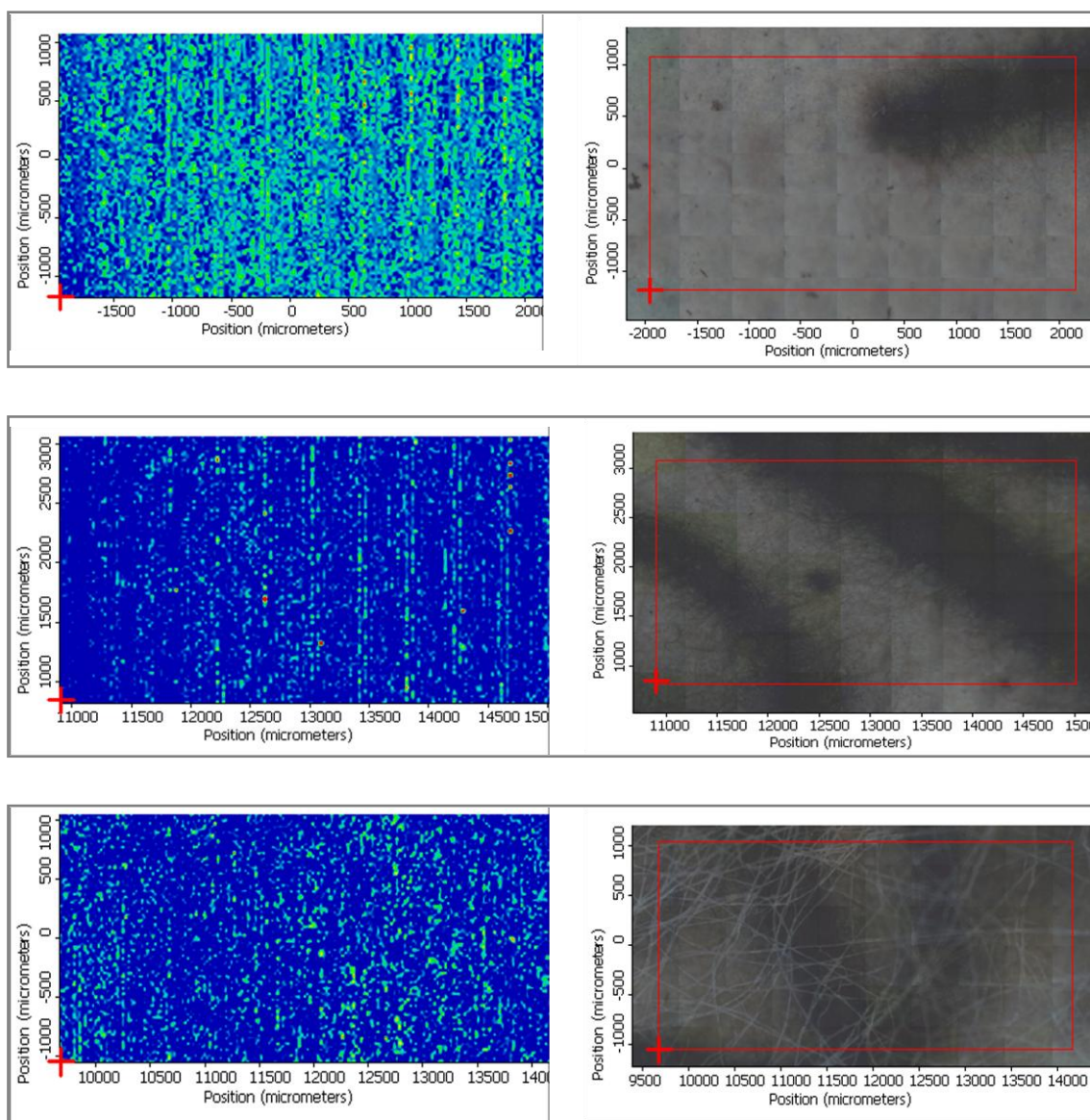


Figura 4.37. Mapes de distribució (dreta) acompanyat de la seva imatge en el visible (esquerra). Mostres de manuscrits amb aplicació de nanopartícules d'Hidroxid de Calci. L'àrea estudiada 2 x 4 mm.

Les conclusions de l'estudi de la distribució en superfície, es basarien fonamentalment en els resultats obtinguts per microscòpia electrònica de rastreig, que indicarien que aquesta distribució és homogènia per tot el manuscrit.

– *Distribució en fondària.*

La distribució en fondària s'ha determinat a partir de mapes de distribució d'elements obtinguts mitjançant microscòpia electrònica de rastreig de les seccions dels manuscrits tractats. Atès els resultats obtinguts amb aquesta tècnica en l'apartat anterior, el treball s'ha

restringit al tractament de desacidificació aplicat amb solucions que incloïen micropartícules de carbonat de calci o nanopartícules d'hidròxid de calci de mostres amb tinta.

Els resultats obtinguts es mostren a la següent Figura 4.38 on apareix la morfologia de la secció (imatge d'electrons secundaris) i la distribució d'Alumini i Calci per a la mostra no tractada i per las mostres tractades amb micro i amb nano partícules.

La distribució d'Alumini ajuda a situar les cares de la secció. A partir de l'observació de la distribució del calci es pot deduir que la seva localització és fonamentalment a la superfície de la mostra sense que aparegui cap senyal corresponent a una penetració d'aquest element vers la matriu del manuscrit.

