

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

DESARROLLO DE MÉTODOS VOLTAMPEROMÉTRICOS
PARA LA IDENTIFICACIÓN DE PIGMENTOS EN OBJETOS
ARTÍSTICOS Y ARQUEOLÓGICOS

MARÍA DEL CARMEN SAURÍ PERIS

UNIVERSITAT DE VALENCIA
Servei de Publicacions
2007

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 2 de Març de 2007 davant un tribunal format per:

- D. Francisco Bosh Reig
- D. Antonio Aldaz Riera
- D. José María Fernández Navarro
- D^a. Pilar Roig Picazo
- D. José Vicente Gimeno Adelantado

Va ser dirigida per:

D. Antonio Doménech Carbó

D^a. M^a Teresa Doménech Carbó

©Copyright: Servei de Publicacions
María del Carmen Saurí Peris

Depòsit legal:

I.S.B.N.:978-84-370-6806-0

Edita: Universitat de València
Servei de Publicacions
C/ Artes Gráficas, 13 bajo
46010 València
Spain
Telèfon: 963864115

Desarrollo de métodos voltamperométricos para
la identificación de pigmentos en objetos
artísticos y arqueológicos.

M^a Carmen Saurí Peris

Valencia, Noviembre de 2006

Memoria presentada para optar al grado de Doctora en Química
por la Universitat de València



El Dr. Antonio Doménech Carbó, Profesor Titular del Departament de Química Analítica de la Universitat de València y la Dra. M^a Teresa Doménech Carbó, Catedrática del Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia,

Certifican: que Dña. M^a Carmen Saurí Peris, Licenciada en Química por la Universitat de València, ha realizado bajo su dirección el trabajo que con el título “Desarrollo de métodos voltamperométricos para la identificación de pigmentos en objetos artísticos y arqueológicos” presenta para optar al grado de Doctora en Química.

Y para que así conste y produzca los efectos oportunos donde proceda, firman la presente acreditación en Burjassot a 27 de Noviembre de 2006

Fdo Dr. Antonio Doménech Carbó Fdo Dra. M^a Teresa Doménech Carbó

“A mos pares,
a les meues germanes
i al meu germà”

“Al meu marit Javier”

AGRADECIMIENTOS

A lo largo de mi vida he tenido la suerte de conocer a mucha gente buena de la que he aprendido y que ha contribuido a lo que soy y he logrado hasta ahora. A todos ellos quiero agradecer enormemente que hayan puesto una luz en mi camino, y espero que muchos sigan ayudándome a crecer como persona y profesionalmente en el futuro. Pero especialmente tengo que dar mi sentido agradecimiento a las personas que mencionaré a continuación, porque su ayuda y apoyo durante estos últimos años han sido imprescindibles para que esta Tesis sea una realidad:

A mis directores de tesis los Drs. Antonio Doménech Carbó y M^a Teresa Doménech Carbó, por haber confiado en mí, porque han dirigido con mucha destreza esta tesis y han contribuido de manera excepcional a mi educación científica. Sobretudo quisiera darle las gracias al Dr. Antonio Doménech por transmitirme sus conocimientos y pasión por la electroquímica, por sus buenos consejos, por estar siempre ahí ayudándome para que todo saliera adelante y por su buen humor que ha propiciado un ambiente de trabajo afable; y a la Dr. M^a Teresa Doménech por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación y del Departamento de Conservación y Restauración, permitiéndome contribuir al apasionante campo del Arte y conocer a personas muy importantes dentro de él, mil gracias por su contribución a mi formación, su respaldo incondicional y los buenos momentos que hemos compartido, especialmente en los congresos y reuniones.

Al Dr. José Vicente Gimeno Adelantado, porque gracias al Sr. Conesa que nos puso en contacto, me orientó y me convenció para que siguiese el camino en el Departamento de Química Analítica, y desde el primer momento estuvo a mi lado facilitándome el trabajo, aconsejándome, dándome apoyo y transmitiéndome sus conocimientos. Te estaré siempre agradecida porque si he necesitado tu ayuda has estado ahí y nunca he tenido un no por respuesta.

Al Dr. José Luís Roig Salom, porque me ha brindado su ayuda y su apoyo siempre, me ha transmitido su pasión por el Arte; he aprendido y disfrutado mucho de sus charlas y de los momentos compartidos en los viajes, en especial junto a su amigo Hans, al que me ha encantado conocer, ambos son de esas personas que te dejan huella. Gracias por permitir que mi hermana Pilar y yo contribuyéramos con nuestro granito de arena a tu trabajo, y por todos los detalles que has tenido con nosotros.

Mil gracias a mis queridos compañeros de fatigas, que han estado día a día y codo a codo conmigo durante estos cinco años en el Departamento: a Laura, Juana, M^a José, Lola, Montse, Juan y Xavi, porque siempre han estado dispuestos a ayudarme, hemos compartido momentos inolvidables y sus charlas y consejos me han hecho más fácil el camino. Al profesor José Madrid porque desde que comencé a trabajar con Teresa me ofreció su amistad y sus consejos, amplió mis conocimientos informáticos y me ayudó a formatear muchos trabajos; con él y Trini he pasado buenos momentos.

A la profesora Elvira Aura con la que trabajé durante el proyecto europeo y que me ayudó también mucho en mis comienzos. Gracias también a Carmen, Mónica Guillén, Merche, Olalla y M^a Ángeles, grandes amigas y compañeras a lo largo de mi formación académica, juntas hemos vivido momentos importantes de nuestras vidas y espero que sigamos compartiendo todos aquellos que estén por venir.

Gracias a la Dra. Pilar Roig Picazo por abrirme las puertas del Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales; ha sido una experiencia inolvidable para mí porque me he sentido querida y valorada en todo momento. También me ha permitido tener mayores conocimientos sobre una de mis pasiones, el Arte, y estar más cerca de uno de los sueños que tenía cuando era más niña, siempre quise ser restauradora pero al final escogí el mundo de la Ciencia (otra de mis pasiones) porque no me veía con suficientes dotes artísticas para lograrlo. La vida siempre te brinda segundas oportunidades.

Gracias al Dr. D. Francisco Bosch Reig por su apoyo, sus consejos, por darme a conocer el mundo de la Electroquímica en sus clases, y su interés por mí y mi trabajo.

Gracias a los Drs. Rufino Mateo y Sinfiorano Sánchez sus consejos, su apoyo y su interés también han contribuido a ampliar mis conocimientos y ha superar las dificultades.

Gracias al resto de compañeros del Departamento de Química Analítica, especialmente a Javier por su inestimable ayuda con la informática y a Mónica que ha sido una buena amiga, juntas hemos pasado momentos muy divertidos.

A mis nuevos compañeros de fatigas que comparten conmigo el día a día en el trabajo que ahora desempeño en Sandoz: a Hilario, Alex, Christian, Jordi, Felipe, Carpio, Simeón y Toni por enseñarme a hacer bien mi trabajo y ayudarme en todo momento; especialmente a Elisabet que fue mi primera maestra, ella me ayudó a comenzar y siempre me ha apoyado; a Jofre, Quim, Iván, Javi, Quintín, David, Emilio, Fernando, Sandra y Ángel (Farruquito) que han comenzado conmigo; a Ángel (logística), Josep, Ingrid, Victor, Mar, Botana y Marcel por su apoyo y consejos; y especialmente a mis compañeros del turno C: Rafa, César y Juanma, siempre dispuestos a ayudarme y con los que he pasado momentos estupendos, formábamos un buen equipo, eh! A Joel, Severri, Jordi Ivars, Sonia, Sònia Monte, Edu, Miguel, Xavi, Isidro, que también han contribuido a facilitarme el camino. A mis jefes de turno: Paco, Luís, Pep, Pepe y sobretodo a Lluís "el maestro", que me han prestado su apoyo siempre y me han ayudado ante las dificultades. Al Sr. Lacueva, Joan Raich, Pepe Diago y Rafel por darme la oportunidad de ampliar mis conocimientos, de conocer el departamento de I+D y confiar en mi trabajo. Gracias muy especialmente a Inma, Miguel y Neli, se portan muy bien conmigo y me están enseñando estupendamente el trabajo de laboratorio, además disfruto mucho de las conversaciones con Miguel. A Albert y Joan que me han acogido cordialmente. Gracias a mi amiga Herminia con la que paso buenos momentos, me da consejos para seguir adelante y comparte conmigo sus dotes culinarias. Si olvido a alguien espero que me perdone. A todos en general muchas gracias porque cada día disfruto más de mi trabajo.

Al Padre Ignacio Larrañaga, que ha dejado una onda huella en mí, gracias por abrirme la puerta de un mundo desconocido para mí que ha cambiado mi forma de vivir y mi fe. He disfrutado con sus palabras y sus conocimientos y espero que su semilla se extienda. Gracias a mis compañeros de los Talleres de Oración y Vida: Pura, Concha, Marisol, Carmen, Jesús, Lola, Amparo, Loli, M^a Jesús y Jani, me han ayudado mucho a mejorar. A D. José Ramón por estar siempre dispuesto a ayudar, a escuchar y hacer todo más fácil.

Gracias a mis amigas del alma: Carmen Sebastia y Carmen Dasí, desde pequeñas conservamos nuestra amistad y sin vuestra ayuda las cosas no hubieran sido tan fáciles. Hemos pasado mucho juntas, sobretodo grandes momentos y espero que queden muchos más por compartir. A Julia, Nacho, Júlia, Miguel y Santi, que son unos amigos estupendos, siempre están ahí para escuchar con ellos he compartido muchas alegrías y espero seguir disfrutando siempre de su amistad. A la orquesta Tetracorde que me ha hecho disfrutar de la música y con la que he vivido momentos inolvidables. A mis nuevos amigos: Joan, Moi, Ferrandis, Pey, Alfredo, Ivan, Oscar, Josep, Raúl, Alfredo, Raquel, Iraia, José Manuel, Aurora, Lucía, Aurora, Fernando, Brigida, Lucia, Noelia, que me han acogido como una más y son estupendos.

A mi nueva familia, especialmente a mi suegro Juan y mis cuñados Antonio y Verónica, que me demuestran su cariño y siempre están ahí cuando les necesitas. También a mi suegra Paquita, que ha contribuido a mi felicidad actual, seguro que nos hubiésemos llevado estupendamente y hubiese aprendido mucho de ti.

Y gracias muy especialmente a toda mi familia, la que comparte el día a día conmigo y aquellos que ya no están cerca, todos han hecho de mí lo que soy: Abuelos, Yayos, Abuelitos, Tíos, Primos...A la abuela Rosario, tío José M^a, tios Paco y Amparo, Rosaura y Paco, la mejor familia. Pero sobretodo a mis queridos padres, Carmen y Vicent, que con su sacrificio y esfuerzo me han dado los medios para alcanzar mis sueños, y han sido un ejemplo a seguir, nunca se lo agradeceré lo suficiente. A mis queridas hermanas, Pilar, Ana y Vicenta, que me han hecho más fácil el camino con su apoyo y cariño, siempre han escuchado mis consejos y han dedicado grandes esfuerzos para ayudarme a superar muchas dificultades. Quiero agradecer que todas hayan puesto su granito de arena en esta tesis, especialmente Ana que es la artífice de darle forma y calidad. A mi querido hermano el "meu xiquet" Vicent que ha llenado nuestras vidas de alegría y nos ha hecho madurar, que con su afán de conocimiento y su pasión por la Historia nos hace disfrutar. Sin ellos esta Tesis no tendría sentido.

Y finalmente quiero dar mil gracias mi querido esposo, Javier, porque con su amor, su comprensión, su ánimo y su ayuda he podido superar los momentos más difíciles y ver culminado el trabajo de estos años. Él me ha hecho seguir adelante con paciencia y sacrificio, me hace ver las cosas de forma positiva. Espero compensar todo el amor que pone en mí.

ÍNDICE

ÍNDICE	13
<u>I. INTRODUCCIÓN</u>	<u>19</u>
I.1. INTRODUCCIÓN	21
I.2. PROBLEMAS ANALÍTICOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN	22
I.2.1. Consideraciones generales	22
I.2.2. Análisis de pigmentos	27
I.2.3. Análisis de materiales cerámicos y vítreos	32
I.3. ANTECEDENTES	37
I.3.1. La Voltamperometría de Micropartículas, técnicas y aplicaciones.	37
I.3.2. Mecanismos de transferencia electrónica	38
I.3.3. Resultados previos	39
<u>II. OBJETIVOS</u>	<u>41</u>
II.1. OBJETIVOS GENERALES	43
II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
<u>III. COMPONENTES PICTÓRICOS Y VITROCERÁMICOS OBJETO DE ESTUDIO</u>	<u>45</u>
III.1. ASPECTOS GENERALES	47
III.2. PIGMENTOS INORGÁNICOS	47
III.3. PIGMENTOS ORGÁNICOS	49
<u>IV. FUNDAMENTOS Y METODOLOGÍA DE LA VOLTAMPEROMETRIA DE MICROPARTICULAS</u>	<u>61</u>
IV.1. LA VOLTAMPEROMETRIA DE MICROPARTICULAS: FUNDAMENTOS	63
IV.2. TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS	69
IV.3. PROCEDIMIENTOS DE MODIFICACIÓN ELECTRÓDICA	82
IV.4. TÉCNICAS DE REFERENCIA O AUXILIARES	83
IV.5. DISEÑO EXPERIMENTAL	84
<u>V. MATERIALES Y MÉTODOS</u>	<u>87</u>
V.1. MATERIALES	89
V.2. INSTRUMENTACIÓN	90

V.3.	PREPARACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS	91
V.4.	MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS	93

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN **95**

VI.1.	IDENTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PIGMENTOS DE COBRE Y SUS PROCESOS DE ALTERACIÓN	97
VI.2.	IDENTIFICACION DE PIGMENTOS DE HIERRO EN MUESTRAS PICTORICAS MEDIANTE VOLTAMPEROMETRIA DE ESTADO SÓLIDO	109
VI.3.	DETERMINACION DE LA RELACION FE(III)/FE(II) EN MATERIALES CERÁMICOS POR VIA VOLTAMPEROMETRICA	125
VI.4.	ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DE COMPONENTES Y PROCESOS DE ALTERACION EN VIDRIO ARQUEOLÓGICO	137
VI.5.	PIGMENTOS ANTRAQUINÓNICOS	149
VI.6.	PIGMENTOS FLAVONOIDES	169
VI.7.	CARACTERIZACION DE LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE LOS PIGMENTOS CÚRCUMA Y CÁRTAMO	183

VII. CONCLUSIONES **195**

VIII. BIBLIOGRAFÍA **199**

VIII. ANEXO **205**

ABREVIATURAS

CV = Voltamperometría Cíclica (siglas procedentes del nombre en inglés, Cyclic Voltammetry).

CVs = Voltamperogramas cíclicos (siglas procedentes del nombre en inglés, cyclic voltammograms).

DPV = Voltamperometría Diferencial de Impulsos (siglas procedentes del nombre en inglés, Differential Pulse Voltammetry).

EPC = electrodo de pasta de carbón.

EPP = electrodos de película polimérica.

ESC = electrodo saturado de calomelanos

LSV = Voltamperometría de Barrido Lineal (siglas procedentes del nombre en inglés, Linear Scan Voltammetry).

LSVs = Voltamperogramas de barrido lineal (siglas procedentes del nombre en inglés, linear scan voltammograms).

PIGE = electrodo de grafito impregnado con parafina (siglas procedentes del nombre en inglés, paraffin-impregnated graphite electrode)

SQWV = Voltamperometría de Onda Cuadrada (siglas procedentes del nombre en inglés, Square Wave Voltammetry).

SQWVs = Voltamperogramas de onda cuadrada (siglas procedentes del nombre en inglés, square wave voltammograms).

I. INTRODUCCIÓN

I.1. INTRODUCCIÓN

El significado e importancia de una obra de arte radica en el contenido expresivo que logra comunicar, y no en la materia que lo constituye. Sin embargo, su permanencia en el tiempo sí que depende inevitablemente de los materiales que la componen. Por ello, el conocimiento de dichas sustancias es imprescindible tanto para las tareas de conservación y restauración, como para una más correcta y profunda comprensión de la obra.

La Conservación y Restauración del patrimonio cultural sistematiza el estudio de los procedimientos para la pervivencia de obras de arte y objetos de interés histórico y/o artístico.

La Química interviene como ciencia auxiliar indispensable para investigar a fondo la naturaleza de los materiales que constituyen el objeto artístico, así como sus inevitables procesos de alteración. La información analítica obtenida permitirá detener el deterioro de las obras de arte y contribuir, eventualmente, a su reintegración material y artística, prolongando así su existencia como legado para futuras generaciones. Cabe precisar, sin embargo, que el papel del análisis químico se dirige no solamente a procurar el mantenimiento y recuperación de las obras de arte, sino también a profundizar en el conocimiento de sus características. Así, el análisis químico es susceptible de aportar una información extremadamente valiosa acerca de los materiales originales, procedimientos de preparación, etc., de gran interés desde el punto de vista arqueométrico e histórico-artístico (distribución geográfica, técnicas, cronología, autenticación, etc.) [1].

El estudio del patrimonio artístico requiere, por un lado, del acceso a la documentación histórica sobre el mismo, y por otro, la caracterización de materiales presentes en los bienes culturales, así como el diagnóstico de las alteraciones que éstos pueden haber sufrido. Los historiadores se ocupan de la búsqueda a través de los documentos históricos, mientras que el laboratorio completa estos datos investigando sobre la naturaleza de los materiales utilizados, la metodología adoptada por el artista y el comportamiento de la obra a través del tiempo hasta ofrecer esa imagen plástica que hoy se muestra a nuestra contemplación. Debe ser pues una labor interdisciplinar en la que colaboren científicos, historiadores y restauradores, aunque pueda originarse de diversas formas: de modo externo al laboratorio, para documentar exhaustivamente u ofrecer un diagnóstico sobre un objeto que está en restauración o conservación, o también para responder a una cuestión planteada por un historiador que investiga una atribución; y como ocurre cada vez más, siendo el propio laboratorio el que aborda directamente proyectos de investigación con el fin de estudiar las metodologías y materiales empleados en los tratamientos en una época determinada, así como las condiciones (humedad, temperatura, iluminación, etc.) idóneas de conservación y diseñar así, los sistemas de control y seguridad que mantengan en lo posible las propiedades originales de un bien cultural deseadas por el autor, o sea, lo que se conoce como conservación preventiva. Y por último, otra función muy importante del científico es la de asesorar al restaurador sobre los materiales y métodos de restauración más adecuados, haciendo un seguimiento del proceso y llevando a cabo estudios preliminares que determinen compatibilidades de los componentes de las obras de arte con los reactivos empleados en

la limpieza y recuperación, así como estudios de envejecimiento que permitan evaluar su estabilidad, reversibilidad y efectos secundarios.

I.2. PROBLEMAS ANALÍTICOS DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

I.2.1. Consideraciones generales

Existen diversos métodos de examen científico, que se diferencian en la forma de aproximación a los bienes culturales:

1. **Exámenes globales o de superficie:** son métodos no destructivos porque estudian directamente la obra sin alterarla ni modificarla. Se utilizan para ello medios de naturaleza física como son las radiaciones electromagnéticas, tanto visibles como invisibles al ojo humano (**Tabla 1**). Existen otras técnicas que utilizan otras señales en lugar de radiaciones electromagnéticas, como es el caso de los ensayos por ultrasonidos.
2. **Análisis puntuales:** se hacen a partir de muestras o fragmentos tomados del objeto, con el fin de conocer su estructura y composición. Esto supone la preparación específica de muestras representativas, puesto que las sustancias que serán examinadas, en la mayoría de los casos, quedarán modificadas o destruidas. En ocasiones, sin embargo, la muestra puede reutilizarse para sucesivos análisis con diversas técnicas y también, existe la posibilidad de realizar determinado tipo de análisis sobre un área muy reducida de la superficie del objeto sin necesidad de extraer muestra. Por esta razón, no podemos decir que los análisis puntuales hagan referencia a métodos simplemente destructivos porque no sería exacto en todos los casos. La selección de los puntos de muestreo se basa en los resultados obtenidos gracias al examen global, normalmente serán aquellos puntos donde el daño sea menor y se tomará la cantidad mínima necesaria de muestra, siempre y cuando el análisis esté suficientemente justificado con el fin de obtener un conocimiento más profundo del objeto y de su estado material. Incluyen tanto métodos relativamente simples como son las técnicas microscópicas y microquímicas, así como también otros que emplean instrumentos que requieren una elevada especialización, y este sería el caso de la espectrometría de masas, el microscopio electrónico de barrido acoplado a un detector de rayos X (SEM-EDX), y las técnicas espectroscópicas y cromatográficas (**Tabla 2**).

3. Métodos analíticos dirigidos a:

- Conocimiento de la estructura y composición de la muestra (identificación de materiales, especiación, distribución espacial de componentes, etc.).
- Caracterización de propiedades físico-químicas de interés para la conservación/restauración (color, textura, porosidad, etc.).
- Datación mediante métodos microscópicos (dendrocronología, palinología), nucleares (radiocarbono, potasio-argón, dosificación de flúor, etc.), magnéticos, químicos, etc.
- Determinación de causas y mecanismos de alteración.
- Asesoramiento en las intervenciones de restauración (seguimiento analítico del proceso, estudio de materiales, etc.).
- Autenticación de obras artísticas.

Tabla 1 Técnicas de examen global.

RADIACIONES		MÉTODO	REGISTRO
Visibles ($\lambda = 400-750$ nm)	Fenómenos visibles	Observación a simple vista y con iluminación tangencial o transmitida. Radiación monocromática de sodio	Observación fotográfica y análisis digital de imágenes
	Fenómenos imperceptibles	Lupa y microscopio estereoscópico. Colorimetría Holografía	
Invisibles	Infrarrojos (IR)	Fotografía Reflectografía IR (hasta 2000 nm) Termografía (IR lejano)	
	Ultravioletas (UV)	Reflexión UV ($\lambda = 300-200$ nm) Fluorescencia	
	Rayos X (RX)	Radiografía Autorradiografía	

Tabla 2 Métodos de análisis puntuales. La clasificación se ha establecido en función de si se precisa o no toma de muestra y de la información que proporcionan.

T O M A D E M U E S T R A	SIN	Análisis elemental	Fluorescencia de rayos X (XRF) Activación neutrónica (NAA)
	SIN Y CON	Morfología microscópica Determinación y localización	Microscopio estereoscópico Microscopio electrónico (SEM; TEM) Espectrometría Auger (AES)
	CON (no destruccion)	Análisis estructural	Difracción de rayos X (XRD) Espectroscopia Mössbauer
		Morfología microscópica, textura y estructura	Microscopía óptica (transmitida, reflejada, UV): preparaciones microscópicas
	CON (destruccion)	Análisis elemental	Microanálisis Espectrometría óptica de emisión (OES) y de emisión por plasma (ICP-AES) Absorción atómica (AAS)
		Estructura molecular	Espectrometría (IR y FTIR) Espectroscopia de absorción (UV-VIS) Resonancia magnética nuclear (RMN) y electrónica (RPE) Espectroscopia RAMAN Espectrometría de masas (MS)
		Métodos de separación	Espectrometría de masas (MS) Cromatografías (PC, TLC, CG y HPLC)

En este contexto, hay que destacar que la conservación de los bienes culturales se ve influenciada por variaciones de los factores climáticos, traslados y otro tipo de agentes agresores, que modifican el equilibrio químico-físico que habían establecido con su entorno, originando su deterioro. Por ello, los objetos han de estar sometidos a unas condiciones adecuadas y estables a lo largo del tiempo, y de ello se encarga la conservación preventiva. Hay diversas causas generales de deterioro en los objetos artísticos, por un lado aquellas que provocan una alteración de forma brusca e inesperada, como son los accidentes naturales y humanos, y por otro, aquellas que originan un deterioro lento cuyos resultados se observan con el paso del tiempo, como es el caso de la agresión por parte de agentes físicos, químicos y biológicos, siendo en estos casos la iluminación y la temperatura factores que aceleran sus efectos (ver **Tabla 3**).

Es importante señalar que los problemas analíticos dentro del campo de la Conservación y Restauración presentan por lo general unas dificultades específicas:

- la necesidad de utilizar cantidades muy pequeñas de muestra para no alterar el aspecto de la obra de arte que se analiza
- la presencia de sistemas multicomponente.
- la existencia de diferentes distribuciones espaciales de los componentes, frecuentemente en capas a láminas superpuestas muy finas.
- la presencia de sustancias interferentes y efectos matriz que pueden llegar a ser muy variados.

Es por ello que al realizar el estudio analítico de obras de arte hay que buscar las técnicas más adecuadas que permitan superar, o al menos, minimizar dichas dificultades. También es necesaria la búsqueda de nuevas metodologías que permitan obtener resultados seguros de una forma rápida y con menos costes, con el fin de facilitar el análisis de rutina de muestras de obras de arte en cualquier laboratorio.

En este contexto, se ha venido desarrollando a lo largo de los últimos años en las Universidades de Valencia y Politécnica de Valencia una línea de investigación dirigida al desarrollo de métodos voltamperométricos de análisis aplicados a la conservación y restauración de obras de arte y objetos arqueológicos. Esta línea, fruto de la colaboración entre los Departamentos de Química Analítica de la Universidad de Valencia (Estudi General) y de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia, pretende la incorporación de las técnicas electroquímicas al ámbito de la Arqueometría, Conservación y Restauración de bienes culturales.

La aplicación de estas técnicas se ha orientado hacia la identificación, especiación y, eventualmente, cuantificación de especies electroactivas en micro- y submicromuestras procedentes de piezas arqueológicas y objetos artísticos.

El desarrollo de métodos electroquímicos de análisis se ha dirigido en primer lugar al análisis de pigmentos pictóricos, tanto orgánicos como inorgánicos, componentes esenciales en pintura mural y de caballete, corlas decorativas en mobiliario, escultura policromada, etc.

En una segunda etapa, esta línea de trabajo se ha dirigido al análisis de componentes en materiales cerámicos y vítreos, con especial atención a la caracterización de productos de alteración.

La presente Tesis pretende reflejar los resultados obtenidos en este marco investigador como resultado de la aplicación de una metodología específica, la voltamperometría de estado sólido, a la resolución de problemas analíticos en Conservación y Restauración del patrimonio cultural.

Tabla 3 Agentes que producen el deterioro de los objetos artísticos y los principales cambios que originan.

	FACTORES	ALTERACIONES
FÍSICOS	<i>Iluminación</i>	Desvaído u oscurecimiento de los colores y acelera las reacciones entre mezclas de pigmentos
	<i>Calor</i> (temperatura)	Modifica el grado de hidratación y la estructura cristalina de los pigmentos, cambios en el matiz, fenómenos de fusión...
	<i>Agua</i> (humedad)	Absorción, pérdida, migración o condensación de agua Hidrólisis y corrosión
QUÍMICOS	<i>Oxidantes</i> (O ₂ , HNO ₃)	Desvaído o cambio de coloración
	<i>Ácidos</i> (H ₂ S, SO ₂ , HCl) <i>Bases</i> (NaOH, NH ₃ , cal apagada)	Alteraciones cromáticas entre otras, aunque si hay aglutinante y barniz protector pueden evitarse o atenuarse
	<i>Aglutinante</i>	Si los pigmentos reaccionan con ellos modifican su aspecto y otras aptitudes, las pinturas pueden volverse pulverulentas
	<i>Mezcla de pigmentos</i>	Pueden reaccionar entre sí dando productos con propiedades diferentes, predominio de unos colores sobre otros
BIOLÓGICOS	<i>Microorganismos</i> <i>Vegetación</i> <i>Insectos</i> <i>Depredadores</i>	Pueden causar daños importantes, incluso la destrucción o desaparición de partes del objeto. Los microorganismos proliferan nutriéndose sobre todo de los materiales orgánicos. Las defecaciones de insectos u otros animales los atacan químicamente

I.2.2. Análisis de pigmentos

A lo largo de la historia el hombre, en todas las civilizaciones, ha desarrollado formas de expresión figurativas o simbólicas en las que ha utilizado materiales coloreados con el fin de enriquecer las imágenes y conseguir una representación más cercana a la realidad. Por este motivo, se ha llevado a cabo siempre una búsqueda de sustancias colorantes: en las sociedades primitivas se trataba de materias primas de origen vegetal o mineral, mientras que en la actualidad, la mayoría de los materiales que se utilizan para la expresión cromática se elaboran mediante procedimientos químicos. Estos compuestos coloreados son indispensables para la existencia de las técnicas pictóricas.

Las pinturas en general, e independientemente de cual sea la técnica empleada para su elaboración, están formadas por capas superpuestas sobre un soporte (**Figura 1**). Estas capas son de espesor variable y contienen, al menos una de ellas llamada capa pictórica, una o más sustancias coloreadas cuya formación se produce a partir de una suspensión de los pigmentos en un medio fluido y transparente, que les proporciona cohesión y permite extenderlas y adherirlas homogéneamente a la superficie inferior en forma de capa. El soporte sobre el que superponen las capas pictóricas puede ser de distinta naturaleza y las diferentes técnicas desarrolladas para la obtención de pinturas y policromías vendrán condicionadas por el tipo de material sustentante (**Tabla 4**).

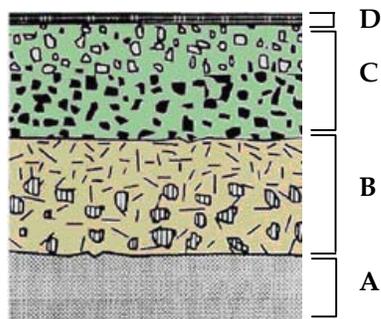


Figura 1 Esquema de la estructura de una capa pictórica.

A. Soporte. B. Capa de preparación (blanca o coloreada). C. Capa pictórica constituida a su vez por diferentes capas, formadas principalmente por pigmentos, cargas inertes y aglutinantes. D. Capa de protección o barniz

Tabla 4 Principales componentes de las pinturas y policromías

SOPORTE	<i>Pintura mural (inmóviles)</i>	<i>Inorgánicos</i>	Materiales inorgánicos utilizados en la construcción: piedra, ladrillo, cerámica estructural, adobes, estucos
	<i>Escultura</i>	<i>Inorgánicos</i>	Barro cocido, alabastro, arenisca, mármol, calizas, basalto, granito, diorita, pórfido, metales, aleaciones.
	<i>Pintura de caballete (móviles)</i>	<i>Inorgánicos</i>	Metales, aleaciones o algunos materiales pétreos (menos usados).
		<i>Orgánicos</i>	Madera (pintura sobre tabla). Tela (pintura sobre lienzo): lino cáñamo, algodón y fibras sintéticas. Papel, papiro, pergamino, cuero, marfil.
COLORES	<i>Pigmentos</i>	Materiales coloreados insolubles, forman capas de pintura opacas aplicados como suspensión en aglutinante.	
	<i>Colorantes</i>	Tiñen, pueden transferir color a fibras, forman disoluciones transparentes no cubrientes.	
	<i>Lacas coloreadas</i>	Colorantes fijados en una carga inerte (cubrientes) o mezclados con aglutinante en emulsiones viscosas (no cubrientes, veladuras).	
	<i>Cargas inertes</i>	Materiales incoloros o de color indefinido, semitransparentes, no forman capas de pintura.	

SUSTANCIAS FILMÓGENAS O AGLOMERANTES	<i>Aglutinantes</i>	Dan cohesión a las partículas de pigmento.
	<i>Barnices</i>	Protección contra el deterioro.
	<i>Adhesivos</i>	Para unir superficies.
	<i>Disolventes</i>	Líquidos volátiles, compuestos orgánicos de bajo peso molecular y pureza comercial, para las limpiezas.
	<i>Consolidantes</i>	Rellenar poros o espacios vacíos, dando estabilidad mecánica.
	<i>Aditivos</i>	Modifican las propiedades de los diversos componentes para lograr ciertos efectos.

La obtención de los pigmentos naturales requiere la realización de ciertas operaciones como la combustión (en el caso de los pigmentos de color negro), la extracción mediante disolventes, la fijación (si se trata de lacas), la molienda (para la mayor parte de pigmentos minerales) o la levigación (en el caso de las tierras).

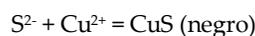
No obstante, por su naturaleza los pigmentos también pueden ser sintéticos o semisintéticos, y en este caso la forma de obtenerlos será a través de procesos de síntesis química complicados, precipitación controlada o pirogénesis, pudiendo ser compuestos definidos o mezclas de dos o más componentes. Actualmente presentan calidad y pureza industrial (hasta un 1% de impurezas).

La composición química de los colores presenta una gran diversidad, y de acuerdo con dicha composición los pigmentos se dividen, un tanto convencionalmente, en inorgánicos y orgánicos. Los inorgánicos están constituidos por elementos, óxidos, sales, compuestos de adición o mezclas de los anteriores. Dentro del grupo de los tradicionalmente considerados orgánicos, sus composiciones encuadran complejos organometálicos, aromáticos y heterocíclicos con dobles enlaces conjugados. Por tanto, al existir una gran variedad de compuestos químicos que forman parte de los pigmentos de ambos tipos, su reactividad será muy diferente. Aunque hay que tener en cuenta por otra parte, que para poder considerar una sustancia pigmento debe tener la mayor inercia química posible en las condiciones a las que estará sometida, tanto refiriéndose a la matriz compleja que tenga la pintura como a las condiciones ambientales. Pero el concepto de estabilidad aplicado a los pigmentos es relativo, puesto que no llegan a ser totalmente inertes y por este motivo, todos los pigmentos no son aptos para su utilización en cualquiera de las técnicas pictóricas. Y además, acaban sufriendo algún tipo de deterioro o envejecimiento provocado por alguno de los agentes representados

anteriormente en la Tabla 3. Estos cambios afectan a su composición y pueden provocar cambios de color, oscurecimiento o aclarado hasta desvanecerse. Los pigmentos inorgánicos son más estables en general que los orgánicos, y especialmente con respecto a la luz y al calor. La luz por ejemplo, empalidece los colores y en algunos casos acaba incluso haciéndolos desaparecer. En cambio el calor puede producir cambios en el grado de hidratación y en la estructura cristalina, provocando con ello cambios de coloración, como ocurre con las tierras coloreadas (pigmentos de hierro): las tierras de Siena y sombras naturales se transforman en tostadas al aumentar la temperatura entre 300 y 700°C, volviéndose más rojizas.

La presencia de agua es otra de las fuentes de alteraciones frecuentes. La azurita (azul) pasa a verde en presencia de humedad. Por este motivo, en algunos frescos se ha comprobado la presencia de hidroxiclورو de cobre (II) (atacamita), obtenido a partir de la azurita que está en contacto con el salitre de los ambientes marinos o del mismo enlucido. Se estima que ciertos azules de cobre pueden ennegrecerse por la acción del ácido sulfhídrico que está presente en atmósferas húmedas, debido a la formación de sulfuro de cobre (negro) por una transformación física en su estructura cristalina. La alteración de los pigmentos de cobre, en particular el verdigrís, se conoce desde la antigüedad. Cennino Cennini y Leonardo da Vinci, en sus tratados sobre técnicas artísticas escritos en los siglos XIV y XV respectivamente, "Il libro dell'arte" y "Tratado de Pintura", notificaron la poca estabilidad de estos pigmentos cuando se utilizan en pintura mural o cuando no se aplica un barniz protector en la pintura de caballete. Por esta razón los pigmentos de cobre han sido mayoritariamente rechazados en las paletas de color en pintura mural. Algunos materiales pueden entenderse tanto como pigmentos como productos de alteración. Así, la malaquita y el trihidroxiclورو de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) han sido estudiados ambos como pigmentos usados por el artista y como posibles productos de alteración. La malaquita, carbonato básico de cobre ($2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$), no se ha usado en la pintura europea tan ampliamente como la azurita pero posiblemente puede aparecer como producto de alteración de otros pigmentos. Palomino, un artista cuyas pinturas han sido estudiadas en este trabajo incluyó este pigmento en la paleta de color para la técnica al fresco en su tratado "El museo Pictórico y Escala Óptica".

Además de dichos agentes externos, hay que tener en cuenta que en la mayoría de pinturas y policromías los pigmentos no se encuentran aislados o de forma individual, sino que forman mezclas en las que puede predominar un color sobre otro por su gran intensidad, o pueden reaccionar entre sí dando lugar a productos con propiedades distintas a los iniciales. Por este motivo, a la hora de escoger los pigmentos para una técnica pictórica concreta hay que tener en cuenta su compatibilidad, que no reaccionen específicamente. Un ejemplo de ello lo encontramos de nuevo en los pigmentos de cobre (malaquita, verdigrís, resinato de cobre y azurita), que no pueden mezclarse con los pigmentos de azufre (como el bermellón o el azul ultramar) porque dan lugar a sulfuro de cobre (pardo a negro), según la reacción:



Estos procesos de alteración y envejecimiento se han convertido en objeto de muchos estudios, ya que es posible diseñar experimentos que permitan conocer cómo afectan a los distintos componentes de las obras de arte, cuál podría ser su evolución y de qué forma podrían evitarse o eliminarse [2-7].

Por todo ello, el análisis químico es indudablemente uno de los aspectos más importantes en la conservación y restauración del patrimonio histórico y cultural. En particular, el análisis de pigmentos juega un papel esencial en la conservación de obras de arte, en las que se requiere sistemáticamente su identificación y el estudio de sus alteraciones.

Tradicionalmente se han utilizado diferentes técnicas instrumentales para el análisis de pigmentos presentes en obras de arte. Las primeras, aunque todavía siguen utilizándose en la actualidad, fueron los ensayos microquímicos, la Microscopía Óptica (ML) y la Microscopía de Luz Polarizada (MLP). La Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis de Rayos X mediante Espectrometría de Dispersión de Energías (MEB/EDE) es una herramienta importante, al igual que la MLP, para la caracterización de la distribución estratigráfica de las capas pictóricas, capas de imprimación, fondos y películas protectoras, porque proporcionan la composición elemental en pequeñas áreas de las muestras, de dimensiones tan pequeñas como las de un grano de pigmento [8]. Junto con estas técnicas microscópicas también se utilizan la espectroscopía FT-IR y la Difracción de Rayos-X (DRX), permitiendo al analista obtener la composición química de la muestra [8-10]. Se han conseguido resultados satisfactorios para la mayoría de muestras con FT-IR y DRX convencionales, pero para muestras multicomponente los espectros de IR y los difractogramas pueden llegar a complicarse, dificultando la detección de componentes minoritarios y traza. Cuando se requieren análisis de áreas muy pequeñas de muestras pictóricas [11], también es posible utilizar la Microscopía FT-IR de Transmisión o de Reflectancia Difusa [12-14], la Microscopía IR acoplada con un detector MCT-A de alta resolución y técnicas DRX. Las dificultades en el análisis de pigmentos en muestras arqueológicas mediante técnicas espectroscópicas quedan ilustradas en los trabajos recientes de De Benedetto, Sabbatini y colaboradores, quienes combinan espectroscopias de superficie (XPS) y penetrantes (FT-IR) complementadas con Difracción de Rayos X para caracterizar pigmentos en alfarería pre-romana [15]. Pero, estas técnicas pueden llegar a consumir tiempos prolongados y requieren en general una instrumentación costosa que puede no estar al alcance de algunos laboratorios para series de análisis de rutina. Por otra parte, muchas de las técnicas tradicionales no ofrecen la posibilidad de trabajar con cantidades muy pequeñas de muestra, del orden de microgramos o inferior, y poder recuperar la muestra para llevar a cabo con ella otros análisis complementarios que corroboren los resultados, aspectos importantes en el análisis de obras de arte, puesto que la cantidad de muestra procedente de obras reales de que se puede disponer es necesariamente muy escasa.

La identificación de pigmentos en muestras pictóricas presenta unas dificultades especiales que podemos resumir en [16]:

- a) La necesidad de limitar al máximo la cantidad de muestra utilizada, restringiéndose a micro- o submicromuestras.

- b) La presencia de diferentes capas pictóricas (sustrato soporte, capas de preparación, capas pigmentadas, cubiertas protectoras) con texturas y composiciones bien diferenciadas.
- c) La presencia del pigmento en concentraciones usualmente muy bajas, encontrándose formando sub-micropartículas rodeadas por aglutinantes, etc. en la capa pictórica.
- d) La presencia conjunta de diferentes pigmentos y, junto a ellos, de otros componentes: soportes orgánicos e inorgánicos, aglutinantes, etc., que eventualmente pueden enmascarar o interferir la identificación de los pigmentos.
- e) La frecuente existencia de inclusiones, alteraciones y eventualmente de repintes resultado de intervenciones conservativo-restaurativas anteriores.

Esta amplia y variada problemática permite otorgar presunción de interés al desarrollo de nuevas metodologías analíticas que permitan aunar elevada sensibilidad y selectividad con el empleo de mínimas cantidades de muestra.

I.2.3. Análisis de materiales cerámicos y vítreos

El análisis de cerámicas, vidrios y vidriados arqueológicos juega un importante papel en la datación de las mismas, en la caracterización de las técnicas de producción, el establecimiento de rutas comerciales y corrientes migratorias así como en el establecimiento de posibles pautas de expansión cultural y/o tecnológica en las sociedades que nos han precedido.

El análisis físico-químico de obras de arte y piezas arqueológicas es, en suma, una exigencia de las tareas de conservación y restauración que plantea diferentes problemas analíticos de consideración. El análisis de materiales cerámicos y vítreos presenta especiales dificultades ya que, junto al requisito de utilizar micromuestras, común a todo el análisis arqueológico y de obras de arte, se une la dificultad inherente a la posible existencia de diferentes capas de alteración y/o inclusiones como resultado de la residencia de las piezas en entornos agresivos.

En este contexto existe una amplia variedad de técnicas que se vienen utilizando sistemática y tradicionalmente en el estudio de las cerámicas y vidrios arqueológicos. Sin ánimo de completar una lista exhaustiva, cabría destacar las dirigidas al análisis morfológico y microestructural (microscopías óptica y electrónica), análisis elemental (espectrometría de absorción atómica, espectrometría de fluorescencia de rayos X), a la identificación de la composición mineralógica (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, Raman, difracción de rayos X, análisis térmico), análisis de superficies (XPS), entre otros.

Las dificultades inherentes al análisis de materiales cerámicos y vítreos son similares a las anteriormente mencionadas para muestras pictóricas. Como problemas adicionales podríamos señalar:

- a) La peculiar constitución físico-química de los materiales cerámicos y vítreos, que hace particularmente difíciles los tratamientos disolutivos de la muestra.
- b) La baja concentración de especies pigmentantes en el sustrato silíceo.
- c) La eventual presencia de componentes como plomo o estaño en concentraciones relativamente elevadas, capaces de enmascarar la presencia de otros componentes minoritarios.

Por todo ello, el desarrollo de nuevas metodologías analíticas parece un objetivo interesante dentro del análisis de materiales cerámicos y vítreos en obras de arte y objetos arqueológicos.

