

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Aplicación de la espectroscopía Raman en conservación del patrimonio
cultural**

**Monografía previa a la obtención del título de Licenciada en Ciencias
Químicas con mención en Química Analítica**

MARÍA BELÉN SAMANIEGO GONZÁLEZ

Quito, 2015

CERTIFICACIÓN

Certifico que la monografía en Ciencias Químicas, especialidad en Química Analítica, de la Srta. María Belén Samaniego González ha sido concluida con conformidad con las normas establecidas; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente

Dra. Lorena Meneses

Directora de la Monografía

Quito, 1 de octubre del 2015

AGRADECIMIENTO

“Si quieres ir rápido, ve solo. Si quieres llegar lejos, ve acompañado”.

Proverbio africano.

Agradezco en primer lugar a Dios por hacer de mí una mujer bendecida, y por este y todos mis futuros logros.

Agradezco a mis padres por haber dedicado todo su amor y su esfuerzo a formarme no solo como profesional sino también como una mujer de bien, gracias por apoyarme y alentarme a seguir mis sueños, gracias por no dejar que desmaye en los momentos más duros, gracias por compartir esta alegría conmigo, en fin, gracias por darme todo lo que una persona necesita para ser plenamente feliz. Mami, nada de esto habría sido posible si no hubiese contado con tu amor incondicional, tu paciencia, tu comprensión, todas tus enseñanzas y tu amistad, te amo mamita. Papi gracias por ser ese ejemplo de ser humano y de profesional, por tu apoyo y por todo lo que me has enseñado, te amo infinitamente. Ustedes sin duda son los mejores padres y me siento honrada de poder dedicarles este trabajo que es el fruto de nuestro esfuerzo

A los maestros que me han impartido sus conocimientos a lo largo de la carrera, especialmente a la Dra. Lorena Meneses, por su acertada guía en la elaboración de este trabajo. A la profe Eli por la ayuda y los consejos brindados durante este proceso. Al Dr. Rengifo y a la profe Carlotita por creer en mí y por dejarme valiosas lecciones que me han hecho crecer como ser humano.

A las personas que conforman la sección de química del Laboratorio de Criminalística y Ciencias Forenses, por su valiosa amistad, por las enseñanzas que me dejaron y por brindarme la oportunidad de emprender la investigación sobre espectroscopía Raman.

A mi familia, por su preocupación y por todos los ánimos que me han dado. A mi hermana, que ha tenido la paciencia para escuchar mis exposiciones una y otra vez, hasta llegar al punto de aprendérselas de memoria. A Franks, que ha sido mi apoyo a lo largo de la carrera, y que más que un novio, se ha convertido en mi mejor amigo.

A la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, por ser parte de mi formación académica, y por darme la oportunidad de conocer a personas que me han brindado su amistad, gracias a ustedes amigos, y futuros colegas.

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN	1
2. ABSTRACT	3
3. INTRODUCCIÓN.....	5
4. MARCO TEÓRICO.....	8
4.1. PATRIMONIO CULTURAL	8
4.1.1. PROCESOS DE DEGRADACIÓN DE LOS OBJETOS DEL PATRIMONIO CULTURAL.....	11
4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	15
4.2.1 DESCRIPCIÓN DEL EFECTO RAMAN	16
Espectros Raman.....	17
4.2.2. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN	17
4.2.3. USOS Y APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN ...	19
4.2.4. INSTRUMENTACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN CONVENCIONAL.....	20
Fuente de radiación.....	20
Sistema de iluminación de la muestra	21
Monocromadores.....	22
Detectores	22