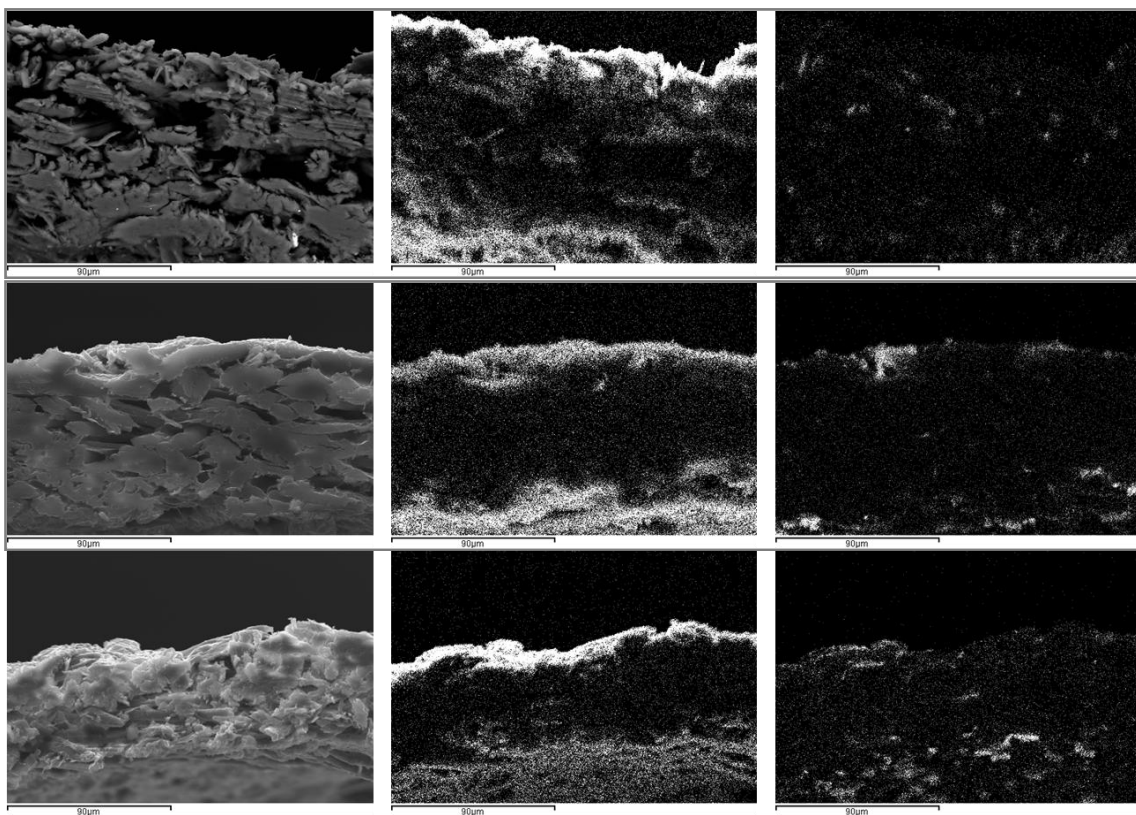


Figura 3.38 . Imatges de mapes de distribució amb SEM de seccions de manuscrits amb aplicació de tractaments de desacidificació. Per files: superior manuscrits sense tractar, al mig mostres de micropartícules, inferior nanopartícules. Per columnes: imatge electrons secundaris, mig mapa de distribució de l'Alumini, dreta mapa de distribució de Calci

Com en les discussions precedents, el límit de detecció de la tècnica és elevat, però els resultats indicarien que la concentració en fondària és, en qualsevol cas, molt menor que en superfície.

Es va realitzar un estudi equivalent amb seccions fines emprant microscòpia electrònica de transmissió (TEM). L'estructura de les seccions i els mapes de distribució dels elements no van permetre arribar a cap conclusió sobre la distribució dels compostos alcalins.

– *Distribució combinada en superfície i fondària.*

Els resultats anteriors aporten informació sobre la distribució en superfície i fondària dels compostos alcalins afegits durant els processos de desacidificació i laminació però evidencien també les limitacions de les tècniques utilitzables per aquest propòsit.

Dins l'objectiu d'aquest estudi, és va avaluar la capacitat de la tècnica de LA-ICP/MS per obtenir aquesta informació combinada mitjançant l'anàlisi de diferents punts dels manuscrits.

Els resultats obtinguts pel sistema LA-ICP/MS en els estudis relacionats amb pintures preparades amb diferents aglutinants i també en els realitzats sobre el procés de calibratge del sistema i la seva aplicació a manuscrits per a l'avaluació dels efectes dels tractaments amb solvents van permetre derivar com a conclusions: que la heterogeneïtat de les mostres és un factor de variabilitat important dels senyals obtinguts; que la naturalesa de la matriu influeix de forma important en la quantitat de material ablacionat; i que la millor forma de calibratge era la normalització respecte a un element present en la mateixa mostra.

En els estudis de distribució dels compostos alcalins com a conseqüència dels processos de desacidificació i laminació és present el factor d'heterogeneïtat i també, encara que de forma molt més accentuada, el de canvi de matriu degut a la composició de la solució de desacidificació afegida que s'inclou, a més dels compostos alcalins i el solvent (aigua:alcohol), gelatina.

Atès que l'objectiu és l'avaluació del increment de la concentració de Calci, s'estableix com a element de normalització el Ferro, que és present tant a la tinta com a la matriu del paper.

Per l'estudi es van fer un conjunt de determinacions sobre diferents punts propers del manuscrit abans de i després de tractar, seguint els dos procediments: desacidificació i laminació, tant en la zones amb tinta com només de paper. L'àrea ablacionada va ser de 50 micres de diàmetre.