Análisis de vidrio arqueológico

El vidrio de silicato es uno de los materiales comerciales más estables químicamente hablando: no interactúa significativamente con casi ningún líquido o gas a menos de 300 °C, excepto con el agua. Debido a esta estabilidad, su durabilidad química depende casi exclusivamente de su capacidad para reaccionar con el agua (en estado líquido o vapor) y en soluciones acuosas. En el caso del vidrio enterrado, la tierra constituye un medio idóneo para producir alteraciones ya que contiene la solución acuosa necesaria para este proceso degradativo. El tipo y el grado de corrosión que sufre el vidrio enterrado dependen de determinados factores físico-químicos. Principalmente son los siguientes:

- La temperatura y el tiempo de exposición
- La composición del vidrio
- El pH de la solución acuosa
- La composición del suelo (solución acuosa)
- La superficie del vidrio por unidad de volumen de líquido en contacto

Existen también otros factores secundarios como pueden ser el tratamiento térmico que ha recibido el vidrio al ser fundido, la existencia de burbujas, la existencia de defectos en la producción, etc.

La existencia del agua es en casi todos los casos necesaria para iniciar el proceso de corrosión. Cuando el vidrio reacciona con una solución acuosa, se inician cambios estructurales y químicos en su superficie. Las reacciones responsables de esta corrosión son básicamente intercambios iónicos, hidratación, hidrólisis y condensación. En la mayoría de los casos, el agua que penetra en la estructura interna del vidrio es la responsable de la cinética de las reacciones que tienen lugar, existiendo diferentes tipos de corrosión dependiendo de la composición del vidrio y del tipo de medio agresivo [17].

Cuando el vidrio es atacado por la acción de una solución acuosa existen muchos parámetros que contribuyen a su deterioro, lo que explica que este complejo proceso no haya llegado a ser comprendido aún en su totalidad.

En principio, se debe distinguir entre dos mecanismos de corrosión: **Lixiviación y disolución**. Aunque se pueden dar casos en los cuales los dos mecanismos actúan paralelamente, influenciándose entre sí.

Lixiviación o difusión iónica

En medios ácidos, se produce un intercambio iónico entre iones alcalinos procedentes del vidrio e iones hidrógeno procedentes de la disolución acuosa. Durante esta reacción, la red estructural básica del vidrio no resulta alterada, pudiendo señalarse:

- El área efectiva de SiO₂ expuesta a la solución corrosiva se incrementa por la producción de microporos en la superficie como resultado de la extracción de iones alcalinos.
- Formación de una capa pobre de iones alcalinos (capa del gel o capa de corrosión) en la superficie del vidrio. Esta capa forma una barrera de difusión a través de la cual seguirán pasando iones alcalinos hasta incorporarse a la solución.
- El pH de la solución causante de la corrosión se incrementa como resultado de la sustitución en el vidrio de iones alcalinos por iones hidrógeno procedentes de la solución.
- La extensión y efectividad de este intercambio iónico depende de la composición química de la solución acuosa y de las estructuras del vidrio. La difusión de moléculas de agua es el factor determinante de este mecanismo [18].

Scholze [17] demostró por medio de análisis por espectroscopía infrarroja que se produce una significativa difusión de moléculas de H₂O en el vidrio. El grado de difusión del agua depende de la estructura y composición del mismo. Debido este proceso, se producen cambios superficiales en el vidrio, creándose la llamada capa de gel. De esta manera, la zona de reacción se encuentra entre el vidrio inalterado y esta capa de gel. Así, se produce una difusión de iones H⁺ a través de la capa de gel hasta llegar al vidrio inalterado, por otro lado, los iones alcalinos y alcalinotérreos del vidrio, migran de la capa de gel al medio acuoso donde se difunden

Disolución de la estructura interna o destrucción de la red

En medios alcalinos (pH ≥ 9), se produce un mecanismo de ataque por el cual se rompe la estructura de la sílice, lo que da lugar a una disolución total del vidrio. Este ataque tendría lugar debido a que los iones hidroxilo en solución descomponen las uniones siloxano del vidrio. Después, una molécula de agua se fija al oxígeno a través del enlace roto en la etapa anterior, produciendo un grupo silanol y un nuevo ión hidroxilo que queda libre para repetir la primera reacción de nuevo, actuando como catalizador.

Cuando el vidrio se disuelve completamente, se forma Si(OH)_4 (aq). El resultado de estas reacciones es la continua disolución de la superficie del vidrio.

Las reacciones que tienen lugar en soluciones acuosas neutras son más complejas, ya que las dos clases de mecanismos anteriormente descritos pueden producirse simultáneamente e interactuar entre sí, dependiendo de las condiciones en las que se produzcan.

La degradación de la superficie del vidrio debida a la interacción con agentes atmosféricos es mucho más importante en el caso de vidrieras que en el vidrio arqueológico enterrado. Esta clase de degradación ha sido clasificada en dos tipos dependiendo de la cantidad de agua que interviene en el proceso:

- Corrosión de tipo **condensación-escape**: La humedad se acumula en la superficie del vidrio hasta que se forman gotas que se desplazan llevándose los productos de la reacción. Este fenómeno es muy similar a la corrosión acuosa en la cual la solución es continuamente renovada. Durante el tiempo que estas microgotas permanecen en superficie se produce una desalcalinización del vidrio con simultáneo incremento del pH del agua. El rápido incremento de éste causa un total deterioro del vidrio en contacto con las gotas. El resultado de esta corrosión localizada es que la superficie se vuelve cada vez más rugosa e irregular.
- Corrosión de tipo **condensación- evaporación**: En este caso, se forma una capa muy fina de niebla en la superficie del vidrio, que se evapora antes de que se formen microgotas. Este fenómeno que se produce normalmente en ambientes sometidos a variaciones cíclicas de temperatura y humedad, está caracterizado por la presencia de abundantes productos de reacción en la superficie del vidrio.

Cuando un objeto de vidrio arqueológico ha estado enterrado en un suelo con presencia de humedad durante cientos de años, el examen de sus secciones de corte pulido bajo el microscopio muestra claramente que hay una capa de corrosión con una estructura laminar compuesta por finas láminas, paralelas a la superficie del vidrio. Estas capas pueden desprenderse fácilmente y entre ellas hay espacios interlaminares capaces de dispersar e interferir a la luz. Estas láminas pueden aparecer como consecuencia de los cambios cíclicos que va sufriendo el vidrio durante el periodo en que está enterrado [18], debido principalmente a los cambios climatológicos anuales. Por tanto, si se midiese con precisión el número de subcapas que componen la capa de corrosión, podría conseguirse la datación del vidrio. Pero este objetivo es complicado de obtener puesto que el ataque hidrolítico del vidrio implica reacciones químicas complejas. Podría producirse un intercambio iónico inicial que originaría cierta porosidad en la superficie del vidrio, y posteriormente a través de los poros iría extendiéndose el proceso hacia el cuerpo interno del vidrio [17].

El oscurecimiento de la superficie es normalmente el resultado de la precipitación en la capa de corrosión de componentes como hierro y manganeso. Ambos elementos son constituyentes comunes en aquellos suelos ricos en minerales. En aguas naturales se han llegado a encontrar concentraciones de manganeso hasta de 10 ppm. De este modo,

bajo condiciones anaeróbicas, como en suelos húmedos, los iones de Mn(II) y Fe(II) son extremadamente móviles, facilitando su migración en el vidrio descompuesto. Probablemente estos elementos penetran disueltos en la solución acuosa a través de las fracturas y pequeñas grietas de la capa de corrosión. El Mn y el Fe, en estados Mn(II) y Fe(II) respectivamente, son solubles en agua pero termodinámicamente inestables en medios aeróbicos oxidándose a compuestos insolubles como hidróxidos, óxidos hidratados y/o óxidos. En el caso de que el contenido en oxígeno en el suelo se incremente (por ejemplo como resultado de la actividad biológica o de la respiración de las plantas), ambos componentes pueden precipitar como óxidos insolubles

Otras investigaciones apuntan la teoría de que el hierro y el manganeso causantes del "browning" proceden del mismo vidrio, y no de una difusión de iones procedentes del suelo, ya que los óxidos de hierro y manganeso sólo son solubles a valores muy bajos de pH. El pH del suelo adyacente al vidrio es aproximadamente de 6 a 8 como consecuencia de la lixiviación de cationes, y por consiguiente, dichos componentes pueden ser poco solubilizados. Este fenómeno de corrosión que se extiende desde la superficie del vidrio hasta las capas más internas se conoce con el término inglés "browning". Pero además de él se han encontrado otro tipo de alteraciones superficiales como: corrosión blanca lechosa opaca (en inglés "milky-like"); iridiscencias; punteaduras (en inglés "pitting") y microcraquelado, como se observa en la **Figura 2**.

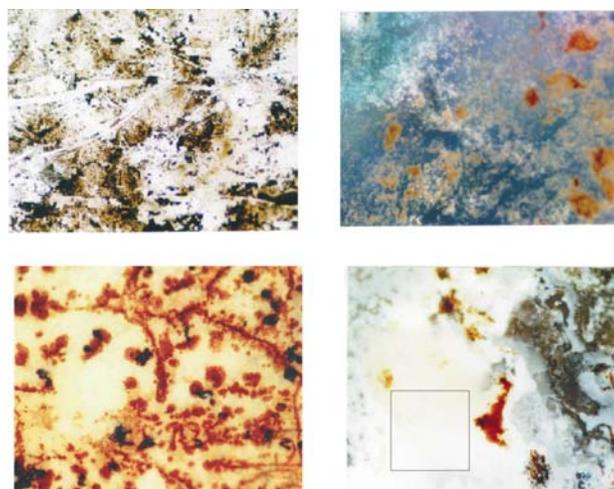


Figura 2 Microfotografías de fragmentos de vidrio arqueológico estudiados en las que se observan alguno de los fenómenos de corrosión, principalmente "browning", iridiscencia y corrosión blanca lechosa.

I.3. ANTECEDENTES

I.3.1. La Voltamperometría de Micropartículas, técnicas y aplicaciones.

Como ya hemos indicado, el análisis de muestras pictóricas utiliza una amplia variedad de técnicas que incluyen tradicionalmente las dirigidas al análisis morfológico y microestructural (microscopías óptica y electrónica) y la identificación química y mineralógica de componentes (tanto orgánicos como inorgánicos; típicamente: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, Raman, difracción de rayos X, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, técnicas cromatográficas, microscopía infrarroja de transmisión y reflexión). Junto a las anteriores, las técnicas espectrométricas de análisis de superficies se han incorporado al campo del análisis de obras de arte. Estas técnicas ofrecen una muy variada gama de posibilidades analíticas y poseen con frecuencia carácter complementario. De hecho, como ya se ha comentado la identificación de componentes en materiales pictóricos y cerámicos se realiza a partir de la combinación de los datos proporcionados por diferentes técnicas [15, 19].

A este amplio conjunto de técnicas se han unido, a lo largo de la última década, las proporcionadas por la Electroquímica del Estado Sólido utilizando para ello la metodología de la Voltamperometría de Micropartículas [20]. La Voltamperometría de Micropartículas se basa en el registro del comportamiento electroquímico de un conjunto discreto de partículas sólidas inmovilizadas sobre un electrodo inerte en contacto con un electrolito. La respuesta voltamperométrica del sistema permite la obtención de información cualitativa y cuantitativa sobre la composición química, especiación y entorno estructural de especies electroactivas en sustratos sólidos [21][22].

Esta metodología, dada la elevada sensibilidad y especificidad de los registros electroquímicos, posee un interés elevado en relación a la identificación de pigmentos en muestras pictóricas procedentes de obras de arte y objetos arqueológicos, al permitir el empleo de cantidades de muestra inferiores al microgramo.

El origen de la Voltamperometría de Micropartículas puede hacerse coincidir con los trabajos de Lamache, Bauer, Brainina y otros en los 70 y 80 utilizando electrodos de pasta de carbono [23][24][25]. Posteriormente, Scholz y colaboradores desarrollaron la Voltamperometría Abrasiva de Redisolución Anódica, basada en el registro de los picos de redisolución anódica de metales previa transferencia por abrasión de compuestos metálicos sobre la superficie de un electrodo de grafito pirolítico impregnado de parafina [26]. Tras los primeros trabajos de Scholz y col. en este campo [27, 28], la Voltamperometría de Micropartículas se ha consolidado como un campo de investigación en creciente desarrollo, que ha permitido el estudio tanto de minerales y materiales sintéticos inorgánicos, como de productos orgánicos naturales y de síntesis (véanse los trabajos de revisión de [21, 22]).

I.3.2. Mecanismos de transferencia electrónica

La llamada Electroquímica de Estado Sólido es un campo de estudio dedicado a obtener información analítica acerca de las micropartículas de una muestra, que se fija a un electrodo inerte de trabajo en contacto con una disolución electrolítica apropiada. Según Scholz y Meyer [20, 27], la electroquímica de sólidos depositados sobre la superficie de electrodos está dominada, en principio, por:

1. la disolución oxidativa de metales, aleaciones, óxidos y compuestos orgánicos.
2. la disolución reductiva de óxidos, sales minerales y compuestos orgánicos.
3. la reducción/oxidación topotáctica (sin cambio estructural) de sólidos asociada a la inserción de iones.
4. la oxidación/reducción epitáctica (con cambio estructural) de sólidos asociada a la inserción de iones.

En todos los casos, los procesos electroquímicos ocurren esencialmente en la zona de intersección de, al menos, tres fases diferentes: el electrodo sólido, la muestra sólida y la disolución electrolítica. El mecanismo electroquímico está condicionado por tanto, por la conductividad y solubilidad de la fase sólida. Obviamente, cuando el modificador del electrodo sólido es relativamente soluble, el proceso electroquímico puede involucrar especies en la fase disuelta, estando precedido el paso de transferencia electrónica por un proceso de disolución. Cuando la conductividad de la fase sólida es suficientemente elevada, puede tener lugar un proceso típico de redisolución anódica o de oxidación que conduce al paso de especies a la fase disuelta.

El mecanismo electroquímico debe estar determinado por la velocidad de disolución de la muestra sólida, la difusión de las especies electroactivas al seno de la fase disuelta, la formación eventual de especies adsorbidas y procesos de difusión, así como reacciones químicas paralelas. Cuando el proceso de transferencia electrónica origina un producto sólido, el mecanismo de nucleación y crecimiento del mismo puede influir notablemente en el proceso electroquímico global [29].

En suma, las reacciones electroquímicas son características de la fase o fases sólidas involucradas y su transcurso se ve afectado por el pH y la presencia de otras especies complejantes. Los tratamientos teóricos publicados por Lovric, Scholz y Oldham y colaboradores describen los procesos electroquímicos que tienen lugar en partículas redox no conductoras depositadas en electrodos inertes, en términos de reacciones de superficie que se inician en la zona de intersección de tres fases partícula/electrodo/electrolito. Desde ahí, la reacción redox se expande sobre la superficie y dentro del cuerpo de la partícula mediante reacciones faradaicas, que van acompañadas por el intercambio de iones y protones con el electrolito como una consecuencia del gradiente del potencial electroquímico en la partícula [30, 31].

Para nuestros propósitos, el aspecto más importante a destacar es que la electroquímica de micropartículas sólidas depositadas sobre las superficies de electrodos ofrece la posibilidad de identificar diferentes fases sólidas.

Puesto que la identificación de diferentes sólidos requiere del registro de picos voltamperométricos a menudo solapados, la obtención de relaciones señal/fondo elevadas es un objetivo prioritario. El empleo de electrodos compósito se ha revelado especialmente apropiado, proporcionando una buena resolución en sistemas multicomponente [32]. Este efecto es debido presumiblemente a un incremento del "contacto efectivo" entre el electrodo de grafito y las micropartículas del pigmento. El electrodo compósito de grafito/poliéster permite pulir la superficie del electrodo pero también facilita la adhesión de las partículas del pigmento. El pretratamiento del electrodo (ver la sección experimental) disminuye significativamente las corrientes de fondo y proporciona una repetibilidad satisfactoria como se deduce de los correspondientes ensayos (*vide infra*) de los pigmentos estudiados.

La buena adhesión de las partículas a la superficie del electrodo también contribuye a la obtención de relaciones señal/fondo elevadas y facilita, si se desea, la recuperación de la muestra después de las medidas electroquímicas, tanto para los métodos de deposición abrasiva como los de inmovilización en películas poliméricas.

I.3.3. Resultados previos

En una primera aproximación, la Voltamperometría de Micropartículas se aplicó a la identificación de una serie de pigmentos inorgánicos de cadmio, cobre, mercurio, plomo y zinc en micromuestras procedentes de obras pictóricas [33]. En este trabajo se utilizaron electrodos de película polimérica, que ofrecieron una respuesta satisfactoria para los pigmentos estudiados.

En todos los casos, el proceso electroquímico de detección involucraba la reducción del compuesto de partida al metal correspondiente, posteriormente reoxidado a sus iones en disolución. Este proceso de reoxidación del depósito metálico previamente formado correspondía a la bien conocida redisolución anódica o "stripping", ampliamente utilizada para el análisis de iones metálicos a nivel de trazas en disolución.

Paralelamente, se llevó a cabo un estudio dirigido a la especiación y cuantificación relativa de plomo (IV) y plomo (II) en vidriados medievales [34] utilizando la misma estrategia de modificación electroquímica.

Este trabajo ponía de manifiesto la utilidad de la técnica para la determinación de parámetros de interés arqueométrico en muestras de materiales cerámicos y vítreos, pero a la vez sugería la conveniencia de optimizar el procedimiento de modificación electroquímica.

La aplicación de esta metodología, sin embargo, resultó problemática para pigmentos que no siguiesen este esquema de reducción/oxidación, por lo que se concretó la necesidad de mejorar la metodología a utilizar.

En este punto, se planteó la presente Tesis de doctorado dirigida a profundizar en la aplicación de métodos electroanalíticos en el marco de la Conservación y Restauración de bienes culturales, desarrollando nuevos métodos y técnicas para la identificación de componentes de materiales pictóricos y cerámicos.

II. OBJETIVOS

II.1. OBJETIVOS GENERALES

El presente trabajo se enmarca dentro de la colaboración que debe existir entre científicos y restauradores, con el fin de recopilar la máxima información posible a cerca del patrimonio histórico y cultural, y de facilitar las labores de restauración y conservación. Por este motivo se viene desarrollando una línea de colaboración entre el Departamento de Química Analítica de la Universitat de València y el Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Universidad Politécnica de Valencia, enfocado a la puesta a punto de nuevas metodologías electroanalíticas que permitan la identificación de componentes de muestras arqueológicas y artísticas.

Como objetivos generales se plantean:

1. Desarrollo de métodos electroanalíticos dirigidos a la identificación y especiación de especies pigmentantes en muestras pictóricas, cerámicas y vítreas procedentes de obras de arte y objetos arqueológicos.
2. Obtención de información química, morfoestructural y mineralógica de interés arqueométrico derivada de la identificación de componentes pigmentantes.
3. Identificación de productos de alteración de especies pigmentantes en muestras pictóricas y cerámicas y obtención de información analítica relativa a posibles procesos de alteración

Estos objetivos generales se enmarcan en tres grandes grupos de componentes:

- Pigmentos inorgánicos
- Pigmentos orgánicos
- Especies pigmentantes y productos de alteración en materiales cerámicos y vítreos

El presente trabajo se dirige a la optimización de los procedimientos electroquímicos destinados a la obtención de la información analítica anteriormente expuesta y a su validación mediante la contrastación con otras técnicas accesibles. Como etapa intermedia, se plantea el desarrollo de modelos teóricos para la descripción de los procesos electroquímicos que permita la adquisición de información morfoestructural y mineralógica.

II.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos señalaremos:

1. Caracterización de la respuesta electroquímica de materiales patrón de los diferentes pigmentos y especies pigmentantes bajo diferentes condiciones (tipo de modificación electródica, electrolito, técnica electroquímica).

2. Determinación de los parámetros electroquímicos que contribuyan a precisar la identificación de dichas especies: potenciales de pico, parámetros "de forma" de las señales, coeficientes de electrotransferencia, etc.
3. Identificación de la eventual presencia de diferentes estados de oxidación de un mismo elemento electroactivo en las muestras y cuantificación de su abundancia relativa mediante aplicación de diferentes secuencias de barridos de potencial y estudio comparativo con curvas teóricas.
4. Desarrollo de modelos teóricos que permitan una interpretación de los resultados obtenidos.
5. Estudio de la respuesta electroquímica de muestras sintéticas que reproduzcan las dosificaciones y procedimientos de preparación tradicionales de materiales pictóricos, cerámicos y vítreos.
6. Validación de los resultados mediante el empleo de técnicas no electroquímicas para el análisis de los materiales de referencia y muestras sintéticas (DRX, FT-IR, SEM/EDX, etc.).
7. Identificación electroquímica de pigmentos inorgánicos y eventualmente de sus productos de alteración en muestras pictóricas procedentes de obras de arte.
8. Identificación electroquímica de pigmentos orgánicos y eventualmente de sus productos de alteración en muestras pictóricas procedentes de obras de arte.
9. Identificación por vía electroquímica de componentes pigmentantes y productos de alteración en materiales cerámicos y vítreos.
10. Correlación de la información obtenida por vía electroquímica con la accesible a través de los datos historiográficos y los datos analíticos procedentes de otras técnicas para obtener la máxima información de relevancia arqueométrica, conservativa y restaurativa.

III. COMPONENTES PICTÓRICOS Y VITROCERÁMICOS OBJETO DE ESTUDIO

III.1. ASPECTOS GENERALES

Como hemos indicado, la investigación aquí expuesta se dirige a la identificación, especiación y eventualmente cuantificación relativa por vía electroquímica de especies pigmentantes y otras especies en muestras pictóricas y vitrocerámicas de tipo artístico o arqueológico. Como ya hemos señalado, las especies a estudiar pueden dividirse en tres grandes bloques: pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos y especies pigmentantes en cerámicas y materiales vítreos, incluyendo eventualmente, sus productos de alteración. Seguidamente describiremos las características de los sistemas estudiados.

III.2. PIGMENTOS INORGÁNICOS

Se ha estudiado una selección de los mismos que excluye los previamente estudiados [34] caracterizados por la fácil formación de depósitos metálicos por reducción electroquímica. Los pigmentos seleccionados incluyen los pigmentos más frecuentes de cobre:

Azurita: mineral que contiene carbonato básico de cobre ($2\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$) y que ha sido muy utilizado como pigmento en la pintura europea. Su color es azul. Nunca se ha podido demostrar experimentalmente la posible transformación de la azurita en malaquita en pinturas al fresco. La atacamita es un mineral verde de cobre [$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})$], que se ha identificado como producto de alteración de la azurita, aunque el mecanismo de esta reacción todavía se desconoce [35].

Malaquita: pigmento de color verde que contiene carbonato básico de cobre ($\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$) al igual que la azurita, pero no parece que se haya usado tanto como ésta en la pintura europea [35].

Verdigrís: este pigmento, también de color verde, contiene acetato básico de cobre ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \times 2\text{Cu}(\text{OH})_2$) [29, 35-37].

Tanto la azurita como el verdigrís se mencionan en casi todos las fuentes de materiales y listas de catálogos de pigmentos desde los tiempos antiguos hasta la actualidad.

Resinato de cobre o verde de cobre transparente: es un barniz o glaseado verde transparente obtenido de las sales de cobre de resinas ácidas. La presencia de este pigmento barnizante en códices y miniaturas procedentes de los siglos VIII al XVI se estableció sobre las bases de la fragilidad de estas capas de pintura, de observaciones microscópicas y de ensayos de cobre positivos. También se ha recogido información sobre el uso de este pigmento en pinturas procedentes del norte de Europa de los

siglos XV y XVI, y de Italia del siglo XVI. Después de este periodo, el uso de este pigmento declinó considerablemente [35].

Trihidroxicloruro de cobre: se ha publicado su presencia como pigmento original o como producto de alteración en pinturas y esculturas policromadas desde la antigüedad hasta el siglo XIX en diferentes países de Europa, Asia y África.

Junto a ellos, una selección de los pigmentos de hierro genéricamente denominados tierras. Se estudiaron:

Rojo indio: pigmento de óxido de hierro (III) (Fe_2O_3). El pigmento natural contiene sobre un 72-85% del mineral *hematita* y un 25-15% de sílice. Se ha utilizado como pigmento desde tiempos prehistóricos. Los pigmentos rojos de óxido de hierro han tenido un uso continuo en todos los periodos de la historia del arte y en la paleta de la mayoría de artistas.

Tierra de Siena (crudo): es una clase especial de pigmento de tierra marrón ocre amarillo que contiene formas hidratadas de óxido de hierro (III) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*geodita*) (50-70%) con alúmina, sílice y una pequeña cantidad de dióxido de manganeso (0.6-1.5%). La *tierra sombra tostada* se obtiene por calcinación de esta tierra cruda al calentarla al rojo. Este calentamiento transforma el óxido férrico hidratado en óxido férrico anhidro y el pigmento resultante es más rojizo que el material crudo de partida. Este pigmento de tierra marrón contiene pues, dióxido de manganeso (8-16%) además de óxido de hierro (III) (45-55%) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).

Marrón Van Dyke: es una tierra bituminosa (90% de materia orgánica con una pequeña cantidad de hierro, alúmina y sílice) similar en composición a la *lignita* o al carbón marrón. Este pigmento empezó a utilizarse a finales del siglo XVII [38].

Ocre amarillo: pigmento constituido por formas hidratadas del óxido de hierro $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Al igual que el rojo indio, este pigmento ha sido empleado desde tiempos prehistóricos, y de forma continua en todos los periodos de la historia del arte [38].

Negro Marte: (Óxido de Hierro Negro Sintético) pigmento de color negro que se obtiene a partir del óxido de hierro y es muy utilizado en acuarela. Su principal componente es la magnetita, Fe_3O_4 . Es un pigmento artificial, obtenido de la oxidación de suspensiones de óxidos de hierro obtenidos por adición de álcalis a sales de hierro. Es de color denso, opaco y pesado, absolutamente permanente para todo uso, puesto que tiene elevado poder cubriente. También existe una variedad natural, pero es más tosca y no sirve para el uso artístico. Es parduzco en su matiz, se humedece fácilmente

y no es graso. Resulta útil para reemplazar a los negros de carbono cuando se requieren estas cualidades. Es muy estable y compatible con todos los pigmentos y técnicas, es el negro máspreciado para los medios acuosos. Se considera un pigmento moderno puesto que empezó a utilizarse a partir del siglo XX.

III.3. PIGMENTOS ORGÁNICOS

Los pigmentos orgánicos naturales fueron una parte significativa de los pigmentos históricos antes de la era moderna, particularmente para la ornamentación corporal, cosméticos y tinte textil.

Aunque los artistas de hoy han reemplazado los pigmentos naturales por alternativas sintéticas, los pigmentos naturales se encuentran en obras de arte y objetos arqueológicos en una amplísima distribución temporal.

Los pigmentos naturales son de composición variable, pueden contener diversas impurezas según su procedencia y pueden ser materiales de naturaleza vegetal, animal y mineral. Suelen estar fijados sobre una carga inerte (materiales incoloros o de color indefinido, incapaces de formar capas de pintura cuando son suspendidos en el aglutinante y que son base o soporte de la preparación de lacas).

En el caso de tintes sobre fibras textiles, son sustancias capaces de transferir color a las fibras celulósicas o proteínicas, forman disoluciones transparentes en las que las partículas de soluto son imperceptibles al ultramicroscopio. Se aplican disueltos en un medio poco viscoso y no cubren la superficie textil, sino que están inmersos en ella proporcionándole color. El color debe ser estable y por esta razón se deben fijar al soporte insolubilizándose [1].

Los pigmentos orgánicos pueden agruparse en una serie de familias, de acuerdo con los grupos cromóforos responsables de su color: antraquinónicos, flavonoides y afines, tiazinas, oxazinas, fenazinas, azo, trifenilmetanos y xantenos [39]. Dentro de cada familia se han venido utilizando diferentes compuestos o mezclas de los mismos cuya identificación resulta extremadamente difícil mediante los métodos tradicionales de análisis.

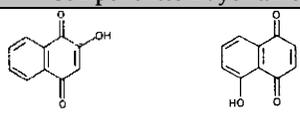
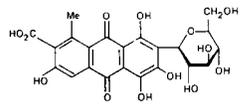
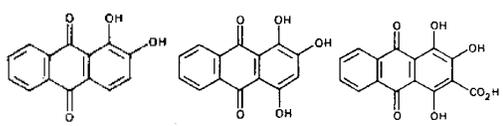
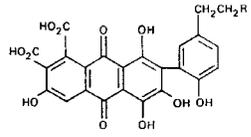
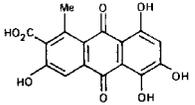
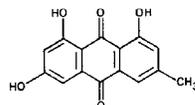
Como se indicó anteriormente, la identificación de colorantes orgánicos en objetos arqueológicos y obras de arte presenta unas especiales dificultades debido a la semejanza estructural entre los mismos y al frecuente empleo de dosificaciones consistentes en mezclas de dos o más compuestos.

En primer lugar se ha estudiado un conjunto de *pigmentos antraquinónicos*:

Los pigmentos naturales quinónicos son metabolitos elaborados por las plantas superiores, los líquenes, los hongos, los artrópodos y por algunos insectos tintóreos. La característica de los pigmentos quinónicos es su color; éste va del amarillo, pasando por el anaranjado y el rojo, al negro. Las naftoquinonas como la lawsona, la juglona, las lapachonas, etc., se encuentran distribuidas en las plantas superiores. Las

antraquinonas constituyen el grupo más numeroso de los pigmentos quinónicos, que se encuentran en diversos géneros y especies de las familias de las: *Rubiáceas*, *Poligonáceas*, *Leguminosas*, *Liliáceas*, etc., y en los insectos tintóreos de la familia de los *Coccidos* como el *Dactylopius coccus* Costa, la "cochinilla", del cual se obtiene el ácido carmínico que se utiliza para dar color a los alimentos, fármacos, cosméticos y como un recurso para el teñido de la lana mordentada [40].

Tabla 5. Estructura molecular de los colorantes antraquinónicos, según Mills y White (1994) [8].

Colorantes antraquinónicos	Componentes mayoritarios
Henna	 <p>lawsone juglona</p>
Cochinilla	 <p>ácido carmínico</p>
Granza	 <p>alizarina purpurina pseudopurpurina</p>
Goma laca	 <p>laccaic acids A, R = NHCOCH₃ B, R = OH</p> <p>ácidos lacaicos</p>
Kermes	 <p>ácido kermésico</p>
Aloe	 <p>emodina</p>

La composición química aproximada según Mills y White [8] de los colorantes antraquinónicos estudiados se representa en la **Tabla 5**. Paralelamente se han analizado los colorantes alizarina y purpurina como patrones puros, puesto que aparecen en la composición de otros colorantes utilizados en obras de arte. Esta tabla muestra los diagramas estructurales para los diferentes compuestos involucrados. Como puede apreciarse, están constituidos por un centro antraquinónico o naftoquinónico sobre el que aparecen diferentes sustituyentes, predominantemente grupos OH.

Dentro de los pigmentos orgánicos de tipo antraquinónico se han estudiado:

Laca de granza: una laca es un pigmento obtenido por precipitación de un colorante soluble con una sal metálica o ácido complejado con una base. En este caso, se trata de un pigmento de naturaleza vegetal, cuyo color puede ir desde el rojo brillante al rosa. Es conocido desde la antigüedad como colorante obtenido a partir de raíces de 2 años de edad, secas, de muchas variedades de la planta herbácea y perenne "*Rubia tinctorum*", natural de Grecia, y ampliamente cultivada a lo largo de Asia Menor. La granza se encuentra como glicósido en las raíces de la *Rubia tinctorum*. Se han hallado momias envueltas en ropas teñidas con granza. La planta fue llevada a Italia al regresar las cruzadas, pero llegó a ser importante como pigmento para los artistas sólo después de ser importada a Holanda en el siglo XVI, que desde entonces continuó proporcionando la mayoría de la raíz de granza utilizada en Europa hasta finales del siglo XIX. Primero fue manufacturada como un pigmento de laca alrededor de 1804, lo que favoreció su permanencia enormemente. La granza de origen artificial fue sintetizada en 1870, pero esta forma sintética carece de purpurina. El pigmento contiene dos colorantes orgánicos antraquinónicos separados y descritos por primera vez por los químicos franceses Robiquet y Colin en 1826: la purpurina (naranja) y la alizarina (rojo intenso). Ambos pigmentos son inestables, pero la purpurina aún siendo especialmente efímera, aporta a la granza su genuino color ardiente y cálido. Es estable a la luz. Las lacas de granza preparadas con aluminio son las más usadas como pigmento por los artistas. La granza forma un color rojo brillante cuando precipita con hidróxido de aluminio. Con estaño, cromo y hierro como mordientes da lugar a colores púrpura, marrón y rosa [1, 29, 40].

Carmín de cochinilla: pigmento de naturaleza animal y de color rojo. Se obtiene a partir de cuerpos secos de las hembras de unos insectos, "*Coccus cacti*", sin alas y con escamas, que se alimentan de higos chumbos o cactus de América del Sur. Estos insectos son conocidos como *cochinilla*. Este pigmento fue importado a Europa por primera vez en el año 1530 por los conquistadores españoles de América. El carmín fue utilizado como colorante o como pigmento lacado desde la antigüedad aunque el proceso de lacado fue mejorando en el siglo XIX. Es sensible a la luz y por ello tiene tendencia a oscurecerse en acuarela, mientras que en óleo es normalmente estable. El compuesto antraquinónico mayoritario en su composición es el ácido carmínico [1, 29, 40].

Kermes: pigmento de naturaleza animal y de color rojo. Se obtiene a partir de los insectos "*Coccus ilicis*" que viven en robles rojos que crecen en Asia y alrededor de la cuenca Mediterránea. El carmín empleado en la antigüedad en Egipto, Grecia y Oriente Próximo, era extraído de este insecto originario del entonces Viejo Mundo, conocido como kermes. Fue un colorante muy apreciado, era utilizado para pagar tributos a los romanos y se hace referencia a él en algunos libros del Antiguo Testamento. En la cultura mesopotámica el color favorito era el rojo que obtenían del insecto kermes, habitualmente procedente de especies vegetales de la región. En la civilización persa también se utilizaba este insecto como fuente natural para obtener su especialidad, el rojo carmesí, que servía para la posterior elaboración de sus preciadas alfombras persas. Fue cultivado desde el siglo XIV en Anatolia, Castilla, Portugal y Marruecos, entre otros lugares. En la actualidad este pigmento se utiliza poco. Es sensible a la luz y el compuesto antraquinónico mayoritario en su composición es el ácido kermésico [1, 29, 40].

Henna: pigmento natural de origen vegetal y de color marrón. Se extrae de un arbusto, conocido científicamente como "*Hawsonia inermis*", del que se aprovechan las hojas, las flores y los aceites, para la extracción del pigmento. Es abundante en los países cálidos, como los del Norte de África o de Asia. Es el primer tinte que se conoció. Se dice que era el tinte utilizado por Cleopatra para teñirse el pelo y se ha venido usando en diversas técnicas de tatuaje. Es inestable y cambia de color. En su composición presenta como componentes mayoritarios dos naftoquinonas naturales, la lawsona y la juglona. Ambos compuestos son complejantes, reaccionan con diversos iones metálicos formando complejos quelatos coloreados. La lawsona por oxidación da lugar a ácido ftálico, mientras que la juglona da lugar al ácido 3-hidroxiftálico al oxidarse.

Áloe: gomorresina de origen vegetal, que procede de diversas plantas de la especie "*F. Liliaceae*", como el *áloe vera*, nativo de África del sur y oriental, y orillas del Mar Rojo. Hoy en día es cultivado en las Indias Occidentales, Italia, Malta, Sicilia y ha sido naturalizado en Barbados, Curaçao, Zapata (Texas), Florida, sur de California, en Centro y Sudamérica y Australia. Entre sus muchos constituyentes, provee 12 antraquinonas: *áloe emodina*, ácido aloético, aloína, antracina, antranol, barbaloína, ácido crisofánico, emodina, éster de ácido cinamónico, isobarbaloína y resistanlo, aunque las mayoritarias son la emodina y aloína [1, 29, 40].

Goma laca: resina natural coloreada, de color encarnado, de origen animal. Procede de la secreción producida por un insecto llamado tachardía o "*Coccus lacca*". Este insecto segrega una sustancia resinosa a través de sus poros que se endurece para actuar como caparazón protector. El insecto se posa y vive bajo la corteza de ciertos árboles, "*Ziziphus laccajujuba*", oriundos de la India y el sur de Asia. Esta situación es un ejemplo de infección de un árbol producida por un insecto. Esta cáscara protectora es la que se recoge, se machaca, se lava y se seca, para dar lugar a las escamas de goma laca que se utilizan en la elaboración de obras de arte. En crudo contiene un 10% de sustancias colorantes, concretamente, compuestos antraquinónicos llamados ácidos

lácicos, que se eliminan de la parte resinosa para su utilización como barniz disuelto en alcohol. Es muy frágil y oscurece rápidamente al aire por oxidación, con lo cual se ha excluido del campo de la conservación aunque ha sido muy utilizada en la Antigüedad [1, 29, 40].

Alizarina: su nombre químico es 1,2-dihidroxi-antraquinona. Es un pigmento de color rojo de origen vegetal y es el colorante principal encontrado en las raíces de la planta de la granza "*Rubia tinctorum*". Fue utilizado para teñir ropa en Asia durante la Antigüedad. Se encontró en excavaciones de Pompeya y en textiles egipcios del 1567 a.C. Después de la Edad Media, en los siglos XVII y XVIII fue utilizada en pinturas, siendo empleada como laca vitrificada, sobre todo cuando se mezcla con aceite como aglutinante. Es un pigmento bastante permanente que se mezcla bien con agua, disolventes alcohólicos y aceite. Su tendencia a oscurecer es muy lenta. Actualmente debido a la sencillez de su proceso de síntesis, los artistas utilizan principalmente la forma sintética de la alizarina. Tal como se ha mencionado anteriormente, la granza se encuentra como glicósido en las raíces de la "*Rubia tinctorum*" y la fermentación de esa raíz origina la alizarina. Cuando las raíces muertas fermentan, los glicósidos se hidrolizan y dan antraquinonas libres. Este proceso hace que las partículas pulverizadas se apelmacen formando una masa sólida. Al combinarse con ácidos o bases de fuerza variada da lugar a diferentes tonos de rojo.

Purpurina: su nombre químico es 1, 2, 4-trihidroxi-antraquinona. Es un colorante natural de color rojo pero con un tono más sonrosado y de origen vegetal. También es uno de los principales colorantes que componen la granza extraída de las raíces de "*Rubia tinctorum*", al igual que la alizarina. Así pues, se extrae de la granza en forma de cristales de aguja. Desde los años 20 del siglo pasado se manufactura sintéticamente por oxidación de la alizarina. No se considera un pigmento de uso permanente por los artistas [1, 29, 40]. Tiene color rojo brillante al añadirle como mordente sales de aluminio. La presencia de purpurina junto con alizarina se usa para distinguir los colorantes de granza naturales de los de alizarina sintéticos comercializados por primera vez en 1871.

Otro grupo de colorantes que ha sido objeto de nuestro estudio es el de los *pigmentos flavonoides*:

Su nombre se debe a que las primeras sustancias de este tipo que se lograron aislar eran de color amarillo (del latín *flavus*, amarillo), aunque se han descubierto posteriormente otras incoloras o de colores como el naranja, rojo, violeta y azul.

Los flavonoides constituyen el grupo más amplio de fenoles naturales. En la actualidad se conocen más de 2.000 de estos compuestos, de los que unos 500 se encuentran en estado libre y el resto como heterósido. Estos compuestos fueron descubiertos por el premio Nobel Szent-György, quien en 1930 aisló de la cáscara del limón una sustancia flavonoide denominada citrina, y les denominó "Vitamina P"[41].

En su estructura química puede observarse de manera general, que se trata de moléculas que tienen dos anillos aromáticos unidos a través de una cadena de tres átomos de carbono. Los flavonoides contienen un número variable de grupos hidroxilo fenólicos, con propiedades redox, y además en general, presentan excelentes propiedades de quelación del hierro y otros metales de transición. Son compuestos de bajo peso molecular que comparten un esqueleto común de difenilpiranos (C6-C3-C6), compuesto por dos anillos de fenilos, A y B, ligados a través de un anillo C de pirano (heterocíclico). Los átomos de carbono en los anillos C y A se numeran del 2 al 8, y los del anillo B desde el 2' al 6' (ver **Figura 3**). Esta estructura básica permite una multitud de patrones de sustitución y variaciones en el anillo C. Los más de 400 flavonoides naturales que existen se clasifican en varios grupos dependiendo de las variedades estructurales que presenta la cadena central C3: Chalconas, flavonas, flavanoles, flavononas, flavonoles, antocianidas, catequinas, epicatequinas, auronas, isoflavonoides, pterocarpanos, rotenoides etc... La mayoría de las veces se encuentran ligados a moléculas de carbohidratos formando glicósidos, y cuando están libres se denominan agliconas flavonoides. Los principales grupos de flavonoides son:

1. **Flavanos**, como la catequina, con un grupo -OH en posición 3 del anillo C.
2. **Flavonoles**, representados por la quercitina, que posee un grupo carbonilo en posición 4 y un grupo -OH en posición 3 del anillo C.
3. **Flavonas**, como la diosmetina, que poseen un grupo carbonilo en posición 4 del anillo C y carecen del grupo hidroxilo en posición C3 (poseen un anillo γ pirona).
4. **Antocianidinas**, que tienen unido el grupo -OH en posición 3 pero además poseen un doble enlace entre los carbonos 3 y 4 del anillo C (poseen un anillo γ pirona).

Pero de entre los numerosos tipos diferentes de compuestos flavonoides, también destacan las cumarinas (derivados de la α -pirona) y xantonas (ver **Figura 3**).

De igual forma que para la familia de colorantes antraquinónicos descrita anteriormente, en la **Tabla 6** se muestran las estructuras de las moléculas de los componentes mayoritarios presentes en los diferentes colorantes flavonoides que han sido objeto de estudio en este trabajo, según Mills y White [8].