4.2.5. TÉCNICAS RAMAN NO CONVENCIONALES.....	23
Espectroscopía Raman con tecnología de fibra óptica.....	23
Espectroscopía Raman de superficie aumentada	24
Microscopía Confocal Raman.....	25
4.3. APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN EN EL ANÁLISIS DEL PATRIMONIO CULTURAL	29
4.3.1. ESTUDIO MINERALÓGICO DEL DETERIORO DEL TRASALTAR DE LA CATEDRAL DE BURGOS.....	30
4.3.2. APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN AUMENTADA (SERS) POR SUPERFICIES METÁLICAS NANOESTRUCTURADAS A LA DETERMINACIÓN DE PIGMENTOS Y TINTES ORGÁNICOS DE INTERÉS EN EL PATRIMONIO CULTURAL	32
4.3.3. ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO DE VIDRIERAS DE LA CATEDRAL DE ÁVILA MEDIANTE MICROSCOPIA CONFOCAL RAMAN.....	34
4.4. ANÁLISIS QUÍMICOS EN EL PATRIMONIO CULTURAL DEL ECUADOR	36
5. CONCLUSIONES	37
6. RECOMENDACIONES.....	39
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
8. FIGURAS.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplos de bienes culturales de la ciudad de Quito	45
Figura 2. Diagrama de energía, que representa las posibles dispersiones, debidas a la interacción luz- materia.	46
Figura 3. Ejemplo de espectro Raman de una molécula.....	47
Figura 4. Espectrómetro Raman convencional marca DXR™ SmartRaman Spectrometer	48
Figura 5. Diagrama de la instrumentación de un espectrómetro Raman convencional.....	49
Figura 6. Espectrómetro Raman con tecnología de fibra óptica, modelo iHR320 de Jobin Yvon (Grupo Horiba).....	50
Figura 7. Microscopio óptico, acoplado a un espectrómetro Raman, modelo inVia Raman Microscope.	51
Figura 8. Diseño del Microscopio Confocal	51
Figura 9. Microscopio confocal acoplado a espectrómetro Raman, modelo Alpha300 R –Superior Confocal Raman Imaging.....	52
Figura 10. Imágen Confocal Raman generada a partir de una muestra de célula endotelial.....	53
Figura 11. Espectros Raman obtenidos en el Trasaltar de la Catedral de Burgos.....	54
Figura 12. Espectros obtenidos de la fibra teñida con Luteolina.	55
Figura 13. Espectros Raman e imágenes químicas obtenidas en la vidriera de la catedral de Ávila	56

1. RESUMEN

El presente trabajo de investigación, tuvo como objetivo demostrar la aplicación de la espectroscopia Raman, en el análisis para la conservación de objetos del patrimonio cultural. Se han considerado tres técnicas Raman no convencionales que permiten la identificación de componentes y productos de procesos de deterioro de los objetos considerados patrimonio cultural, de una manera no destructiva.

Gracias a un estudio bibliográfico, se detalló el principio de funcionamiento, las ventajas, limitaciones, aplicaciones e instrumentación de la espectroscopía Raman, así como también los fundamentos de cada técnica Raman no convencional. Además, se demostró mediante el estudio de tres publicaciones científicas, la utilidad de cada una de las técnicas en el análisis de objetos culturales como: materiales pétreos, vidrieras, metales, pinturas, entre otros.

Con la información expuesta, se ha podido demostrar que la espectroscopía Raman posee una serie de características, principalmente el hecho de ser una técnica no destructiva, que la convierten en la técnica ideal para el análisis de patrimonio cultural, cuyos resultados ayudan a establecer, procesos de restauración, tanto preventivos como correctivos, que no atenten contra la integridad del bien patrimonial.

Se concluye además, que la espectroscopia Raman con tecnología de fibra óptica, es una técnica con gran portabilidad, que permite el análisis a nivel superficial de la obra, supliendo a los procedimientos de muestreo. Por otro lado se señala a la

espectroscopia Raman de superficie aumentada (SERS), como la técnica que hace posible amplificar la intensidad de las señales Raman, incluso existen técnicas que permiten obtener información que va más allá de un espectro Raman, con la utilización de microscopios confocales, se puede construir una serie de mapas e imágenes químicas que demuestren la distribución de los compuestos presentes en la superficie y en diferentes profundidades de una muestra.

Palabras clave: Análisis no destructivo, espectroscopía Raman, patrimonio cultural, procesos de restauración, técnicas Raman no convencionales.

2. ABSTRACT

The objective of this research work was to prove that the Raman spectroscopy application in the analysis for the conservation of cultural heritage objects. Three non-conventional Raman techniques has been considered, these techniques allow for the identification of components and products of the deterioration process on the objects considered cultural heritage, but in a non-destructive way.

Through a bibliographic study, it was detailed the working principle, advantages, limitation, application and instrumentations of the Raman spectroscopy as well as the fundamentals of each non-conventional Raman techniques. In addition, it was demonstrated through the study of three scientific publications, the utility of each of the techniques in the analysis of cultural objects such as: stone materials, stained glass, metals, paintings, among other.