Els resultats obtinguts es mostren a la següent Taula 4.27.

Taula 4.27 Resultats dels anàlisi per LA-ICP/MS amb normalització interna per l' isòtop Fe56 dels senyals obtinguts. Mostres tractades amb els dos compostos i amb els diferents tractaments. Àrea analitzada 50 micres. MD micros desacidificació, ND nanos desacidificació, ML micros laminació, NL nanos laminació.

Mg/Fe	Ca/Fe	Fe/Fe	micros
1,25	1,40	1,00	MD
2,35	1,09	1,00	
0,90	1,53	1,00	ML
2,68	1,53	1,00	
Mg/Fe	Ca/Fe	Fe/Fe	nanos
0,76	1,34	1,00	ND
0,64	1,70	1,00	
0,87	1,84	1,00	NL
1,70	1,69	1,00	

Es pot observar com, en tots els casos, la concentració relativa de calci (normalitzada respecte al Ferro) de les mostres tractades respecte a la del blanc és superior a 1. Aquest resultat indica que la concentració en les mostres ha augmentat com a conseqüència dels processos de desacidificació i laminació per tots dos tipus de compostos alcalins, micropartícules de carbonat de calci i nanopartícules d'hidròxid de calci. La reproduïbilitat dels resultats és limitada, tal com es va comentar en el capítol de calibratge, però sembla que el increment seria més elevat pels tractaments de laminació que pels de desacidificació, en concordança amb el trobat en els estudis anteriors de pH i alcalinitat. Per altre banda, els valors per les nanopartícules també podrien indicar una concentració lleugerament més elevada.

La diferència de senyal pel magnesi a les mostres de tinta respecte a les fetes en zones de només paper podria procedir de la composició de la pròpia tinta.

Establida la presència de calci en superfície, el següent pas és l'estudi de la seva distribució en fondària.

Amb aquest propòsit es segueix el perfil dels senyals obtinguts amb polsos làser successius sobre el mateix punt, Aquest procediment permet establir una seqüència estratigràfica com es va fer en els estudis sobre pintura.

A la següent Figura 4.40 es mostra la distribució de les intensitats dels senyals de Calci i Ferro al llarg de tota l'estratigrafia (polsos làser).