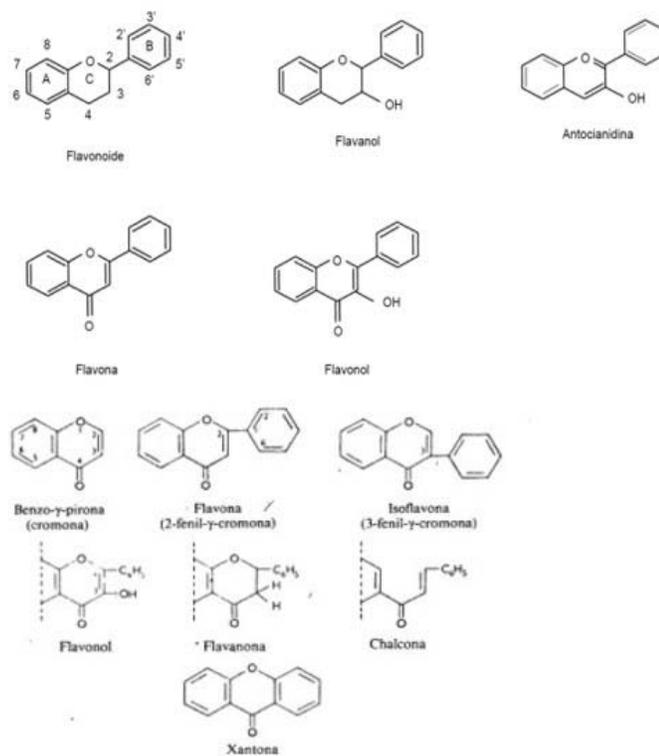
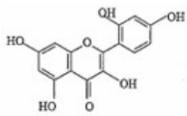
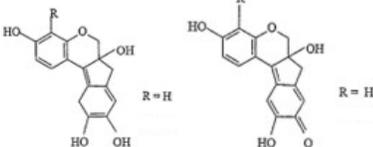
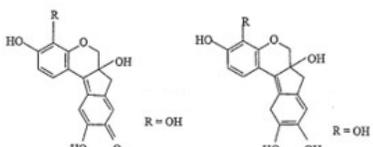
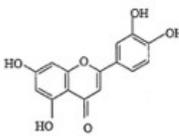
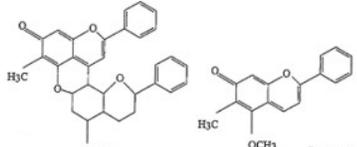
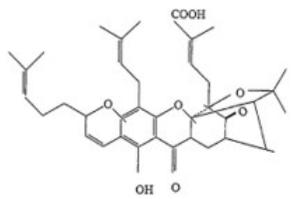


Figura 3 Estructuras básicas de los diferentes grupos de compuestos flavonoides.

Tabla 6 Estructura molecular de los colorantes flavonoides, según Mills y White (1994) [8].

Colorantes Flavonoides	Componentes mayoritarios
Fustete viejo	 <p>Morina</p>
Palo de Brasil	 <p>Brasilina R = H R = H Brasileína</p>
Palo de Campeche	 <p>Hemateína R = OH R = OH Hematoxilina</p>
Gualda	 <p>Luteolina</p>
Sangre de dragón	 <p>Dracorubina H₃C H₃C Dracohordina OCH₃ OCH₃</p>
Goma guta	 <p>Ácido gambógico</p>

Se han estudiado aquí los más utilizados por los artistas a lo largo de la historia para elaborar sus obras pictóricas, y también han sido escogidos como colorantes para el tinte de textiles en muchas civilizaciones desde la antigüedad [41]:

Sangre de dragón: Resina roja natural. Existen dos tipos diferentes. El tipo que fue utilizado primero en Europa probablemente proviene del *Dracaena pp. (liliaceae)* que crece como árboles altos en Socotra y las islas atlánticas. La otra variedad, que es la más importante conocida hoy, viene de las especies *Daemonorijos (palmae)* del sudeste de Asia. Los componentes coloreados son: dracombina y drachordina.

Gualda: Colorante que se obtiene de la mala hierba (resida liteola L.) y que fue utilizado en los textiles europeos y las primeras alfombras anatolianas. Fue el pigmento amarillo más importante hasta el descubrimiento de América y a partir de entonces fue parcialmente reemplazado por el fustete y a finales del s. XVIII se utilizó el quercition. Su componente principal es la luteolina.

Goma guta: Goma resina amarilla es una exudación de la corteza dañada del Garcinio Bambyreyu Hook f. Y posiblemente otras especies que crecen en el sudeste de Asia. Contiene aproximadamente el 73% de resina soluble en acetona, y el resto son goma polisacárida soluble en agua y puede ser utilizada por ello, directamente para pintura en acuarela. Fue importada a Inglaterra a principios del s. XVII. El principal componente coloreado, fácilmente aislado como una sal cristalina de poridona, es el ácido gambógico.

Palo de Brasil: Palo de muchas especies de Caesalpina, conocido después del descubrimiento de Sudamérica hasta su crecimiento en el sudeste de Asia. Se importó a Europa en el s. XIV o antes, y se mencionan en fuentes arábigas en el s. XI. El principal componente colorante es la brasileina, que se forma en el palo rayado por autoxidación de un precursor llamado brasilina

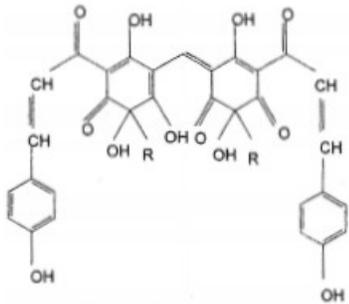
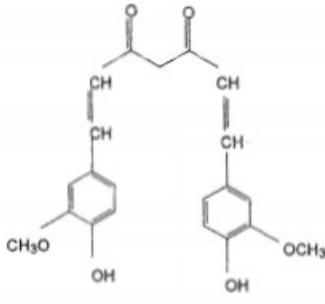
Palo de Campeche: (logwood, *Haematoxulon campechianum*) colorante rojo sangre de origen natural vegetal, a partir del cual se obtienen lacas de color variable entre el rojo pardo y el negro, pasando por el violeta. Las tonalidades del color dependen del mordiente utilizado. Se emplea principalmente en técnicas al agua o con aglutinantes hidrófilos.

Fustete viejo o palo amarillo: (old fustic, *Morus Tinctoria*) colorante de color amarillo extraído de un tipo de árbol conocido con el nombre de moral (*Chlorophora tinctoria*), que procede de la India y África. El moral, además de sus usos madereros conocidos y tradicionales, tiene importantes utilidades adicionales. En Europa y Norteamérica es utilizado como colorante natural, debido a su brillante color amarillo, por fabricantes de algodón, de tejidos y lana. Permite, en combinación con otros productos, como el

índigo o la henna producir diversos colorantes alternativos. Por esta razón es considerado como uno de los más valiosos pigmentos amarillos, y es más conocido por los tintoreros como Moral Fustete. Según el mordiente utilizado, las tinturas con este colorante cambian del amarillo hasta colores pardos, sin olvidar el verde oliva. Además de los componentes mayoritarios que lo constituyen (ver **Tabla 6**), hay otros componentes presentes en él que también se consideran responsables de su color amarillo, son el ácido moritámnico y la maclurina.

Y finalmente, se han estudiado dos pigmentos que por su estructura no pueden incluirse dentro de los dos grupos anteriores, pero de igual importancia por su extensa aplicación como colorantes a lo largo de la historia, cuales son el cártamo y la cúrcuma, cuyos componentes principales y responsables del color se representan en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Estructura molecular de los colorantes cártamo y cúrcuma, según Mills y White (1994) [8].

Colorantes	Componentes mayoritarios
Cártamo	 <p>Cartamina</p>
Cúrcuma	 <p>Curcumina</p>

Cártamo: (*Carthamus tinctoria*) El Cártamo es otra especie de las *Asteraceae* (de la familia del girasol). También es conocido con los nombres de falso azafrán o planta del loro. Es una planta originaria del viejo mundo, nativa de los países mediterráneos, noroeste de África y suroeste de Asia e India, que se ha cultivado posteriormente en

Europa y EE.UU. Prefiere suelos secos y lugares soleados. El cártamo es una de las plantas cultivadas más antiguas de la humanidad, aunque generalmente ha crecido en lugares pequeños para el uso personal de los cultivadores, y sigue siendo una cosecha de las de menor importancia dentro de la producción de grano mundial. El aceite de cártamo es un aceite de cocinar muy popular extraído de las semillas. El color de las flores de *Carthamus* va desde amarillo pálido al rojo anaranjado. Desde la antigüedad los pigmentos naranja se han obtenido del cártamo, su nombre viene de la palabra árabe gurtum que hace referencia a su color. Sus pétalos contienen un pigmento amarillo soluble en agua llamado cartamidina (antocianina) y uno insoluble en agua de color naranja rojizo denominado cartamina, que es soluble fácilmente en soluciones alcalinas, aunque tinter con este último es difícil y caro.

Cúrcuma: pigmento amarillo obtenido a partir de los rizomas de turmeric (cúrcuma longa) cultivado en la India, se ha utilizado extensamente como colorantes de textiles, muebles y lacas, así como estimulante y condimento en el curry en polvo.

IV. FUNDAMENTOS Y METODOLOGÍA DE LA VOLTAMPEROMETRIA DE MICROPARTICULAS

IV.1. LA VOLTAMPEROMETRIA DE MICROPARTICULAS: FUNDAMENTOS

Como se ha indicado anteriormente, la Voltamperometría de Micropartículas constituye una técnica electroanalítica que permite obtener información de tipo físico-químico y estructural sobre materiales sólidos no conductores. La técnica se basa en la transferencia de partículas del sólido sobre la superficie de un electrodo inerte y el registro de su respuesta voltamperométrica en contacto con un electrolito adecuado, todo ello utilizando un dispositivo voltamperométrico convencional.

En estas condiciones, pueden producirse diferentes tipos de procesos electroquímicos. El caso más conocido es la redisolución anódica de depósitos metálicos, ya comentada, y que se encuentra ampliamente descrita en la literatura electroanalítica por su utilización en el análisis de especies iónica metálicas en disolución. En este caso, sin embargo, el depósito metálico se produce como resultado de la aplicación de una etapa preliminar de electrodeposición por reducción de los iones metálicos en disolución. Con ello, cae fuera del contexto de la denominada voltamperometría de micropartículas, cuyo objetivo es el análisis de los sólidos de partida.

En el ámbito estricto de la voltamperometría de micropartículas el caso posiblemente más sencillo es el que corresponde a la reducción u oxidación de un sólido constituido por moléculas electroactivas, capaz de incorporar especies iónicas en su red cristalina. Se habla entonces de “sólidos de inserción”, siendo sus representantes más típicos las zeolitas y diferentes tipos de aluminosilicatos micro- y mesoporosos (**Figura 5**). Desde el punto de vista de su aplicación en el análisis de pigmentos pictóricos, resulta de mayor interés tratar el caso de compuestos orgánicos susceptibles de protonación/desprotonación.

Consideremos entonces el sistema formado por un depósito de micropartículas de un sólido orgánico anclado sobre un electrodo plano inerte inmerso en un electrolito acuoso. De acuerdo con el modelo desarrollado por Lovric y Scholz [30,31] para sólidos de inserción, el proceso electroquímico se inicia en la interfase triple particular/electrodo/electrolito, expandiéndose después en el seno del sólido mediante difusión electrónica e iónica. El proceso implica la transferencia de electrones entre el electrodo basal y la particular sólida, acompañado del intercambio de iones entre el electrolito y la partícula. La conservación de la carga eléctrica requiere que ambos procesos se encuentren acoplados, de forma que un proceso de reducción requeriría el ingreso en la red sólida de cationes procedentes del electrolito, mientras que un proceso de oxidación requeriría la entrada en el sólido de aniones procedentes del electrolito.

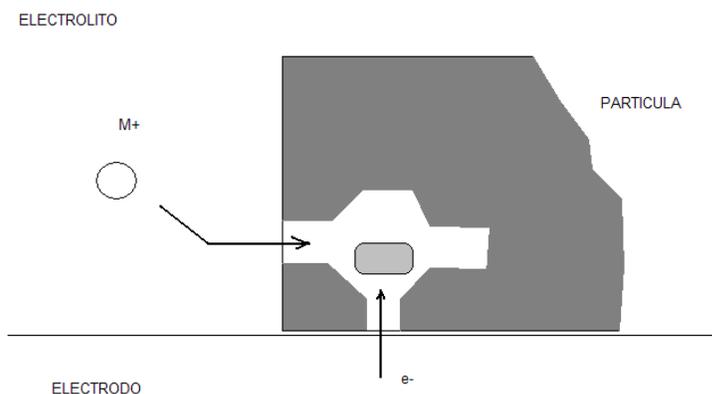
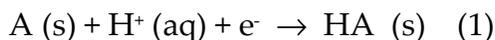


Figura 4. Representación esquemática de la reducción electroquímica de un sólido de inserción iónica.

La idea básica del modelo es que se produce un transporte de carga eléctrica mediante "salto" electrónico entre las moléculas electroactivas del sólido y mediante la migración de iones en los huecos o canales del sólido. Este modelo puede aplicarse directamente a micropartículas de numerosos compuestos orgánicos suponiendo que el transporte electrónico va acompañado de procesos de protonación/desprotonación del compuesto involucrado. De esta manera, el proceso electroquímico global puede representarse mediante:



En esta ecuación A representa la forma oxidada del compuesto electroactivo y H_mA su correspondiente forma reducida (protonada). (s) designa sólidos y (aq) especies en disolución acuosa. Si la reacción anterior de inserción protónica/transferencia electrónica transcurre bajo control termodinámico, la situación de equilibrio quedaría descrita mediante la ecuación de Nernst:

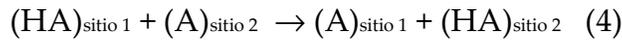
$$[A] = [HA] \exp \left[\frac{nF(E - E_f)}{RT} \right] = [HA] e^{\varphi} \quad (2)$$

en la que E_f es el potencial formal definido como:

$$E_f = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln[H^+] \quad (3)$$

Aquí, E° es el potencial normal o estándar de electrodo del par redox A/HA. K representa la constante de equilibrio para el proceso descrito por la ecuación (1).

La propagación de la reacción redox en el seno del cristal requiere como se ha indicado, del acoplamiento entre los procesos de transferencia o salto electrónico y los de transferencia o salto protónico entre las moléculas contiguas que forman la red cristalina del sólido y que, consideraremos como centros redox inmovilizados. Este proceso puede representarse mediante la ecuación:



Si consideramos una particular cúbica y definimos el eje z como el relativo a la interfase particular/electrolito y los ejes x e y como los correspondientes a las interfases particular/electrodo/electrolito, la corriente instantánea verificará:

$$di = nFD_x a dz \left(\frac{\partial[\text{HA}]}{\partial x} \right)_{x=0} = nFD_z a dx \left(\frac{\partial[\text{HA}]}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (5)$$

ecuación en la que a y b representan, respectivamente, la longitud de las uniones cristal/electrodo y cristal/electrolito. D_x , D_z representan los coeficientes de difusión a lo largo de las direcciones x , z , asignables en nuestro esquema a la difusión de protones (D_H) y electrones (D_e) en la partícula.

Si suponemos que el tiempo de experimentación es lo suficientemente pequeño como para asegurar que el espesor de la capa de migración/difusión sea pequeño en relación al grosor de la particular, el problema puede describirse en términos de condiciones de contorno semi-infinitas:

$$t = 0: \quad [A] = c_0, [HA] = 0 \quad (6)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad [A] \rightarrow c_0, [HA] \rightarrow 0 \quad (7)$$

$$z \rightarrow \infty: \quad [A] \rightarrow c_0, [HA] \rightarrow 0 \quad (8)$$

$$x \geq 0, z \geq 0: \quad [A] + [HA] = c_0 \quad (9)$$

$$x = 0, z = 0: \quad [A] = [HA]e^{-\phi} \quad (10)$$

Consideraremos en lo sucesivo que se trata de cristales de tipo cuboide con comportamiento isótropo, de forma que $D_x = D_y = D_H$, $D_z = D_e$. Las curvas de isoconcentración definirían superficies planas descritas mediante [31]:

$$[HA] = \frac{c_o}{1+e^\varphi} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1}{2t^{1/2}} \left(\frac{x}{2D_x^{1/2}} + \frac{z}{2D_z^{1/2}} \right) \right\} \quad (11)$$

Para la resolución del problema difusional planteado en tres dimensiones Schröder et al. utilizan métodos de simulación numérica. La solución más fácilmente accesible es la que corresponde a un experimento cronoamperométrico por aplicación de un potencial constante lo suficientemente elevado como para situarse en el régimen de control difusivo del par A/HA. Los procedimientos de simulación numérica proporcionan la ecuación:

$$i = nFc_o \left(\frac{1}{1+e^{-\varphi}} \right) \left[\begin{array}{l} b \left(\frac{\Delta x_o D_z^{1/2} + \Delta z_o D_x^{1/2}}{2\pi^{1/2} t^{1/2}} \right) + b(D_x D_z)^{1/2} \\ - 4D_x (2D_z t)^{1/2} \end{array} \right] \quad (12)$$

en la que Δx_o , Δz_o representan el tamaño de las "cajas" en las que el cristal se divide a efectos de simulación numérica b representa la longitud de la interfase electrolito/partícula. Esta ecuación predice la observancia de un comportamiento de tipo Cottrell ($i \propto t^{-1/2}$) acompañado de dos términos adicionales. El primero, independiente del tiempo, es representativo del tamaño finito de la particular. El Segundo, representa un término difusivo adicional que puede entenderse como un "efecto de bordes". Cabe destacar que existe conductividad redox incluso en las situaciones límite en que: i) no existiera transporte iónico en el seno de la particular (es decir, $D_x = 0$), y, ii) si no existiera difusión electrónica en el seno de la misma (es decir, si $D_z = 0$). En ambos casos, la reacción electroquímica quedaría confinada en la superficie del cristal.

Para tiempos prolongados de experimentación las simulaciones predicen un comportamiento netamente distinto, caracterizado por respuestas cronoamperométricas de tipo:

$$i = nFc_o \left(\frac{1}{1 + e^{-\varphi}} \right) \left[\frac{S_{eff} D_x^{1/2}}{2\pi^{1/2} t^{1/2}} + b(D_x D_z)^{1/2} \right] \quad (13)$$

en la que S_{eff} representa un área efectiva de la superficie de contacto partícula/electrodo (o de la superficie de contacto partícula/electrolito, dependiendo de la magnitud relativa de los coeficientes de difusión en las direcciones x, z). Esta ecuación predice una respuesta formalmente análoga a la de los procesos de transferencia electrónica en disolución con difusión en espacios restringidos, lo que habitualmente se denomina “en capa fina”.

La aplicación de este modelo a sólidos orgánicos susceptibles de intercambio protónico supone restringir la región electroactiva a una estrecha capa próxima a la superficie de los cristales puesto que el transporte protónico en el seno del cristal requeriría previsiblemente la rotura y formación de enlaces A-H, situación que parece poco probable bajo nuestras condiciones experimentales. No obstante, como ya hemos indicado, el progreso de la reacción redox a lo largo de la superficie de los mismos permitiría el registro de respuestas voltamperométricas definidas.

Este modelo puede extenderse a otras situaciones que presentan mayor complejidad. Es el caso de la disolución/oxidación reductiva de óxidos y sales inorgánicas, brevemente comentada con anterioridad. En este caso, el proceso redox implica la destrucción de la red cristalina y el paso de iones a la disolución. No obstante, la etapa inicial previsiblemente consistiría en un proceso acoplado de protonación acompañado de transferencia electrónica. Comoquiera que la etapa de disgregación acompaña inmediatamente a los anteriores procesos, no resulta sencillo proponer un modelo “microfísico” detallado de los acontecimientos a escala nanoscópica. La aproximación más elaborada es la debida a Grygar [22], que parte de modelos fenomenológicos de reactividad/disolución de sólidos y que se describirá brevemente en una sección posterior. En cualquier caso, cabe destacar que la cinética del proceso global puede venir controlada por la velocidad de inserción protónica en la red, velocidad de transferencia electrónica, velocidad de difusión iónica y la propia cinética de disgregación de la red.

Una situación todavía más compleja se presenta en la reducción de óxidos y compuestos minerales seguida de formación de depósitos metálicos. En este caso, la formación del depósito metálico podría tener lugar vía disolución reductiva y posterior deposición metálica o bien mediante un mecanismo de transformación sólido-sólido. El caso mejor estudiado es el del óxido de plomo (II), cuya reducción puede representarse mediante [21]:



Los posibles mecanismos de reacción se representan de manera muy simplificada en la **Figura 7**. De acuerdo con Scholz et al. [21], el avance de la reacción se realiza a través de una región fronteriza entre el cristal de PbO y la disolución electrolítica en la que se encuentran presentes iones Pb^{2+} , moléculas de agua y otras especies dando lugar a una doble interfase móvil en una de cuyas caras se produciría el crecimiento del cristal de plomo metálico.

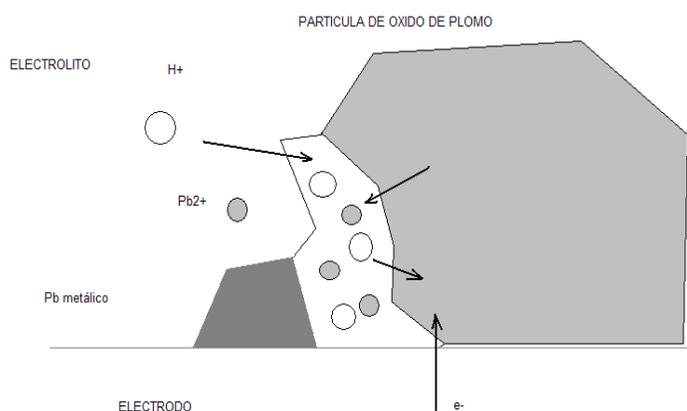


Figura 5. Representación esquemática de la reducción de óxido de plomo sólido en contacto con electrolitos acuosos.

El segundo mecanismo, sin embargo, implica el paso de iones Pb^{2+} a la disolución y su posterior reducción formando plomo metálico. Tanto en el caso del primer mecanismo como en el del segundo, no existe una descripción satisfactoria del proceso electroquímico. En ambas situaciones, sin embargo, contribuye a complicar la situación el hecho de que la formación del depósito metálico implica la consideración adicional de los problemas de velocidad de nucleación y crecimiento cristalino, lo que añade nuevos posibles factores que controlen la cinética del proceso global. En una primera aproximación, serían aplicables las ya mencionadas formulaciones fenomenológicas. Naturalmente, las variaciones de pH y la adición de agentes complejantes puede condicionar intensamente la respuesta voltamperométrica observada.

Desde el punto de vista de la aplicación de la voltamperometría de micropartículas con fines electroanalíticos, interesa destacar que los perfiles voltamperométricos obtenidos resultan en general muy característicos del sólido o sólidos inmovilizados sobre el electrodo, pero también sensibles a las condiciones de operación (velocidad de barrido, potencial de arranque, aplicación de secuencias de

polarización previas) y a la composición del electrolito soporte (variaciones de pH, posibles reacciones de complejación, etc.). Como ideas a destacar señalaremos:

- Se trata de una técnica particularmente sensible, que permite caracterizar la respuesta de depósitos nanoscópicos de materiales sólidos.
- La voltamperometría de micropartículas permitiría la identificación de diferentes materiales sólidos incluyendo diferentes tipos de especiación (variedades cristalinas, especies con diferentes estados de oxidación).
- Esta metodología permitiría la resolución de sistemas multicomponente.

Este último apartado requiere una valoración particular. Dado que la transferencia del material a analizar se realiza por vía abrasiva, cabe esperar que, en general se forme sobre el electrodo un depósito particulado constituido por micropartículas separadas de los diferentes componentes individuales. Con ello, los posibles efectos de interacción entre los mismos quedarían restringidos a posibles interacciones entre las especies iónicas en disolución. Como resultado de todo ello, cabe esperar que las respuestas electroquímicas registradas puedan describirse meramente en términos de la superposición de las respuestas de los componentes individuales como si estos estuvieran depositados independientemente sobre el electrodo. La identificación de los componentes individuales podría realizarse a partir de los potenciales de pico pero, en muchos casos, debe recurrirse a procedimientos más elaborados que impliquen la utilización de otros parámetros electroquímicos. Este aspecto se detallará en la sección de Resultados y Discusión.

IV.2. TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS

Los métodos voltamperométricos se basan en la medida de la corriente eléctrica que circula a través de una celda electroquímica bajo la aplicación de una determinada diferencia de potencial (o potencial, E) variable con el tiempo entre el electrodo en el que tienen lugar los cambios electroquímicos objeto de estudio, electrodo de trabajo, y un electrodo de referencia. Los electrodos de trabajo utilizados ordinariamente en análisis voltamperométrico poseen superficies del orden de 1-10 mm². En general, se utilizará un tercer electrodo, de control, auxiliar o contraelectrodo, conectado a los anteriores a través de un dispositivo potencioestático que permite minimizar la intensidad que recorre el electrodo de trabajo. En estas condiciones tiene lugar un consumo muy pequeño de especie electroactiva, a diferencia de técnicas como la Culombimetría, en la que se produce un consumo exhaustivo del mismo.

Históricamente, el campo de la Voltamperometría se desarrolló a partir de la Polarografía, que es un tipo particular de Voltamperometría que fue descubierto por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky a principios de los años veinte¹. La Polarografía, que es aún una rama importante de la Voltamperometría, difiere de otros tipos importantes de voltamperometrías en que el microelectrodo de trabajo es un electrodo de gotas de mercurio (DME).

La Voltamperometría es muy utilizada como técnica auxiliar en la química inorgánica, la fisicoquímica y bioquímica, no con fines analíticos sino para la realización de estudios básicos de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios, procesos de adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificadas. Hace algunos años, estas técnicas electroquímicas (en particular la Polarografía clásica) constituían una herramienta importante en Química Analítica, utilizándose para la determinación de iones inorgánicos y de algunas especies orgánicas en disoluciones acuosas. A mediados de los años sesenta, se desarrollaron diversas modificaciones importantes de las técnicas voltamperométricas clásicas que aumentaron significativamente su sensibilidad y selectividad. Al mismo tiempo, el advenimiento de los amplificadores operacionales de bajo coste, hizo posible el desarrollo comercial de instrumentos relativamente baratos que incorporaban muchas de estas modificaciones y los hacían asequibles a todos los laboratorios. El resultado ha sido el reciente resurgir del interés en la aplicación de los métodos voltamperométricos para la determinación de una multitud de especies, en particular de aquellas de interés farmacéutico, ambiental y biológico [42][43]. Además, la Voltamperometría acoplada con la Cromatografía de alta resolución se ha convertido en una poderosa herramienta para el análisis de muestras complejas de diferentes tipos. La Voltamperometría moderna continúa siendo también una poderosa herramienta utilizada en el estudio de procesos de oxidación y reducción, así como en los procesos de adsorción [43].

La señal de excitación clásica en Voltamperometría es el barrido lineal (**Figura 6**), aunque hay otras señales de excitación que han surgido como modificación de la variación lineal del potencial y que también se utilizan comúnmente, como es el caso de las técnicas de impulsos y de onda cuadrada (*vide infra*). Esta señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente característica en la que se basará el método electroanalítico.

En la **Voltamperometría de Barrido Lineal** se aplica un potencial linealmente variable con el tiempo. La velocidad de variación del potencial con el tiempo define la velocidad de barrido, v , un parámetro de gran importancia en las medidas voltamperométricas. La variante más utilizada es la **Voltamperometría Cíclica**, en la que se aplica una función de onda $E = f(t)$ triangular entre dos potenciales fijos, el de arranque, E_i , y el de retorno, E_λ .

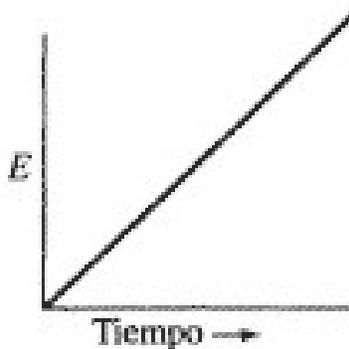


Figura 6. Forma de la señal del potencial de excitación utilizada en Voltamperometría de Barrido Lineal.

El registro de la intensidad en función del potencial aplicado recibe el nombre genérico de voltamperograma y su perfil varía significativamente con el mecanismo electroquímico y las condiciones experimentales, la velocidad de barrido, en particular. La **Figura 6** muestra un ejemplo de perfil $E = f(t)$ y la **Figura 7** el voltamperograma obtenido para una disolución en la que tiene lugar un proceso de reducción monoelectrónica reversible de tipo:



Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son el potencial de pico catódico E_{pc} , el potencial de pico anódico E_{pa} , la corriente de pico catódica i_{pc} , y la corriente de pico anódica i_{pa} . Estos parámetros se definen tal como se muestra en la **Figura 8**. Para una reacción de electrodo reversible, las corrientes de pico anódica y catódica son aproximadamente iguales, pero de signo opuesto, y la diferencia entre los potenciales de pico es de $0,0592/n$, donde n es el número de electrones implicados en la semirreacción.

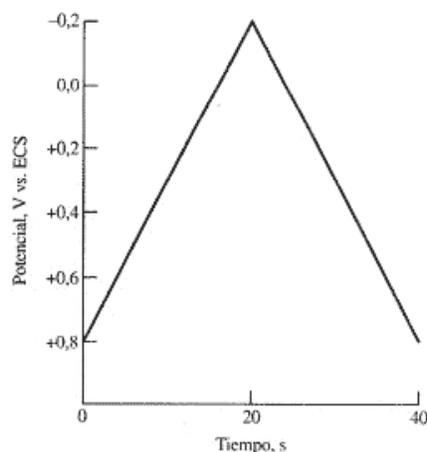


Figura 7. Forma de la señal del potencial de excitación utilizada en Voltamperometría Cíclica.

La Voltamperometría Cíclica, aunque no se utilice para análisis cuantitativos de rutina, es una herramienta importante para el estudio de los mecanismos y de las velocidades de los procesos de oxidación/reducción, en particular para sistemas orgánicos y orgánometálicos. Este método es generalmente la primera técnica seleccionada para la investigación de un sistema tratable electroquímicamente. Las medidas voltamperométricas son particularmente sensibles a la presencia de reacciones químicas acopladas a los procesos de transferencia electrónica, así como a efectos de superficie, incluyendo fenómenos de adsorción y efectos capacitivos. A menudo, los voltamperogramas cíclicos revelan la presencia de intermedios en las reacciones de oxidación/reducción.

En los métodos electroanalíticos voltamperométricos, la mínima corriente faradaica medible suele estar limitada por la magnitud de la corriente de carga de la doble capa iónica. Esta doble capa iónica se genera en la interfase electrodo-disolución al introducirse un electrodo en una disolución iónica, generando fenómenos de carga y descarga, que se traducen en una corriente capacitiva, que es una de las componentes de la corriente de fondo causante de la disminución de la sensibilidad en las técnicas electroanalíticas clásicas [23]. Podemos proporcionar una visión sencilla de la aparición de fenómenos capacitivos describiendo la celda electroquímica como un sistema equivalente a un circuito dotado de (al menos) un generador, una resistencia óhmica y un condensador (o capacitor). Las cargas transitoriamente acumuladas en la interfase electrodo-disolución actuarían de forma semejante a las que se distribuyen en las placas de un condensador cargado de forma que, al cerrar el circuito, se produciría una corriente transitoria de carga y, al abrir nuevamente el circuito, se produciría una corriente de descarga. En general se trata de corrientes cuya intensidad varía exponencialmente con el tiempo y cuya magnitud podría llegar a ser significativa en aquellos sistemas en que la interfase electrodo-disolución fuera relativamente elevada. Esta limitación es particularmente importante en el caso de la Polarografía y de todas

sus técnicas derivadas. La introducción de diferentes formas de imponer el potencial a los electrodos, muy en particular, las denominadas técnicas de impulsos (o pulsos), permiten minimizar los efectos no deseados de los fenómenos capacitivos.

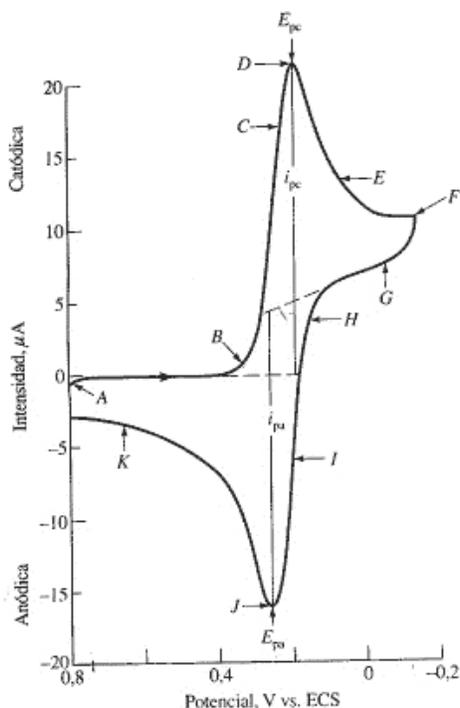


Figura 8. Forma típica de las ondas catódica y anódica de un voltamperograma cíclico.

La morfología de los voltamperogramas es muy sensible tanto a la cinética del mecanismo de transferencia electrónica como a la presencia de reacciones químicas acopladas a dicho proceso. Debemos recordar que los procesos faradaicos pueden describirse en términos de una reacción de transferencia de n electrones a través de una interfase (electrodo/electrolito), caracterizada por una cinética determinada que en general se representa en términos de una constante de velocidad, k , y un factor cinético, α_n , que se define como el producto de un coeficiente de transferencia electrónica, α , que toma valores comprendidos entre 0 y 1, y el número de electrones involucrado en la etapa determinante de la velocidad de la reacción global de electrotransferencia.

En el caso más favorable, se produce una transferencia electrónica reversible sin reacciones químicas paralelas, se registran voltamperogramas cíclicos como el representado en la **Figura 8**. Cuando el potencial aplicado se aproxima al potencial

formal del par electroquímico considerado, se produce un crecimiento de tipo exponencial de la corriente que corresponde a la que a veces se denomina región Nernstiana del voltamperograma. A partir de un determinado potencial, sin embargo, la corriente está limitada por la difusión de la especie electroactiva desde el seno de la disolución a la superficie del electrodo. Esto da lugar a que se alcance una corriente máxima o de pico, i_p , a un cierto potencial de pico, E_p , a partir del cual se produce un decaimiento continuado. Aproximadamente unos 150-200 mV más allá del pico, la curva puede ajustarse a la prevista según la ecuación de difusión de Cottrell, que corresponde a la proporcionalidad entre la corriente instantánea, i , y la raíz cuadrada de la inversa del potencial aplicado E ($i \propto E^{-1/2}$). Con ello los picos poseen un perfil asimétrico característico. Como es bien conocido, si el proceso es electroquímicamente reversible y tiene lugar bajo control difusivo el pico de reducción irá seguido, en el barrido reverso, por un pico de oxidación con semejantes características.

Como es bien conocido, el potencial formal del par puede calcularse como la semisuma de los potenciales de pico catódico y anódico ($E^0 = (1/2)(E_{pc} + E_{pa})$) mientras que la intensidad de pico resulta proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($i_p \propto \sqrt{v}$). Esta última relación se verifica también en procesos electroquímicamente irreversibles pero bajo control difusivo. La porción inicial del pico voltamperométrico verifica con muy buena aproximación la ecuación de Tafel, que expresa una dependencia exponencial de la corriente con el potencial aplicado.

$$i = nFAck e^{-cnF / RT(E-E^*)} \quad (16)$$

Este perfil puede cambiar notablemente cuando la transferencia electrónica deja de ser reversible y/o cuando aparecen reacciones químicas acopladas. Además la formación de depósitos sólidos y adsorbatos sobre la superficie del electrodo producen cambios significativos en el voltamperograma. Además, la existencia de efectos capacitivos y resistivos en la celda dan lugar a distorsiones que pueden llegar a ser importantes en el registro voltamperométrico.

Los efectos óhmicos pueden minimizarse mediante el empleo de correctores de caída óhmica, incorporados a los equipos de voltamperometría, y que han sido utilizados de forma sistemática a lo largo de nuestros estudios.

Con objeto de minimizar los efectos capacitivos, se introdujeron diferentes técnicas de impulsos, destacando la Voltamperometría Diferencial de Impulsos y la Voltamperometría de Onda Cuadrada. Estos métodos se basan en la aplicación de una señal de impulsos superpuesta a la rampa $E=f(t)$ principal de forma que se mida la intensidad de la corriente en los momentos en que la diferencia entre las corrientes faradaica y capacitiva sea grande.

En la **Voltamperometría Diferencial de Impulsos** se aplica un pequeño impulso y se hacen dos medidas alternas, una justo antes de aplicar el impulso y la otra justo antes de acabar el impulso (ver **Figura 9**). Esta diferencia de intensidad se registra en

función del potencial que aumenta linealmente. Así se obtiene una curva diferencial en forma de pico, en la cual la altura es directamente proporcional a la concentración.

Existen dos fuentes a las que atribuir una mayor sensibilidad de las técnicas diferenciales de impulsos. La primera es el aumento de la corriente faradaica, mientras que la segunda es la disminución de la corriente de carga no faradaica.

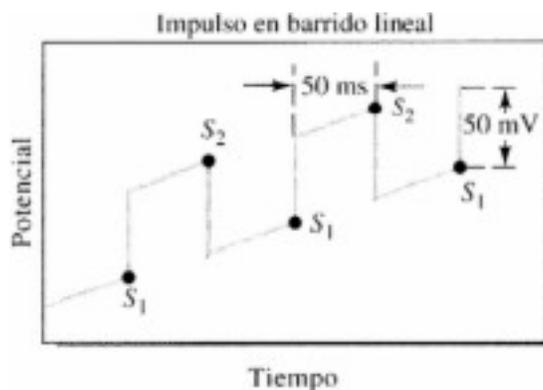


Figura 9. Señales de excitación en Polarografía Diferencial de Impulsos

En la **Voltamperometría de Onda Cuadrada** el programa de potencial es una combinación de una modulación de onda cuadrada de gran amplitud con una rampa de potencial en forma de escalera, como se observa en la **Figura 10**.

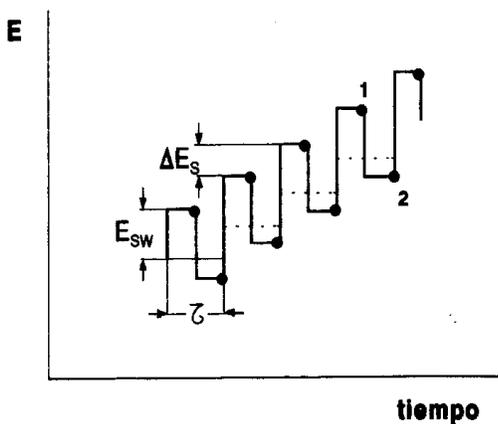


Figura 10.10 Programa de potencial típico de la Voltamperometría de Onda Cuadrada. Donde E_{sw} = amplitud de onda cuadrada, ΔE_s = altura del escalón o etapa de potencial y τ = período o tiempo de repetición del impulso

La corriente se mide al final de cada uno de los dos semiciclos directo e inverso (puntos 1 y 2), o sea, se mide dos veces durante cada impulso de onda cuadrada. La diferencia entre los dos valores de la corriente se representa como una función del potencial aplicado y el resultado son voltamperogramas en forma de pico, correspondiente a la electroactividad de las especies en la celda electroquímica. Estos voltamperogramas proporcionan una excelente sensibilidad y una minimización de las corrientes de fondo, puesto que la corriente capacitiva queda eliminada en la intensidad neta y esto supone el aumento de la relación señal/ruido, además de poder obtenerse a elevadas velocidades de barrido de potencial. En el caso de procesos redox simples y reversibles los picos tienen forma gaussiana y los potenciales de pico son iguales a los potenciales de media onda ($E_{1/2}$) de los procesos redox. Para procesos reversibles, el número de electrones involucrados, n , puede determinarse a partir de la anchura a mitad del pico ($W_{1/2}$) que, a 25° C, es igual a $126/n$ mV [23]. En esta técnica la sensibilidad se ajusta cambiando la amplitud y el periodo de impulso. Desde el punto de vista analítico, la curva intensidad neta-potencial es la señal más útil, puesto que es simétrica alrededor del potencial de onda media, y la altura de pico es proporcional a la concentración. Y además, su forma no varía significativamente con la geometría del electrodo ni con reacciones homogéneas acopladas como ocurre en otras técnicas. Al disminuir la amplitud de onda cuadrada disminuye la corriente de pico sin que se produzca una mejora significativa de la resolución. Pero si la amplitud llega a ser mayor de $50/n$ mV, se produce un ensanchamiento del pico sin que se produzca un aumento sustancial en su altura. Por tanto, independientemente del periodo o de la altura del escalón, la sensibilidad y la resolución óptimas en un proceso reversible se obtienen para una amplitud de onda cuadrada de $50/n$ mV. Por otra parte, al aumentar la frecuencia de la onda cuadrada ($f = 1/\tau$) aumenta la corriente de pico y por consiguiente la sensibilidad. Pero la utilización de frecuencias muy altas da lugar a problemas de tipo instrumental, por lo que debe buscarse un compromiso entre la sensibilidad y una operación estable del instrumento para el trabajo analítico, generalmente se usan valores inferiores a 200 Hz [23].

Tanto la Voltamperometría de Barrido Lineal como las diferentes técnicas de impulsos pueden aplicarse a un conjunto de métodos electroanalíticos ampliamente utilizados en el análisis de trazas: la **Voltamperometría de Redisolución Anódica** (o de "stripping"). Estos métodos poseen en común la operación en dos etapas:

1. Una primera etapa de electrodeposición o electrogeneración, en la que se deposita un sólido por vía electroquímica en la superficie del electrodo mediante la aplicación de un potencial determinado durante un cierto tiempo (tiempo de electrodeposición, t_a)
2. Una etapa posterior de determinación en la que suele llevarse a cabo un barrido de potenciales de forma que se registra la curva voltamperométrica correspondiente a la oxidación (o reducción del depósito) a especies en disolución.

El caso más típico es la determinación de iones metálicos en disoluciones acuosas. En la etapa de electrodeposición se genera una capa de metal sólido sobre el electrodo, registrándose con posterioridad el pico correspondiente a su reoxidación a los iones en disolución. El proceso de reoxidación da lugar a picos particularmente intensos cuya

altura puede incrementarse prolongando el tiempo de electrodeposición. Con ello se consiguen sensibilidades muy elevadas, aptas para el análisis de trazas.

La etapa de redisolución equivale a una preconcentración electroquímica del analito, lo que hace que la concentración en el electrodo sea mayor que en el seno de la disolución. Como resultado de este hecho, los límites de detección de estos métodos son más bajos que en el resto de métodos voltamperométricos.

En la **Figura 11** se muestra la forma típica de un voltamperograma obtenido mediante técnicas de redisolución. Los voltamperogramas obtenidos con estas técnicas permiten, en principio, la identificación de la especie electroactiva (utilizando el potencial de pico) y la concentración de la misma (utilizando para ello la intensidad de pico, la máxima intensidad que se alcanza en la redisolución).

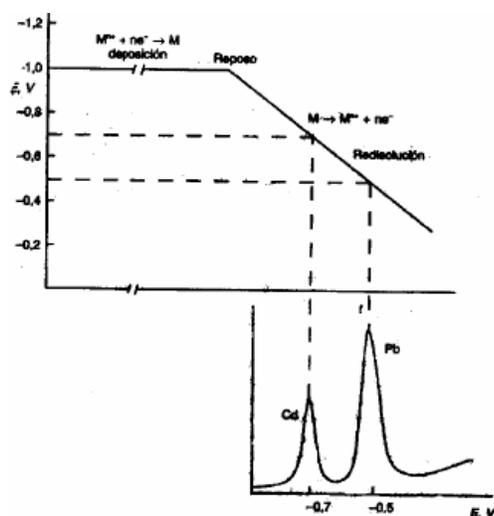


Figura 11. Voltamperograma que se obtiene mediante las técnicas de redisolución.