With the exposed information, it has been demonstrated that Raman spectroscopy has many characteristics. The main one is the fact that there is a non-destructive technique which makes it the ideal in the analysis of the cultural heritage, its results helps to establish the process of restoration, both preventive and corrective, that do not threaten the integrity of the heritage property.

As a conclusion, the Raman spectroscopy with the fiber optic technology is a technique with huge portability that allows the analysis of the subject in a superficial level, substituting the sampling procedures. By the other side, the Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) is pointed as the technique that makes it possible to amplify the intensity of the Raman signals; there are even techniques that enable

information that goes beyond the Raman spectrum. With the use of confocal microscopes, you can construct a series of maps and images that demonstrate the chemical distribution of the compounds present in the surface and in different depths of a sample.

Keywords: Non-destructive analysis, Raman spectroscopy, cultural heritage, restoration processes, non- conventional Raman techniques.

3. INTRODUCCIÓN

Se considera patrimonio cultural, a todos aquellos objetos que forman parte del legado de una civilización, y que hoy en día la sociedad les asigna un valor ya sea histórico o cultural, por lo que se hace necesario contar con diferentes disciplinas que permitan mantener el buen estado de dichos bienes.

Entre estas disciplinas está la química, una ciencia que no se interesa exclusivamente en el desarrollo de nuevos materiales y productos que mejoren a largo plazo el estilo de vida del ser humano, sino que además actúa como una herramienta de apoyo para la correcta conservación de objetos que constituyen el patrimonio cultural (Martínez y Gasca, 2011).

En ocasiones, la manera en que se llevaba a cabo una restauración, significaba más que un método de conservación, una alteración al patrimonio cultural, debido a que se ignoraba qué materiales fueron empleados para la elaboración del bien, usando en muchas ocasiones sustancias químicamente incompatibles con los materiales originales (Scicolone 2002).

Además, se desconocía qué compuestos químicos se encontraban presentes en el bien cultural, como resultado de procesos de deterioro en los que intervinieron agentes ajenos a la obra. Esto se debe principalmente a que por mucho tiempo, los historiadores y restauradores carecían de una técnica objetiva que respalde sus conocimientos, lo que les llevaba a obtener conclusiones precipitadas de la obra; en respuesta a esta problemática, a partir de mediados del siglo XX, la química ha venido desarrollando una variedad de técnicas que resulten no destructivas y que

estudien a fondo la composición y naturaleza de los materiales presentes en un bien del patrimonio cultural.

Algunos ejemplos claros de las técnicas que hacen posible este análisis son: la espectroscopía Raman, la espectroscopía de fluorescencia de rayos X, la dispersión de rayos X, la espectroscopía infrarroja, entre otras.

Las bondades que brinda la espectroscopía Raman la hacen destacar sobre las otras técnicas mencionadas. Entre estas bondades vale la pena mencionar el hecho de que se trata de un análisis no destructivo, en ocasiones micro-invasivo, de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos en diferentes matrices. Hablando de patrimonio cultural, éstas pueden ser: cerámicas, vitrales, pinturas, entre otros. Además, el estudio no requiere de un proceso de preparación de las muestras, lo que permite acortar el tiempo de análisis, sin reducir su eficacia.

En este trabajo se presentarán las bondades que brindan específicamente tres variaciones de la espectroscopía Raman, siendo estas: la espectroscopía Raman con tecnología de fibra óptica, la espectroscopía Raman de superficie aumentada (SERS) y la Microscopia Confocal Raman, para la obtención de información acerca de los materiales originales empleados por el autor, y de los productos de procesos de deterioro de la obra de una manera no destructiva, datos que permiten el correcto desarrollo de procesos de conservación del patrimonio cultural.

Con el fin de facilitar la lectura y comprensión, de este trabajo, se presenta detallado el contenido a continuación:

En el Marco Teórico, se presenta la definición de lo que llamamos patrimonio cultural, también se señalan a aquellos objetos que son considerados bienes culturales, se rescata la importancia de preservar estos objetos y se mencionan las causas de procesos de deterioro que atraviesan los mismos, y que provocan un cambio químico en el bien.