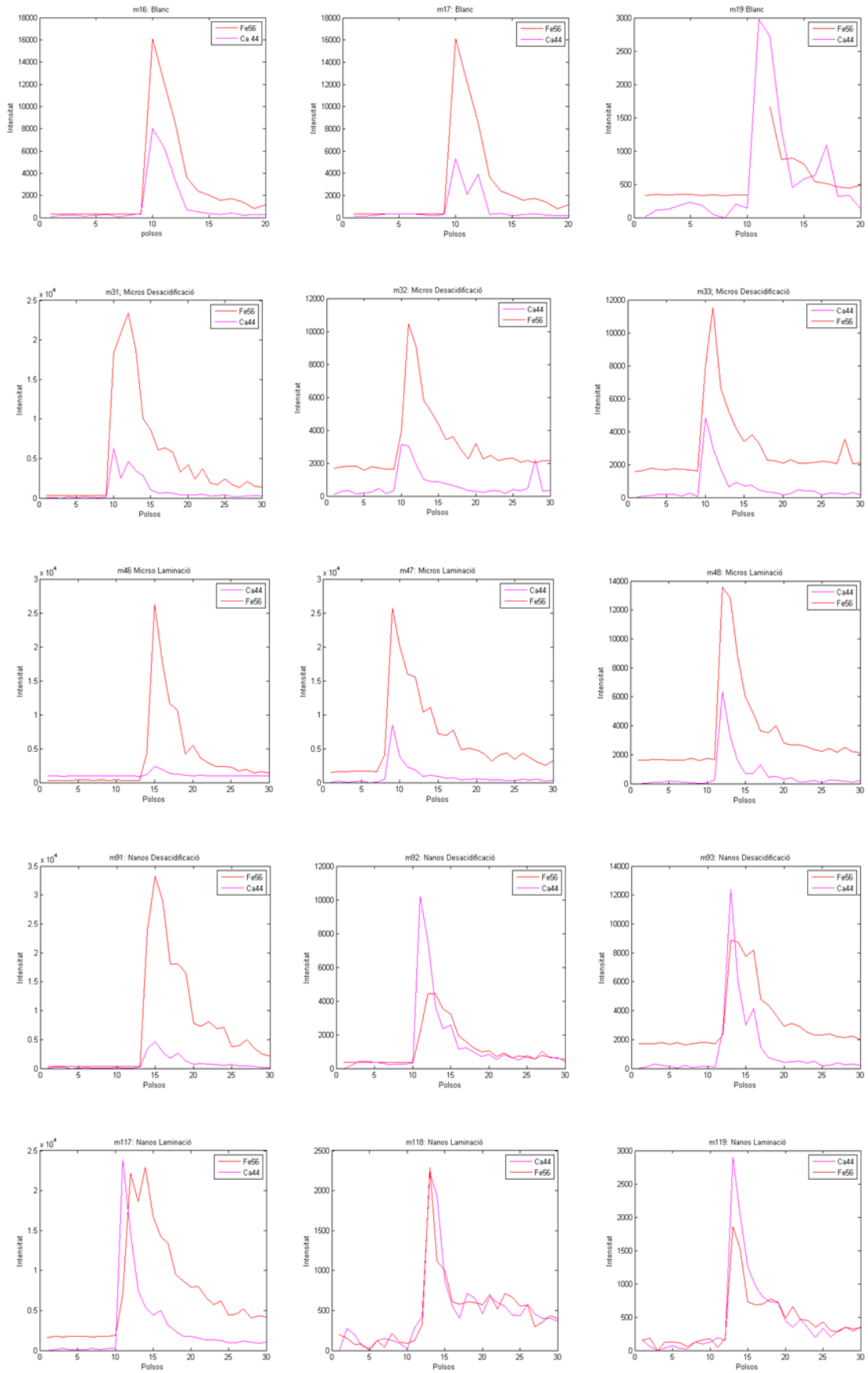


Figura 4.40 . Perfils de distribució de la intensitat representada pels dels isòtops Fe56 i Ca44 respecte els polsos d'ablació (fondària) per diferents manuscrits. a) manuscrits sense tractar (B); b) micropartícules amb desacidificació (MD), c) micropartícules amb laminació (ML); d) nanopartícules amb desacidificació (ND) i d) nanopartícules amb laminació (NL) (pàgina anterior)

En la Figura 4.40 es pot observar la variabilitat del senyal detectat, probablement com a conseqüència de l'heterogeneïtat de la composició del material ablacionat en cada pols.

Es mostra el perfil del Ferro per que es considera il·lustratiu del gruix de l'estratigrafia del manuscrit mentre que el perfil del Calci, indica la distribució d'aquest element, parcialment relacionat amb la pròpia composició del manuscrit i amb la del material alcalí afegit.

El gruix de les mostres de manuscrit, a partir de la distribució del Ferro, i de la distribució del Calci, es mostren resumits a la següent Taula 4.28 Com s'observa en els perfils, totes les distribucions tenen un màxim inicial que disminueix de forma, molt aproximadament, exponencial. El final de la distribució s'estableix, a partir de l'experiència en l'estudi de mostres anteriors, en funció de la forma del perfil quan es considera que s'aproxima a un comportament asimptòtic.

Taula 4.28. Resultats amplada del senyal (en termes d'escombratges ICP/MS)distribució del Ferro i el Calci en profunditat en funció dels resultats obtinguts per LA-ICP/MS.

Mostra	Replicat	Promig			Promig		
		Fe56	X(3)	SD(X)	Ca44	X(3)	SD(X)
B	17	4	4	0	4	4.0	0
	18	4			4		
	19	4			4		
MD	31	6	7	1.0	6	5.3	0.6
	32	8			5		
	33	7			5		
ML	46	12	9	2.6	9	5.7	2.9
	47	7			4		
	48	8			4		
ND	91	7	8	1.0	6	5.3	0.6
	92	8			5		
	93	9			5		
NL	117	10	6	3.5	6	5.7	0.6
	118	4			6		
	119	4			5		

Així, es pot observar que pel blanc, les distribucions de ferro i calci tenen un gruix aproximadament igual, 4 polsos; mentre que per les mostres tractades, el gruix del manuscrit indicat pel Ferro és més gran que el del Calci. Si observem la distribució del Calci (Figura 4.40) es pot determinar que aquest es situa majoritàriament al inici de la estratigrafia, el que generaria aquest menor gruix aparent, i seria una indicació de que el material alcalí afegit és localitza majoritàriament en superfície. Aquest resultat concorda amb les observacions realitzades per microscòpia electrònica de rastreig sobre les seccions de les mostres.

A la mateixa Taula 3426 es pot observar que, amb les limitacions derivades de l'elevada variabilitat dels valors, les distribucions de calci associades a processos de laminació (5,7 polsos) semblarien lleugerament més gruixudes que les corresponents als de desacidificació (5,3 polsos). Aquest resultat concordaria amb les observacions fetes prèviament a partir dels valors de pH i alcalinitat. Per altre part, no s'observen diferències entre els resultats obtinguts amb micro o nano partícules.

En conjunt els resultats obtinguts en l'aplicació del sistema LA-ICP/MS a l'estudi de mostres de manuscrits tractades han mostrat la seves capacitat (i limitacions) per la determinació de la presència de compostos alcalins en superfície i també, la seva capacitat per establir la seva variació al llarg de l'estratigrafia.

Per aquest tipus d'anàlisi es confirma la gran importància que té l'heterogeneïtat i la matriu de la mostra en la variabilitat dels resultats i les limitacions que aquestes circumstàncies comporten en el estudi dels objectes del patrimoni.

La viabilitat i capacitat de l'aplicació del sistema LA-ICP/MS cal establir-la per a cada aplicació.

4.5.4. Conclusions Parcial

L'aplicació de tractaments de desacidificació i laminació a manuscrits degradats permet la seva conservació i llegibilitat mitjançant la neutralització de l'acidesa i el manteniment de seva estructura mecànica.

La concentració adequada per a la neutralització i la provisió d'un romanent de reserva alcalina en els manuscrits àcids estudiats és de 8 g/L, tant per les solucions de micropartícules de carbonat de calci com de nanopartícules d'hidròxid de calci.

El pH assolit com a conseqüència dels processos de desacidificació i laminació amb micropartícules de carbonat de calci és al interval entre 6 i 7, més àcid per les zones de tinta

que per les de paper. En el cas de les solucions amb nanopartícules, el pH assolit a les zones de tinta és manté al mateix interval mentre que a les zones de només paper augmenta fins valors superior a 9, pH fora del interval d'estabilitat del manuscrits.

Com a conseqüència dels tractaments, l'acidesa disminueix a valors propers al límit de detecció del procediment i augmenta de forma notable els valors d'alcalinitat.

En general, els valors de pH i alcalinitat són superiors en els tractaments de laminació que en els de desacidificació.