Las técnicas voltamperométricas suelen complementarse con diferentes tratamientos de los datos, accesibles con la instrumentación actual mediante el procesamiento digital de los datos. Esto permite la aplicación de, entre otras, técnicas de deconvolución. Muy brevemente, esta técnica puede describirse como un procedimiento de semi-derivación que permite obtener picos voltamperométricos mejor individualizados, dando lugar a una mejor resolución de señales múltiples solapadas y permitiendo una medida más cómoda de potenciales y corrientes de pico. En el transcurso del presente trabajo se han utilizado técnicas de deconvolución en algunos casos favorables.

Otras técnicas de interés, porque permiten aplicaciones interesantes en el campo de la electroquímica de estado sólido, son la Culombimetría y la Cronoamperometría.

La **Culombimetría** abarca un grupo de métodos analíticos que conllevan la medida de la cantidad de electricidad (en culombios) necesaria para modificar cuantitativamente el estado de oxidación del analito. Al igual que los métodos gravimétricos, la Culombimetría ofrece la ventaja de que la constante de proporcionalidad entre la cantidad medida (culombios en este caso) y la masa de analito se puede deducir a partir de constantes físicas conocidas; por tanto, normalmente no se requiere calibración o estandarización frente a patrones. Los métodos culombimétricos tienen, en general, una moderada selectividad, sensibilidad y rapidez; en muchos casos, están entre los métodos más exactos y precisos al alcance del químico, siendo frecuentes imprecisiones relativas de unas décimas por ciento. Generalmente son más rápidos y adecuados que los métodos gravimétricos o volumétricos. Finalmente, los procedimientos culombimétricos se adaptan fácilmente a la automatización.

La carga Q transferida en un experimento culombimétrico viene dada por la expresión general:

$$Q = \int_0^t i dt \quad (17)$$

Expresión en la que i representa la intensidad de la corriente y t el tiempo. Esta cantidad de electricidad o carga puede expresarse en unidades de culombio (C) o Faraday (F).

Para el análisis culombimétrico se utilizan dos técnicas generales, la potencioestática y la amperostática. La primera requiere mantener el potencial del electrodo de trabajo (electrodo en el que tiene lugar la reacción analítica) en un valor constante, al que tendrá lugar la oxidación o reducción cuantitativa del analito, sin intervención de las especies menos reactivas de la muestra o del disolvente. En este caso, la intensidad de corriente es inicialmente elevada pero disminuye rápidamente y se aproxima a cero a medida que el analito es eliminado de la disolución (véase **Figura 121**). La cantidad de electricidad necesaria se mide normalmente con un integrador electrónico, aunque también se han utilizado otros dispositivos y técnicas para medir la carga.

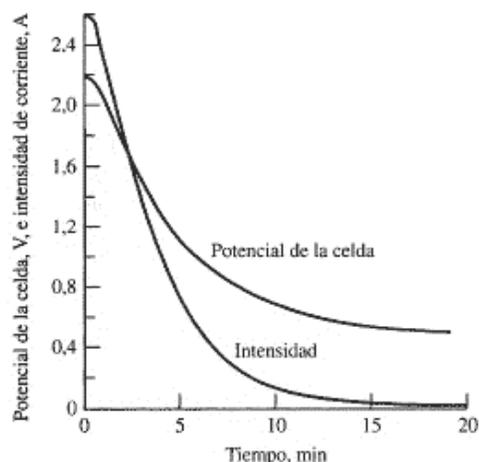


Figura 12. Cambios en el potencial aplicado y en la intensidad de corriente durante una electrólisis a potencial del cátodo controlado.

El método amperostático de la coulombimetría utiliza una intensidad de corriente constante, que se mantiene hasta que un indicador señala la finalización de la reacción analítica. La cantidad de electricidad necesaria para alcanzar el punto final se calcula entonces a partir de la intensidad de corriente y del tiempo que ésta circula.

En Coulombimetría potenciostática, el potencial del electrodo de trabajo se mantiene en un valor constante que provocará que el analito reaccione cuantitativamente con la corriente sin que intervengan otros componentes de la muestra. Un análisis de este tipo posee todas las ventajas de un método electrogravimétrico y no está sujeto a la limitación impuesta por la necesidad de obtener un producto que se pueda pesar. Esta técnica puede, por tanto, aplicarse a sistemas que den depósitos con deficientes propiedades físicas al igual que a reacciones que no den productos sólidos.

La instrumentación que se utiliza en las coulombimetrías este tipo se compone de una celda de electrólisis, un potenciostato (dispositivo electrónico que mantiene el potencial de un electrodo de trabajo en un valor constante respecto al electrodo de referencia) y un dispositivo integrador para determinar la carga transferida. Se usa habitualmente una celda de tres electrodos en la que el electrodo de control se mantiene separado del de trabajo por un tabique poroso (**Figura 13**). Para evitar que sus productos de reacción interfieran en el análisis. Se recomienda utilizar electrodos de trabajo de área grande y habitualmente se trabaja bajo agitación magnética.

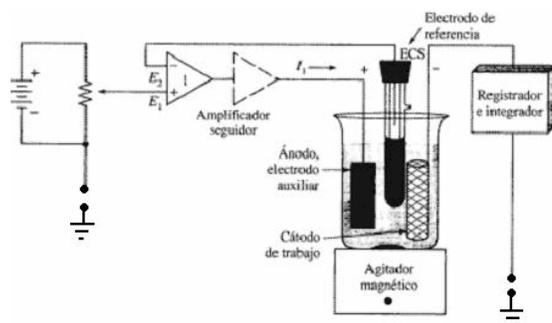


Figura 13. Esquema de un circuito real para coulombimetría potencioestática.

Por otro lado, la **Cronoamperometría** es una técnica electroanalítica basada en una función de excitación que consiste en uno o varios saltos de potencial aplicados a un electrodo sumergido en una disolución sin agitar. Dichos saltos de potencial van desde un valor inicial E_i , al cual no hay corriente debida a un proceso redox, hasta un segundo potencial E_s , con un valor tal que, suponiendo una reacción de reducción, toda la forma oxidada que se encuentra en la superficie del electrodo es reducida rápidamente.

Por tanto, en esta técnica se registra como respuesta la corriente que fluye por el electrodo de trabajo en función del tiempo, tras realizar un salto de potencial hasta un valor E_s (ver **Figuras 14 y 15**).

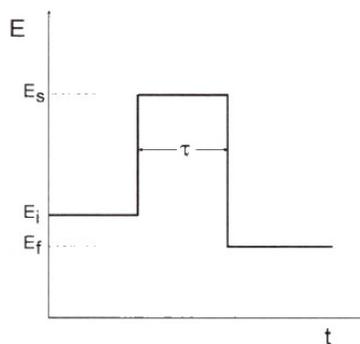


Figura 14. Señal de excitación empleada en las técnicas de salto de potencial

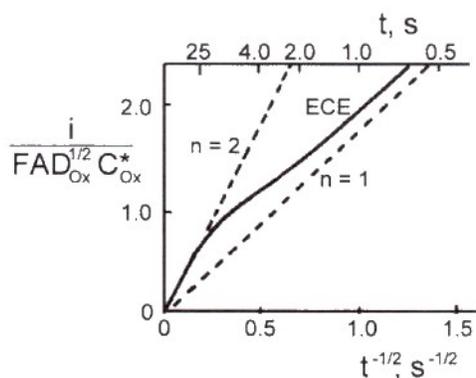


Figura 15. Datos cronoamperométricos para un mecanismo ECE.

Al pasar desde un potencial inicial E_i al potencial del salto E_s se genera una corriente inicial muy elevada como consecuencia de la reducción de Ox a Red. Además, se genera un gradiente de concentración que produce un flujo neto de Ox a la superficie del electrodo. Al potencial E_s no puede existir Ox en la superficie del electrodo, se elimina por reducción. Por tanto, la corriente es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo.

La Cronoamperometría es una técnica muy utilizada para la determinación de parámetros de interés en química electroanalítica, como es el caso de los coeficientes de difusión de especies electroactivas. La corriente después del salto de potencial para un sistema irreversible es menor que para un sistema reversible. Este aspecto de la Cronoamperometría se puede utilizar para la determinación de constantes de velocidad heterogéneas.

Para el caso ya comentado de una transferencia electrónica reversible entre especies químicas en disolución, la aplicación de un potencial constante unos 200 mV más negativo (o positivo) que el del correspondiente potencial formal del par redox da lugar a una respuesta $i-t$ que verifica la ecuación de Cottrell:

$$i = \frac{nFAc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (18)$$

Ecuación en la que A representa el área del electrodo, c la concentración de especie electroactiva y D el coeficiente de difusión de la misma.

IV.3. PROCEDIMIENTOS DE MODIFICACIÓN ELECTRÓDICA

Se denomina genéricamente modificación electroódica al conjunto de técnicas que permiten alterar las propiedades superficiales de un electrodo de forma que se altera su respuesta electroquímica con respecto a la registrada con el electrodo no modificado.

El término electrodos modificados se emplea en un sentido más restringido para designar a aquellos en los que se fija una especie electroactiva sobre el material que constituye el electrodo de base, de forma que el electrodo adquiere las propiedades electroquímicas de la especie inmovilizada. Estos electrodos se han utilizado tradicionalmente para la determinación de analitos en disolución. La sensibilidad se ve incrementada, con respecto a métodos electroanalíticos que utilizan electrodos convencionales no modificados, por la posibilidad de llevar a cabo una etapa de preconcentración de los analitos desde el seno de la disolución mediante la inmovilización en el electrodo de ligandos, quelatos metálicos, intercambiadores de iones, polímeros, zeolitas, arcillas y silicatos [19, 20]. Esta preconcentración, que usualmente requiere la aplicación de un potencial constante previo a la etapa de determinación, se ha demostrado que es muy útil para el análisis de trazas de metales en la denominada Voltamperometría de Redisolución Anódica [21].

En las últimas décadas, el desarrollo de una amplia variedad de electrodos modificados químicamente ha aumentado el alcance de las técnicas electroanalíticas. Aunque el modificador del electrodo actúa normalmente como un agente de preconcentración promoviendo un aumento de la sensibilidad y la selectividad en las determinaciones siguiendo el esquema de la Voltamperometría de Redisolución Anódica clásica (stripping), el modificador del electrodo puede actuar también como analito. Así, la voltamperometría puede proporcionar información sobre la composición de las micropartículas sólidas inmovilizadas en la superficie de un electrodo sustrato. Estos métodos parten del estudio de la respuesta electroquímica de las muestras sólidas utilizadas como modificadores en electrodos de pasta de carbón (EPCs), de película polimérica (EPPs) y electrodos compósitos. Y tienen como antecedente los trabajos realizados por los grupos de Lamache y Bauer [14], y Brainina [15], basados en el estudio de la respuesta electroquímica de sólidos englobados en electrodos de pasta de carbón. Más recientemente, Scholz y colaboradores [16] han desarrollado la técnica de Voltamperometría de Redisolución Anódica abrasiva utilizando electrodos de grafito impregnados con parafina para el análisis de aleaciones, pigmentos y minerales. Estos estudios se centraron originalmente en el registro de las señales de redisolución anódica asociadas con la formación de depósitos metálicos sobre la superficie del electrodo. Todas estas aproximaciones conforman un campo de estudio que está creciendo rápidamente, al que se le ha asignado el nombre de Electroquímica del Estado Sólido o Electroquímica de Micropartículas Sólidas [17], objeto de recientes trabajos de revisión [18]. Dada la elevada sensibilidad de estas metodologías, su uso puede resultar de particular interés en el campo de la conservación y restauración del patrimonio histórico y cultural, donde frecuentemente sólo hay disponibles micro o submicromuestras.

La metodología utilizada en los primeros trabajos de electroquímica de sólidos establecía la utilización de electrodos de pasta de carbono (EPC). Pero el principal

inconveniente en el uso de los EPCs es la existencia de fuertes corrientes de fondo y las dificultades para recuperar la muestra. Como alternativa, se ha estudiado previamente la modificación mediante formación de películas poliméricas [22] y la transferencia por abrasión sobre electrodos compósitos de grafito/polímero y de grafito impregnados de parafina (paraffin-impregnated graphite electrodes, PIGEs).

IV.4. TÉCNICAS DE REFERENCIA O AUXILIARES

Aunque centrada en Electroquímica, en el desarrollo de la Tesis se han empleado una serie de técnicas que hemos dado en denominar auxiliares, aunque su importancia es patente de cara a la complementación, contrastación y validación de los resultados electroquímicos. Nos limitaremos a una enumeración de las mismas, sin entrar en una descripción de sus fundamentos y características.

Microscopía convencional y con luz polarizada, dirigida al examen de micromuestras y de superficies de electrodo modificadas, estratigrafías, etc.

Microscopía Electrónica de Barrido con Espectrometría de Rayos X de Dispersión de Energías (scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectrometry, SEM/EDX), utilizada para el examen micromorfológico y textural de muestras y determinación de la composición elemental de las mismas. Cabe recordar que esta técnica proporciona información precisa sobre áreas “puntuales” de la muestra, proporcionando una información sobre distintos componentes de capas pictóricas, superficies de vidrios, etc.

La técnica anterior se ha utilizado acoplada a dispositivos de análisis de imagen y criogénicos en el estudio de vidrios arqueológicos, con objeto de determinar espesores de capas de alteración, distribución y morfología de las alteraciones, homogeneidad y capacidad de llenado y cubrimiento de las capas poliméricas de consolidación utilizadas en la protección de los fragmentos cerámicos intervenidos.

Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectrometry, FT-IR), técnica utilizada para la caracterización de patrones de pigmentos y muestras.

Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction, XRD), dirigida a la caracterización mineralógica de muestras y materiales de referencia.

IV.5. DISEÑO EXPERIMENTAL

a) Primera fase: Estudio de pigmentos pictóricos inorgánicos. El trabajo a realizar se llevó a cabo en varias etapas:

ETAPA 1 Estudio preliminar de los registros obtenidos en electrodos modificados de pasta de carbón, película polimérica, y electrodos de grafito de pigmentos pictóricos inorgánicos, que incluyen en su composición elementos metálicos que dan respuestas electroquímicas, acompañadas de picos de redisolución anódica de depósitos metálicos comparando las técnicas de Barrido Lineal, Cíclica y Diferencial de Impulsos.

ETAPA 2 Caracterización e los registros voltamperométricos de patrones de diversos pigmentos inorgánicos no estudiados hasta el momento: pigmentos de cobre y “tierras” de hierro, modificando las condiciones electroquímicas y químicas.

ETAPA 3 Selección del tipo de electrodo modificado a utilizar, optimización del procedimiento de preparación de los electrodos y búsqueda de nuevos electrodos de trabajo que permitan obtener mejores respuestas.

ETAPA 4 Caracterización de los registros voltamperométricos y estudio sistemático de la influencia de diferentes variables químicas (electrolito soporte) y electroquímicas (velocidad de barrido, amplitud de impulso, etc.).

ETAPA 5 Optimización de las condiciones para la identificación de pigmentos en micromuestras.

ETAPA 6 Aplicación de la metodología propuesta al análisis de mezclas de pigmentos, de posibles alteraciones y finalmente, de muestras reales de distinta naturaleza.

b) Segunda fase: Tras valorar los resultados obtenidos para la identificación de pigmentos inorgánicos y sus posibles alteraciones, se llevó a cabo el estudio productos de alteración en vidrios arqueológicos. Para ello se dispone de fragmentos de vidrio encontrados en diversos yacimientos arqueológicos. La finalidad de los estudios realizados con este tipo de muestras es la de conocer más a fondo la estructura de estos vidrios e identificar de forma inequívoca las alteraciones que pueden sufrir para realizar su restauración y conservación de la forma más adecuada., así como profundizar en los conocimientos históricos. En este caso el trabajo también se llevó a cabo en varias etapas:

ETAPA 1 Examen de las piezas mediante microscopía óptica para determinar su morfología y el tipo de alteraciones superficiales que presentan, registrando los resultados mediante la realización de fotografías en aumento de cada pieza de vidrio.

ETAPA 2 Toma de muestras para realizar el estudio mediante diferentes técnicas, también con la ayuda del microscopio óptico. Preparación de estratigrafías con algunas de las muestras tomadas.

ETAPA 3 Estudio por microscopía electrónica de las muestras englobadas en resina para determinar su composición química y la estructura laminar que presentan las alteraciones superficiales, tomando también microfotografías de ellas.

ETAPA 4 Procesado de las imágenes tomadas con el microscopio óptico y electrónico mediante análisis de imagen, con el fin de determinar parámetros morfológicos de las áreas de vidrio corroídas.

ETAPA 5 Realización de experimentos electroquímicos para verificar la presencia de óxidos de hierro y manganeso en los fragmentos alterados, con el fin de extender la metodología establecida durante la primera fase al análisis de vidrio corroído.

c) Tercera fase: Estudio de pigmentos pictóricos orgánicos, teniendo en cuenta los grupos cromóforos responsables de su color. Por ello para el estudio se clasificaron los pigmentos de interés en función de la estructura química de su componente principal y a la vez responsable del color. En una primera etapa se estudiaron los pigmentos antraquinónicos, susceptibles de proporcionar una respuesta electroquímica bien definida, extendiéndose posteriormente a flavonoides y a azafrán y cúrcuma. En todos los casos se siguió una secuencia:

ETAPA 1 Estudio preliminar de los registros obtenidos en electrodos modificados con cada patrón de colorante sólido, utilizando voltamperometrías cíclica y de onda cuadrada y utilizando un medio no acuoso y polar, el acetonitrilo.

ETAPA 2 Estudio de los registros obtenidos en electrodos modificados con cada patrón de colorante sólido utilizando un medio no acuoso y algo menos polar, el diclorometano.

ETAPA 3 Estudio de los registros obtenidos en electrodos modificados con cada patrón de colorante sólido, utilizando un medio acuoso y polar, el tampón acético/acetato.

ETAPA 4 Caracterización y comparación preliminar de los registros voltamperométricos con el fin de observar si aparecen diferencias significativas entre las respuestas de los distintos colorantes que permitan la identificación.

ETAPA 5 Estudio sistemático de la influencia de diferentes variables químicas y electroquímicas: aplicación de diferentes ciclos de polarización, empleo de diferentes electrolitos, variaciones sistemáticas de velocidad de barrido, frecuencia, etc. Empleo de métodos sustractivos y derivativos (deconvolución semi-derivativa, etc.).

ETAPA 6 Selección de las condiciones más favorables para la identificación de pigmentos en micromuestras.

ETAPA 7 Aplicación de la metodología propuesta al análisis de mezclas de colorantes y de muestras reales.

V. MATERIALES Y MÉTODOS

V.1. MATERIALES

Para la realización del trabajo se han utilizado como patrones pigmentos disponibles comercialmente. Estos pigmentos son: verdigrís, de la mina histórica en el Monte Amiata al Sur de La Toscana; azurita natural, extra-finamente dividida; tierra verde, y tierra de Siena, (Kremer, Farbmühle, D-88317 Aichstten/Allgäu, Alemania) que fueron suministrados por AP Fitzpatrick, Londres, Inglaterra. Rojo indio, ocre amarillo y marrón Van Dyke (Winsor & Newton, Ltd., Harrow, Wealdston, Middlesex HA3 5RH, RU) que fueron suministrados por Viguer S.L. Productos de Arte y Conservación, Valencia, España. Malaquita (Zecchi-Colori-Belle Arti, Via dello Studio 19r, 50122, Florencia, Italia). Resinato de cobre que fue preparado en el laboratorio por fusión de resina de colofonia con acetato de cobre de acuerdo al procedimiento descrito en la bibliografía [13].

Para la realización del trabajo se han utilizado patrones de productos naturales disponibles comercialmente: colorantes naturales henna, granza, aloe, cochinilla, kermes, goma laca (AP Fitzpatrick, Londres, U.K.). Purpurina, alizarina (p.a. Aldrich, St. Louis, EE.UU). Sangre de dragón, goma guta, cártamo y cúrcuma fueron suministrados por AP Fitzpatrick (BethnalGreen, Londres UK). Gualda, fustete viejo, palo de Campeche y palo de Brasil fueron suministrados por Kremer (Aichstetten/Allgan Alemania). Se utilizaron luteolina (3',4',5',7- tetrahidroxiflavona) y morina (2',3',4',5,7-pentahidroxiflavona) (Aldrich), como compuestos de referencia.

En la preparación de las disoluciones acuosas que sirvieron de electrolito para los experimentos electroquímicos se utilizó ácido acético (Probus), acetato de sodio (Probus) y ácido clorhídrico (Probus), siempre empleando agua de calidad nanopure. Otros reactivos utilizados fueron H_3BO_3 (Panreac), Na_2MoO_4 (Merck), $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (panreac), Na_2MoO_4 (Merck), MeCN, CH_2Cl_2 (p.a. Fisher: Loughboruogh, UK), como sal de fondo Bu_4NPF_6 (purísimo, Fluka: Buchs, Suiza), H_3BO_3 (Panreac), Na_2MoO_4 (Merck), $AlCl_3 \cdot nH_2O$ (Panreac), $NaClO_4$ (Merck), $HClO_4$ (Panreac), NaOH (Panreac).

Como polímero para la preparación de los electrodos modificados de película polimérica se ha utilizado Paraloid B72 y Elvacite 2044 (Rohm and Haas Co., Filadelfia, EE.UU.) suministrado por Dumirestauro Productos de Conservación, Valencia, España.

Para preparar los electrodos compósito se utilizó grafito en polvo (tamaño de partícula 1-2 μm , Aldrich, St. Louis, EE.UU) y resina de poliéster Estratil AL-100, estireno como disolvente, octoato de cobalto como catalizador y peróxido de etilmetilcetona (Rhone-Poulenc, suministrada por Glaspol Composites S.L., Valencia, España)

V.2. INSTRUMENTACIÓN

Los voltamperogramas de las distintas técnicas empleadas en las experiencias realizadas se han obtenido utilizando dos instrumentos diferentes: un polarógrafo Metrohm E506, para el estudio de pigmentos inorgánicos, y un analizador voltamperométrico BAS CV 50W, tanto para el estudio de ciertos pigmentos inorgánicos, como para el de vidrios arqueológicos y colorantes. No obstante, en todos los casos se ha utilizado para la detección un sistema de tres electrodos, como se muestra en la **Figura 16**:

- a) **un electrodo de trabajo**, de distinta naturaleza y modificado de una determinada forma en función del tipo de sustancia a analizar:
 - electrodo de carbono grafito vitrificado
 - electrodo compuesto de grafito/poliéster
 - electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE)
- b) **un electrodo de referencia**:
 - electrodo saturado de calomelanos (ESC)
 - electrodo de Ag/AgCl(3 M NaCl)
- c) **un electrodo auxiliar**:
 - electrodo de hilo de platino

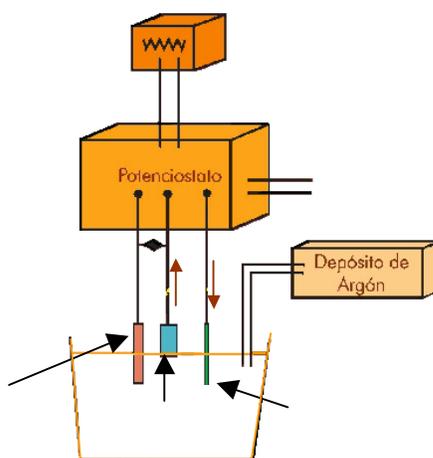


Figura 16. Esquema del analizador voltamperométrico utilizado en los experimentos

V.3. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS

Electrodos de pasta de carbón

Se preparó el electrodo de pasta de carbón mezclando grafito en polvo (50% en peso) y aceite de parafina (35% en peso), y depositando una porción de la pasta resultante sobre la superficie del electrodo base de carbón vitrificado. Para el recubrimiento del electrodo con pigmento se preparó una suspensión del pigmento en acetona, mezclando 0.1 mg de éste, previamente pulverizado en un mortero de ágata, con 0.1 ml de acetona. La suspensión se homogeneizó en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos y después se depositó sobre el electrodo de pasta unos microlitros de ella, dejando evaporar al aire el disolvente.

Electrodos de película polimérica

Se ha escogido para la preparación de este tipo de electrodos un copolímero de etil metacrilato (70%)-metil acrilato (30%) (P[EMA/MA]) [44], la resina acrílica Paraloid B72 y el homopolímero de n-butil metacrilato (PnBMA) Elvacite 2044, disponibles comercialmente, por su capacidad para formar películas delgadas uniformes, su buena adhesión sobre todo tipo de sustratos, su estabilidad mecánica, su porosidad uniforme, su elevada solubilidad en disolventes orgánicos tales como acetona, tolueno o xileno y su insolubilidad en agua. Aunque se ha recogido información sobre la oxidación y otros cambios, tales como el entrecruzamiento por la exposición de los acrilatos a radiación ultravioleta y reacciones de escisión de la cadena de los PEMA, éstos tienen lugar de forma significativa cerca de la temperatura de la transición vítrea ($T_g=40^\circ\text{C}$ para el Paraloid B72), mientras que a temperatura ambiente ocurren lentamente. Por esta razón, el Paraloid B72 y el polímero acrílico Elvacite 2044 (con características similares) se consideran un patrón de estabilidad en el campo de la restauración [45]. La porosidad de las películas formadas tanto de Elvacite 2044 como de Paraloid B72 diluido al 0.1% en acetona (las condiciones del medio eran 25°C y 39% de humedad relativa) se controla mediante Microscopía Electrónica de Crio-Barrido (Crio-MEB). Con esta técnica también se ha podido estimar que el espesor de estas películas está entre 2-5 μm . El uso de electrodos modificados de poli(metil metacrilato) se ha recomendado para el análisis de redisolución anódica [46]. El empleo de electrodos modificados mediante película de Elvacite 2044 y Paraloid B72 proporciona buenos resultados en el análisis electroquímico de vidriados recientemente desarrollado [34].

El recubrimiento de los electrodos con pigmento se llevó a cabo combinando el método de Scholz y colaboradores [28, 47-50] para la Voltamperometría de Redisolución Anódica Abrasiva con los propuestos por Bard y colaboradores [47], Liu y Anson [48], Li y Calzaferri [28], Bessel y Rolison [49], de la siguiente forma: en un vial de vidrio pequeño se mezclaron 0.1 mg del pigmento, previamente pulverizado en un mortero de ágata, con 0.1 ml de la disolución al 0.1% del polímero acrílico Paraloid B72 en acetona. Seguidamente, la dispersión resultante se puso en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos para su homogeneización. Finalmente, el electrodo modificado se consiguió transfiriendo unos pocos microlitros de esta dispersión a la

superficie de un electrodo de carbón vitrificado, previamente activado, dejando después que el disolvente se evapora al aire. La activación del electrodo de carbón vitrificado se hizo puliendo la superficie del electrodo con una suspensión acuosa de 0.1 μg de alúmina sobre un papel abrasivo. Los recubrimientos así preparados contienen entre 0.5-1.5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ del pigmento seco.

Electrodos combinados de pasta de carbón y película polimérica

Primero se preparó el electrodo de pasta de carbón de la forma indicada anteriormente. Después se llevó a cabo el recubrimiento de este electrodo con pigmento de igual forma que en el caso anterior: en un vial de vidrio pequeño se mezclaron 0.1 mg del pigmento, previamente pulverizado en un mortero de ágata, con 0.1 ml de la disolución al 0.1% del polímero acrílico Paraloid B72 en acetona. Seguidamente, la dispersión resultante se puso en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos para su homogeneización. Finalmente, se transfirieron unos pocos microlitros de la suspensión a la superficie del electrodo de pasta de carbón acabado de preparar y se dejó evaporar el disolvente al aire. Los recubrimientos así preparados contienen entre 0.2-0.5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ del pigmento seco.

Electrodos compuesto de grafito/poliéster

La preparación se llevó a cabo utilizando la resina de poliéster Estratil AL-100 disuelta en estireno (33%), que actúa como monómero reactivo, de acuerdo con el procedimiento previamente descrito [34]. La reacción de copolimerización fue catalizada por octoato de cobalto incorporado en la disolución de polímero inicial (0.07% (v/v)). La reacción se inició mediante la adición de peróxido de etilmetilcetona (2% (v/v)). La viscosidad del polímero inicial a 298 K fue de 5 dPs. Como material conductor se utilizó grafito en polvo. El electrodo compuesto fue preparado añadiendo el 45% en peso de grafito al 55% en peso de la resina acabada de preparar y homogeneizando la mezcla con agitador magnético. Esta composición confiere a la pasta compuesto la fluidez necesaria para ser trasvasada al molde. Se usó un molde de goma cilíndrico (2 cm altura, 0.3 cm diámetro). La reacción de polimerización fue llevada a cabo a temperatura ambiente (298 K) y el tiempo de curado fue de 45 minutos, transcurridos los cuales se procedió al pulido de la superficie del electrodo mediante discos abrasivos de CSi y dispersión acuosa de alúmina de tamaño de partícula 0.3 μm .

Para la modificación de los electrodos compuesto preparados con el pigmento a estudiar, se tomaron de 0.1-1 mg del pigmento patrón, se pulverizaron en un mortero de ágata y se depositaron sobre una placa de porcelana formando una fina capa de material. Después, la superficie del electrodo compuesto de grafito/poliéster se presionó suavemente sobre la muestra hasta transferirla completamente a la superficie del electrodo. La superficie del electrodo se limpió después con agua y se presionó sobre un papel seco para eliminar las partículas mal adheridas.

Electrodos impregnados de parafina

Electrodos de grafito impregnados de parafina (PIGES) consisten en unas varillas cilíndricas de 5 mm de diámetro de grafito impregnado bajo vacío de parafina,

proporcionados por el profesor F. Scholz (Universidad de Greifswald, Alemania). Los detalles de la preparación se describen en las referencias [16,17].

Para preparar los PIGES modificados con materiales de referencia y muestras sólidas, se pulverizó una cantidad entre 0,1 – 1 mg del material en un mortero de ágata invertido, homogeneizando y depositando el material resultante formando una capa fina. Seguidamente se transfirió una porción de la muestra sobre el electrodo, frotando éste sobre ella.

Para preparar PIGES modificados con muestras textiles, una fibra (de masa inferior a 1 mg) se sumergió en una gota de MeOH + HCl durante 10 minutos en una placa de porcelana y luego se secó al aire. Después, la parte inferior del electrodo se presionó repetidamente sobre el residuo y la propia fibra, siendo más tarde transferido a la celda para las medidas electroquímicas.



Figura 17. Imagen que muestra la modificación de un electrodo de trabajo de carbono vitrificado con la muestra a analizar.

V.4. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron a 298 K después de sumergir los electrodos modificados en diversas disoluciones que han servido de medio electrolítico. El electrodo de referencia se separó de la celda mediante un puente salino. Para todos los experimentos se llevó a cabo la eliminación del oxígeno disuelto en las disoluciones de electrolito mediante burbujeo de argón durante 7-10 minutos. Además, para evitar efectos de contaminación se renovaron estas disoluciones después de las medidas electroquímicas correspondientes a cada pigmento. Los electrodos de trabajo modificados con pigmento se sumergieron en la celda electroquímica de forma que solo el extremo inferior del electrodo estuviera en contacto con la disolución de electrolito. Este procedimiento proporciona un área de electrodo casi constante y corrientes de fondo reproducibles.

En el caso de los experimentos que requirieron pasos previos de polarización, las condiciones que se seleccionaron para el acondicionamiento del electrodo fueron: como potencial de inicio 0.0 V, potenciales límite +1.25 y -1.25 V, velocidad de barrido de potencial 100mV/s y número de ciclos entre 1-50. Tras realizar estos pasos previos de polarización, los voltamperogramas para la detección se obtuvieron utilizando las condiciones generales anteriormente descritas.

Los experimentos electroquímicos se realizaron a 298 K en una celda de tres electrodos bajo atmósfera de argón, utilizando un electrodo de referencia de AgCl (NaCl 3 M)/Ag y un electrodo auxiliar de hilo de Pt.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VI.1. IDENTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PIGMENTOS DE COBRE Y SUS PROCESOS DE ALTERACIÓN

Trabajo: "Electrochemical analysis of the alterations in copper pigments using charge transfer coefficient/peak potencial diagrams. Application to microsamples of baroque wall paintings attached to polymer film electrodes". *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369, 576-581 (2001).

VI.1.1. Introducción

En trabajos previos se había desarrollado una metodología electroquímica basada en la inmovilización de micromuestras de pigmentos de cadmio, mercurio, plomo y zinc, todos ellos caracterizados por la formación de depósitos metálicos y la consiguiente aparición de intensos picos de redisolución anódica. El trabajo se planteó como una continuación centrada en los pigmentos de cobre. Se trata de un grupo relativamente homogéneo de materiales para el que previamente se había constatado una relativamente elevada semejanza en sus propiedades electroquímicas. Esto proporcionaba una considerable mayor dificultad en su identificación, a lo que se unía la coexistencia de productos de alteración.

VI.1.2. Objetivos

El propósito de este trabajo fue el estudio de los posibles mecanismos de alteración derivados del envejecimiento de los pigmentos de cobre.

Esto incluye la identificación electroquímica de los pigmentos de cobre y de sus posibles productos de alteración y la elucidación de los posibles esquemas de reacción responsables de los procesos de alteración.

Aplicación de la metodología propuesta al análisis de diversas muestras reales procedentes de pinturas murales.

VI.1.3. Metodología

La identificación de los pigmentos de cobre y sus productos de alteración se ensayó mediante Voltamperometría de Barrido Lineal y Cíclica, utilizando como elementos de diagnóstico identificativo diagramas bidimensionales de los coeficientes de transferencia de carga, calculados a partir de los diagramas de Tafel de procesos de disolución reductiva, vs. el potencial de pico. Se utilizaron electrodos de película polimérica de Elvacite 2044, modificados con los pigmentos patrón y posteriormente con las distintas muestras de arte depositadas sobre carbón vitrificado y pasta de carbono.

VI.1.4. Muestras estudiadas

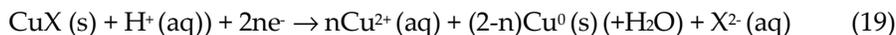
Se estudió un conjunto de micromuestras extraídas de los frescos de la cúpula elíptica de la nave central de la Basílica de la Virgen de los Desamparados (Valencia, España) pintados por el pintor real Antonio Palomino (1701-1704), sometida en aquel momento a un meticuloso proceso de restauración. Estas muestras fueron extraídas de diferentes áreas verdeazuladas de la cúpula en las que los restauradores tenían dificultades para limpiar la superficie de la pintura con agua desionizada.

VI.1.5. Resultados y discusión

Se realizaron Voltamperometrías de Barrido Lineal y Cíclicas para cada pigmento individual y para mezclas binarias de ellos, que sirvieron posteriormente como patrones para la identificación de dichos pigmentos en las muestras reales. Se obtuvieron respuestas voltamperométricas características con la inmersión de los electrodos modificados en soluciones acuosas de Hac/NaAc, NaClO₄, NaCl y NaNO₃. Los datos obtenidos con esta metodología se compararon finalmente con los datos obtenidos por SEM/EDX y FT-IR, con el fin de validar los resultados y asegurar la identificación de los productos de alteración.

La **Figura 18** muestra los voltamperogramas cíclicos para una serie de pigmentos de cobre transferidos sobre electrodos combinados de pasta de carbón/película polimérica en NaNO₃ 0.50 M. La morfología de los CVs para la azurita y malaquita es casi idéntica y consiste en un pico catódico único a -0.25 V vs. SCE (C₁), seguido, en el barrido anódico correspondiente, por dos picos a +0.15 (A₁) y +0.06 (A₂) V. Para el verdigrís se obtiene un prominente pico catódico a -0.06 V, seguido por un hombro poco definido a -0.50 V. El CV para los electrodos modificados con trihidroxiclورو de cobre es similar, con potenciales de pico a -0.25 y -0.55 V. En todos los casos, la electroquímica observada puede ser descrita en términos de una etapa principal de reducción bielectrónica que conduce a la formación de cobre metálico y la subsiguiente reoxidación a iones Cu²⁺ en solución. Por el contrario, el resinato de cobre presenta dos picos de reducción sucesivos a -0.06 y -0.22 V acoplados con dos picos anódicos a +0.04 y +0.16 V, lo cual sugiere la aparición de dos procesos monoelectrónicos sucesivos. Esta respuesta, semejante a la observada para las disoluciones de Cu(II) en medio cloruro concentrado, consiste en dos procesos monoelectrónicos separados y bien definidos. Los CVs de los electrodos modificados con los pigmentos en contacto con medios ácidos (Hac/NaAc y HCl) muestran un patrón voltamperométrico similar al del Cu(II) en disolución, lo que sugiere que la respuesta electroquímica en este caso puede atribuirse predominantemente a los iones Cu²⁺ disueltos.

Por consiguiente, para promover reacciones electroquímicas características de las fases sólidas, deben utilizarse electrolitos neutros no complejantes. Así pues, el proceso electroquímico puede ser descrito como la disolución reductiva de micropartículas del sólido unidas a las superficies de los electrodos, como ha descrito recientemente Grygar para el caso de óxidos e hidróxidos. Para dichos procesos, la velocidad de la disolución reductiva depende de la distribución de forma y tamaño de las partículas, la composición química de las fases sólidas y del electrolito. La velocidad global de reacción está limitada presumiblemente por la protonación o adición de un complejante, la cual precede al proceso de transferencia de carga, que va seguido por la eliminación de los iones Cu(II) de la superficie del electrodo. Por tanto, la reducción de azurita, malaquita, verdigrís y trihidroxiclورو de cobre puede representarse como un proceso acoplado de transferencia electrónica/transferencia protónica:



Donde (s) hace referencia a la fase sólida (cristalina) y (aq) a la fase disolución. En el caso del resinato de cobre, lo que ocurre es que el resinato de Cu(I) intermedio está estabilizado relativamente respecto de la dismutación a Cu(II) y Cu(0) y aparecen dos pares redox monoelectrónicos. Como era de esperar, la región anódica de los CVs es similar para todos los compuestos de cobre estudiados, estando dominada por la oxidación de la capa metálica generada previamente por las especies de Cu(II) en disolución.

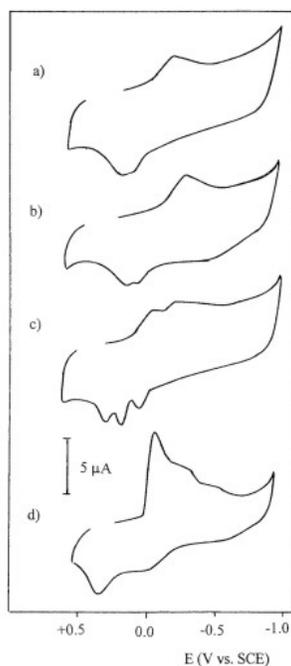


Figura 18. CVs de electrodos de EPPs en NaNO_3 0.50 M, modificados con: a) azurita; b) malaquita; c) trihidroxicloruro de cobre y d) verdigrís. Velocidad de barrido de potencial 50 mV/s .

Los datos experimentales para la azurita y malaquita, concuerdan con el modelo de Brainina y colaboradores para la reducción irreversible de partículas sólidas en un electrodo de pasta de carbón, a juzgar por las dependencias lineales observadas entre la corriente de pico y la velocidad de barrido de potencial, v , y el potencial de pico, E_p , y el $\log v$. En el caso del verdigrís, la corriente de pico llega a ser proporcional a $v^{1/2}$, como es de esperar para un proceso controlado por difusión en el que estén involucradas especies en fase disolución, lo cual sugiere que el proceso de disolución no puede considerarse como el paso determinante de la velocidad de reacción del proceso de disolución reductiva global.

Como se muestra en la **Figura 19**, los LSVs para la malaquita, azurita, verdigrís y trihidroxicloruro de cobre presentan picos bien definidos a velocidades de barrido relativamente bajas, los cuales permiten identificar dichos pigmentos. Con este propósito, se realizaron ensayos de repetibilidad sobre una serie de 10 electrodos recién preparados cuyos resultados se resumen en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Potenciales de pico en EPPs modificados con pigmento. Pruebas de repetibilidad para EPPs recién preparados llevando a cabo 10 determinaciones repetidas con micromuestras de los patrones de los pigmentos, a partir de los CVs a 50 mV/s en 0.50 M NaNO₃. Los potenciales de pico se miden en mV frente al ESC y las desviaciones estándar en %.

MODIFICADOR	CVs					
	E _{pc}	S _b	E _{pc}	S _b	E _{pc}	S _b
	(par II/0)					
Azurita	-203	1.0	+157	2.0	+61	
Malaquita	-286	1.2	+156	2.0	+65	
Verdigrís	-66	1.5	+160	2.5		
Trihidroxicloruro de cobre	-315	2.0	+152	2.2		
Resinato de cobre	-65	3.5	(par II/I)		+280	2.0
	-217	3.1	(par I/0)		+160	2.5

La **Figura 20** muestra los LSVs para diferentes electrodos modificados con muestras reales sumergidos en NaClO₄ 0.50 M. La comparación con los voltamperogramas registrados para los electrodos modificados con los patrones de los pigmentos revela semejanzas, pero también diferencias significativas entre ellos. Así, para las muestras 4 y 6 aparece un pico catódico cerca de 0 V que crece rápidamente, lo cual sugiere que el pigmento utilizado en ambas piezas es el verdigrís. No obstante, la morfología observada en dichas muestras se aparta de la registrada en los electrodos modificados con verdigrís, que tiene la apariencia de dos ondas superpuestas, sugiere que la señal electroquímica del pigmento original está superpuesta con la de su/s producto/s de alteración. En todas las muestras se observaron rasgos similares; por ejemplo, para la muestra 3, se distinguen dos picos solapados, como se observa en la misma figura.

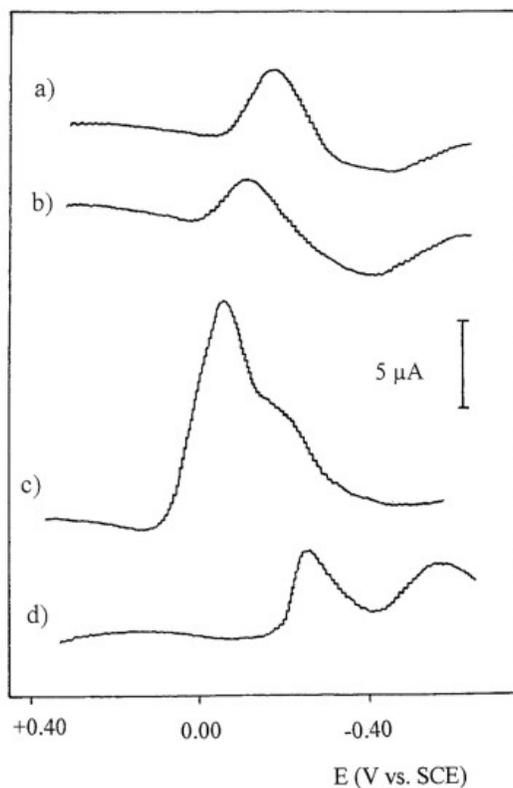


Figura 19. Voltamperogramas catódicos de barrido lineal para EPPs modificados con: a) malaquita; b) azurita; c) verdigrís y d) trihidroxicloruro de cobre. Como electrolito se utilizó NaClO_4 0.50 M y la velocidad de barrido de potencial 10 mV/s.

Para intentar identificar los componentes individuales presentes en las muestras pictóricas, se construyeron diagramas de Tafel con los datos de corriente-potencial del tramo creciente de los LSVs para los cuales es posible obtener una relación lineal entre $\ln i$ y E . La pendiente de dichas representaciones permite obtener los coeficientes de transferencia de carga, αn , una constante de velocidad electroquímica aparente, k . En una muestra constituida por partículas de diferentes materiales electroactivos, cabe esperar que la respuesta $i = f(E)$ observada corresponda a la suma de las contribuciones independientes de los sólidos involucrados. Si se trata, como en nuestro caso, de señales estrechamente solapadas, cabe esperar el registro de una

única onda o pico cuyos parámetros cinéticos aparentes sean intermedios entre los determinados para los componentes puros.

Para sistemas binarios en los que los potenciales de electrodo formales están separados por menos de 100 mV, la curva corriente-potencial teórica tiene la apariencia de un única onda voltamperométrica indiferenciada, la cual conduce a una representación de Tafel casi lineal cuya pendiente es intermedia a la de las ondas individuales de los componentes separados. Dicha pendiente define un coeficiente de transferencia de carga aparente que puede calcularse fácilmente para cada muestra. Los valores estimados de k y α se recogen en la **Tabla 9**.

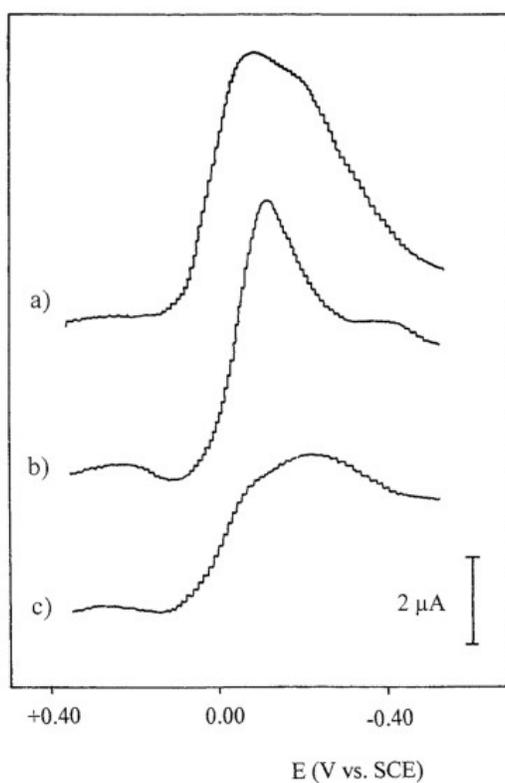


Figura 20. Voltamperogramas catódicos de barrido lineal para EPPs modificados con: a) muestra 4; b) muestra 6 y c) muestra 3. Como electrolito se utilizó NaClO_4 0.50 M y la velocidad de barrido de potencial de 10 mV/s.

Para identificar los componentes de las muestras, se han utilizado diagramas bidimensionales incorporando diferentes pares de los parámetros electroquímicos medidos. En la **Figura 21** se muestra la representación del coeficiente de transferencia de carga aparente *vs.* el primer potencial de pico para pigmentos y muestras.

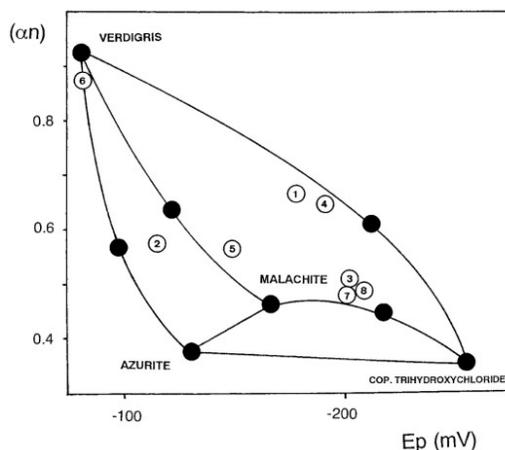


Figura 21. Representación de los coeficientes de transferencia de carga aparentes calculados a partir de la pendiente de las diagramas de Tafel como función del potencial de pico obtenido a partir de LSVs a 60 mV/s. Los puntos negros representan los pigmentos patrón y sus mezclas, mientras que los círculos representan las distintas muestras estudiadas.

Como se señalará más en detalle en el Capítulo siguiente, la porción del pico y post-pico de los voltamperogramas debe ser dependiente tanto de la composición de la fase sólida como de la distribución de formas y tamaños de las partículas que la constituyen. Por el contrario, la porción inicial de la curva voltamperométrica sería exclusivamente dependiente de la cinética de la transferencia electrónica, característica del material sólido pero independiente de la granulometría.

Es interesante resaltar que, a pesar de la similitud en sus potenciales de electrodo formales, los puntos representativos de los pigmentos individuales están bien separados en un diagrama de este tipo. Todos los picos correspondientes a las muestras caen cerca de las líneas que unen los puntos representativos para pares de productos puros, como más o menos era de esperar al asumir la superposición de procesos de electrodo independientes en sistemas de dos componentes.

En la **Tabla 9** se introduce la constante de velocidad aparente, k_{app} , que puede utilizarse empleando el formalismo de Tafel al modelo de Grygar para describir la disolución reductiva (u oxidativa) de sólidos electroactivos depositados sobre un

electrodo inerte. Como se verá en el capítulo siguiente, la porción inicial de los picos voltamperométricos puede aproximarse mediante la ecuación:

$$i = Q_0 k_0 e^{-\alpha n F E / RT} = k_{app} e^{-\alpha n_a F E / RT} \quad (20)$$

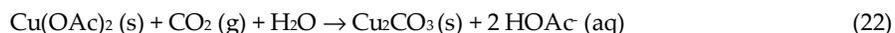
en esta ecuación Q_0 representa la carga correspondiente a la reducción (u oxidación) de la cantidad inicial de sólido electroactivo y k_0 la constante de velocidad al potencial cero (es decir, al potencial del electrodo de referencia). El término αn_a contiene el producto del coeficiente de transferencia electrónica por el número de electrones transferidos en la etapa determinante de la velocidad del proceso global. k_{app} se obtiene, por tanto, directamente de la ordenada en el origen de las representaciones de Tafel ($\ln i$ o $\log i$ frente a E) obtenidas en el arranque de los picos voltamperométricos.

Tabla 9. Potenciales de pico, coeficientes de transferencia de carga y constantes de velocidad electroquímica aparentes para EPPs modificados con pigmentos y muestras calculados a partir de los LSVs realizados a 10 mV/s en NaClO₄ 0.50 M. ^a indica que los valores han sido calculados a partir de las gráficas de E_p frente al $\log v$; ^b los valores se han obtenido de los diagramas de Tafel; ^c indica que es relativo al verdigrís. Los potenciales de pico están en mV frente al ESC.

Modificador	E_{pc}	αn^a	αn^b	k_{app}^c
Azurita	-130	0.37	0.38	0.025
Malaquita	-170	0.46	0.45	0.018
Verdigrís	-80	0.96	0.96	1.000
Trihidroxidocloruro de cobre	-255	0.35	0.37	0.004
Verdigrís (50%) + trihidroxidocloruro de cobre (50%)	-210		0.61	
Verdigrís (50%) + malaquita (50%)	-125		0.63	
Verdigrís (50%) + azurita (50%)	-95		0.56	
Malaquita (50%) + trihidroxidocloruro de cobre (50%)	-215		0.40	
Muestra 1	-180		0.66	0.028
Muestra 2	-120		0.59	0.048
Muestra 3	-210		0.47	0.030
Muestra 4	-175		0.65	0.043
Muestra 5	-145		0.57	0.022
Muestra 6	-80		0.92	0.039
Muestra 7	-190		0.49	0.028
Muestra 8	-200		0.49	0.044

Para corroborar los supuestos anteriores, se estudiaron series de mezclas binarias de pigmentos (ver Tabla 9). En todos los casos, los datos electroquímicos coinciden con las expectativas. Como se ilustra en la **Figura 20**, las muestras 1 y 4 pueden asignarse a mezclas binarias de verdigrís y trihidroxicloruro de cobre, mientras que las muestras 2 y 5 deben corresponder a mezclas verdigrís + malaquita, La muestra 6 corresponde esencialmente a verdigrís. Las muestras 3, 7 y 8 pueden asignarse a mezclas ternarias de verdigrís + malaquita + trihidroxicloruro de cobre.

A partir de estos resultados es posible proponer dos caminos de alteración limitantes distintos para los pigmentos de cobre. En medios ricos en iones cloruro el trihidroxicloruro de cobre es el principal producto de alteración, mientras que en medios pobres en iones cloruro y/o humedad, predomina un proceso de carbonatación que conduce a la malaquita y/o mezclas de malaquita + trihidroxicloruro de cobre. Por ejemplo, alguna de las reacciones que podrían tener lugar son:



VI.1.7. Conclusiones

- La metodología electroquímica utilizada proporciona respuestas voltamperométricas características para cada uno de los pigmentos estudiados en contacto con diferentes electrolitos acuosos.
- La utilización de parámetros electroquímicos derivados del análisis de Tafel de la porción inicial de las curvas voltamperométricas permite la utilización de diagramas bidimensionales susceptibles de facilitar la identificación inequívoca de los diferentes pigmentos y de sus eventuales productos de alteración.

VI.2. IDENTIFICACION DE PIGMENTOS DE HIERRO EN MUESTRAS PICTORICAS MEDIANTE VOLTAMPEROMETRIA DE ESTADO SÓLIDO

Trabajo: "Electrochemistry of iron oxide pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite-polyester composite electrodes". Analyst, 126, 1764-1772 (2001).

VI.2.1. Introducción

Los procedimientos de modificación electroódica basados en el empleo de películas poliméricas habían proporcionado un método de identificación satisfactorio para pigmentos de cadmio, cobre plomo mercurio y cinc en muestras pictóricas. Experiencias preliminares revelaron que dicho procedimiento proporcionaba resultados menos satisfactorios para la identificación de pigmentos del grupo de los óxidos de hierro, conocidos genéricamente como “tierras”, que presentan una respuesta electroquímica muy similar y/o no muestran señales de redisolución anódica bien definidas. Es por ello que se planteó la utilidad de modificar la estrategia de modificación electroódica centrándose en el estudio de la mencionada familia de pigmentos.

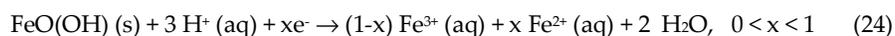
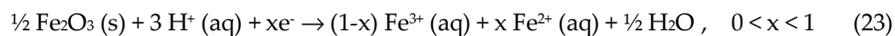
VI.2.2. Objetivos

El propósito de este trabajo fue estudiar la aplicación de la voltamperometría de micropartículas para la identificación de pigmentos de óxidos de hierro. Se trata de una familia de pigmentos fuertemente relacionados que incluye pigmentos utilizados desde tiempos antiguos (tierra verde, rojo óxido de hierro, ocre amarillo) hasta aquellos utilizados en las paletas de color tradicionales (tierra Siena/tostada, tierra sombra/tostado, marrón Van Dyke) y los más utilizados en el siglo XX (negro Marte).

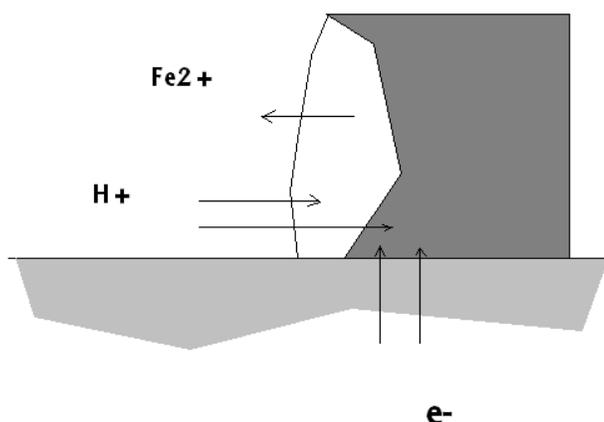
VI.2.3. Antecedentes

La identificación electroquímica de dichos pigmentos se basa en la especificidad del proceso de disolución reductiva de los óxidos e hidróxidos de hierro descrita recientemente por Grygar [22].

La electroquímica de los óxidos e hidróxidos de hierro (III) puede describirse como una disolución reductiva en la que una etapa de protonación precede al proceso de transferencia de carga. Para la *hematita* y *goetita* el proceso electroquímico global puede describirse mediante las ecuaciones:



El cuadro adjunto muestra una representación esquemática de los procesos de disolución reductiva de óxidos de hierro (III).



Las reacciones electroquímicas de este tipo son características de la fase sólida involucrada y su transcurso se ve afectado por el pH y la presencia de otros iones quimioadsorbentes. El problema, en principio, puede tratarse como una reacción de superficie de esferas isotrópicas monodispersas; cuya cinética puede expresarse en términos de una constante de velocidad electroquímica (k , s^{-1}) dependiente del tamaño de partícula y de la heterogeneidad de su distribución.

Bajo ciertas condiciones, el proceso electroquímico puede representarse mediante:

$$i = kQ_0 \left(\frac{Q}{Q_0} \right)^\gamma \quad (25)$$

donde Q_0 y Q son, respectivamente, la carga correspondiente a la cantidad inicial de sustancia y a la cantidad a un tiempo t . γ es un parámetro adimensional representativo de la homogeneidad reactiva del conjunto de partículas introducido por Postma al estudiar la disolución reductiva de ferrihidrita en exceso de ácido ascórbico. El valor de γ se aproxima a la unidad para conjuntos de partículas de fase única que tengan una distribución de tamaño homogénea y se reduce a $2/3$ para partículas esféricas isotrópicas monodispersas.

En el supuesto de que la cinética del proceso de disolución reductiva esté controlada electroquímicamente, la constante de velocidad de dicho proceso puede escribirse como:

$$k = k_o e^{\alpha n F E / RT} \quad (26)$$

ecuación en la que k_o representa la constante de velocidad electroquímica en el potencial cero (el potencial del electrodo de referencia). A partir de aquí, es posible llegar a expresiones para la corriente y el potencial de pico que resultan:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{\alpha n F v}{RT}\right) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{k_d}{d}\right) \quad (27)$$

$$i_p = 0.37 \frac{\alpha n F}{RT} v n F a d c \quad (28)$$

La derivación de estas ecuaciones parte del modelo de Brainina y colaboradores para la reducción/oxidación electroquímica de sólidos englobados en un electrodo de pasta de carbono. Las ecuaciones anteriores se obtienen tomando dicho sistema como una distribución homogénea de partículas isótropas de diámetro d en concentración volumétrica c (de partículas sólidas en la pasta de carbono).

Mientras que la ecuación general de la curva voltamperométrica para un barrido lineal de velocidad v , iniciado a un potencial de arranque E , sería:

$$i = Q_o k_o e^{-\alpha n F E / RT} \left\{ 1 + (1 - \gamma) \frac{k_o R T}{\alpha n F v} \left[e^{-\alpha n F E / RT} - e^{-\alpha n F E^* / RT} \right] \right\}^{\gamma / (1 - \gamma)} \quad (29)$$

Cuando E se encuentre próximo al potencial de arranque, es decir, al inicio de la curva voltamperométrica, la ecuación anterior se reduce a:

$$i = Q_o k_o e^{-\alpha n F E / RT} \quad (30)$$

ecuación que es análoga a la ecuación de Tafel y que permitiría evaluar un coeficiente de transferencia electrónica y una constante de velocidad aparentes.

Interesa destacar que, mientras la curva voltamperométrica en su conjunto (y en particular la región del pico y la posterior) depende acusadamente de la granulometría (expresada por el coeficiente γ), la parte inicial dependería solamente de la cinética del proceso de transferencia electrónica, lo que indica que el análisis de Tafel de la porción inicial de los voltamperogramas de barrido lineal es susceptible de proporcionar una información directa sobre la composición de la fase sólida estudiada, cuestión que se detalla en el apartado siguiente.

Resolución de sistemas multicomponente mediante análisis de Tafel

Consideremos un proceso electroquímicamente irreversible que involucra la reducción de una especie en disolución dando lugar a un pico voltamperométrico bien definido. Es posible demostrar que la parte inicial o de arranque del pico voltamperométrico verifica la relación:

$$i = nFK_s Ac \exp\left[-\frac{\alpha n_a F(E - E_i)}{RT}\right] \quad (31)$$

ecuación en la que k_s representa la constante de velocidad del proceso de transferencia electrónica, α el coeficiente de electrotransferencia, n_a el número de electrones implicados en la etapa determinante de la velocidad del proceso de transferencia electrónica, E_i el potencial inicial del voltamperograma, poseyendo los restantes símbolos su significado habitual. Esta relación permite la determinación de los parámetros cinéticos a partir de la denominada representación de Tafel, de $\ln i$ (o $\log i$) frente a $E - E_i$.

Puede introducirse una variante del procedimiento anterior incorporando la intensidad de pico cuyo valor, para procesos electroquímicos irreversibles puede escribirse como:

$$i_p = Gn(\alpha n_a)^{1/2} AD^{1/2} v^{1/2} c \quad (32)$$

Expresión en la que v representa la velocidad de barrido, D el coeficiente de difusión de la especie electroactiva y G un factor numérico.

Combinando las ecuaciones anteriores, obtenemos la expresión:

$$\ln(i/i_p) = \ln\left(\frac{Gk_s}{\sqrt{\alpha n_a D v}}\right) - \frac{\alpha n_a F}{RT}(E - E_i) \quad (33)$$

que podríamos denominar como representación de Tafel generalizada.

Esta formulación podría extenderse al caso de procesos de disolución reductiva utilizando el modelo desarrollado por Grygar, previamente comentado. Recordemos que este modelo describía el proceso electroquímico de disolución reductiva (u oxidativa) de un sólido depositado sobre un electrodo inerte en términos de una cinética próxima a la de los procesos electroquímicos irreversibles “clásicos” en disolución, quedando la intensidad del pico voltamperométrico descrita por la ecuación (28). En el arranque de la curva voltamperométrica dicha ecuación puede reducirse, de forma aproximada, a la descrita por la ecuación (30), ecuación que corresponde a una dependencia tipo Tafel entre la intensidad y el potencial aplicado, válida con buena aproximación en la parte inicial de la curva voltamperométrica.

Supongamos ahora que el depósito sólido está constituido por dos sólidos electroactivos, X e Y, susceptibles de disolución reductiva (u oxidativa) bajo condiciones próximas. Si tenemos en cuenta que, bajo las condiciones experimentales de la denominada voltamperometría de micropartículas, disponemos de micropartículas aisladas de ambos componentes, X e Y, separadas, cabe esperar que la corriente resultante sea la suma de las corrientes debidas a los procesos de disolución reductiva de X e Y individuales. Puesto que la posición de los correspondientes picos voltamperométricos en relación al eje de potenciales aplicados depende de los parámetros cinéticos y composición del depósito de micropartículas, en general obtendríamos dos picos voltamperométricos separados. En el caso más favorable, sin embargo, las curvas voltamperométricas se encontrarían estrechamente solapadas, de forma que podría aparecer un único pico cuya porción inicial quedaría descrita mediante:

$$i = Q_{oX} k_{oX} \exp\left(-\frac{\alpha_X n_{aX} F}{RT} E\right) + Q_{oY} k_{oY} \exp\left(-\frac{\alpha_Y n_{aY} F}{RT} E\right) \quad (34)$$

en la que los subíndices X e Y indican la atribución al correspondiente componente sólido de los respectivos parámetros electroquímicos.

Esta ecuación no se ajusta a una relación sencilla de tipo Tafel. Podemos considerar aquí dos situaciones extremas. En primer lugar, cuando $Q_{oX} k_{oX} \approx Q_{oY} k_{oY} = Q_o k_o$, se verifica:

$$i = Q_o k_o \exp\left(-\frac{(\alpha_X n_{aX} + \alpha_Y n_{aY}) F}{RT} E\right) \quad (35)$$

Lo que supondría que sería válida una dependencia de tipo Tafel con un factor de electrotransferencia aparente que sería suma de los productos αn_a individuales de X e Y.

En segundo lugar, si ambos componentes electroactivos poseyeran el mismo valor del término αn_a , tendríamos:

$$i = (Q_{oX}k_{oX} + Q_{oY}k_{oY}) \exp\left(-\frac{\alpha n_a F}{RT} E\right) \quad (36)$$

Con ello, obtendríamos una nueva dependencia de tipo Tafel entre la intensidad al inicio de la curva voltamperométrica y el potencial aplicado.

En la práctica, sin embargo, cabe esperar que se presenten situaciones intermedias. Con objeto de valorar la posibilidad de aplicar el análisis de Tafel a la resolución de sistemas multicomponente, se ha procedido a la modelización de diferentes posibles casos. Con objeto de aproximarse en lo posible a sistemas reales, se han utilizado los parámetros correspondientes al análisis de Tafel de la reducción de diferentes compuestos de cobre.

La **Tabla 10** muestra los datos correspondientes al análisis de Tafel de azurita, verdigrís y atacamita obtenido a partir de los voltamperogramas de barrido lineal de muestras de dichos minerales transferidos por abrasión sobre electrodos de grafito impregnados de parafina en contacto con tampón fosfato, pH 7.00. Con objeto de obtener relaciones normalizadas, se ha utilizado el cociente i/i_p anteriormente mencionado. En los tres casos se obtiene excelentes variaciones lineales de $\ln i$ frente a E , como muestran los parámetros estadísticos asimismo registrados en la **Tabla 11**.

Tabla 10. Análisis de Tafel de las curvas voltamperométricas de azurita, verdigrís y atacamita a partir de los voltamperogramas de barrido lineal registrados para electrodos de grafito impregnados de parafina en contacto con tampón fosfato, pH 7.00. Velocidad de barrido 50 mV/s. Potencial de inicio: +850 mV.

E (mV)	Azurita		Verdigrís		Atacamita	
	i/i_p	$\ln(i/i_p)$	i/i_p	$\ln(i/i_p)$	i/i_p	$\ln(i/i_p)$
50	0.252	-0.475	0.196	-0.523	0.358	-0.431
75	0.377	-0.994	0.362	-0.984	0.622	-1.004
100	0.567	-1.505	0.678	-1.444	0.456	-1.542
125	0.168	-1.988	0.101	-1.871	0.205	-2.120
150	0.115	-2.450	0.057	-2.303	0.120	-2.659
175	0.077	-3.037	0.029	-2.749	0.026	-3.631

Tabla 11. Parámetros estadísticos correspondientes al análisis de Tafel de las curvas voltamperométricas de azurita, verdigrís y atacamita recogidas en la tabla 10.

	Azurita	Verdigrís	Atacamita
Ordenada orig.	0.222±0.010	0.87±0.02	1.10±0.03
Pendiente	-0.0159±0.0001	-0.0251±0.0002	-0.0215±0.0002
αn_a	0.407±0.002	0.642±0.005	0.550±0.005
r^2	0.9998	0.9997	0.9996

A partir de estos ajustes se construyeron las curvas teóricas intensidad/potencial para diferentes combinaciones de parejas de componentes. Los resultados se registran en la **Figura 22**, en la que aparecen las curvas voltamperométricas teóricas para azurita, verdigrís y una mezcla al 50% molar de ambos.

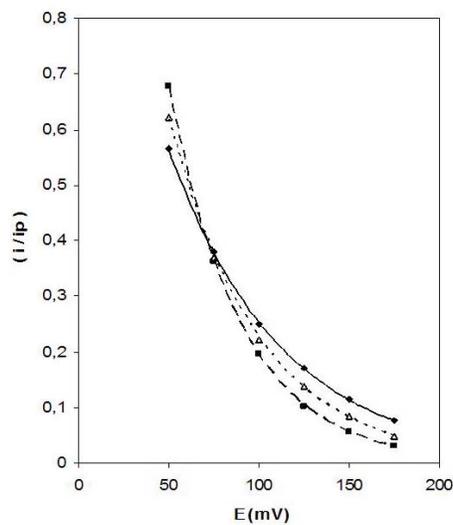


Figura 22. Porción inicial de los picos voltamperométricos correspondientes a azurita (línea continua), verdigrís (línea discontinua) y una mezcla al 50% molar de ambos (línea de puntos).

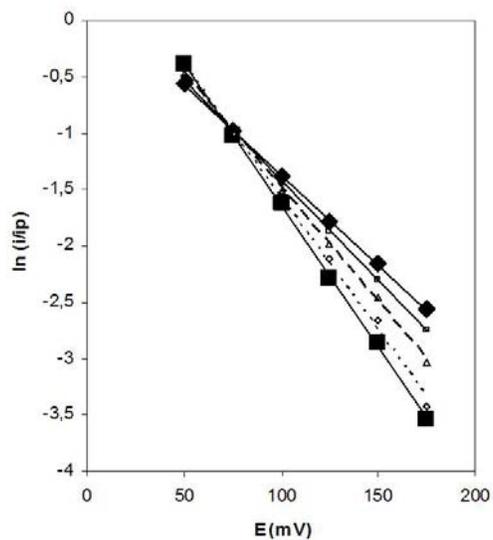


Figura 23. Representaciones de Tafel generalizadas para los voltamperogramas teóricos calculados para mezclas azurita: verdigrís, de composiciones: 75:25, 50:50 y 25:75 en porcentaje molar.

La **Tabla 12** recoge los parámetros estadísticos para el ajuste lineal de $\ln(i/i_p)$ frente a E para las representaciones de la **Figura 23**. Como puede apreciarse, en todos los casos se obtiene un buen ajuste lineal y los valores de pendiente y ordenada en el origen resultan intermedios respecto a los de azurita y verdigrís, respectivamente.

Tabla 12. Parámetros estadísticos correspondientes al ajuste lineal de $\ln(i/i_p)$ frente a E para las representaciones de Tafel para mezclas azurita: verdigrís de composiciones: 75:25, 50:50 y 25:75 en porcentaje molar.

	azurita:verdigrís		
	50:50	75:25	25:75
Ordenada orig.	0.53±0.03	0.349±0.015	0.78±0.08
Pendiente	-0.0202±0.0002	-0.0177±0.0002	-0.0235±0.0007
α_{1a}	0.517±0.004	0.453±0.005	0.60±0.02
r^2	0.9994	0.9998	0.996

Cabe señalar que el tratamiento aquí expuesto es siempre aproximado, de forma que su validez está condicionada al adecuado cumplimiento de las condiciones anteriormente reseñadas, básicamente la de que exista un solapamiento muy estrecho de los picos voltamperométricos. No obstante, incluso en aquellos casos en que el solapamiento no es tan intenso, se consiguen representaciones de Tafel bastante satisfactorias. En este caso, sin embargo, resulta conveniente restringir ligeramente el intervalo de potenciales utilizado, limitándose a la parte inicial de la curva voltamperométrica. Bajo esta premisa, se obtiene una excelente linealidad en las curvas teóricas. El caso de las mezclas azurita:atacamita, recogido en las **Tablas 13** y **14** es ilustrativo de la posibilidad de un uso razonable de las representaciones generalizadas de Tafel para la resolución de mezclas de componentes sólidos electroactivos en casos favorables.

Tabla 13. Análisis de Tafel de las curvas voltamperométricas teóricas para mezclas azurita:atacamita, de composiciones: 75:25, 50:50 y 25:75 en porcentaje molar.

<i>E</i> (mV)	75:25		50:50		25:75	
	<i>i</i> / <i>i_p</i>	<i>ln</i> (<i>i</i> / <i>i_p</i>)	<i>i</i> / <i>i_p</i>	<i>ln</i> (<i>i</i> / <i>i_p</i>)	<i>i</i> / <i>i_p</i>	<i>ln</i> (<i>i</i> / <i>i_p</i>)
75	0.439	-0.824	0.490	-0.713	0.486	-0.723
100	0.277	-1.283	0.276	-1,287	0.330	-1.109
125	0.180	-1.718	0.155	-1,864	0.196	-1.627
150	0.116	-2.156	0.088	-2,430	0.117	-2.143
175	0.074	-2.600	0.050	-2,996	0.071	-2.649

Tabla 14. Parámetros estadísticos correspondientes al ajuste lineal de *ln*(*i*/*i_p*) frente a *E* para las representaciones de Tafel para mezclas azurita: atacamita de composiciones: 75:25, 50:50 y 25:75 en porcentaje molar.

	azurita:atacamita		
	50:50	75:25	25:75
Ordenada orig.	0.496±0.012	0.996±0.007	0.79±0.08
Pendiente	-0.0177±0.0001	-0.0228±0.0001	-0.0195±0.0006
<i>α_{1a}</i>	0.453±0.002	0.583±0.003	0.50±0.14
<i>r</i> ²	0.9999	0.9999	0.997

Podemos destacar como ideas básicas derivadas de este tratamiento:

- Bajo condiciones favorables, mezclas binarias de sólidos electroactivos que proporcionan picos voltamperométricos muy estrechamente solapados, se ajustan a representaciones de Tafel lineales en la parte inicial o de arranque de dichos picos.
- En estos casos los parámetros cinéticos “efectivos” que pueden determinarse a partir de dichas representaciones son intermedios entre los correspondientes parámetros de los componentes individuales.
- La medida de dichos parámetros proporciona una aproximación semicuantitativa a la composición de la mezcla.

Como se verá posteriormente en el caso de los pigmentos pictóricos de cobre y de sus productos de alteración principales, la medida de parámetros electrocinéticas derivados del análisis de Tafel aquí expuesto proporciona un procedimiento de elevada sensibilidad para la identificación de componentes en muestras pictóricas alteradas.

Es por todo ello que la electroquímica de micropartículas sólidas depositadas sobre las superficies de electrodos ofrece la posibilidad de identificar diferentes fases sólidas. Para los sistemas estudiados aquí, el proceso de transferencia electrónica ocurre en el límite de 3 fases, el electrodo substrato/sólido no conductor/electrolito soporte, teniendo lugar la transferencia de masa en la región del límite de difusión de la capa coloidal superficial de la partícula de pigmento (región intermedia en el diagrama adjunto), como ha sido propuesto por Roizenblat y colaboradores. La velocidad de disolución reductiva de los óxidos de hierro depende del tamaño de partícula y de la distribución de forma, la distribución de fases y los parámetros de disolución. La protonación o adición de un complejante precede al proceso de transferencia de carga, que está seguido de una pérdida de iones Fe(II) de la superficie del electrodo. Podría remarcarse, no obstante, que para que la ecuación (25) sea válida se requiere que la velocidad de reacción no esté próxima a la de la disolución controlada por difusión. Para ello es necesario que los protones estén en gran exceso en la superficie durante el proceso de disolución reductiva. Consecuentemente, parece ser que un medio ácido fuerte puede favorecer en este caso las reacciones electroquímicas características de los diferentes sólidos, siendo apropiado su uso para propósitos analíticos.

VI.2.3. Muestras estudiadas

Se estudiaron 9 muestras procedentes de diferentes obras pictóricas correspondientes a pinturas murales y de caballete procedentes de diferentes localizaciones y períodos. En todos los casos, la identificación de los correspondientes pigmentos de hierro se contrastó con los datos de XRD, FT-IR y SEM/EDX.

VI.2.4. Resultados y discusión

Se ensayaron diferentes procedimientos de modificación electródica optándose por diferentes variantes de electrodos compuesto de grafito/poliéster. Se constató la existencia de importantes diferencias entre la voltamperometría de los pigmentos de hierro estudiados y las disoluciones acuosas de Fe²⁺ y Fe³⁺, lo que puede apreciarse en la **Figura 24**.

Los parámetros electroquímicos determinados para la reducción electroquímica de los pigmentos de hierro estudiados se mostraron conformes a las expectativas teóricas según el modelo de Grygar anteriormente comentado. No obstante, las respuestas voltamperométricas registradas para los pigmentos evidenciaron una mayor riqueza de picos que las muestras de óxidos de hierro cristalinos, apreciándose también una variación significativa del perfil de las curvas voltamperométricas con la velocidad de barrido, como se recoge en la **Figura 25**.

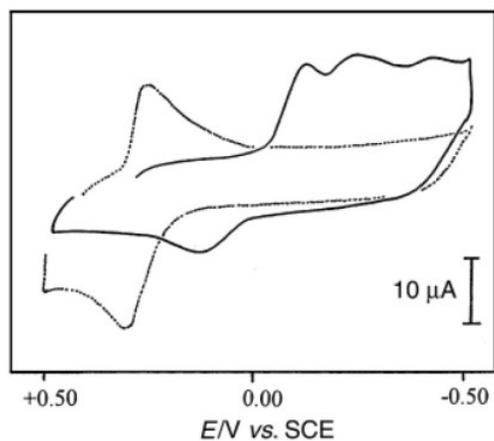


Figura 24. CVs para un electrodo modificado con ocre amarillo en HCl 0.10 M (línea continua) y para un electrodo no modificado sumergido en una solución de $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ 0.50M en HCl 0.10M.

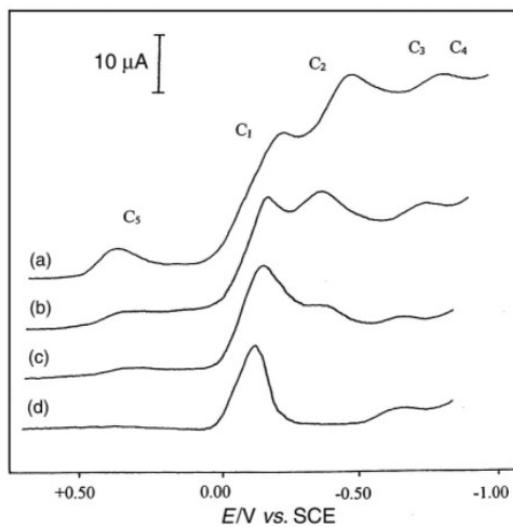


Figura 25. LSVs para electrodos compuesto modificados con ocre amarillo en HCl 0.10M registrados a diferentes velocidades de barrido de potencial: (a) 40; (b) 20; (c) 5 y (d) 2 mV/s.

La sensibilidad de la respuesta electroquímica aumentó considerablemente por el uso de la voltamperometría diferencial de impulsos, obteniéndose respuestas electroquímicas distinguibles y bien definidas para los diferentes pigmentos.

En una segunda etapa se llevó a cabo un estudio empleando Na₂EDTA como electrolito. En este caso, sin embargo, se obtuvieron respuestas que se aproximan a las típicamente registradas en procesos de transferencia electrónica controlados por difusión entre especies en disolución, lo que sugiere que dicha voltamperometría está dominada por la electroquímica de los iones hierro en disolución, resultado de una rápida reducción disolutiva de los sólidos.

VI.2.5. Aplicación a muestras reales

Los voltamperogramas de barrido lineal y diferenciales de impulsos para unas series de muestras procedentes de pinturas sobre lienzo, pinturas murales, tallas policromadas y retablos datados en el siglos XII a XVIII se han utilizado para ensayar la utilidad de la aplicación del método propuesto a muestras pictóricas reales. La **Figura 26** muestra la estrecha semejanza entre los voltamperogramas de patrones y muestras que se obtiene con la metodología aquí desarrollada. La **Tabla 15** muestra los datos pertinentes para la identificación de dichos pigmentos en muestras reales.

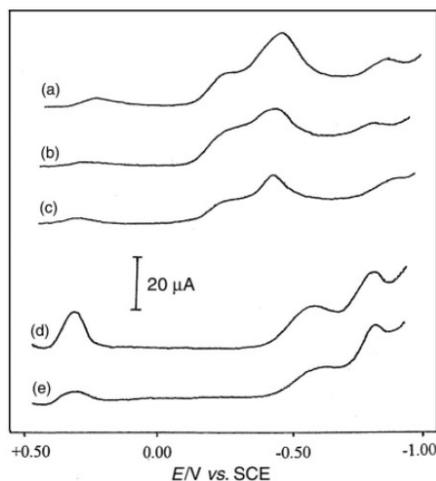


Figura 26. DPVs para electrodos compósito modificados con (a) óxido de hierro rojo; (b) muestra 2; (c) muestra 4; (d) tierra verde y (e) muestra 7. HCl 0.10M. $v = 20 \text{ mV/s}$; $\Delta U = 80 \text{ mV}$.

Tabla 15. Potenciales de pico para electrodos compósito modificados con pigmento y muestras en contacto con HCl 0.10M.

Electrodo	LSV				DPV				
	C ₅	C ₁ / C ₂	C ₃ / C ₄		C ₅	C ₁ / C ₂		C ₃ / C ₄	
Rojo óxido de hierro	-	-	-530	-710	+265	-210	-435	-	+835
Muestra 2	-	-	-530	-730	+270	-200	-440	-	+840
Muestra 4	-	-	-520	-	+260	-190	-430	-	+830
Muestra 8	-	-	-530	-720	+260	-200	-445	-	+830
Tierra verde	+250	0	-615	-850	+335	-	-540	-	-780
Muestra 7	+240	-	-625	-830	+325	-	-540	-	-800
Negro Marte	+240	-80	-300	-850	+200	-185	-370	-	-865
Ocre amarillo	+400	-180	-370	-870	+310	-120	-225	-455	-840
Muestra 1	-	-190	-365	-860	+320	-125	-	-450	-850
Muestra 3	-	-180	-370	-850	+330	-120	-230	-440	-850
Tierra de Siena	+305	-	-600	-850	+270	-220	-510	-	-840
Muestra 6	+300	-	-590	-870	+290	-210	-500	-	-830
Tierra sombra	-	-155	-590	-850	+255	-35	-240	-475	-840
Muestra 5	-	-160	-570	-840	+260	-50	-245	-450	-850
Marrón Van Dyke	-	-175	-530	-	+255	-	-560	-	-
Muestra 9	-	-180	-540	-	+260	-	-555	-	-

VI.2.6. Conclusiones

- La electroquímica observada para los pigmentos de hierro depositados sobre electrodos composite de grafito/poliéster puede describirse en términos de procesos de disolución reductiva característica de los diferentes compuestos sólidos.
- Bajo las condiciones experimentales propuesta se consigue una buena adhesión de las partículas a la superficie del electrodo, obteniendo relaciones señal/fondo elevadas y facilita la posible recuperación de la muestra tras las medidas electroquímicas.
- La metodología aquí descrita permite obtener una identificación satisfactoria de los pigmentos del grupo de las tierras de hierro en micromuestras de obras de arte.

VI.3. DETERMINACION DE LA RELACION FE(III)/FE(II) EN MATERIALES CERÁMICOS POR VIA VOLTAMPEROMETRICA

Trabajo: "Electrochemical determination of the Fe(III)/Fe(II) ratio in archaeological ceramic materials using carbon paste and composite electrodes". *Electroanalysis*, 14, 685-696 (2002)

VI.3.1. Introducción

Junto a la identificación de componentes de materiales pictóricos la voltamperometría de micropartículas resultaba potencialmente aplicable para llevar a cabo la especiación y, eventualmente, cuantificación de especies químicas electroactivas en matrices sólidas.

Habida cuenta de la caracterización de la respuesta electroquímica de materiales de hierro, surgió como una extensión deseable la aplicación de los métodos previamente desarrollados al estudio de materiales cerámicos, planteándose la posibilidad de determinar la relación Fe(III)/Fe(II) en los mismos. Este cociente es de interés considerable puesto que se encuentra directamente ligado a la naturaleza de los materiales de partida y a las condiciones de cocción de las cerámicas, cuestiones de indudable interés arqueométrico.

VI.3.2. Objetivos

Como objetivos se plantearon explícitamente los siguientes:

- Caracterización de la respuesta voltamperométrica de especies de hierro en materiales cerámicos procedentes de materiales arcillosos de composición certificada y de arcillas arqueológicas.
- Desarrollo de procedimientos electroquímicos para obtener la relación Fe(III)/Fe(II) en arcillas y materiales cerámicos basados en la inmovilización de micromuestras sólidas en electrodos de grafito.
- Aplicación de dichos métodos a la cuantificación de la relación mencionada en cerámicas arqueológicas.
- Correlación con otros datos físico-químicos e histórico-arqueométricos con el fin de procurar información acerca de las materias primas, tipo de fabricación, etc. de las muestras de cerámica arqueológica.

VI.3.3. Materiales de referencia y muestras

Como materiales de referencia se utilizaron tres arcillas de composición certificada (Geochemical Standard Reference Samples) proporcionadas por la Sociedad Geoquímica China. Se estudiaron tres muestras cerámicas procedentes de la "pasta" cerámica de fragmentos de cerámica decorada procedentes de los talleres de Manises (Valencia), fechadas entre los siglos XV y XVIII.

VI.3.4. Resultados y discusión

La electroquímica de los minerales de hierro en arcillas y materiales cerámicos puede ilustrarse a través de los voltamperogramas catódico y anódico de barrido lineal expuestos en la **Figura 27**. Los procesos catódicos más prominentes y situados a potenciales menos negativos (C₁-C₃) pueden describirse como procesos de disolución

reductiva que asociados a diferentes minerales de hierro. Esta idea está apoyada por el hecho de que, aunque el comportamiento voltamperométrico muestra un patrón similar, aparecen diferencias claras entre las curvas i-E para diferentes arcillas, lo que denota que están implicados minerales de hierro diferentes y/o distribuciones de forma y tamaño de las partículas sólidas electroactivas.

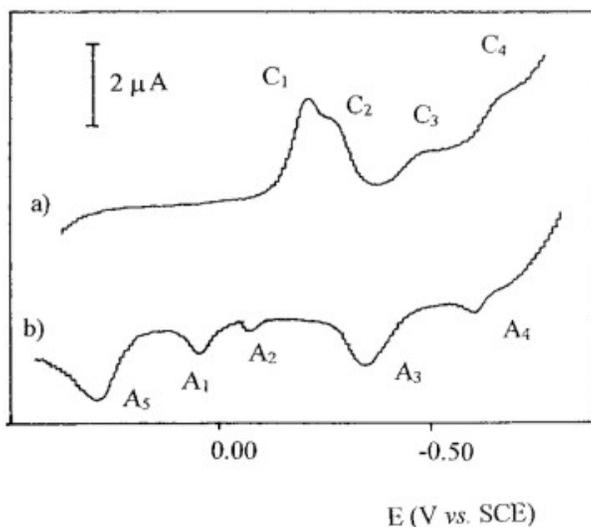
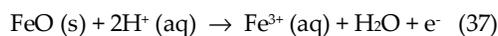


Figura 27. LSVs (a) catódico y (b) anódico correspondientes a la arcilla certificada GSR-5 en HAc/NaAc 0.10M; $v = 20$ mV/s.

Por su parte, la onda catódica a potenciales más negativos (C_4) debe corresponder a la reducción de los iones Fe^{2+} en disolución a hierro metal. Estos iones se generarían en la disolución reductiva de los minerales de hierro, ya comentada con anterioridad. Los voltamperogramas anódicos, por su parte, muestran una variedad de picos que no se registraba en los voltamperogramas de minerales y pigmentos de hierro(III). Los picos A_2 y A_4 muestran un perfil agudo, característico de los picos de redisolución anódica y puede atribuirse a la oxidación de hierro metálico a Fe^{3+} y Fe^{2+} , mientras que los picos A_3 y A_1 que muestran un perfil ancho, pueden ser descritos como procesos de disolución oxidativa en los que están involucrados minerales de hierro (II) diferentes. Para el óxido de hierro (II) el proceso electroquímico de disolución oxidativa podría formularse como:



La aplicación de las ecuaciones teóricas descritas en el capítulo precedente permitió constatar la existencia de un excelente acuerdo de las mismas con los datos experimentales. Como puede observarse en la **Figura 28**, los voltamperogramas

teóricos mostraron un buen acuerdo con los datos experimentales. Es de destacar que, tras sustracción de la corriente fondo la corriente voltamperométrica presenta un crecimiento relativamente lento seguido de una disminución aguda inmediatamente después del pico. Este perfil voltamperométrico difiere del obtenido para procesos de transferencia de un electrón que implican especies en disolución, descritos con anterioridad.