Els compostos alcalins utilitzats en els diferents tractaments es distribueixen de forma uniforme sobre la superfície del manuscrit encara que la seva concentració genera senyals, per les diferents tècniques estudiades (Microscòpia electrònica de rastreig, Espectroscòpia de Infraroig), properes al límit de detecció.

La distribució en fondària s'ha estudiat mitjançant l'anàlisi de seccions per microscòpia electrònica de rastreig i mitjançant estratigrafies per LA-ICP/MS. Els resultats indiquen que la concentració dels compostos alcalins afegits es molt més gran en superfície que al llarg de l'estratigrafia.

El sistema LA-ICP/MS desenvolupat ha demostrat la seva capacitat per la determinació de la concentració de Calci, relacionada amb el compostos alcalins afegits durant els tractaments, tant en superfície com en fondària.

Els resultats obtinguts per LA-ICP/MS confirmen l'heterogeneïtat dels manuscrits, la influència de la matriu i la capacitat de la normalització interna per al calibratge.

4.6. Referències

1. Rouchon-Quillet, V., Remazeilles, C., Bernard, J., Wattiaux, a. & Fournes, L. The impact of gallic acid on iron gall ink corrosion. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **79**, 389–392 (2004).
2. Ferrer, N. & Sistach, M. C. FTIR Technique Used to Study Acidic Paper Manuscripts Dating from the Thirteenth to the Sixteenth Century from the Archive of the Crown of Aragón. **26**, 21–25 (2007).
3. Mosca Conte, a. *et al.* Role of Cellulose Oxidation in the Yellowing of Ancient Paper. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 158301 (2012).
4. M. Strlic, J. Kolar, T. Kocar, T. Drnovsed, V.S. Selih, R. Susic, B. P. What is the pH of alkaline paper? *e Preserv. Sci.* **1**, 35–47 (2004).
5. Whitmore, P. M. Evaluation of the Bookkeeper Process Chemistry. *Technical Evaluation Team Report for the Preservation Directorate, Library of Congress* 1–10 (1993).
6. *Iron Gall Ink: On manufacture characterisation degradation and stabilisation.* (National and University Library, 2006).
7. Neevel, J. G. Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, Based on the Natural Anti-Oxidant Phytate. *Int. J. Forensic Doc. Exam.* **5**, 130 to 137 (1999).
8. Kolar, J. *et al.* Historical iron gall ink containing documents — Properties affecting their condition. *Anal. Chim. Acta* **555**, 167–174 (2006).
9. Strlic, M. *et al.* Non-destructive characterisation of iron gall ink drawings: not such a galling problem. *Talanta* **81**, 412–7 (2010).
10. Wagner, B., Bulska, E., Hulanicki, a, Heck, M. & Ortner, H. M. Topochemical investigation of ancient manuscripts. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **369**, 674–9 (2001).

11. Potthast, A., Henniges, U. & Banik, G. Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 1: model paper studies. *Cellulose* **15**, 849–859 (2008).
12. Henniges, U. *et al.* Iron gall ink-induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 2: application on historic sample material. *Cellulose* **15**, 861–870 (2008).
13. Ahn, K., Henniges, U., Blüher, A., Banik, G. & Potthast, A. Sustainability of Mass Deacidification. Part I: Concept, Selection of Sample Books and pH-Determination. *Restaurator* **32**, 193–222 (2011).
14. AHN, K., BANIK, G. & POTTHAST, A. Sustainability of Mass-Deacidification. Part II: Evaluation of Alkaline Reserve. *Restaurator* **33**, 48–75
15. International Organization for Standardization. Iso 6588-1: Paper, board and pulps- Determination of pH of aqueous extrats- Part1: Cold Extraction,2005
16. TAPPI - The Technological Association of the Pulp and Paper Industry. T 529 om-99 Surface pH measurement of paper, 1999
17. TAPPI- The Technological Association of the Pulp and Paper Industry. T 553-om 5 Alkalinity of paper as calcium carbonate (alkaline reserve of paper). 3–7 ,2005
18. Hanspeter, A. *et al.* The Papersave Swiss-Process Quality Control and Efficacy. *Restaurator* **29**, 3–28 (2008).
19. Saverwyns, Steven; Sizaire, Valerie; Wouters, J. The acidity of paper. Evaluation of methods to measure the pH of paper samples. in *ICOM Committee for Conservation, ICOM-CC : 13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro, 22-27 September 2002* 628–634 (ICOM-CC; James & James, 2002).
20. Kelly, G. B. J. Practical Aspects of Deacidification. *J. Am. Inst. Conserv.* **13**, 16–28 (1972).
21. The Iron Gall Ink Website. at <<http://irongallink.org>>
22. Giussani, B., Monticelli, D. & Rampazzi, L. Role of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry in cultural heritage research: a review. *Anal. Chim. Acta* **635**, 6–21 (2009).
23. Kuhn, H. R., Guillong, M. & Günther, D. Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma. *Anal. Bioanal. Chem.* **378**, 1069–1074 (2004).

24. Günther, D., v. Quadt, A., Wirz, R., Cousin, H. & Dietrich, V. J. Elemental Analyses Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Geological Samples Fused with Li₂B₄O₇ and Calibrated Without Matrix-Matched Standards. *Microchim. Acta* **136**, 101–107 (2001).
25. Leach, J. J., Allen, L. a, Aeschliman, D. B. & Houk, R. S. Calibration of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using standard additions with dried solution aerosols. *Anal. Chem.* **71**, 440–445 (1999).
26. Wagner, B. & Bulska, E. On the use of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the investigation of the written heritage. *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 1325–1329 (2004).
27. Wagner, B., Garbos, S., Bulska, E. & Hulanicki, A. Determination of iron and copper in old manuscripts by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **54**, 797–804 (1999).
28. Fengel, D. & Wegener, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. (Walter De Gruyter, 1984).
29. Orr, R. S., Weiss, L. C., Humphreys, G. C., Mares, T. & Grant, J. N. Degradation of Cotton Fibers and Yarns by Heat and Moisture. *Text. Res. J.* **24**, 399–406 (1954).
30. Harris, J. F. Acid hydrolysis and dehydration reactions for utilizing plant carbohydrates. *Appl. Polym. Symp.* **28**, 131 (1975).
31. Banait, N. S. & Jencks, W. P. Reactions of anionic nucleophiles with .alpha.-D-glucopyranosyl fluoride in aqueous solution through a concerted, ANDN (SN₂) mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7951–7958 (1991).
32. Zhang, Y., Bommuwamy, J. & Sinnott, M. L. Kinetic Isotope Effect Study of Transition States for the Hydrolyses of alpha- and beta-Glucopyranosyl Fluorides. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7557–7563 (1994).
33. Lundgaard, L. E., Hansen, W., Linhjell, D. & Painter, T. J. Aging of oil-impregnated paper in power transformers. *Power Deliv. IEEE Trans.* **19**, 230–239 (2004).
34. Carretti, E. *et al.* New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond. *Acc. Chem. Res.* **43**, 751–760 (2010).
35. Giorgi, R., Baglioni, M., Berti, D. & Baglioni, P. New Methodologies for the Conservation

- of Cultural Heritage: Micellar Solutions, Microemulsions, and Hydroxide Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **43**, 695–704 (2010).
36. Baglioni, P., Chelazzi, D., Giorgi, R. & Poggi, G. in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition* (ed. Somasundaran, P.) 1–16 (Taylor & Francis, 2012).
 37. Chelazzi, D. *et al.* Hydroxide nanoparticles for Cultural Heritage: consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials. *J. Colloid Interface Sci.* **392**, 42–49 (2013).
 38. Giorgi, R., Dei, L., Schettino, C. & Baglioni, P. A New Method for Paper Deacidification Based on Calcium Hydroxide Dispersed in Nonaqueous Media. in *Preprint of IIC Baltimore Congress 2002, Works of Art on Paper, Books, Documents and Photographs: Techniques and Conservation* (eds. Daniels, V., Donnithorne, A. & Smith, P.) 69–73 (International Institute for Conservation, 2002).
 39. Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C. & Baglioni, P. Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification. *Langmuir* **18**, 8198–8203 (2002).
 40. Giorgi, R. *et al.* Nanoparticles of Mg(OH)₂: Synthesis and Application to Paper Conservation. *Langmuir* **21**, 8495–8501 (2005).
 41. Poggi, G. *et al.* Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper. *Langmuir* **26**, 19084–19090 (2010).
 42. Poggi, G., Baglioni, P. & Giorgi, R. Alkaline Earth Hydroxide Nanoparticles for the Inhibition of Metal Gall Ink Corrosion. *Restaurator* **32**, 247–273 (2011).
 43. Giorgi, R., Chelazzi, D. & Baglioni, P. Nanoparticles of Calcium Hydroxide for Wood Conservation. The Deacidification of the Vasa Warship. *Langmuir* **21**, 10743–10748 (2005).
 44. Giorgi, R., Chelazzi, D. & Baglioni, P. Conservation of acid waterlogged shipwrecks: nanotechnologies for de-acidification. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **83**, 567–571 (2006).
 45. Iversen, T. *Oxidative decomposition of the polysaccharide components of the paper, in ageing/degradation of paper. A literature survey.* (1989).
 46. Shanani, C. J. & Harrison, G. Spontaneous formation of acids in the natural aging of paper. in *Works of Art on Paper: Books, Documents and Photographs* (eds. Daniels, V., Donnithorne, A. & Smith, P.) 189–192 (International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 2002).

47. Krekel, C. in (eds. Banik, G. & Weber, H.) 25–36 (Werkhefte der Staatlichen Archivverwaltung Baden-Württemberg, Serie A, Landesarchivdirektion, Heft 10, Kohlhammer, 1999).
48. Neevel, J. G., Mensch, C. T. J. & Cornelis, T. J. The behaviour of iron and sulphuric acid during iron gall ink corrosion. in *ICOM Committee for conservation triennial meeting* (ed. Bridgland, J.) **2**, 528–533 (James and James, 1999).
49. Neevel, J. G. Phytate: a Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink Corrosion Caused by Iron Gall Inks. *Restaurator* **16**, 143–160 (1995).
50. Ferrer, N. & Sistach, M. C. Analysis of Sediments on Iron Gall Inks in Manuscripts / Analyse von Ablagerungen auf Eisengallustinten in historischen Manuskripten / Analyse de sédiments sur les encres ferro-galliques dans les manuscrits anciens. *Restaur. Int. J. Preserv. Libr. Arch. Mater.* **34**, 175–193 (2013).
51. Strlič, M., Kolar, J., Šelih, V. S., Kocar, D. & Pihlar, B. A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction system at circum-neutral. *Acta Chim. Slov.* **50**, 619–632 (2003).
52. Baty, J. W., Maitland, C. L., Minter, W., Hubbe, M. A. & Jordan-Mowery, S. K. Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: a review. *BioResources* **5**, 1955–2023 (2010).
53. Poggi, G. *et al.* Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: new formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts. *Appl. Phys. A* **114**, 685–693 (2014).
54. *UNI 8282: Cellulose in dilute solutions - determination of limiting viscosity number – method in cupri-ethylene-diamine (CED) solution (1994) - equivalent to the ISO standard 5351/1.*
55. Dupont, A.-L. & Mortha, G. Comparative evaluation of size-exclusion chromatography and viscometry for the characterisation of cellulose. *J. Chromatogr. A* **1026**, 129–141 (2004).
56. Calvini, P., Gorassini, A. & Merlani, A. L. On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation. *Cellulose* **15**, 193–203 (2008).
57. Stephens, C. H., Whitmore, P. M., Morris, H. R. & Bier, M. E. Hydrolysis of the Amorphous Cellulose in Cotton-Based Paper. *Biomacromolecules* **9**, 1093–1099 (2008).