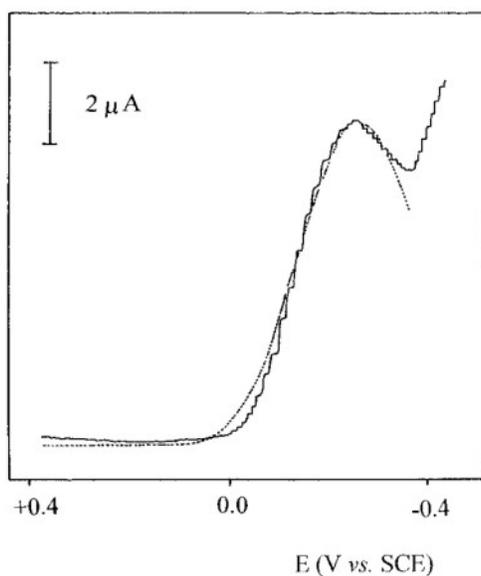


Figura 28. Comparación de las curvas teórica (línea de puntos, $\alpha n = 0.55$, $\gamma = 1.20$) y experimental para LSV de la arcilla de referencia GSR-1 en HAc/NaAc 0.10M; $v = 20$ mV/s.

La cuantificación de la relación hierro(III)/hierro(II) en muestras cerámicas puede llevarse a cabo a partir de la medida de las cantidades de carga intercambiadas en los barridos catódico y anódico. Estas medidas, no obstante, se ven dificultadas por cuanto:

- i)* la disolución reductiva de los minerales de hierro(III) y la disolución oxidativa de los minerales de hierro(II) tiene lugar a prácticamente los mismos potenciales.
- ii)* la posibilidad de procesos de estado sólido entre los minerales de hierro(III) y hierro(II).
- iii)* la posible superposición de sucesivas etapas de transferencia electrónica originándose finalmente hierro metálico.

Para una muestra sólida que contenga especies insolubles tanto de hierro(III) como de hierro(II), el cociente entre la carga intercambiada durante los procesos de disolución reductiva y la intercambiada durante los procesos de disolución oxidativa debe ser igual a la relación molar del hierro(III)/hierro(II) en el material. Con objeto de evaluar esta relación se llevaron a cabo inicialmente dos tipos de medidas:

- i) coulombimetría a potencial controlado mediante aplicación de un potencial constante a unos 200 mV más allá del correspondiente pico voltamperométrico (catódico o anódico) e integrando la curva corriente/tiempo resultante
- ii) obteniendo separadamente los LSVs catódico y anódico en repetidos barridos realizados sobre un electrodo modificado dado hasta que desaparezca el pico correspondiente. Integrando el área bajo las curvas i-E, la relación Fe(III)/Fe(II) puede calcularse como el cociente entre la carga total intercambiada en los barridos catódico y anódico.

En ambos casos se requiere que permanezca anclada al electrodo la misma cantidad de muestra para los barridos catódico y anódico. Esta condición puede conseguirse utilizando electrodos de pasta de carbón bien homogeneizados o con la deposición de cantidades controladas de la muestra sólida en la superficie de un electrodo compósito. Siguiendo a Brainina y colaboradores [23,25] la pasta de carbono puede considerarse como un medio conductor continuo en el que las partículas del material sólido están uniformemente distribuidas. Cuando se utiliza un agente aglutinante orgánico sólo una parte de la capa lindante con la disolución toma parte en la reacción de electrodo, por lo que la actividad electroquímica debe estar restringida a una estrecha región en la interfase electrodo-disolución, de forma que la reacción se agotaría después de que haya desaparecido la primera capa de la pasta.

Puesto que las muestras arqueológicas, frecuentemente consisten en micromuestras únicas, parece preferible utilizar electrodos composite de grafito/poliéster, capaces de proporcionar una elevada conductividad eléctrica, estabilidad mecánica y química y una excelente adherencia de las muestras pulverizadas. Aunque los electrodos de pasta de carbón favorecen la repetibilidad permitiendo conseguir una composición del electrodo modificado fija, dificultan la recuperación de la muestra y proporcionan corrientes de fondo elevadas.

Sin embargo, las experiencias coulombimétricas no proporcionaron resultados satisfactorios, dando lugar a respuestas irreproducibles y erráticas tanto para electrodos de pasta de carbono como para electrodos compósitos. Como factor determinante para ello puede considerarse el hecho de que las corrientes de fondo de los electrodos modificados pueden diferir significativamente de las medidas en los electrodos "blancos" sin modificador, por lo que no es posible una adecuada sustracción de las mismas, necesaria para una estimación satisfactoria de la carga.

En vista de estos resultados, se utilizó sistemáticamente la voltamperometría de barrido lineal, que proporciona líneas base bien definidas, con el fin de determinar la relación hierro(III)/hierro(II). Esto se ilustra en los LSVs para GSS-1 en la **Figura 29**, en la que las áreas marcadas corresponden a los picos C₁-C₂, correspondientes a la disolución reductiva de las especies de hierro (III), y A₅, correspondiente a la oxidación de las especies de hierro(II) a hierro(III) en disolución. Las cargas obtenidas por la integración de cada una de estas curvas i-E permiten calcular la fracción molar de hierro(III), α_{III} , a partir del cociente Q_I, Q_{II} y Q_{III}.

Recordemos aquí que en este caso serían aplicables las ecuaciones de Grygar para la disolución reductiva de sólidos electroactivos. Estas ecuaciones serían:

$$i = Q_o \left\{ \begin{array}{l} \left(1 - (1 - \gamma) \frac{koRT}{\alpha n F v} \exp\left(-\frac{\alpha n_a F E_i (E - E_i)}{RT}\right) \right) \times \\ \times \left(\exp\left(-\frac{\alpha n_a F (E - E_i)}{RT}\right) - 1 \right) \end{array} \right\}^{\gamma/(1-\gamma)} \quad (38)$$

$$i_p = Q_o \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right) \gamma^{\gamma/(1-\gamma)} \quad (39)$$

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \left(\frac{\alpha n_a F}{RT k_o} \right) + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln v \quad (40)$$

Las ecuaciones (38) y (40) corrigen las erratas en las ecuaciones (7) y (8) del trabajo publicado.

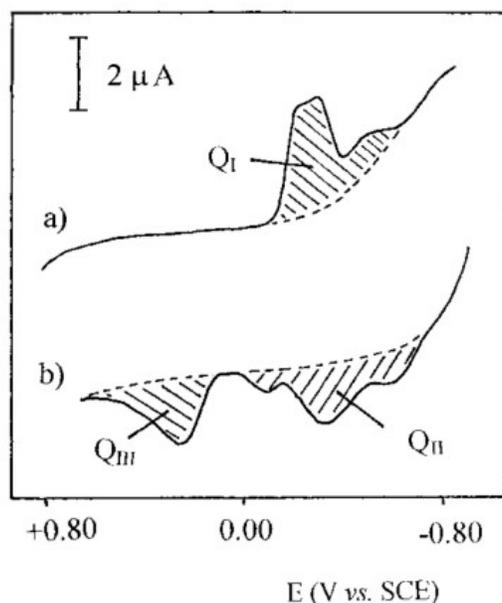


Figura 29. LSVs (a) catódico y (b) anódico correspondientes a la arcilla certificada GSS-1 en HAC/NaAc 0.10M; $v = 20$ mV/s.

El principal inconveniente de este método es la pérdida eventual de muestra y el aumento en la incertidumbre en los valores estimados de α_{III} asociado a la acumulación de las áreas de pico obtenidas en sucesivos barridos. Por otra parte, una incertidumbre adicional se introduciría por la proximidad entre los potenciales de electrodo de las especies de la disolución reductiva y oxidativa. Así, a los potenciales requeridos para reducir los minerales de hierro(III), al menos una parte de los de hierro(II) pueden ser oxidados. Además, en los LSVs anódicos, no sólo podrían oxidarse los minerales de hierro(II) sino también los iones Fe^{2+} que se encuentren en las proximidades del electrodo resultantes de la previa disolución reductiva de las especies de hierro(III).

Con el fin de minimizar estos factores, se ensayó un segundo método basado en medidas en el primer barrido anódico. Este consistió en la medida de las áreas de pico de los picos anódicos a +0.35 V (A_5) y A_1 - A_3 , denominadas como Q_{III} y Q_{II} en la **Figura 29**. Al considerar que el pico A_5 es representativo de la cantidad de iones Fe^{2+} generados en la disolución reductiva de los materiales de hierro(III), se puede suponer que la cantidad neta de carga intercambiada en este proceso es representativa de la cantidad inicial de hierro (III) en el electrodo modificado. En el caso más favorable, el cociente entre el área del pico A_5 (Q_{III}) y el área total bajo los picos anódicos A_1 - A_3 más A_5 ($Q_{II} + Q_{III}$) debe ser igual a la fracción molar de hierro(III) en la muestra.

Mediante calibración con materiales de composición Fe(III)/Fe(II) conocida, es posible una satisfactoria estimación de α_{III} a partir sólo de un LSV como se ilustra en la **Figura 30**, en la que se representa el cociente $Q_{\text{III}}/(Q_{\text{II}} + Q_{\text{III}})$ se representa en función de la fracción molar de hierro(III) en arcillas certificadas.

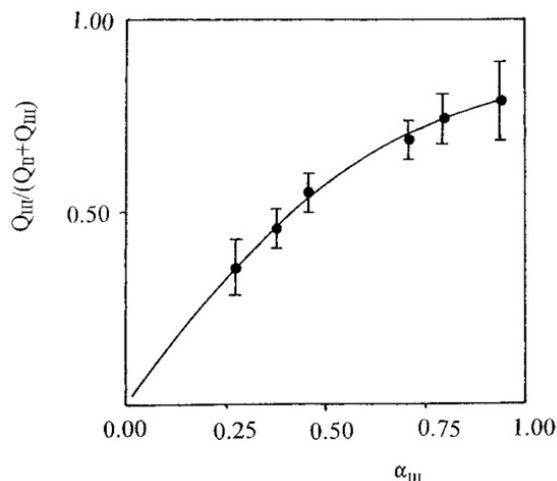


Figura 30. Variación del cociente entre las áreas de los picos A_5 y $A_1-A_3 + A_5$ con la fracción molar de Fe (III) en los LSVs de diferentes arcillas en HAc/NaAc 0.10M. $v = 20$ mV/s.

Intentando eliminar estos problemas, se realizó una segunda serie de experimentos electroquímicos en Na₂EDTA. Como en el caso de los pigmentos de hierro anteriormente descritos, se obtuvieron voltamperogramas de tipo difusivo, atribuibles a la rápida disolución reductiva/oxidativa inducida por el agente complejante.

En estas condiciones los métodos anteriores no pueden aplicarse, optándose por desarrollar un nuevo procedimiento de cálculo de la relación Fe(III)/Fe(II) a partir de la medida de las corrientes en los voltamperogramas iniciados al potencial de equilibrio del par redox Intermedio entre los potenciales de pico catódico y anódico).

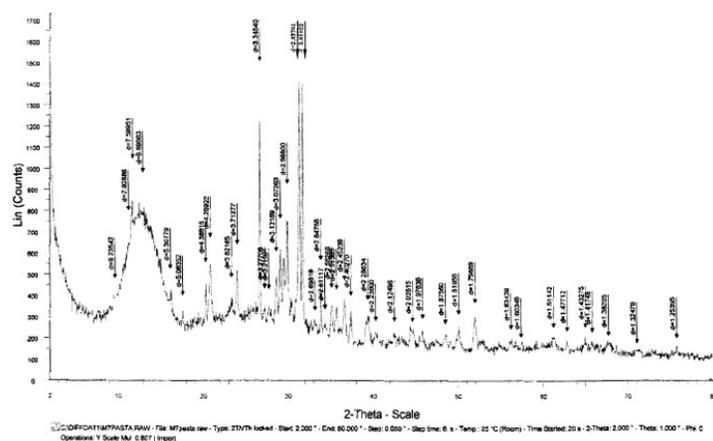
Las relaciones de intensidades se compararon con los valores obtenidos a partir de una serie de CVs teóricos utilizando el programa SIMULA, utilizando los valores de la corriente del pico anódico en el primer (i_{pa}^a) y segundo (i_{pa}) barridos. Los valores de α_{III}

obtenidos para las arcillas de referencia todos los métodos propuestos mostraron un excelente acuerdo con los derivados de la composición certificada de las mismas.

VI.3.5. Aplicación a muestras reales

Con objeto de estudiar la aplicabilidad al análisis de muestras reales de los métodos propuestos para la identificación de arcillas y materiales cerámicos, que se han expuesto con detalle con anterioridad, se utilizaron tres micromuestras de arcillas arqueológicas provenientes de Manises (España). El examen de la sección transversal de los fragmentos M-7 y C-6 obtenida utilizando el microscopio de luz polarizada, mostró un cuerpo cerámico ocre pálido caracterizado por una matriz microcristalina en la que aparecen granos toscos angulares de cuarzo y otros materiales crudos dispersos aleatoriamente junto con nódulos finos redondeados de rojo óxido de hierro. Los fragmentos C-5 presentaban una matriz microcristalina naranja pálido y una morfología similar a la de los otros fragmentos. El análisis por difracción de rayos-X confirma la presencia de cuarzo y *ghelenita* como principales componentes mineralógicos del fragmento C-6 junto con pequeñas cantidades de *anorthita* y hematita. El contenido de *augita* fue notablemente menor que el encontrado en el fragmento M-7 como puede verse en el difractograma de rayos-X representado en la **Figura 31**. Además se encontraron también trazas de *calcita* y *diopside*. Finalmente, el fragmento C-5 mostró un contenido elevado de cuarzo, cantidades moderadas de *calcita*, *diopside* y *ghelenita* y trazas de *augita*, *hematita* y *anorthita*.

La composición química de los tres cuerpos cerámicos, obtenida mediante SEM/EDX, confirma los resultados mencionados anteriormente. El alto contenido en cal, no inferior al 13.05%, y óxido de hierro (>5.76%) encontrado en los tres fragmentos es debido al uso de los mismos materiales calcáreo-ferrosos crudos característicos de la región valenciana de Manises. La presencia de *ghelenita* como principal fase mineralógica neoformada en los fragmentos M-7 y C-6 es la evidencia del alto contenido en *calcita* en los materiales crudos utilizados. Cuando la *calcita* se descompone junto con la sílice, produce la neoformación de fases tales como la *ghelenita*, *wollastonita* o *akermanita*. La presencia de *diopside* como producto neoformado confirma que estas pastas ricas en calcio fueron cocidas en atmósfera oxidante. Las temperaturas a las que tienen lugar estos procesos sugieren que estas dos piezas fueron cocidas a aproximadamente 900 °C. La presencia de una cantidad significativa de *calcita* (CaCO_3 se descompone en CO_2 y CaO a 870 °C), junto con la disminución del contenido en *ghelenita* y *diopside* en la muestra C-5 sugiere que la temperatura de cocción de esta pieza debió ser menor a la establecida para los fragmentos M-7 y C-6.



difracción se encontró una gran cantidad de Fe(II) (74%) en la muestra M-7, mientras que para las muestras C-6 y C-5 la cantidad de Fe(II) fue significativamente menor. Debería señalarse que la SEM proporciona información cuantitativa sólo del contenido total de hierro de las muestras. Aunque los datos de XRD proporcionan una composición mineralógica de la muestra precisa, la aplicación a materiales cerámicos se hace difícil por la presencia de un gran número de señales, que frecuentemente enmascaran los componentes minoritarios. Luego, aunque los minerales de Fe(III) y Fe(II) pueden identificarse por separado, no es fácil estimar la relación total Fe(III)/Fe(II), sin tener en cuenta la composición mineralógica de la muestra. Consecuentemente, se puede considerar que los datos electroquímicos proporcionan una información complementaria a la obtenida a partir de las técnicas SEM y XRD. En particular, la relación Fe(III)/Fe(II) determinada a partir de medidas electroquímicas proporciona una información directa y rápida de la temperatura de los procesos de cocción en los materiales cerámicos.

VI.3.6. Conclusiones

- Bajo deposición abrasiva de materiales arcillosos sobre la superficie de electrodos modificados de grafito/poliéster, se obtiene la disolución reductiva de minerales de hierro(III) y la disolución oxidativa de los de hierro(II) bien separadas.
- Las respuestas voltamperométricas obtenidas permiten proponer diferentes métodos de cálculo de relación molar hierro(III)/hierro(II) en materiales arcillosos y muestras cerámicas.
- Los métodos propuestos permiten obtener una estimación directa de la relación molar hierro(III)/hierro(II) o de la fracción molar de hierro(III) en muestras minerales. Luego, los valores de la fracción molar de hierro(III) pueden estimarse a partir de las áreas de pico en los LSVs. Todos los métodos electroquímicos originan una serie autoconsistente de valores de α_{III} para materiales de arcilla estándares. Estos métodos son de particular interés en el análisis de muestras de arcilla arqueológicas, proporcionando un procedimiento rápido y requiriendo cantidades mínimas de muestra.

VI.4. ESTUDIO VOLTAMPEROMETRICO DE COMPONENTES Y PROCESOS DE ALTERACION EN VIDRIO ARQUEOLÓGICO

Trabajo: "A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian Region (Spain) and its consolidation treatment". Microchimica Acta (2006)

VI.4.1. Introducción

Este trabajo se planteó en el marco de un proyecto Europeo (SMT4-CT98-2261, Fourth Framework Programme of the European Commission/Standards, Measurements & Testing/2.3.3. Protection of Cultural Heritage), dirigido al estudio de procesos de alteración en vidrios y vidriados arqueológicos y de sus procedimientos de conservación y restauración.

La alteración de vidrio arqueológico es un problema de notable complejidad que involucra diferentes técnicas analíticas (Referencias [4,5] del trabajo publicado). Entre otros aspectos (Ref. [11-14] del trabajo), la formación de núcleos de óxidos de manganeso y hierro en vidrio y vidriados arqueológicos ha sido objeto de considerable atención (Ref. [15-25] del trabajo). Se trata de depósitos con variada morfología y composición que determina un oscurecimiento ("browning") de los materiales y que aparece asociado a zonas de corrosión en las piezas de vidrio, especialmente en aquellas conservadas en enterramientos.

A la vista de los resultados obtenidos con anterioridad, la aplicación de métodos electroquímicos para el estudio de la composición de estos depósitos parecía viable de cara a la obtención de información analítica a partir de micro- y submicromuestras arqueológicas que complementase la accesible a través de técnicas tradicionales. Bajo esta perspectiva, el trabajo se planteó integrando diferentes metodologías instrumentales: examen microscópico y análisis por SEM/EDX, en particular. El trabajo pretendía además un examen de los procesos de consolidación de piezas de vidrio alteradas mediante polímeros comerciales, metodología actualmente utilizada en la conservación y restauración de vidrio arqueológico, involucrando en su conjunto el desarrollo de nuevos métodos analíticos.

VI.4.2. Objetivos

Como objetivos se plantearon explícitamente:

- Caracterización de la composición química de los vidrios y sus capas de corrosión.
- Desarrollo de métodos específicos de análisis por microscopía electrónica de barrido acoplada con análisis de imagen con el fin de determinar la morfología, extensión y parámetros cuantitativos (distancia interlaminar, etc.) en las capas de corrosión de vidrios alterados.
- Desarrollo de métodos específicos de análisis mediante Crio-Microscopía Electrónica de Barrido (Cryo-SEM), acoplados con análisis de imagen, dirigidos al estudio de la homogeneidad, espesor, nivel de cubrimiento, etc., de los depósitos poliméricos utilizados en la consolidación de fragmentos de vidrio arqueológico alterado.

- Desarrollo de métodos electroanalíticos para la caracterización de los productos de corrosión presentes en las zonas de "browning" de muestras de vidrio alterado.

VI.4.3. Muestras estudiadas

Las muestras estudiadas se extrajeron de 31 fragmentos de vidrio arqueológico procedente de 6 yacimientos arqueológicos de la Comunidad Valenciana: Manises-calle del Ángel (siglos XVI-XVII), Liria-partida de Mura (época romana), Valencia-L'Almoína (siglos XIII-XV), Valencia-Palacio del Marqués de Dos Aguas (siglos XVII-XIX) y dos yacimientos medievales de Paterna, ambos fechados entre los siglos XV y XVI. Las muestras comprenden vidrio de la época romana (Liria) y vidrios medievales y modernos, abarcando con ello un dilatado intervalo temporal (ver **Figura 32**).

VI.4.4. Resultados y discusión

La composición química "media" de los vidrios inalterados y de las capas de corrosión se determinó mediante SEM/EDX, identificándose como vidrios silico-sódicos y silico-sódico-potásicos. En el primer grupo se situarían los vidrios de L'Almoína, Liria y del Palacio del Marqués de Dos Aguas de Valencia, que habrían sido obtenidos según el procedimiento clásico a partir de sosa o natrón. En el segundo grupo, al que se adscriben los vidrios procedentes de Manises y Paterna la preparación habría involucrado el uso de materia vegetal y/o el reciclado de vidrio sódico anterior, una práctica común en los talleres medievales (**Figura 33**) (Ref. [41,42] del trabajo).

Las capas de alteración presentaban en general tres subregiones con aspecto iridiscente, lechoso y semiopaco, sucesivamente, desde la superficie exterior del vidrio. El estudio morfológico de las capas de corrosión mostró como más frecuente la formación de alteraciones laminares con espesores entre 5 y 800 μm , y, eventualmente, morfologías más complejas. La composición química "media" se determinó a partir de medidas de SEM/EDX, determinándose porcentajes de agua entre el 15 y el 40% y un descenso significativo del porcentaje de sodio con respecto al determinado en el correspondiente vidrio no alterado.

Globalmente, los resultados obtenidos indicarían la existencia de una corrosión por laminación-formación de gel, que sería indicativo de que la corrosión habría tenido lugar en presencia de aguas ricas en potasio y calcio (Ref. [11] del trabajo). Esto estaría de acuerdo con los datos acerca de los suelos de los yacimientos estudiados, caracterizados por la abundancia de calcita y minerales relacionados así como de potasio, resultado de la intensa actividad agrícola de la zona.

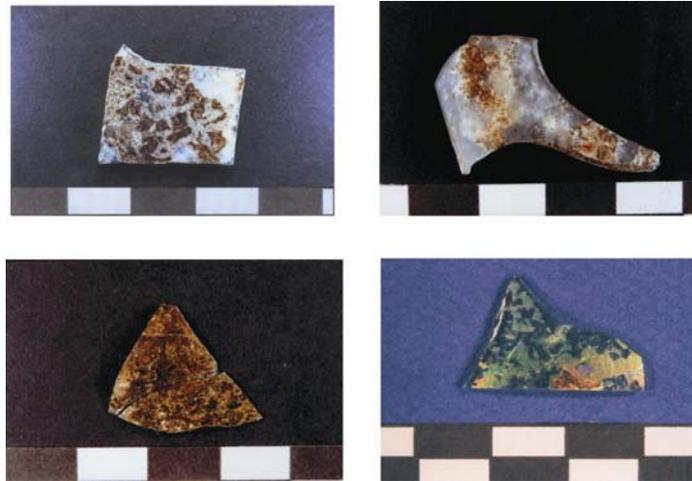


Figura 33. Fragmentos de vidrio alterado procedentes del yacimiento de la calle del Ángel de Manises, mostrando diferentes tipos de alteración.

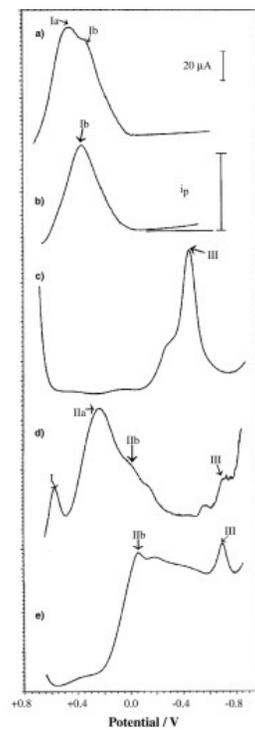


Figura 34. SQWVs de (a) γ - MnO_2 , (b) *pirolusita*, (c) *hematita*, (d) *ferrhidrita* y (e) *goethita* en contacto con HCl 0.10M. Altura del escalón de potencia 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 5 Hz.

Se llevó a cabo el análisis voltamperométrico de sub-micromuestras de vidrio alterado conteniendo agregados negros, marrones y ocres, utilizando electrodos compósitos de grafito-poliéster en contacto con HCl 0.10 M y utilizando la señal de onda cuadrada como modo de detección.

La **Figura 34** muestra los voltamperogramas para diferentes materiales patrón. En ella puede apreciarse con claridad que la reducción de los óxidos de manganeso (*pirolusita*, $\gamma\text{-MnO}_2$) tiene lugar a potenciales entre +0.7 y +0.5 V, mientras que la de los óxidos de hierro (con variable grado de hidratación y cristalinidad) tiene lugar esencialmente entre +0.5 y -0.8 V. Este hecho, unido a las diferencias morfológicas perceptibles, ofrece la posibilidad de distinguir claramente uno y otro grupo de materiales por vía electroquímica.

La voltamperometría de las muestras de vidrio corroído mostró perfiles acordes con la existencia de sistemas multicomponente como puede apreciarse en la **Figura 35**. En algunas de las muestras estudiadas puede apreciarse con claridad la presencia de óxidos de manganeso. En todos los casos, se trata de picos anchos generalmente resueltos ("peak splitting"), lo que resulta característico de las formas "abiertas" de MnO_2 , genéricamente, $\gamma\text{-MnO}_2$.

Hay que señalar que la estructura de las diferentes variedades cristalinas de MnO_2 se caracteriza por poseer una unidad común, constituida por octaedros MnO_6 agrupados. El tipo de agrupamiento determina la formación de estructuras con cavidades más o menos grandes que facilitan la incorporación de moléculas de agua e iones (especialmente, K^+) (Ref. [51-54] del trabajo). Las características estructurales se reflejan en la respuesta electroquímica (Ref. [49] del trabajo), permitiendo atribuir los depósitos observados a las formas $\gamma\text{-MnO}_2$, "abiertas".

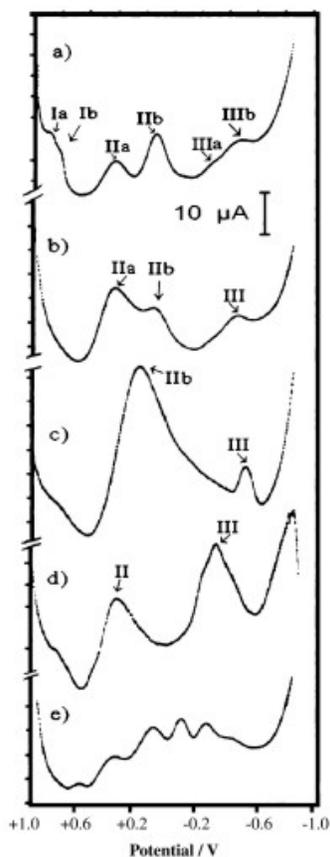


Figura 35. SQWVs de las muestras: (a) L-2, (b) D-1, (c) A-1 (d) M-4 y (e) PS-1 sumergidas en HCl 1,0 M. Altura del escalón de potencia 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 5 Hz.

En relación a los materiales férricos, cabe señalar que los vidrios originales contienen porcentajes de hierro en torno al 1% (expresado como % de Fe_2O_3 en masa) y que resulta en parte de los materiales de partida, en los que aparecerían pequeñas cantidades minerales de hierro como impurezas, pero también de la frecuente adición deliberada de minerales de hierro(II) con el fin de ofrecer leves tonalidades azuladas-verdosas (Ref. [32] del trabajo). Los datos de composición sugieren que en muchos de los fragmentos estudiados debió producirse una adición deliberada de Fe(II). Con ello encontramos dos posibles fuentes para los depósitos de hierro encontrados en el vidrio alterado en enterramientos: el hierro procedente del propio vidrio y el procedente del medio circundante.

La respuesta voltamperométrica observada muestra unos perfiles bastante variados que incluyen depósitos constituidos por óxidos altamente hidratados y con muy baja cristalinidad (Figura 36 (c), con SQWV muy semejante al de la *ferrhidrita* de

la **Figura 34 (d)**), mientras que en otros aparecen depósitos con una elevada cristalinidad, como aparece en la **Figura 36 (a)**.

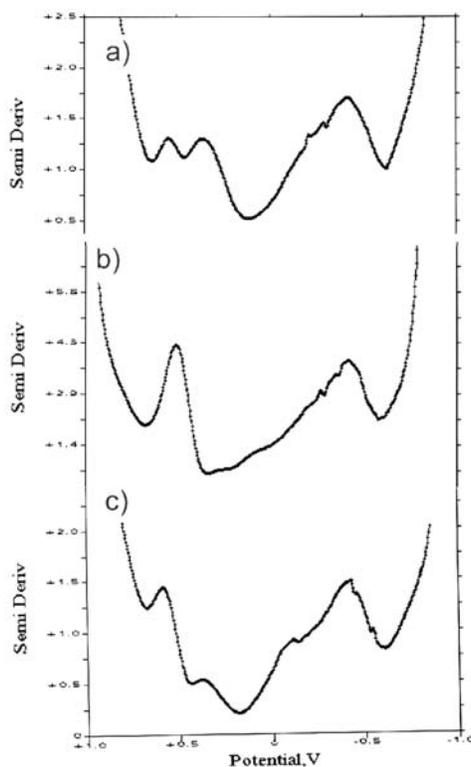


Figura 36. SQWVs de a) PP-4, b) A-3 y c) PP-1 en contacto con HCl 0.10M. Altura del escalón de potencia 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 5 Hz.

En la mayoría de los depósitos estudiados, se encuentran perfiles voltamperométricos que sugieren claramente la coexistencia de dos depósitos diferentes, uno constituido por óxidos amorfos y muy hidratados, caracterizado por picos intensos entre +0.4 y 0 V, y otro constituido por *hematita* y/o *goethita* cristalinas, con picos entre -0.2 y -0.8 V.

Con objeto de sistematizar en lo posible el estudio de los depósitos de óxidos de hierro, se estudiaron los cocientes entre las intensidades de pico de las diferentes señales. Estos cocientes resultan en principio representativos de las relaciones molares (óxidos cristalinos hidratados)/(óxidos cristalino no hidratados) y de la fracción de óxidos hidratados no cristalinos respecto a los cristalinos. Al agrupar estos parámetros en un diagrama bidimensional (**Figura 37**) se encontró un agrupamiento que resultaría característico del yacimiento arqueológico.

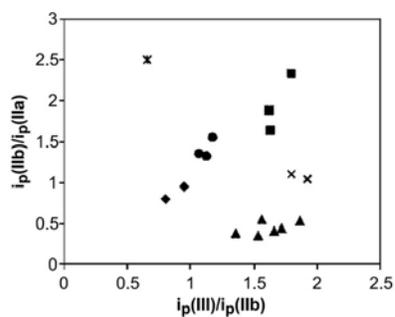


Figura 37. Representaciones gráficas de $i_p(\text{IIb})/i_p(\text{IIa})$ frente a $i_p(\text{III})/i_p(\text{IIb})$ para electrodos modificados con muestra sumergidos en HCl 0,10 M. Valores obtenidos a partir de SQWVs registrados con altura del escalón de potencia 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 5 Hz. ♦ Liria, • Paterna PP, □ Mansión del Marqués de Dos Aguas, ✕ Manises, ✕ Paterna PS, ▲ L'Alamoína.

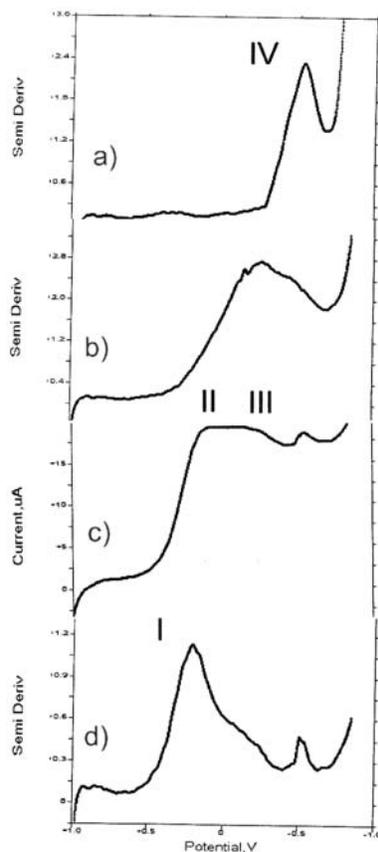
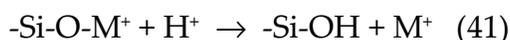


Figura 38. SQWVs de: a) M-3, b) A-1, c) M-2 y d) PP-2 en contacto con HCl 0.10M. Altura del escalón de potencia 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 5 Hz.

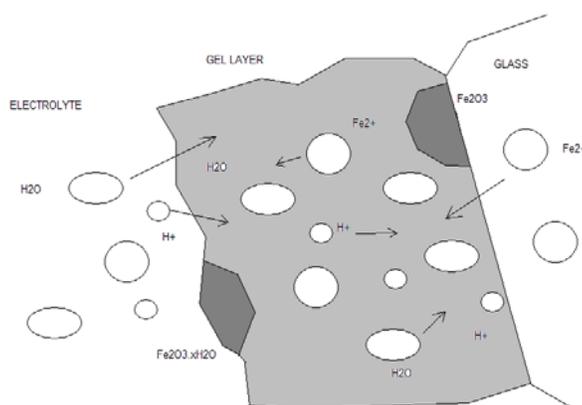
En relación a la formación de depósitos de óxidos de hierro, es posible proponer un esquema basado en las ideas actuales sobre alteración de vidrio en contacto con electrolitos acuosos. Los procesos de intercambio iónico e hidrólisis



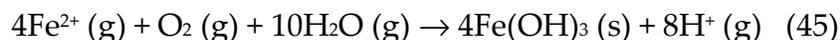
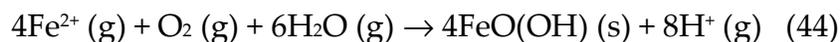
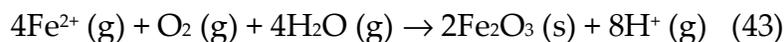
dan lugar a la formación de una capa de corrosión de tipo gel por destrucción parcial de la estructura silicatada, a partir de la cual se diferenciarán los productos de corrosión finales. En este esquema, la formación de depósitos de óxidos de hierro aparecería como resultado de la combinación de dos tipos de procesos:

- i)* Transporte de iones Fe^{2+} (y eventualmente de iones Fe^{3+}) desde el vidrio inalterado hasta la capa gel. Este proceso involucraría difusión e intercambio iónicos acoplado con transporte de protones, agua y oxígeno a través de dicha capa.
- ii)* Depósito de óxidos de Fe(III) en la capa gel vía reacción de los iones Fe^{2+} con el oxígeno disuelto. En esta etapa resultaría relevante la concentración y velocidad de transporte de oxígeno pero también la cinética de los procesos de nucleación y crecimiento cristalino.

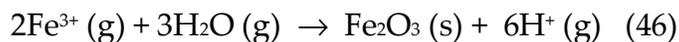
El diagrama adjunto muestra una representación esquemática de los procesos descritos.



La formación de diferentes especies de Fe(III) puede representarse mediante:



Mientras que la formación de depósitos a partir de los iones Fe^{3+} en el medio electrolítico podría expresarse como resultado de reacciones del tipo:



Los datos electroquímicos sugieren que los factores determinantes del grado de hidratación de los óxidos de hierro son independientes de los que determinan el grado de cristalinidad de los mismos. Esto sugiere a su vez la existencia de dos procesos de corrosión/deposición independientes que resultarían en la formación de materiales altamente hidratados y con muy baja cristalinidad que coexistirían con óxidos con elevada cristalinidad y bajo grado de hidratación.

VI.4.5. Conclusiones

- La aplicación de la voltamperometría de micropartículas a submicromuestras procedentes de las capas de corrosión de vidrios arqueológicos permite identificar la presencia de óxidos de Mn(IV) y de Fe(III) en las mismas.
- Los depósitos de MnO_2 son atribuibles de forma predominante a formas hidratadas de $\gamma\text{-MnO}_2$, coexistentes con depósitos de óxidos de hierro.

- Los depósitos de óxidos de hierro muestran una variable composición, con frecuente coexistencia de depósitos altamente hidratados con baja cristalinidad junto con depósitos de *goethita* y *hematita* cristalinas y con bajo grado de hidratación.
- Las relaciones de intensidad de pico determinadas en los registros votlamperométricos, representativas de los grados de hidratación y cristalinidad de los óxidos de hierro, permiten caracterizar los diferentes yacimientos arqueológicos.
- La coexistencia de ambos tipos de depósitos permite suponer la coexistencia de dos mecanismos de corrosión/deposición diferenciados y que tendrían lugar independientemente a lo largo del proceso de "browning".

VI.5. PIGMENTOS ANTRAQUINÓNICOS

Trabajo: "Electrochemical identification of anthraquinone-based dyes in microsamples by Square Wave Voltammetry using graphite/poliéster composite electrodes". Analytical Bioanalytical Chemistry, 375, 1169-1175 (2003).

VI.5.1. Objetivos

Este trabajo es la base para futuras líneas de investigación encaminadas al estudio de colorantes orgánicos de otras familias utilizadas en obras de arte a lo largo de la historia. El trabajo se dirige a la caracterización más precisa del entorno químico en el que se encuentran las especies responsables del color y la aplicación a la identificación de dichos pigmentos en micromuestras reales procedentes de obras pictóricas, mobiliario, corlas, etc.

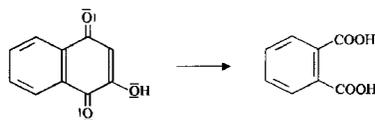
VI.5.2. Consideraciones previas

La electroquímica de los compuestos de tipo antraquinónico en disolución refleja la superposición de procesos de transferencia electrónica que involucran diferentes centros electroactivos y reacciones químicas de protonación. Se sabe que en disolventes apróticos, la antraquinona muestra dos ondas reversibles, cada una correspondiente a la adición de un electrón y ningún protón, formándose el anión radical semiquinona y el dianión hidroquinona sucesivamente.

Estas especies pueden reaccionar con dadores de protones, formando hidroquinonas a través de series de transferencia de un electrón relativamente complicadas (E) y procesos de reacción química acopladas (C). Estos procesos tienen lugar en disolución acuosa, habiéndose descrito mecanismos ECCE y ECEC [28-40]. El primero de ellos parece ser el predominante para valores del pH comprendidos entre 2 y 7.

Estos esquemas de reacción pueden complicarse por la posibilidad de que se den procesos de competencia tales como reacciones tautoméricas y de transferencia electrónica entre especies intermedias, dando lugar a la generación adicional de productos intermedios [40-50]. Como consecuencia de ello pueden obtenerse respuestas electroquímicas complejas en las que los perfiles voltamperométricos pueden presentar múltiples picos reflejo de los cambios sutiles en la estructura del analito. Esta complejidad, sin embargo, puede resultar favorable desde el punto de vista de la distinción entre diferentes compuestos antraquinónicos ya que pequeñas diferencias en la posición de los grupos sustituyentes sobre el sistema aromático pueden dar lugar a modificaciones sensibles de la respuesta electroquímica.

La oxidación electroquímica de sistemas aromáticos, por otra parte, daría lugar a la formación de radicales catiónicos y dicaciones en dos etapas sucesivas de transferencia electrónica, acopladas con el ataque nucleófilo por parte del disolvente o del agua residual [40-50]. No obstante, pueden tener lugar otros procesos, como por ejemplo, la oxidación de la lawsona a ácido ftálico:



Oxidación de la lawsona

VI.5.3. Muestras estudiadas

En el trabajo publicado no aparece la aplicación al análisis de muestras reales, debido a la escasez de muestras en las que se hayan podido utilizar colorantes de tipo antraquinónico y a que en el momento de realizar el estudio, no se dispuso de ninguna de ellas procedente de trabajos de restauración en marcha. No obstante, con posterioridad se analizó una muestra procedente de un retablo de Vicente Macip (1527), concretamente de la capa roja de la imagen del Arcángel S. Miguel, en la que se encontró la presencia de laca de granza.



Igualmente con posterioridad a la publicación del correspondiente trabajo, se identificaron pigmentos antraquinónicos en muestras de tejidos medievales (véase Cap. VI.6).

VI.5.4. Resultados y discusión

Identificación de colorantes antraquinónicos en acetonitrilo

En una primera etapa se procedió al estudio de los pigmentos utilizando como medio electrolítico una disolución de Bu₄NPF₆ en acetonitrilo, pensando en la naturaleza orgánica de los pigmentos y que por tanto, en medios no acuosos el proceso de disolución superficial se vería más favorecido. Dentro de esta primera serie de experiencias, se llevó a cabo un estudio preliminar con objeto de:

- i) comparar las respuestas en disolución con las obtenidas utilizando el pigmento sólido depositado sobre la superficie del electrodo compuesto.
- ii) comparar las respuestas obtenidas para depósitos de las muestras obtenidos mediante transferencia por abrasión y mediante evaporación de una disolución sobre el electrodo compuesto.

El estudio se llevó a cabo con alizarina, puesto que este pigmento mostraba respuestas con picos intensos y bien resueltos, y además, su solubilidad en acetonitrilo era mayor que para el resto de pigmentos. Comparando los resultados en fase sólida y en

disolución podemos conocer mejor la contribución del sólido a la respuesta electroquímica obtenida y qué picos podrían ser debidos a procesos en disolución, generados por especies procedentes de la disolución de parte del sólido al aplicar el barrido de potenciales. En cuanto a la modificación del electrodo, se comprobó que los picos eran más intensos y mejor definidos al depositar el pigmento por abrasión sobre la superficie del electrodo, en lugar de hacerlo en suspensión, puesto que por abrasión la adhesión de las partículas al electrodo es mayor y de este modo se efectúa un contacto eléctrico mejor entre el sólido y el electrodo.