58. Sequeira, S., Casanova, C. & Cabrita, E. J. Deacidification of paper using dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *J. Cult. Herit.* **7**, 264–272 (2006).
59. Stefanis, E. & Panayiotou, C. Protection of Lignocellulosic and Cellulosic Paper by Deacidification with Dispersions of Micro- and Nano-particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Alcohols. *Restaurator* **28**, 185–200 (2007).
60. Stefanis, E. & Panayiotou, C. Study of the Photochemical Stability of Paper Deacidified with Dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Nanoparticles in Alcohols. *Restaurator* **29**, 125–138 (2008).
61. Stefanis, E. & Panayiotou, C. Deacidification of Documents Containing Iron Gall Ink with Dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Nanoparticles. *Restaurator* **31**, 19–40 (2010).
62. Barrett, T. & Mosier, C. The Role of Gelatin in Paper Permanence. *J. Am. Inst. Conserv.* **34**, 173–186 (1995).
63. Banik, G., Kolbe, G. & Wouters, J. Analytical Procedures to Evaluate Conservation Treatments of Iron Gall Ink Corrosion. in *La conservation à l'ère du numérique: actes des quatrièmes journées internationales d'études de l'ARSAG* 205–217 (ARSAG, 2002).
64. Kolbe, G. Gelatine in Historical Paper Production and as Inhibiting Agent for Iron-Gall Ink Corrosion on Paper. *Restaurator* **25**, 26–39 (2004).

5. Conclusions Finals

Conclusions finals:

En relació al objectiu general, la recerca realitzada en aquesta tesi doctoral ha permès el desenvolupament d'un sistema LA-ICP/MS específic per l'estudi de les característiques materials dels objectes del patrimoni compatible amb els requisits de preservació de la integritat de les obres i que proporciona informació superficial i estratigràfica amb elevada resolució espacial.

En relació al primer objectiu parcial de disseny, construcció i avaluació del sistema LA-ICP/MS .

La configuració del sistema desenvolupat permet l'anàlisi d'objectes sense restriccions en les seves dimensions i possibilita l'anàlisi directe sense necessitat de prendre una mostra prèvia a l'anàlisi gràcies al disseny d'una cel·la d'ablació específica per aquest propòsit.

El sistema òptic desenvolupat permet minimitzar el deteriorament produït per l'anàlisi. En termes generals, l'anàlisi mitjançant cràters d'ablació de 100 micres de diàmetre no són observables sense magnificació i alhora permeten superar l'heterogeneïtat pròpia d'alguns objectes obtenint resultats representatius de les mostres estudiades. No obstant les característiques del sistema permeten també realitzar estudis de caracterització material amb altres diàmetres de feix com 20, 50 i 200 micres en funció dels requeriments de cada problema específic.

El limitat deteriorament induït en cada determinació permet la realització de mesures replicades, afavorint així la representativitat dels resultats però sense afectar la conservació dels objectes estudiats.

El sistema permet un posicionament micromètric del punt analitzat, afavorint una elevada resolució espacial de les determinacions.

En relació al segon objectiu parcial d'aplicació del sistema desenvolupat a l'estudi de Pintures de Cavallet.

El sistema permet l'obtenció d'informació de la composició estratigràfica amb una alta resolució en profunditat. En l'aplicació a obres pictòriques, aquesta resolució depèn de la matriu i, per tant, de la tècnica pictòrica utilitzada. En aquest sentit, per àrees analitzades de 100 µm de diàmetre, la resolució en profunditat per l'anàlisi de pintures realitzades amb la tècnica a l'oli és de 1-2 µm, mentre que en la del tremp és 5-10 µm. En ambdós casos suficient per la discriminació de les diferents capes que componen les obres i, especialment, per a la identificació de capes fines com veladures.

El sistema és compatible amb l'anàlisi d'obra real pictòrica i aquest treball ha permès la validació del seu funcionament mitjançant la comparació dels resultats de composició i estructura obtinguts per LA-ICP/MS i a partir de mostres extretes i analitzades per Microscòpia Electrònica de Rastreig i Espectroscòpia de Infraroig de mostres extretes. Aquestes mostres corresponien a dues Pintures de Cavallet pintades amb tècniques diferents.

Pel cas de la Pintura a l'oli de Jacomo Pontormo, el sistema ha permès la identificació de capes subjacents no determinades anteriorment sota el tocat i ha ampliant la informació per la seva atribució aproximant-lo a una altre obra del mateix autor, suposada la seva parella, que és la de *Cosimo Pater Patriae*.