La **Figura 39** muestra los voltamperogramas de onda cuadrada (SQWVs) catódicos y anódicos obtenidos 3.a) a partir de una disolución 1 mM de alizarina en MeCN (0.10 M Bu₄NPF₆) y 3.b) sobre un electrodo compuesto modificado con alizarina pulverizada. En fase disolución se aprecian picos a +0.69 (C₁) y +0.48 V (C₂) superpuestos a una corriente de fondo grande, seguidos por picos bien definidos a -0.48 (C₃), -0.94 (C₄), -1.38 (C₅), -1.66 (C₆) y -2.00 V (C₇). La respuesta del electrodo modificado, aún siendo similar, manifiesta algunas diferencias, con picos bien separados a +0.80 (C₁), +0.34 V (C₂) a potenciales positivos. En la región de potenciales negativos, se han registrado picos a -0.48 (C₃), -1.05 (C₄), -1.38 V (C₅) y hombros cerca de -1.58 (C₆) y -1.98 V (C₇). Como puede apreciarse en esta figura, las respuestas obtenidas para ambos casos, disolución y estado sólido, son bastante similares en cuanto al número de picos que aparecen, pero, no obstante, sí se observan diferencias en cuanto a la morfología y el valor de potencial de estos picos. En general, para el pigmento sólido se obtiene una mayor resolución en los picos y los potenciales aparecen desplazados hacia valores más positivos. Aumentando la frecuencia de la onda cuadrada, los potenciales de pico en general se desplazan hacia valores más negativos mientras que el pico C₄ se resuelve en dos componentes, como puede observarse en las **Figuras 39y 40**.

En principio, los picos más prominentes, C₄ y C₅, pueden atribuirse a la reducción del centro hidroquinona en dos pasos de transferencia monoeléctronica sucesivos. Los picos C₆ y C₇ pueden atribuirse a la reducción de centros aromáticos, de forma similar a la descrita para el antraceno y otros hidrocarburos aromáticos en términos de dos procesos sucesivos de transferencia de un electrón.

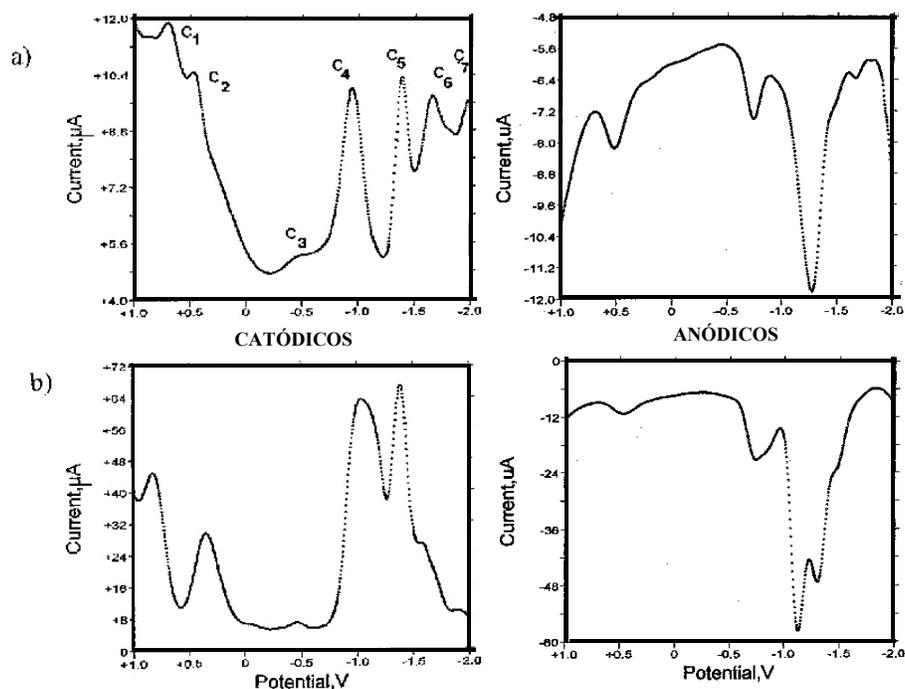


Figura 39. Voltamperogramas de onda cuadrada catódicos y anódicos para a) una disolución 1.0 mM de alizarina en MeCN (Bu_4NPF_6 0.10 M); b) un electrodo modificado con alizarina inmerso en MeCN (Bu_4NPF_6 0.10 M). Barrido de potencial iniciado a +1.0 V en dirección catódica. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 15 Hz.

De acuerdo con la electroquímica de compuestos antraquinónicos, los picos C₁ y C₂ se pueden atribuir a las correspondientes partes catódicas de la oxidación del sistema aromático. Debe recordarse que la voltamperometría de onda cuadrada registra simultáneamente los procesos de oxidación y reducción. La oxidación electroquímica de sistemas aromáticos se lleva a cabo como dos pasos sucesivos de transferencia de un electrón dando lugar a un catión radical y un dicatión, acoplados con la reacción con los reactantes nucleofílicos, tales como el agua. El pico débil C₃ puede asignarse de forma provisional a la reducción de un producto secundario generado en reacciones de transferencia electrónica posteriores que siguen a los procesos C₁ y C₂.

Pueden observarse también diferencias entre los SQWVs de la alizarina en fase disolución y depositada sobre la superficie del electrodo al hacer un barrido del potencial en sentido anódico como queda reflejado en la **Figura 39**. Los picos cercanos a +0.50 (A₂), -0.70 (A₃), -1.10 (A₄), -1.40 (A₅) y -1.65 (A₆) aparecen acoplados con los correspondientes registrados en el barrido de potencial en la dirección negativa.

Para discernir entre los esquemas de reacción posibles, se estudió la variación del potencial de pico, E_p , con el logaritmo de la frecuencia de la onda cuadrada, f , para la alizarina en disolución (1.0 mM) y para alizarina sólida depositada sobre electrodos compósito, que se muestra en la **Figura 41**; para la alizarina en disolución, todos los picos C₃-C₇ presentaron un desplazamiento negativo de los potenciales de pico al aumentar la frecuencia. Para todos estos picos se obtuvieron dependencias del potencial de pico con $\log f$ casi lineales, de acuerdo con la teoría para procesos de transferencia electrónica seguidos de una reacción química. Para los electrodos modificados con alizarina sólida, los picos C₃ y C₆ muestran variaciones lineales de E_p con el $\log f$ diferentes de las obtenidas por los correspondientes picos en disolución. Como puede observarse en la **Figura 42**, los picos C₄ y C₅ proporcionan una variación en forma de s , lo que sugiere que ocurren dos regímenes de reacción.

Aparecen pues, tendencias claramente diferenciadas al representar los valores del potencial de pico, E_p , frente al logaritmo de la frecuencia. Destacando el hecho de que las variaciones de E_p con $\log f$ son distintas para los voltamperogramas en disolución y en electrodos modificados, si bien parecen tender a coincidir hacia frecuencias altas. No obstante no se aprecian discontinuidades significativas en la respuesta con la frecuencia de la señal excitatriz de los electrodos modificados, lo que parece indicar que el comportamiento electroquímico observado responde esencialmente a procesos en disolución condicionados por la lentitud de la solubilización del depósito de colorante sobre el electrodo y por la acumulación de especies disueltas en la vecindad del electrodo. De hecho al efectuar sucesivos barridos de potencial sobre un mismo electrodo modificado, la respuesta voltamperométrica cambia progresivamente hasta coincidir con la observada en disolución.

A la vista de la similitud de las regiones de dichas curvas de $E_p/\log f$ con las de los procesos en disolución, parece ser que la respuesta electroquímica de la alizarina sólida en contacto con MeCN puede explicarse meramente en términos de procesos en fase disolución condicionados por la disolución lenta del modificador más bien que por un esquema en fase sólida.

A pesar de ello, los registros voltamperométricos podrían servir para caracterizar los componentes de micromuestras de colorantes antraquinónicos. Desde el punto de vista identificativo, las respuestas obtenidas para electrodos modificados con diferentes colorantes resultan claramente diferentes. Esto puede apreciarse en la **Figura 43** que muestra los voltamperogramas de onda cuadrada de henna, aloe y rojo cochinilla, y los de laca de granza, kermes y goma laca conjuntamente. Estos SQWVs pueden considerarse como representativos para cada uno de los pigmentos. Cabe destacar que los colorantes formados por un único componente (alizarina, purpurina, cochinilla, kermes) muestran en general señales mejor definidas que aquellos formados por dos o más compuestos (aloe, henna, laca de granza y goma laca).

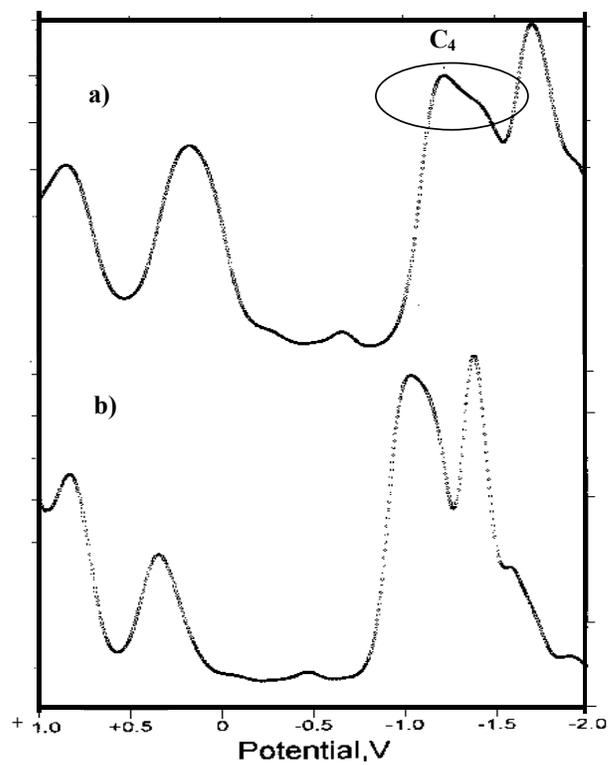


Figura 40. Desdoblamiento del pico C_4 al ir aumentando la frecuencia de la onda cuadrada. SQWVs catódicos para la alizarina sólida como modificador de los electrodos compuesto sumergidos en MeCN (Bu_4NPF_6 0.10 M). Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud de la onda cuadrada 25 mV, frecuencia de la onda cuadrada: a) 15, b) 75 Hz,

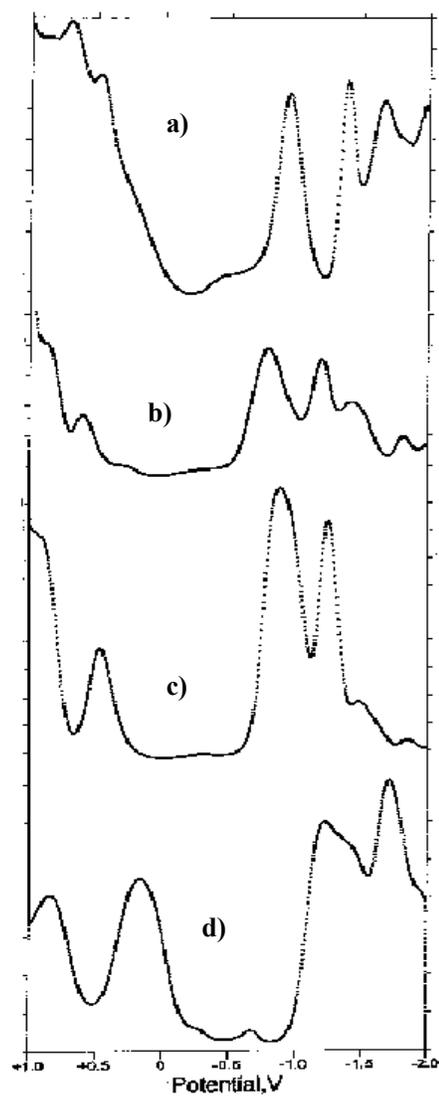


Figura 41. Variación de la frecuencia de onda cuadrada de los SQWVs para un electrodo compuesto sumergido en MeCN (Bu_4NPF_6 0.10 M). Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud de la onda cuadrada 25 mV, frecuencia de la onda cuadrada: b) 5, c) 10 y d) 75 Hz, a) alizarina en disolución a la frecuencia de 15 Hz.

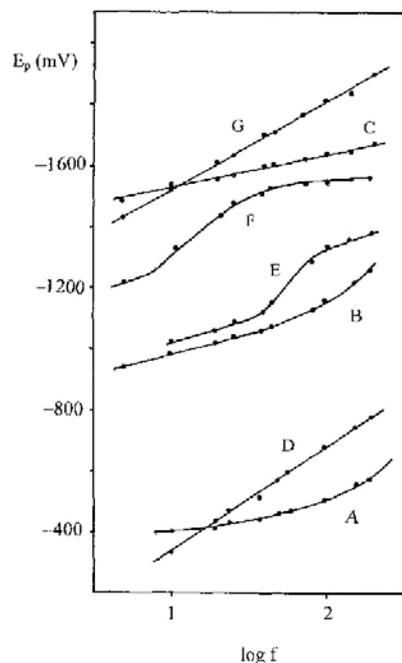


Figura 42. Variación del potencial de pico con $\log f$ para los voltamperogramas de onda cuadrada obtenidos sobre una disolución 1.0 mM de alizarina en MeCN (Bu_4NPF_6 0.10 M): A (pico C₃), B (pico C₄), C (pico C₅), y electrodos modificados con alizarina inmersos en MeCN (Bu_4NPF_6 0.10 M): D (pico C₃), E (pico C₄), F (pico C₅), H (pico C₆). Potencial inicial +1.0 V. Barrido de potencial iniciado a +1.0 V en dirección catódica. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud 25 mV.

Para cada uno de los pigmentos orgánicos estudiados se llevaron a cabo ensayos de repetibilidad mediante 10 medidas independientes en electrodos modificados recién preparados. Bajo un conjunto determinado de condiciones electroquímicas (amplitud de la onda cuadrada, incremento del barrido de potencial, frecuencia de la onda cuadrada) el perfil voltamperométrico permanece esencialmente constante, con una dispersión máxima para los potenciales de pico de ± 25 mV. Variaciones de la altura del escalón de potencial entre 2 y 20 mV y de la amplitud de la onda cuadrada entre 5 y 100 mV no introducen mejoras en la resolución de los registros voltamperométricos. La frecuencia idónea se obtuvo como compromiso entre la repetibilidad, favorecida al aumentar la frecuencia (máxima para el intervalo de frecuencias 10-50), y la resolución entre picos, mayor a frecuencias bajas (máxima a frecuencias entre 2 y 25 Hz).

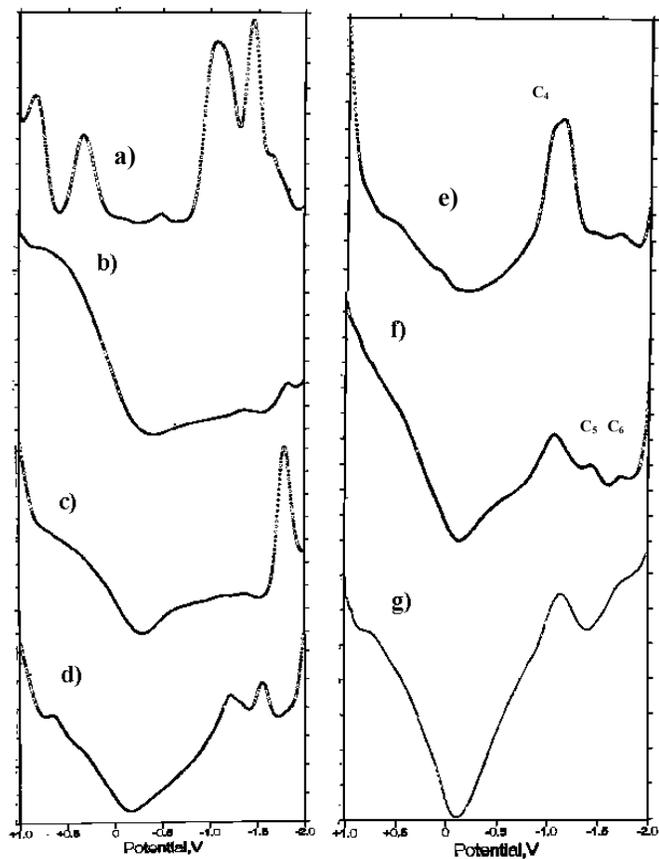


Figura 43. Voltamperogramas de onda cuadrada catódicos de los pigmentos como modificadores de los electrodos compósito: a) alizarina; b) henna; c) aloe; d) cochinilla; e) granza; f) kermes; g) goma laca en MeCN (0.10 M Bu₄NPF₆). Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud de onda cuadrada 25 mV y frecuencia 15 Hz.

La **Tabla 16** muestra los valores de los potenciales de pico para los distintos colorantes estudiados utilizando las condiciones óptimas seleccionadas: amplitud 25 mV, incremento de escalón de potencial 4 mV y frecuencia 15 Hz.

Tabla 16. Potenciales de pico, E_p (mV vs. AgCl (3 M NaCl)/Ag, registrados para los electrodos modificados con colorantes antraquinónicos en MeCN (Bu_4NPF_6 0.10 M) a 298 K utilizando voltamperogramas de onda cuadrada. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 15 Hz. Se señalan únicamente los picos bien individualizados de la corriente de fondo, marcando con un * los más prominentes. En casos de dos picos solapados se señalan los potenciales estimados entre paréntesis.

Colorante	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇
Alizarina	+810*	+335*	(-1070/-1170)*		-1450*	
Aloe				-1185*		-1790*
Rojo cochinilla					-1555*	
Henna						-1810*
Carmín				-1055*	-1435	-1735
Laca de Granza			(-1020/-1130)*			-1735
Purpurina	+585	-315	-1045*	-1225	-1485*	-1785
Goma laca				-1130*		-1775

Identificación de colorantes antraquinónicos en diclorometano

En las experiencias llevadas a cabo con diclorometano como electrolito se siguió una metodología similar. Como en las etapas previamente descritas, se realizó un estudio preliminar de las respuestas en fase sólida y en fase disolución. En este caso, y al igual que ocurría con el acetonitrilo, se escogió como pigmento de referencia la alizarina porque era el que presentaba una mayor solubilidad en diclorometano y una clara respuesta electroquímica. En la **Figura 44** quedan reflejados los comportamientos de la alizarina en disolución 1 mM en CH_2Cl_2 (0.10 M Bu_4NPF_6) y en fase sólida tras depósito por abrasión sobre la superficie del electrodo compuesto. Observando ambos voltamperogramas, se aprecia que el perfil es algo similar, pero no obstante, también hay ciertas diferencias en cuanto al número de picos y su resolución. Para la alizarina en fase sólida se observa un pico más cerca de +0.0 V y, todos los picos son más intensos y están mejor definidos que en la respuesta obtenida para la alizarina en disolución, destacando la presencia de dos picos bien definidos a 0.0 y +0.5 V en el pigmento sólido.

Con diclorometano se obtienen también respuestas características para cada pigmento, como puede observarse en la **Figura 45**. Pero resultan menos sensibles que en el caso del acetonitrilo, puesto que no están bien definidas para todos los pigmentos. Por tanto, la utilización de diclorometano como electrolito en la identificación de pigmentos antraquinónicos no aporta ventajas respecto al MeCN.

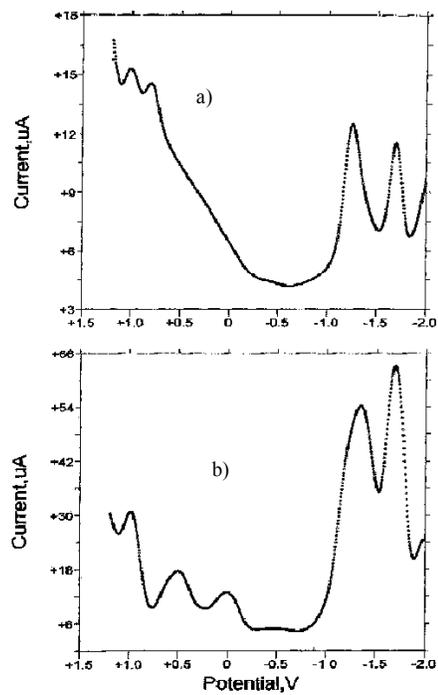


Figura 44. SQWVs de a) una disolución 1.0 mM de alizarina en CH_2Cl_2 (0.10 M Bu_4NPF_6); b) un electrodo compuesto modificado con alizarina y sumergido en 0.10 M Bu_4NPF_6 CH_2Cl_2 . Barrido de potencial iniciado a +1.5 V. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 15 Hz.

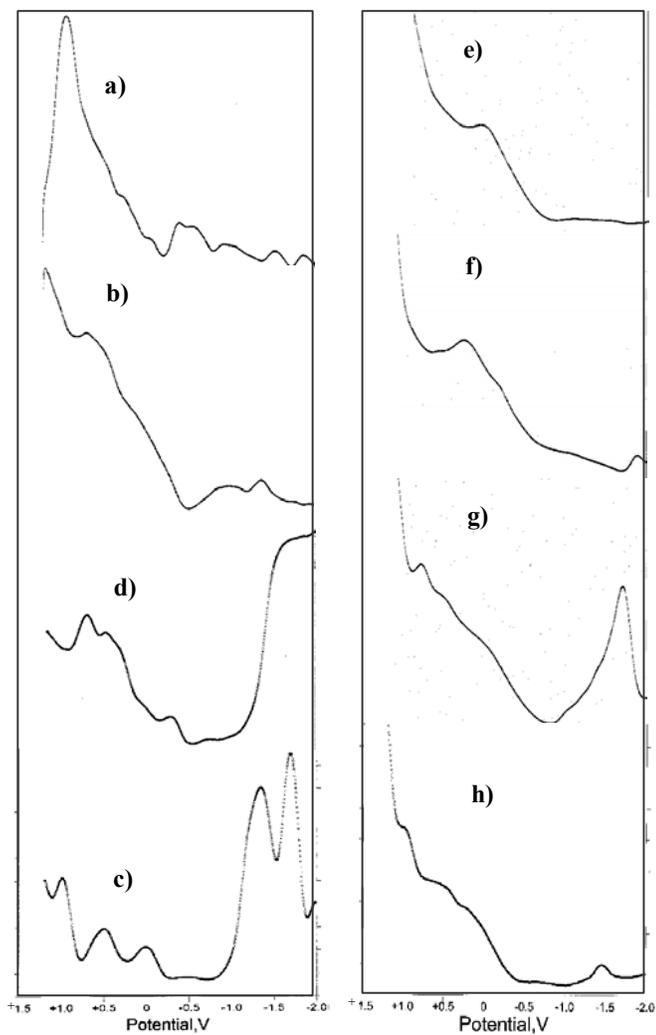


Figura 45. SQWVs hincados a +1.25 V para los distintos pigmentos como modificadores de los electrodos de grafito/poliéster al sumergirlos en diclorometano: a) kermes, b) granza, c) alizarina, d) purpurina, e) henna, f) álloe, g) cochinilla y h) goma laca. Barridos de potencial iniciados a +1.0 V. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud de la onda cuadrada 25 mV.

Tabla 17. Potenciales de pico, E_p (mV vs. AgCl (3 M NaCl)/Ag), para electrodos compósito de grafito/poliéster modificados con el pigmento sólido, sumergidos en CH_2Cl_2 (0.10 M Bu_4NPF_6). Procedentes de voltamperogramas de onda cuadrada iniciados a +1.2 V en la dirección catódica. Incremento del escalón de potencial 4 mV, amplitud de la onda cuadrada 25 mV, frecuencia 50 Hz. Sólo se recogen los picos bien definidos; * denota los picos más prominentes de cada voltamperograma; los picos solapados están indicados entre paréntesis.

Colorante	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Alizarina	+510	-35*	-530*	-1100	
Áloe	+375			-1045	-1350*
Rojo de cochinilla	+425	(-5 / -250)	-640*	-1185	-1390
Henna		-185*	-615*	-1130	-1240
Kermes		-25	-590*		
Laca de granza	+510	-95	-475*		
Purpurina		-15	-585*		
Goma laca		-45*	-540*		

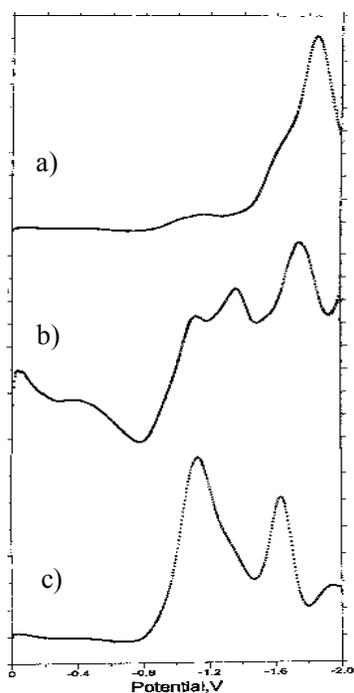


Figura 46. Efecto de repetitivos barridos de potencial sobre los SQWVs, utilizando un mismo electrodo compósito modificado con alizarina y sumergido en 0.10 M Bu_4NPF_6 CH_2Cl_2 . Barrido de potencial iniciado a 0.0 V en dirección negativa. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud de la onda cuadrada 25 mV, frecuencia 10 Hz. a) primer barrido, b) segundo barrido y c) quinto barrido.

Durante esta etapa, también se realizaron ensayos de repetitividad, aplicando sucesivos barridos a un mismo electrodo modificado con la alizarina en estado sólido. Los resultados obtenidos con diclorometano se muestran en la **Figura 46**. Como muestra esta figura, al efectuar repetidos barridos se produce un cambio significativo en los voltamperogramas asociado, con toda probabilidad, a la progresiva disolución de las partículas de pigmento.

Desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones analíticas, la utilización de MeCN o diclorometano en la identificación de pigmentos antraquinónicos requeriría limitarse al primer barrido utilizando frecuencias moderadas. El uso de disolventes orgánicos, sin embargo, podría venir aconsejado en el tratamiento de determinadas muestras reales, como corlas, en las que el disolvente actuaría sobre otros componentes orgánicos de aquella (barnices, aglutinantes) facilitando el acceso de las partículas de pigmento al electrodo.

Identificación de colorantes antraquinónicos en tampón acético/acetato

La última etapa del trabajo se dedicó al estudio de colorantes en contacto con un medio acuoso, buscando en este caso disponer de un medio en el que la solubilidad de los pigmentos no fuese elevada.

Como en acetonitrilo, los SQWVs de los pigmentos en cuya composición predomina un único compuesto tales como la alizarina, purpurina, rojo de cochinilla (ácido carmínico), y kermes (ácido quermésico), todos representados en la **Figura 47**: a), b), c) y d), muestran picos bien definidos, mientras que los pigmentos que derivan de una mezcla de compuestos, como son la henna, aloe, laca de granza y goma laca, representados todos en la **Figura 47**: e), f), g) y h), muestran en general un perfil más complicado con picos menos pronunciados. En general, las corrientes de pico obtenidas para electrodos modificados con colorante en acetonitrilo son mayores que las registradas en medio acuoso acético/acetato, lo que podría explicarse como resultado de la mayor solubilidad de estos colorantes en acetonitrilo. Con respecto a la identificación, no obstante, el uso de un medio acuoso tiene ventajas por la aparición de picos aislados, más característicos. De hecho, los SQWVs para la henna y aloe (**Figuras 47e** y **47f**, respectivamente) en acético/acetato muestran diferencias más significativas que los voltamperogramas en acetonitrilo (**Figuras 45b** y **45c**).

En esta serie de experiencias con tampón acético/acetato, también se realizó un estudio comparativo entre los resultados obtenidos para los pigmentos en disolución y cuando éstos se depositan como sólidos pulverizados sobre el electrodo, actuando como modificadores. De igual modo que en la etapa anterior, para constatar estas posibles diferencias de comportamiento entre los dos casos, se llevaron a cabo experiencias variando la frecuencia de la onda cuadrada para los diferentes pigmentos. No obstante, debido a su mayor solubilidad en el tampón acético/acetato, se escogió como referencia el pigmento cochinilla.

Las gráficas E_p vs. $\log f$ para los picos C_3 y C_4 obtenidos en una disolución 1.0 mM de rojo de cochinilla (ácido carmínico) en tampón acético/acetato y un electrodo compuesto modificado con este pigmento, representadas en la **Figura 48** y **Tabla 18**, fueron similares a las obtenidas para la alizarina en disolución de acetonitrilo y alizarina como modificador de los electrodos en ese electrolito. Esto indicaría un comportamiento electroquímico en fase sólida próximo al observado en disolución.

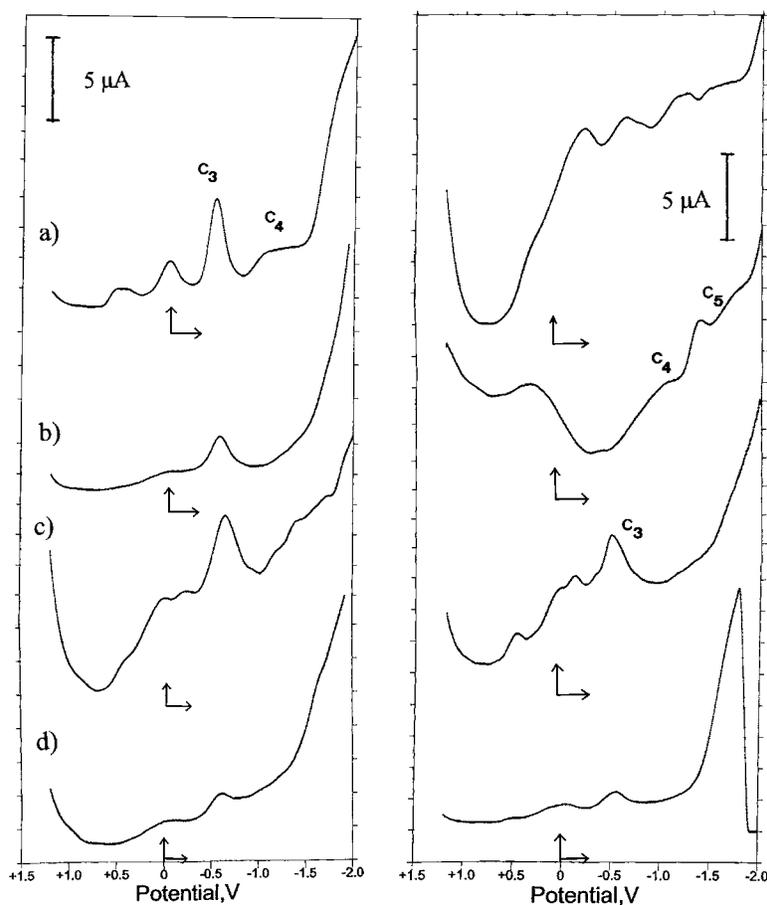


Figura 47. Voltamperogramas de onda cuadrada de electrodos compuesto modificados con a) alizarina, b) purpurina, c) cochinilla, d) kermes, e) henna, f) áloe, g) lacca de granza y h) goma laca sumergidos en tampón acuoso 0.25 M NaAc + 0.25 M HAc. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 50 Hz.

La **Tabla 18** resume los datos de potencial de pico utilizables para identificar cada uno de los pigmentos estudiados a partir de los SQWVs registrados con electrodos modificados con los colorantes sumergidos en una disolución acuosa con ácido acético 0.25 M y acetato de sodio 0.25 M. En este caso, las condiciones óptimas tras las pruebas de repetibilidad y resolución fueron altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud de la onda cuadrada de 25 mV y frecuencia de 50 Hz.

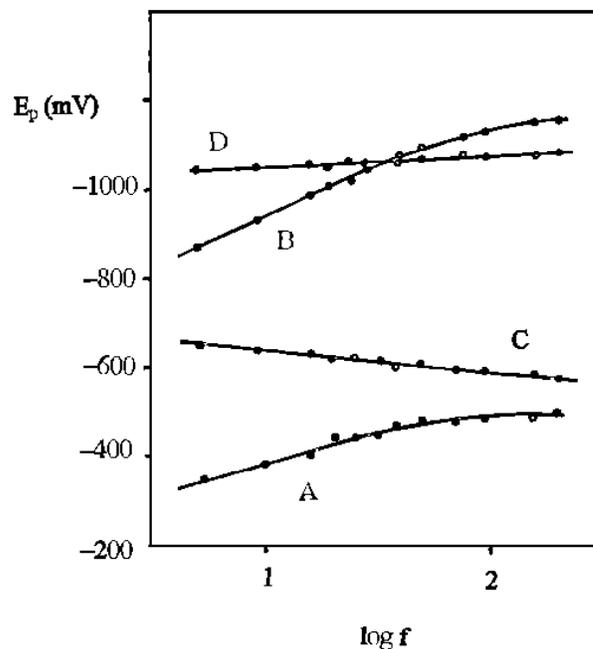


Figura 48. Variación de E_p con el $\log f$ en SQWVs de rojo de cochinilla en disolución (1.0 mM): A (pico C_3), y B (pico C_4), y en electrodos compuesto modificados con ese pigmento: C (pico C_3), y D (pico C_4). Disolución acuosa de 0.25 M NaAc + 0.25 M HAc. Barrido de potencial iniciado a +1.0 V. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud de la onda cuadrada 25 mV.

Tabla 18. Potenciales de pico, E_p (mV vs. AgCl (3 M NaCl)/Ag), para electrodos compósito de grafito/poliéster modificados con el pigmento sólido, sumergidos en tampón acuoso (0.25 M HAc + 0.25 M NaAc) a 298 K. Procedentes de voltamperogramas de onda cuadrada iniciados a +1.0 V en la dirección catódica. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud de la onda cuadrada 25 mV, frecuencia 50 Hz. Sólo se recogen los picos bien definidos; * denota los picos más prominentes de cada voltamperograma; los picos solapados están indicados entre paréntesis.

Colorante	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Alizarina	+964*	+491*	+18*	-475	-1334*	-1689*
Áloe	+679	+353	-117	-1102		-1889
Rojo de cochinilla	+901	+584	+2	-973		-1701*
Henna		+259		-1007	-1521	
Kermes	+918	(+439/+225)	-83*	-580	-1547	-1880
Laca de granza	+679	+456		-982	-1375	-1778
Purpurina	+713*	(+490/+319)	-271*	-708		-1624
Goma laca	+969	+465	+114	-682	-1461	

VI. 5.5. Conclusiones

- Las respuestas electroquímicas para los distintos colorantes como modificadores de los electrodos compósito en contacto con MeCN, CH₂CL₂ y HAc/NaAc/H₂O muestran diferencias significativas que están mejor definidas para aquellos colorantes con un único componente: alizarina, purpurina, cochinilla y carmín.
- La identificación puede hacerse utilizando los perfiles de dichas respuestas y los potenciales de cada uno de los picos.

VI.6. PIGMENTOS FLAVONOIDES

Trabajo: "Electrochemical identification of flavonoid dyes in solid work of art samples by Abrasive Voltammetry at paraffin-impregnated graphite electrodes". *Talanta*, 66, 769-782 (2005).

VI.6.1. Objetivos

En este trabajo se planteó la extensión de la metodología electroquímica que constituye el núcleo de esta Tesis doctoral a la identificación de pigmentos de la familia flavonoides –o afines– en micromuestras procedentes de obras de arte. El trabajo constituye la prolongación natural del dedicado con anterioridad a los pigmentos antraquinónicos del que aparece separado en el tiempo por la necesidad de conseguir un refinamiento en la metodología utilizada, así como de disponer de un marco teórico razonablemente desarrollado en el que situar las observaciones realizadas.

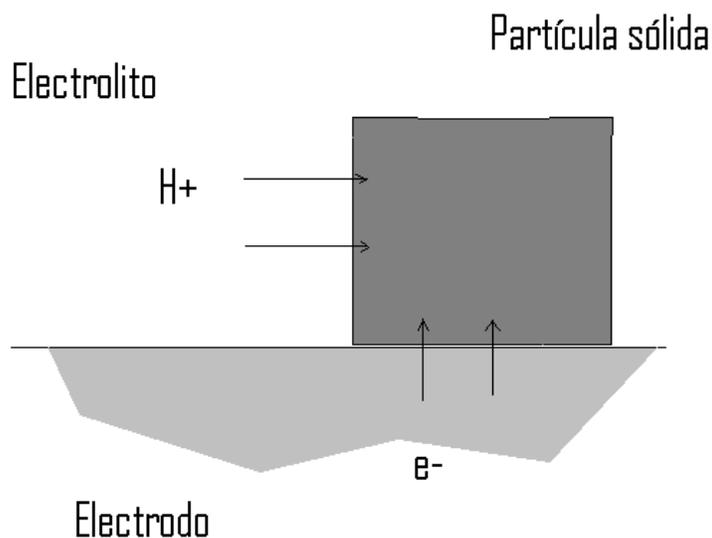
VI.6.2. Planteamiento general

El estudio previo de los pigmentos antraquinónicos había revelado la posibilidad de aplicar la Voltamperometría de Micropartículas al análisis de micromuestras de pigmentos orgánicos, pero también la existencia de serias dificultades para su extensión a familias de pigmentos que incorporasen un mayor número de miembros. Como se ha visto con anterioridad, los pigmentos flavonoides y afines constituyen un grupo relativamente amplio de materiales caracterizado por:

- semejanza estructural
- frecuente aparición de pigmentos policomponentes (por ejemplo, en la sangre de dragón aparecen la dracombina y la drachordina como componentes principales).
- posibilidad de coexistencia de formas con diferente estado de oxidación (brasilina y brasileína en el palo de Brasil, hemateína y hematoxilina en el palo de Campeche)

Todo ello hace que la identificación de los materiales pigmentantes de este tipo sea particularmente difícil. A ello se une el hecho de que la reactividad electroquímica de los sólidos orgánicos es claramente distinta de la estudiada con anterioridad para los inorgánicos. La reducción/oxidación electroquímica de los sólidos orgánicos requerirá en general el intercambio de protones en la interfase sólido/electrolito acoplado al intercambio de electrones en la interfase sólido/electrodo, siendo infrecuentes los procesos de reducción/oxidación disolutiva típicos de los óxidos y sales metálicas.

El esquema adjunto muestra un diagrama ilustrativo de la conductividad redox típica de los sólidos orgánicos en contacto con electrolitos acuosos de acuerdo con el modelo general establecido por Lovric, Scholz, Odham y colaboradores. [51][52][31].



Hay que tener en cuenta, sin embargo, dos aspectos destacables:

1. La propagación de la reacción electrónica requiere de la difusión de protones y electrones en el seno del cristal, procesos que podrían encontrarse altamente inhibidos, lo que restringiría la actividad electroquímica, en muchos casos, a las regiones más superficiales de los cristales.
2. Junto al mecanismo de estado sólido esquematizado podrían coexistir mecanismos de reducción u oxidación acompañados de una disolución "en bloque" o parcial del sólido. Esto daría lugar a especies en disolución que eventualmente podrían dar lugar a picos voltamperométricos secundarios al interactuar con el electrodo basal.

Dado que se deseaba potenciar la reactividad electroquímica en estado sólido, se optó por trabajar de forma sistemática con electrolitos acuosos, prescindiendo de los disolventes no acuosos empleados en el estudio de los pigmentos antraquinónicos e intentando optimizar la especificidad de la respuesta electroquímica mediante diferentes estrategias analíticas:

- Empleo de diferentes secuencias de polarización electrónica.
- Tratamiento de los datos dirigido a incrementar la resolución de los picos (sustracción de línea base y deconvolución semi-derivativa).
- Empleo de diferentes electrolitos caracterizados por una reactividad específica con algunos de los grupos funcionales existentes en los compuestos pigmentantes.

VI.6.3. Muestras estudiadas

Se estudiaron en este trabajo tres micromuestras extraídas de piezas de brocado procedentes de una capa pluvial y su escapulario pertenecientes a la iglesia de Castellfort (Castellón) cuya confección se atribuye a talleres de Morella (Castellón), fechándose la misma hacia 1420. Los fragmentos correspondieron a una fibra amarilla (S.1) y una fibra roja (S.2) del escapulario y a una fibra roja del manto (S.3) (ver **Figura 49**).



Figura 49 a) Fotografías de las piezas textiles de las que se han extraído las fibras que constituyen las muestras analizadas en este trabajo; b) Microfotografías de las muestras S.3 (superior) y S.1 (inferior).

VI.6.4. Resultados y discusión

Respuesta voltamperométrica

La ciclo voltamperometría de los pigmentos patrón utilizados mostraba una respuesta relativamente compleja, caracterizada por la aparición de diferentes picos de oxidación/reducción dependiendo del potencial de arranque y del sentido del barrido de potenciales. Como puede verse en la **Figura 50** para la luteolina, en los voltamperogramas con arranque a 0 V con barrido inicial anódico aparece un pico de oxidación principal a +0.30 V seguido de dos picos catódicos a +0.15 y -0.32 V respecto al electrodo de AgCl/Ag. En cambio, en los voltamperogramas iniciados a 0 V en sentido catódico se registran dos picos catódicos solapados a -0.50 y -0.75 V.

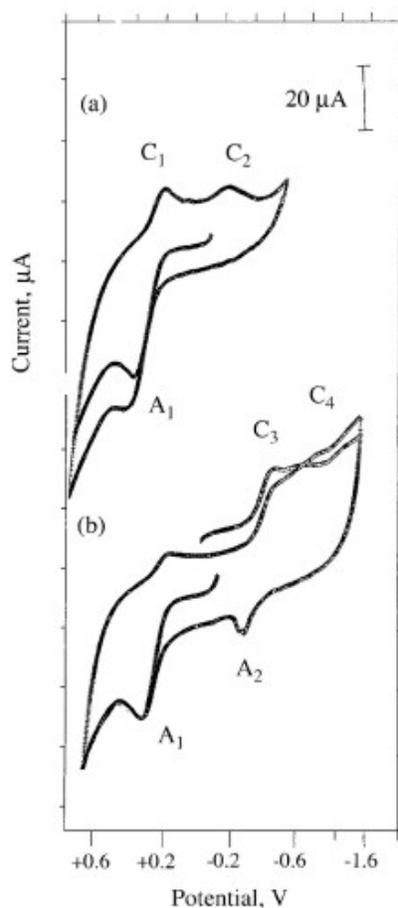


Figura 50. CVs de PIGEs modificados con luteolina sumergidos en HAc 0,25 M + NaAc 0,25 M. (a) el barrido de potencial se inició a 0,0 V en la dirección positiva, (b) la a 0,0 V en la dirección negativa y prolongando hasta potenciales de -0,85 V. Velocidad de barrido de potencial 20 mV/s.

El análisis pormenorizado de los procesos electroquímicos observados pudo correlacionarse con la abundante bibliografía relativa a la electroquímica de compuestos quinónicos, fenólicos y flavonoides en disolución acuosa [53][54][39, 55][56][57][58][59][60][61][62][63][64][65]. Se trata de una electroquímica que puede llegar a ser complicada y que, en general aparece dominada por la oxidación, frecuentemente reversible, de los grupos o- y p- fenólicos a las correspondientes quinonas y por la reducción del grupo cetónico del anillo benzopiránico a derivados hidroxilados o hidrogenados, esta habitualmente irreversible.

Los datos voltamperométricos se revelaron plenamente consistentes con las estructuras moleculares previamente revisadas. A excepción de la sangre de dragón, cuyos constituyentes carecen de grupos fenólicos, el resto de compuestos de referencia y pigmentos estudiados (luteolina, morina, gualda, fustete, palo de Brasil y palo de Campeche) mostró un pico de oxidación bien definido a potenciales entre +0.2 y +0.5 V, acompañado de picos bien marcados a potenciales más negativos en los casos de la gualda y el palo de Brasil. Los correspondientes voltamperogramas de onda cuadrada pueden observarse en la **Figura 51**. En ella puede apreciarse claras diferencias entre los diferentes pigmentos.

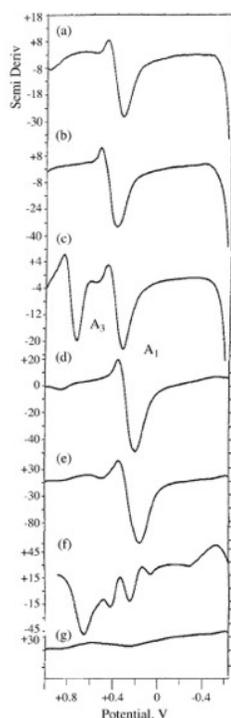


Figura 51. Primer barrido tras una deconvolución semi-derivativa de PIGEs modificados con pigmento y sumergidos en HAc 0,25 M + NaAc 0,25 M. barrido de potencial iniciado a -0,85 V en la dirección positiva. . Altura del escalón de potencial fue de 4 mV, la amplitud de la onda cuadrada de 25 mV y la frecuencia 15 Hz. a) sangre de Drago, b) gomo guta, c) gualda, d) fustete, e) palo de Campeche y f) palo de Brasil.

La respuesta relativa a los procesos de reducción resultó ligeramente más complicada, con aparición de dos o más picos catódicos con diferente grado de solapamiento en el intervalo de potenciales entre +0.55 y +0.05 V. Los correspondientes voltamperogramas de onda cuadrada se recogen en la **Figura 52**.

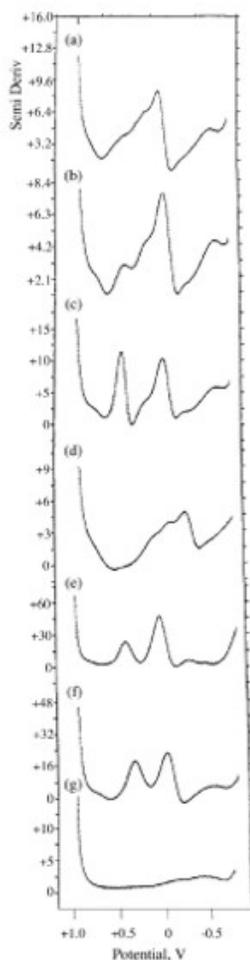


Figura 52. Primer barrido de los SQWVs, tras la deconvolución semi-derivativa, de los PIGEs modificados con los colorantes y sumergidos en HAc 0.25 M + NaAc 0.25 M. El barrido de potencial se inició a 0.85 V en la dirección negativa. (a) sangre de Dragón; (b) goma guta; (c) gualda; (d) fustete viejo; (e) palo de Campeche; (f) palo de Brasil y (g) voltamperograma de onda cuadrada de un PIGE sin modificar. Altura del escalón de potencial fue de 4 mV, la amplitud de la onda cuadrada de 25 mV y la frecuencia 15 Hz.

Como resultado del estudio electroquímico realizado se propuso un esquema de reacción que se ilustra en la **Figura 53**.

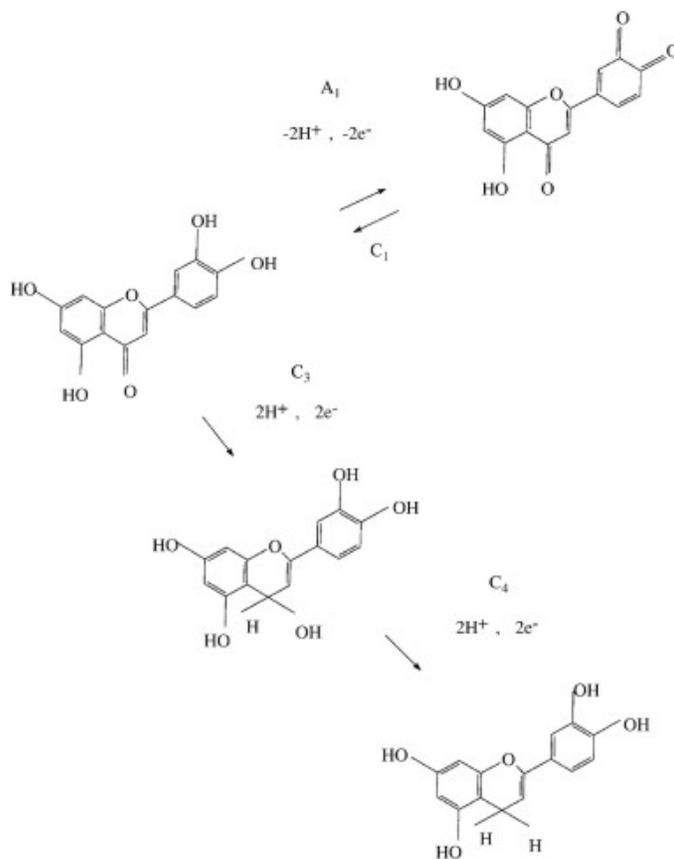


Figura 53. Posible esquema de reacción propuesto para los procesos de reducción de flavonoides.

En cuanto al tratamiento de los datos, la deconvolución semi-derivativa de los voltamperogramas se llevó a cabo de forma sistemática con buenos resultados, pero no así la sustracción de la línea base obtenida a partir del registro del correspondiente voltamperograma con electrodos no modificados. La razón de ello estriba en que la corriente de fondo registrada en los electrodos modificados es la que corresponde a una superficie erosionada por la transferencia de las partículas de analito y que difiere de la corriente registrada sobre el electrodo de grafito "blanco", con una superficie no modificada y que debe presentar una diferente área específica.

Procesos de adsorción

Por otra parte, se observó que algunos pigmentos (sangre de dragón, palos de Brasil y Campeche) se originaban picos asociados a la adsorción de especies electroactivas sobre las regiones de electrodo no modificadas. Se trata de picos caracterizados por un perfil simétrico y una intensidad que se hace mayor en sucesivos barridos. Estos picos pueden utilizarse para la identificación de pigmentos empleando diferentes ciclos de potencial con diferentes potenciales de arranque.

Esta estrategia analítica proporciona un aumento de la sensibilidad notable en alguno de los pigmentos estudiados, sin embargo, su aplicación a muestras reales podría ser problemática, ya que la presencia de otros componentes en la matriz de la muestra podría modificar sensiblemente la respuesta adsorptiva del electrodo.

Es por ello que se centró una particular atención en la modulación de la respuesta electroquímica mediante el empleo de diferentes electrolitos.

Selectividad promovida por diferentes electrolitos

Los procedimientos anteriores con todo y permitir una identificación satisfactoria de los diferentes pigmentos flavonoides suscitaban dudas acerca de su viabilidad en muestras reales debido a la existencia en éstas de efectos matriz significativos. Estos efectos podrían resultar en:

- Posible presencia de picos adicionales en las regiones de potencial objeto de estudio debidos a otros compuestos electroactivos.
- Formación de compuestos electroactivos intermedios como consecuencia de la reacción entre productos de reducción/oxidación de diferentes pigmentos.
- Alteración de la respuesta de los pigmentos por efecto de reacciones de complejación con especies metálicas.
- Aparición de señales debidas a productos de alteración.

Como ya se ha indicado, se investigó la posibilidad de obtener una mejor discriminación entre diferentes pigmentos mediante secuencias de diferentes electrolitos, seleccionándose para ello:

1. $\text{AlCl}_3/\text{HAc}/\text{NaAc}$: ya que los iones aluminio se coordinan con facilidad a grupos quinónicos, lo que debería modificar su respuesta electroquímica.

2. $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{NaOH}$: el ión borato forma complejos extremadamente estables con moléculas que posean grupos o-difenol, como es el caso de luteolina, hematoxilina, brasilina y hemateína.
3. $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{HAc}/\text{NaAc}$: aprovechando la formación de complejos oxomolibdénicos particularmente estables con compuestos orgánicos polihidroxílicos.

Los resultados experimentales mostraron una variación muy significativa de la respuesta voltamperométrica de los pigmentos estudiados en presencia de los diferentes electrolitos, lo que se ilustra en la **Figura 54** para el caso del palo de Campeche y la gualda en medio acético/acetato y en medio AlCl_3 /acético/acetato.

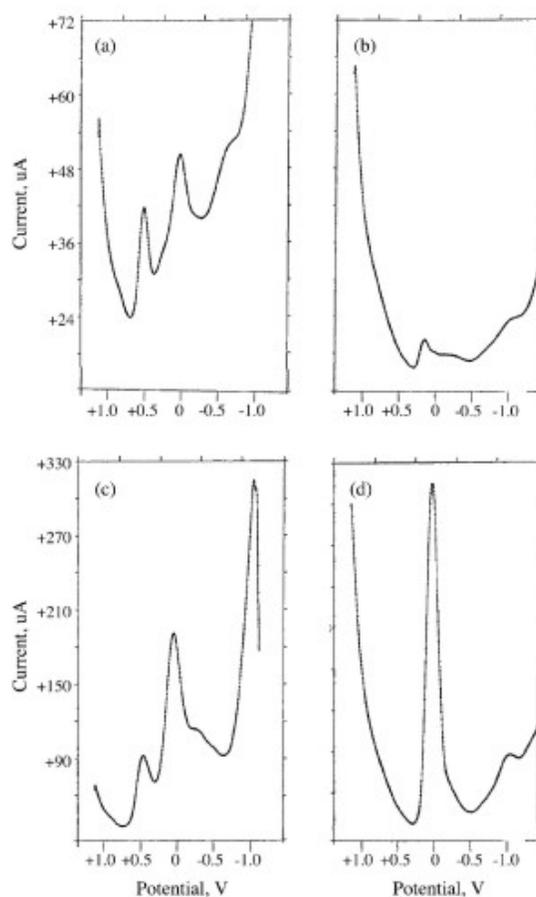


Figura 54. SQWVs de gualda (a,b) y palo de Campeche (c, d) en contacto con tampón acético/acetato (a,c) y en contacto con el mismo + AlCl_3 0.05M. Condiciones como en la Figura 46.

VI.6.5. Análisis de muestras reales

En este caso no se dispuso de muestras de obras pictóricas que incorporasen pigmentos de la familia estudiada, analizándose fibras procedentes de tejidos medievales. Las muestras se sometieron a un procedimiento abrasivo/extractivo de transferencia sobre el electrodo de grafito, sometiéndose posteriormente al estudio electroanalítico mediante el uso secuenciado de diferentes electrolitos.

Los resultados para la muestra S.1 se recogen en la **Figura 55** en la que puede observarse la excelente concordancia entre el voltamperograma del patrón de fustete con el voltamperograma de la muestra. Análogamente, la muestra S.2 pudo identificarse como correspondiente a carmín, un pigmento antraquinónico con un pico de oxidación característico. El registro voltamperométrico de la muestra S.3 resultó más complicado, pudiendo atribuirse a una mezcla de carmín y palo de Brasil como puede deducirse de la comparación de los SQWVs en la **Figura 56**.

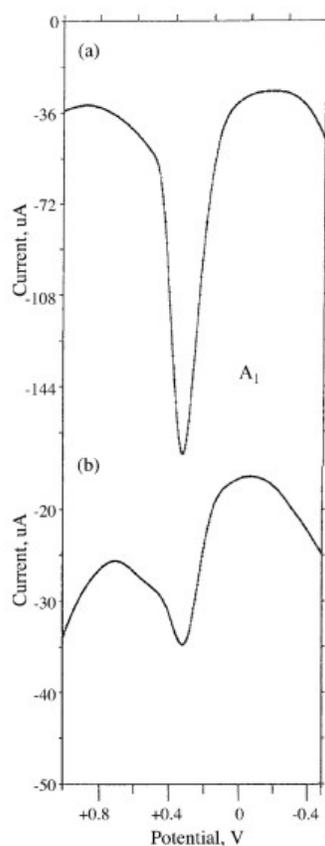


Figura 55. SQWVs de a) fustete y b) muestra S.1 en HAc 0.25 M + NaAc 0.25 M. Altura del escalón de potencial fue de 4 mV, la amplitud de la onda cuadrada de 25 mV y la frecuencia 15 Hz.

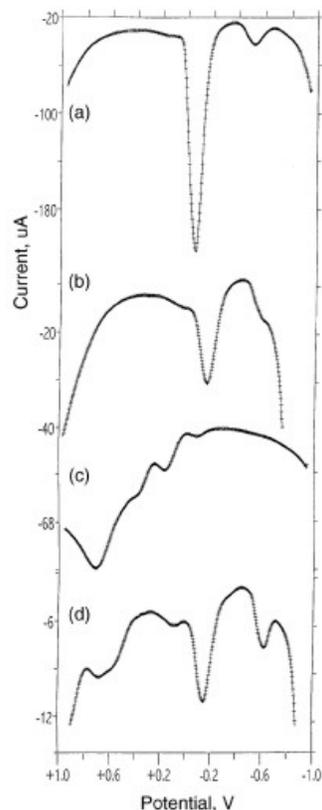


Figura 56. SQWVs de a) carmín, b) muestra S.3, c) palo de Brasil y d) muestra S.2 en HAc 0.25 M + NaAc 0.25 M. Altura del escalón de potencial fue de 4 mV, la amplitud de la onda cuadrada de 25 mV y la frecuencia 15 Hz.

VI.6.6. Conclusiones

- La Voltamperometría de Micropartículas de Onda Cuadrada permite la obtención de respuestas electroquímicas bien definidas para diferentes pigmentos flavonoides en contacto con tampón acético/acetato, aptas para la identificación de dichos pigmentos en micromuestras sólidas.
- La respuesta electroquímica de los pigmentos estudiados descansa sobre la reducción de grupos benzopirano y la oxidación de grupos o- y p-difenólicos acompañada de otros procesos secundarios. En todos los casos se registraron respuestas atribuibles a procesos de protonación/desprotonación acompañando la transferencia electrónica en fase sólida.

- El empleo de diferentes tratamientos de polarización mediante voltamperometría repetitiva y el uso de deconvolución semiderivativa permiten incrementar la relación señal/ruido y con aparición eventual de picos de adsorción.
- La identificación de pigmentos se favorece significativamente mediante el empleo secuenciado de diferentes electrolitos con reactividades específicas hacia alguno de los grupos funcionales presentes en los compuestos pigmentantes estudiados.
- La aplicación de estas metodologías permite la identificación de pigmentos y mezclas de pigmentos en micromuestras procedentes de fibras textiles, ilustrando la capacidad de aquellas para el estudio de muestras artísticas y arqueológicas.

VI.7. CARACTERIZACION DE LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE LOS PIGMENTOS CÚRCUMA Y CÁRTAMO

Trabajo: "Identification of curcuma and safflower dyes by Voltammetry of Microparticles using paraffin-impregnated graphite electrodes". *Microchimica Acta*, 152, 75-84 (2005)

VI.7.1. Objetivos

- Caracterización de la respuesta electroquímica de los pigmentos cártamo y cúrcuma sólidos empleando la metodología de la voltamperometría de micropartículas.
- Adaptación de los modelos existentes relativos a la conductividad redox de "sólidos de inserción" para describir la reactividad electroquímica de dichos pigmentos.
- Contrastación experimental de las modelizaciones propuestas.

VI.7.2. Consideraciones previas

Se planteó en este trabajo la extensión de la voltamperometría de micropartículas a la identificación por vía electroquímica de dos pigmentos de uso frecuente en tejidos desde la antigüedad, extendiendo los trabajos previos relativos a pigmentos antraquinónicos y flavonoides.

Paralelamente, se planteó la necesidad de llevar a cabo un análisis más pormenorizado de las características físico-químicas de los procesos electroquímicos involucrados, a través de la búsqueda de un modelo contrastable mediante los datos experimentales accesibles.

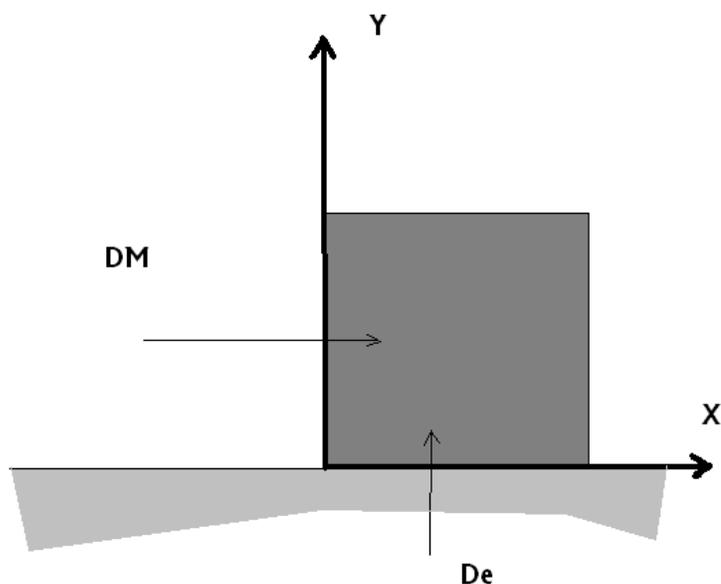
La descripción más próxima es la contenida en los modelos de Lovric y Scholz y Oldham [30, 31, 66, 67] que describe los procesos electroquímicos que involucran sólidos capaces de permitir conductividad electrónica y conductividad iónica (*vide infra*); esto, es, los denominados por estos autores "sólidos de inserción", que permitirían la entrada/salida de iones del electrolito.

VI.7.3. Resultados y discusión

Descripción de los procesos electroquímicos

Como ya hemos indicado reiteradamente, la voltamperometría de estado sólido se basa en la promoción de los procesos de transferencia electrónica acoplados con transporte iónico que tienen lugar al inmovilizar partículas de un sólido no conductor sobre la superficie de un electrodo basal conductor, todo ello en contacto con un determinado electrolito soporte.

Esta situación aparece esquematizada en el dibujo de la página siguiente. En la formulación de Lovric, Scholz, Oldham y colaboradores [30, 31, 66, 67], el proceso electroquímico se desencadena mediante el paso de electrones a través de la interfase electrodo/partícula acoplado con el paso de iones a través de la interfase electrolito/partícula, iniciándose en la interfase triple electrodo/partícula/electrolito, extendiéndose a partir de ahí al resto del cristal. Una representación esquemática se muestra en el cuadro adjunto.



La conservación de la carga exige que, para un proceso de reducción, la entrada de electrones en el cristal se acompañe de la entrada de iones positivos en el mismo, hablándose entonces de inserción iónica. Esta situación se da típicamente cuando se encapsulan moléculas electroactivas en sólidos microporosos como las zeolitas. En estos casos puede producirse una difusión de cationes a través de los canales del sólido acoplada a una difusión de electrones ejecutada por salto electrónico (electron hopping) entre las moléculas electroactivas inmovilizadas en las cavidades del sólido. Esto puede representarse mediante:



Genéricamente, las ecuaciones que describen un sistema reversible serían:

$$[Ox] = [Red] \exp\left(\frac{nF(E - E_f)}{RT}\right) = [Red] e^{\varphi} \quad (50)$$

siendo E_f el potencial formal del par definido como:

$$E_f = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln K + \left(\frac{RT}{F}\right) \ln [M^+] \quad (51)$$

Las ecuaciones para una difusión semi-infinita serían:

$$\frac{\partial[Rd]}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2[Rd]}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2[Rd]}{\partial z^2} \quad (52)$$

$$t = 0: \quad [Ox] = c_o, [Rd] = 0 \quad (53)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty: \quad [Ox] \rightarrow c_o, [Rd] \rightarrow 0 \quad (54)$$

$$y \rightarrow \infty: \quad [Ox] \rightarrow c_o, [Rd] \rightarrow 0 \quad (55)$$

$$x \geq 0, y \geq 0: \quad [Ox] + [Rd] = c_o \quad (56)$$

$$x = 0, y = 0: \quad [Ox] = [Rd]e^{-\phi} \quad (57)$$

En estas ecuaciones se introducen coeficientes de difusión en las direcciones x e y, que en lo sucesivo identificaremos con los coeficientes de difusión electrónica, D_e , e iónica, D_M , representativos del transporte de carga en el seno de la partícula sólida.

Desde el punto de vista electroquímico, la solución más sencilla corresponde a la aplicación de un potencial constante lo suficientemente elevado (positivo o negativo) como para dar lugar a un proceso controlado por difusión. Suponiendo que se produce un proceso electroquímicamente reversible, y que existe isotropía con respecto al transporte iónico, las soluciones numéricas al problema difusional proporcionan para tiempos de experimentación breves:

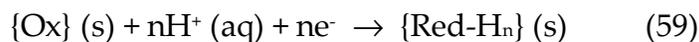
$$i = \frac{nFN_c}{v} \left[A_{eff} \left(\frac{D_e^{1/2} + D_H^{1/2}}{2t^{1/2}} \right) + p_{eff} (D_e D_H)^{1/2} - 4D_H (2D_e t)^{1/2} \right] \quad (58)$$

Expresión que describe la curva cronoamperométrica predicha bajo las anteriores suposiciones. En esta ecuación se introduce un área efectiva, A_{eff} , de la interfase partícula/electrodo, y un perímetro efectivo, p_{eff} , atribuido a la triple interfase electrodo/partícula/electrolito, mientras que v representa el volumen molar del sólido.

La ecuación anterior consta de un término difusional de tipo Cottrell ($i \propto t^{-1/2}$), representativo de la difusión de iones y electrones en el cristal, acompañado de un término independiente de t , que aparece debido al tamaño finito de los cristales, y un tercer término (en el que $i \propto t^{1/2}$) que representa un "efecto de borde".

A tiempos de experimentación largos, sin embargo, las curvas cronoamperométricas teóricas proporcionan una dependencia exponencial entre la corriente y el tiempo.

La aplicación de este modelo a la electroquímica de sólidos orgánicos en contacto con electrolitos acuosos puede hacerse suponiendo que las reacciones redox involucran intercambio de protones:



Aunque la difusión electrónica estaría asegurada mediante salto electrónico entre moléculas contiguas, la difusión protónica en el sólido involucraría la rotura y formación de enlaces C-H, O-H, N-H, etc., lo que sugiere que la difusión electrónica sería más rápida que la protónica. En estas condiciones, la respuesta cronoamperométrica a tiempos de experimentación largos sería:

$$i = \frac{4nFD_z c_o}{\delta} \left(\frac{1}{1 + e^{-\varphi}} \right) \sum_{j=0}^{\infty} \exp \left[\frac{(2j-1)^2 \pi^2 D_z t}{\delta^2} \right] \quad (60)$$

Debe hacerse notar que la dependencia de tipo $\ln i \propto t$ predicha es formalmente análoga a la que se obtiene para el caso de difusión electrolítica en "capa fina" (thin-layer), y correspondería a la situación de casi-agotamiento del proceso electroquímico.

Electroquímica de cártamo y cúrcuma

Los pigmentos estudiados proporcionaron una respuesta voltamperométrica bien definida utilizando PIGEs y excitación mediante onda cuadrada, apreciándose diferencias significativas entre los mismos. En este trabajo se seleccionó el tampón fosfato como electrolito para evitar posibles agresiones químicas a los colorantes **Figuras 57** y **58**. Aunque también se realizaron estudios previos en tampón acético/acetato.

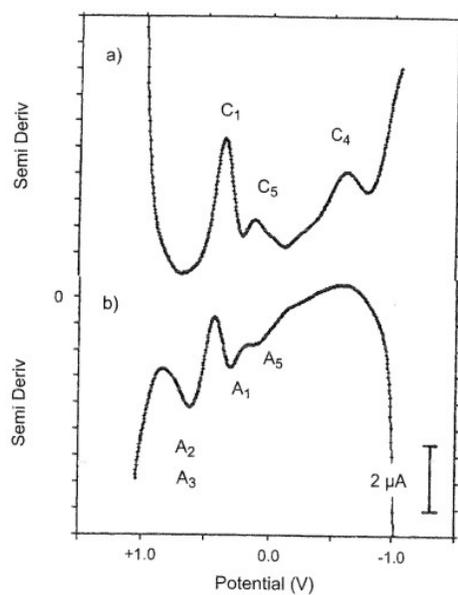


Figura 57. Deconvolución semi-derivativa de los SQWVs de los PIGEs modificados con cúrcuma en tampón acético/acetato. Barrido de potencial iniciado a +1.0 V en dirección negativa (a) y a -1.0 V en dirección positiva (b). Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 50Hz.

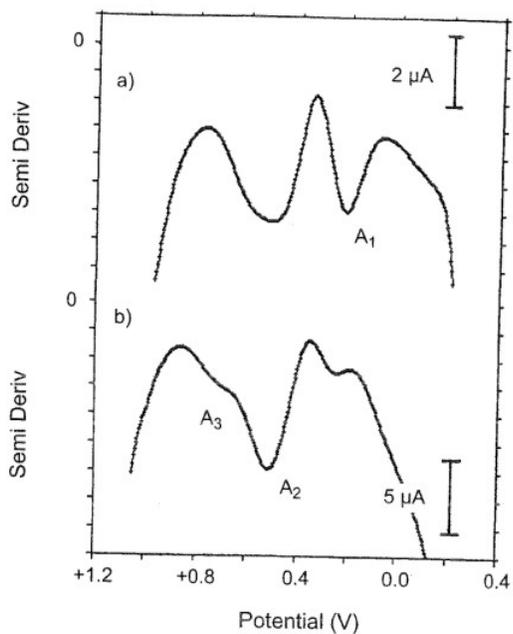
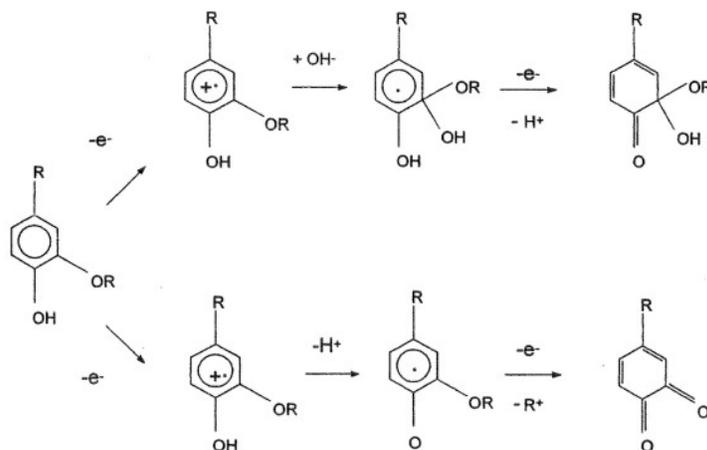


Figura 58. Deconvolución semi-derivativa de los SQWVs de los PIGEs modificados con cúrcuma en tampón acético/acetato. Barrido de potencial

iniciado a -0.25 V en dirección positiva. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia: a) 5 Hz., b) 15 Hz.

La respuesta electroquímica de curcumina y cartamina, componentes mayoritarios de cada uno de los pigmentos, puede describirse en base a la oxidación de los grupos o-anisol siguiendo dos caminos de reacción diferentes:



Asimismo se llevó a cabo un estudio sistemático de la variación de los parámetros electroquímicos con la frecuencia y la amplitud de la onda cuadrada. Con ello se obtuvieron una serie más amplia de criterios electroquímicos para diagnosticar la presencia de uno u otro pigmento en las muestras.

En este contexto, se procedió también a una revisión conjunta de los diferentes pigmentos orgánicos estudiados en anteriores trabajos en las condiciones aquí utilizadas (tampón fosfato, pH 7.0, PIGEs) comprobándose la existencia de diferencias significativas en los registros voltamperométricos de los pigmentos de diferentes grupos como puede observarse en la **Figura 59**.

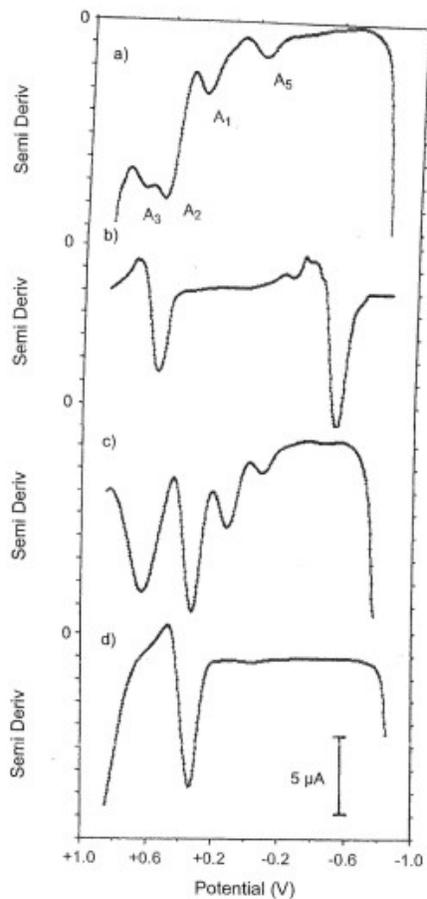


Figura 59. SQWVs de los PIGEs modificados con a) cúrcuma, b) alizarina, c) palo de Brasil, d) fustete en tampón acético/acetato.. Altura del escalón de potencial 4 mV, amplitud 25 mV, frecuencia 5Hz.

Se llevaron a cabo asimismo una serie de experiencias cronoamperométricas que proporcionaron datos en excelente acuerdo con las previsiones teóricas. La **Figura 60** muestra la variación del producto $it^{1/2}$ con el tiempo obtenida a partir de las curvas $i=f(t)$ correspondientes a tiempos inferiores a 20 ms para el proceso de oxidación principal de la cúrcuma bajo la aplicación de un potencial +0.85 V.

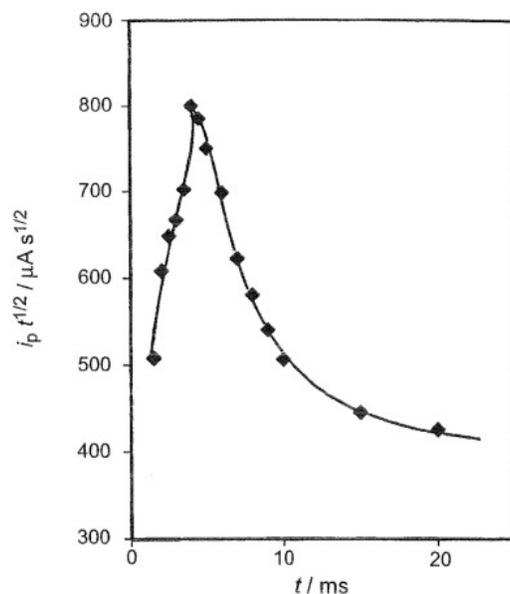


Figura 60. Datos cronamperométricos para un PIGE modificado con cúrcuma en contacto con tampón fosfato. Potencial aplicado +850 mV, tiempo de muestreo 250 ms.

Puede observarse que los datos experimentales proporcionan un máximo muy acusado, que precede a un decrecimiento de tipo Cottrell. Los cronamperogramas a tiempos prolongados (> 60 s), sin embargo no mostraron las variaciones exponenciales esperadas, lo que podría atribuirse a la existencia de reacciones químicas acopladas, lo que estaría de acuerdo con los datos voltamperométricos, y que modificarían significativamente la cinética del proceso.

VI.7.5. Conclusiones

- La aplicación de la voltamperometría de micropartículas permite obtener registros característicos de cárcamo y cúrcuma bajo las condiciones experimentales descritas.
- Los datos experimentales muestran un buen acuerdo con las previsiones teóricas utilizando un modelo electroquímico basado en la difusión perpendicular de electrones y protones.

- Los datos electroquímicos sugieren que la región electroactiva se encuentra confinada en la capa más externa de los cristales, de acuerdo con la idea de que el transporte electrónico es mucho más favorable que el protónico en los sistemas estudiados.

VII. CONCLUSIONES

- 1) La transferencia de materiales sólidos sobre electrodos inertes, utilizando los materiales y procedimientos desarrollados en este trabajo, permite la obtención de respuestas voltamperométricas bien definidas en contacto con diferentes electrolitos.
- 2) Estas respuestas voltamperométricas resultan características de la composición química del material inmovilizado, permitiendo la identificación de especies electroactivas en muestras sólidas.
- 3) La especificidad de las respuestas voltamperométricas obtenidas resulta escasamente dependiente del procedimiento de modificación electródica, aunque la intensidad de las señales se ve condicionada por la eficacia del contacto eléctrico en el sistema trifásico electrodo/material sólido/electrolito.
- 4) Los modelos teóricos adaptados a la descripción de la disolución reductiva/oxidativa de sólidos y a la reducción/oxidación acompañada de protonación/desprotonación muestran una excelente concordancia con los datos experimentales obtenidos para los pigmentos seleccionados.
- 5) La Voltamperometría de Micropartículas permite la identificación de especies electroactivas en materiales sólidos utilizando micro- y submicromuestras, tanto a partir del registro directo de señales de reducción y oxidación de especies electroactivas, como a partir de la obtención de señales amplificadas por aplicación de etapas de electrodeposición previas.
- 6) La Voltamperometría de Micropartículas permite la especiación de componentes electroactivos en micro- y submicromuestras sólidas utilizando los métodos voltamperométricos propuestos.
- 7) La aplicación de diferentes protocolos de polarización y el empleo de secuencias de diferentes electrolitos permiten una discriminación eficaz entre componentes estructuralmente muy semejantes.
- 8) Los métodos de tratamiento de datos desarrollados en este trabajo permiten la cuantificación relativa de diferentes especies electroactivas presentes en materiales sólidos a partir de los registros voltamperométricos.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Gomez, M.L., *La restauración. Exámen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. 2000, Madrid: Cátedra.
2. Dei, L.A., A.; Baglioni, P.; Dini, A.; Ferroni, E., *Studies in Conservation*, 1998. **43**: p. 80.
3. Gettens, R.J. and Fitzhugh, W.E., *Studies in Conservation*, 1996. **11**: p. 57.
4. Giovanoli, R. and Muhlethaler, B., *Studies in Conservation*, 1970. **15**: p. 37.
5. Grissom, C.A. *A literature research for a pigment study*. in *ICOM Congress*. 1975. Venecis.
6. Kuhn, H., *Studies in Conservation*, 1970. **15**: p. 12.
7. Kockraert, L., *Studies in Conservation*, 1979. **24**: p. 69.
8. Mills, J.S.W., R., *The Organic Chemistry of Museum Objects*. 1987, London: Butterworths.
9. Domenech, M.T., Bosch, F., Gimeno, J.V., and Peris, V., *Analytica Chimica Acta*, 1996. **330**: p. 207.
10. Feller, R.L., *Science*, 1954. **120**: p. 1069.
11. Van Thul-Ehrnreich, E.H., *Stud. Conserv.*, 1970. **15**: p. 175.
12. Cooper, G.I., Cox, G.A., and Simpson, M.B., *Internat. Lab.*, 1993: p. 33.
13. MacCawley, J.C. *Diamond cell IR Spectroscopy in the analysis of paints and pigments*. in *Proceedings of the ICOM Comittee for conservation 4th Triennial Meeting*. 1975. Venecia.
14. Rassineux, F., Beaufort, D., Merceron, T., Bouchet, A., and Menieur, A., *Anal. Chem.*, 1987. **15**: p. 333.
15. De Benedetto, G.I., Catalano, F., and Sabatini, F., *Fresenius J. Anal. Chem*, 1998. **362**: p. 170.
16. Shearer, J.C., Peters, D.C., Hoepfner, G., and Newton, T., *Anal. Chem.*, 1983. **55**: p. 874A.
17. Newton, R. and Davison, S., *Conservation of glass*. 1989, London: Butterworths.
18. Brill, R.H., *J. Glass Stud.*, 1992. **24**: p. 11.
19. Sabbatini, L., Tarantino, M.G., Zambonin, P.G., and De Benedetto, G.E., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000. **366**: p. 116.
20. Scholz, F. and Meyer, B., *Chem. Soc. Rev.*, 1994. **23**: p. 341.
21. Scholz, F. and Meyer, B., *Electroanalytical Chemistry, A Series of Advances*, ed. M. Dekker. Vol. 20. 1998, New York: A.J. Bard & I. Rubinstein. 1.
22. Grygar, T., Marken, F., Schroder, U., and Scholz, F., *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 2002. **67**: p. 163.

23. Brainina, K.Z., Lesunova, R.P., and Serebriakova, L.N., *Zavod. Lab.*, 1974. **40**: p. 632.
24. Lamache, M. and Bauer, D., *Anal. Chem.*, 1979. **51**: p. 1320.
25. Brainina, K.Z. and Vidrevich, M.B., *J. Electroanal. Chem.*, 1981. **121**: p. 1.
26. Scholz, F. and Lange, B., *Trends Anal. Chem.*, 1992. **11**: p. 359.
27. Scholz, F., Nitschke, L., and Henrion, G., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1989. **334**: p. 56.
28. Scholz, F., Nitschke, L., Henrion, G., and Damaschum, F., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1989. **335**: p. 189.
29. Mayer, R., *The Artists' Handbook of Materials and Techniques*. 2nd ed. 1993, Madrid: Hermann blume.
30. Lovric, M. and Scholz, F., *J. Solid State Electrochem.*, 1997. **1**: p. 108.
31. Schroder, U., Oldham, K.B., Myland, J.C., Mahon, P.J., and Scholz, F., *J. Solid State Electrochem.*, 2000. **4**: p. 314.
32. Domenech, A., Domenech, M.T., Gimeno, J.V., Bosch, F., and M.C., S., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001. **369**: p. 571.
33. Domenech, A., Domenech, M.T., Moya, M., Gimeno, J.V., and Bosch, F., *Analytica Chimica Acta*, 2000. **407**: p. 275.
34. Domenech, A., Domenech, M.T., Moya, M., Gimeno, J.V., and Bosch, F., *Electroanalysis*, 2000. **12**: p. 120.
35. Ashock, R., *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*. Vol. 2. 1993, Washington: National Gallery of Art.
36. Cennini, C., *Il libro dell' art (14th century)*. 1988, Madrid: Akal.
37. Feller, R.L., *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*. Vol. 1. 1986, Washington: National Gallery of Art. p. 142-144.
38. Gettens, R.J. and Stout, G.L., *Painting Materials. A Short Encyclopedia*. 1966, New York: Dover Publ.
39. Zuman, P. and Perrin, C.L., *Organic Polarography*. 1969, New York: John Wiley & Sons. p. 210-216.
40. Schweppe, H. and Winter, J., *Madder and Alizarin. Artist Pigments*. Vol. 3. 1997, Oxford: E. West FitzHugh, Oxford University Press.
41. Martinez-Florez, S.G.-G., J.; Culebras, J.M.; Tuñon, M.J., *Los falvonoides: propiedades y propiedades antioxidantes*. *Nutrición Hospitalaria*, 2002. **17**(6): p. 271.
42. Flato, J.B., *Anal. Chem.*, 1972. **44**: p. 75A.

43. Bard, A.J. and Faulkner, L.B., *Electrochemical Methods*. 1980, New York: Wiley. Chap. 10.
44. Dempsey, E., Smyth, M.R., and Richardson, D.H.S., *Analyst*, 1992. **117**: p. 1467.
45. Horie, C.V., *Materials for conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. 1987, London: Butterworths. p. 106.
46. Kauffmann, J.M., Montenez, T., Vandenbalck, J.L., and Patriarcho, G.I., *Mikrochim. Acta I*, 1984: p. 95.
47. Scholz, F., Nitschke, L., and Henrion, G., *Naturwiss*, 1989. **76**: p. 71.
48. Scholz, F., Nitschke, L., Henrion, G., and Damaschum, F., *Naturwiss*, 1989. **76**: p. 167.
49. Bond, A.M. and Scholz, F., *J. Phys. Chem.*, 1991. **95**: p. 7460.
50. Lange, B., Scholz, F., Weiss, A., Schwedt, G., Behnert, J., and Raezke, K.P., *Internat. Lab.*, 1993: p. 23.
51. Lovric, M. and Komorsky-Lovric, S., *J. Electroanal. Chem.*, 1988. **248**: p. 239.
52. Lovric, M. and Komorsky-Lovric, S., *Fresenius J. Anal. Chem*, 1989. **334**: p. 289.
53. Petit, C., Nagy, A., Quarin, G., and Kauffmann, J.M., *J. Pharm. Belgique*, 1996. **51**: p. 1.
54. Steenken, S. and Neta, P., *J. Phys. Chem.*, 1982. **86**: p. 3661.
55. Evans, D.H., O'Connell, K.M., Petersen, T.A., and Kelly, M.J., *J. Chem. Educ.*, 1983. **60**: p. 290.
56. Amatore, C., Lefrou, C., and Pfluger, F., *J. Electroanal. Chem.*, 1989. **270**: p. 43.
57. Garreau, D.H., P.; Saveant, J.M., *J. Electroanal. Chem.*, 1990. **289**: p. 73.
58. Hodnick, W.F., Milosavljevic, E.B., Nelson, J.H., and Pardini, R.S., *Biochem. Pharmacol.*, 1988. **37**: p. 2607.
59. Hendrickson, H.P., Kaufman, A.D., and Lunte, G.E., *J. Pharmac. Biomed. Anal.*, 1994. **12**: p. 325.
60. Ciolowski, E.L., Maness, K.M., Cahill, P.S., Wightman, R.M., Evans, D.H., Fosset, B., and Amatore, C., *Anal. Chem.*, 1994. **66**: p. 3611.
61. Brett, A.M.O. and Ghica, M.E., *Electroanalysis*, 2003. **15**: p. 1745.
62. Nagarajan, P., Sulochana, N., and Muralidharan, V.S., *Bull. Electrochem.*, 2004. **20**: p. 93.
63. Allan, A. and Agullo, E., *An. Quim.*, 1981. **78**: p. 69.
64. Sanicanin, Z. and Tabakovic, I., *Tetrahedr. Lett.*, 1986. **27**: p. 407.

65. Pournaghi-Aznar, M.H., Shemirani, F., and Pourtork, S., *Talanta*, 1995. **42**: p. 677.
66. Lovric, M. and Scholz, F., *J. Solid State Electrochem.*, 1999. **3**: p. 172.
67. Oldham, K.B., *J. Solid State Electrochem.*, 1998. **2**: p. 367.

IX. ANEXO

La presente memoria de la Tesis Doctoral: “Desarrollo de métodos voltamperométricos para la identificación de pigmentos en objetos artísticos y arqueológicos”, está realizada según la modalidad por compendio de artículos. Se basa pues, en una serie de trabajos publicados en diversas revistas científicas de reconocido prestigio dentro del campo de la Química Analítica. Por este motivo no se adjunta una copia de dichos artículos, pero no obstante se citan las referencias de los mismos para cualquier consulta que desee realizarse.

1. A. Doménech-Carbó et al., *Fresenius J. Anal. Chem.* (2001) 369: 576-581
2. A. Doménech-Carbó et al., *Analyst* (2001) 126: 1764-1772
3. A. Doménech-Carbó et al., *Electroanalysis* (2002) 14: 685-696
4. MT. Doménech-Carbó et al., *Microchimica Acta* (2006)
5. A. Doménech-Carbó et al., *Analytical Bioanalytical Chemistry* (2003) 375: 1169-1175
6. A. Doménech-Carbó et al., *Talanta* (2005) 66: 769-782
7. A. Doménech-Carbó et al., *Microchimica Acta* (2005) 152: 75-84