En el cas de la pintura al tremp, *Verge amb el Nen i un Àngel*, ha estat possible la determinació de pigments en concentració baixa, no detectats per les tècniques convencionals, com el Blau Esmalt de Cobalt. La presència d'aquest pigment, així com la resta de la informació sobre la composició, (especialment de la capa de preparació), unida a la informació artística i iconogràfica de l'obra (Vel del nen i colors de la túnica i el mantell de la Verge) ha permès la contextualització de l'obra a una època i zona geogràfica específiques compatible amb l'atribució proposada a Jan Massys.

Amb aquests resultats el sistema es presenta com una bona eina complementària a les tècniques clàssiques utilitzades en patrimoni, en especial al SEM-EDS atès el seu millor límit de detecció i la capacitat de detectar concentracions minoritàries en pigments i capes pictòriques.

En relació al tercer objectiu parcial d'aplicació del sistema desenvolupat a l'estudi de manuscrits.

La configuració del sistema permet l'anàlisi dels materials constitutius de Material d'Arxiu amb un deteriorament només observable amb magnificació i llum transmesa. Alhora permet la realització de mapes de distribució dels materials associats a tintes o a papers amb una molt bona resolució en superfície (millor que el gruix d'un traç de tinta).

Estudis en manuscrits antics amb presència de tinta ferrogàlica posen en evidència l'heterogeneïtat intrínseca dels materials constitutius així com de la corrosió i degradació associada. Les determinacions de pH, acidesa i alcalinitat han estat assolides i evidencien aquesta heterogeneïtat i la relació existent entre l'acidesa i la degradació. A més permet concloure que l'avaluació visual del seu estat, no és suficient, i ha d'anar necessàriament acompanyada de mesures de pH.

En aquest sentit la comparació entre les determinacions del pH de superfície i el pH d'extracció posa de manifest una distribució heterogènia també en profunditat directament relacionada amb la presència o absència de tinta en superfície. En aquest sentit zones amb presència de tinta presenten pH més àcids i l'absència de reserva alcalina, mentre que les zones sense tinta el fenomen és invers. En els casos de degradació intermitja poden coexistir àrees àcides i reserva alcalina en el mateix manuscrit.

L'aplicació de diferents tractaments de desacidificació mitjançant l'adició de compostos bàsics permet l'estabilització de manuscrits en vies de deteriorament. L'avaluació dels efectes d'aquests tractaments requereix de tècniques d'anàlisi que permetin conèixer els canvis, no sols en termes d'influència en el pH sinó també de distribució superficial i en profunditat. Les tècniques clàssiques utilitzades en estudis de patrimoni (SEM-EDS - FTIR) permeten la caracterització material de les mostres manuscrites però mostren limitacions derivades del seu elevat límit de detecció i de la manca de capacitat per establir la composició en profunditat.

L'aplicació de la tècnica de LA-ICP/MS requereix de l'estudi previ de la variabilitat dels resultats i el procediment de calibratge més adient per a la comparació dels resultats obtinguts en diferents situacions. Les principals fonts de variabilitat estan relacionades amb l'estabilitat instrumental (energia de la font làser i estanqueïtat de la cel·la), l'heterogeneïtat de les mostres i el canvi de matriu.

El millor procediment de calibratge per l'estudi de manuscrits és la normalització interna amb un element present a la mateixa mostra. Emprant aquest procediment, la variabilitat dels resultats és de l'ordre de 10%, per les zones de tinta, i del 29% per les zones de paper, quan es realitzen 15 mesures amb una àrea irradiada de 100 micres. El procediment de calibratge no corregeix les variacions derivades de les característiques físiques de les partícules ablacionades.

En relació als efectes dels diferents tractaments aquosos aplicats (aigua i aigua:alcohol) als manuscrits estudiats, aquests no produeixen cap efecte en la concentració de Ferro, lligat a la tinta, quan aquesta ha estat envellida naturalment, i disminueix lleugerament, de manera similar per tots dos solvents, les concentracions de Calci i Magnesi del paper. Si el manuscrit inclou tinta ferrogàlica recent, la disminució relativa de la concentració de Ferro a les zones de tinta és important i similar per tots dos solvents, mentre que la variació de Calci i Magnesi al paper disminueix poc, com en el cas anterior.

Respecte als assajos de solubilitat amb Gota o Bany, ambdós proporcionen una informació similar sobre els efectes dels solvents en la composició del traç i el paper.

La tècnica de LA-ICP/MS permet a més observar la distribució dels senyals dels elements entorn al traç quan s'apliquen els diferents tractaments i solvents. L'estudi de la distribució espacial aprofita l'elevada resolució del sistema desenvolupat i mostra, per tots dos manuscrits, que els dos tractaments aquosos assajats els afecten de forma similar.

L'aplicació de tractaments de desacidificació i laminació a manuscrits degradats permet la seva conservació i llegibilitat mitjançant la neutralització de l'acidesa i el reforçament de la seva estructura mecànica. El pH assolit com a conseqüència dels processos de desacidificació i laminació amb micro partícules de Carbonat de Calci és al interval entre 6 i 7, més àcid per les zones de tinta que per les de paper. En el cas de les solucions amb nano partícules d'Hidròxid de Calci, el pH assolit a les zones de tinta es manté al mateix interval mentre que a les zones de només paper augmenta fins valors superior a 9, pH fora del interval d'estabilitat del manuscrits.

La distribució dels compostos alcalins en superfície i profunditat s'han seguit mitjançant Microscòpia electrònica de rastreig i Espectroscòpia de Infraroig i LA-ICP/MS. Els resultats indiquen que aquests compostos presenten una distribució uniforme en superfície i que la concentració és molt més gran en superfície que al llarg de l'estratigrafia.