Además, se define a la espectroscopía Raman y se demuestra su relación con la espectroscopia infrarroja. Posteriormente se explica el principio del efecto Raman, sus ventajas, limitaciones y aplicaciones, seguido de una descripción de la instrumentación de esta técnica. Se exponen los principios de funcionamiento de técnicas Raman no convencionales: espectroscopía Raman con tecnología de fibra óptica, la espectroscopía Raman de superficie aumentada o (SERS) según sus siglas en inglés y la Microscopia Confocal Raman.

Se expone mediante ejemplos, la aplicación de las técnicas Raman no convencionales en el análisis no destructivo de objetos del patrimonio cultural para su conservación.

Finalmente se presentan las principales conclusiones y recomendaciones, que derivan de esta investigación bibliográfica

4. MARCO TEÓRICO

4.1. PATRIMONIO CULTURAL

Se entiende por patrimonio cultural al conjunto de bienes que fueron creados por antiguas civilizaciones, y que hoy en día constituyen una parte de la identidad histórica de una sociedad, razón por la cual necesitan ser bien conservados (Romanillo, 2003).

Los bienes que forman parte del patrimonio cultural son de dos naturalezas:

- ❖ *Bienes materiales*: aquellos que pueden ser sometidos a procesos de restauración, estos a su vez pueden ser:
 - Bienes inmuebles: no pueden ser trasladados de su posición original.
 - Bienes muebles: pueden variar su posición original, sin que su valor cultural se vea afectado.
- ❖ *Bienes inmateriales*: costumbres y tradiciones que han pasado de generación en generación desde tiempos ancestrales y no pueden ser sometidos a procesos de restauración (Querol, 2010)

Se consideran objetos inmuebles del patrimonio cultural a edificaciones como: ruinas, yacimientos arqueológicos, esculturas, templos, conventos, capillas y edificios construidos con materiales del período prehispánico o colonial. Por otro lado, se consideran como bienes mueble del patrimonio cultural, a: cerámicas, vitrales, objetos elaborados con metales, piedras, restos humanos, pinturas, entre otros (UNESCO.org, 2007).

La importancia de mantener estos bienes culturales en un correcto estado de conservación, radica en el hecho de que estos objetos constituyen una parte de la identidad de una cultura, ya que marcan características de un determinado periodo de tiempo, lo que permite conocer y comprender más acerca de la historia de los pueblos antiguos y su cultura.

Para los especialistas de la conservación, es necesario identificar los compuestos originales de un bien patrimonial, ya que de esta manera sabrán a qué tipo de deterioros están expuestos, lo que les permite desarrollar medidas preventivas para evitar o disminuir los efectos negativos como: cambios en la coloración original, formación de costras o pátinas en los bienes culturales. En caso de que el objeto cultural ya se encuentre afectado por diferentes factores, los restauradores deben realizar un análisis que muestre la composición química de los efectos provocados, con el fin de detallar un plan de restauración que solucione los daños ya causados, y prevenga futuras complicaciones.

Los análisis previos a los procesos de restauración, empleando técnicas analíticas no destructivas, se realizan con la finalidad de evitar o corregir malas intervenciones de restauración, como es el caso del Calvario de José de Ribera, que tuvo malos resultados en su primera restauración, y fue necesario que una entidad, como el Museo del Prado, emplee técnicas no sólo históricas- artísticas, sino también químicas, para determinar la composición de los materiales pictóricos y poder realizar una correcta restauración en la obra (Casares et al., 2006).

Un claro ejemplo de Patrimonio cultural, y que debe ser motivo de orgullo para todos los ecuatorianos, es el hecho de que el Comité Intergubernamental del Patrimonio Cultural y Natural de la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO), declaró patrimonio cultural de la humanidad a la ciudad de Quito en el año de 1978, no solo por su ubicación geográfica, sino también por las innumerables edificaciones que se han mantenido bien conservadas en el centro histórico y que son el resultado de la fusión de la colonia española con nuestras raíces indígenas.

Entre las construcciones más destacadas están las plazas elaboradas con material volcánico, edificios republicanos, museos que muestran la historia de la ciudad por medio de las obras de arte. Las catedrales, monasterios y conventos, elaborados con material pétreo, que se encuentran adornados por otros bienes culturales como: retablos de los estilos barroco y gótico, pinturas policromáticas y una serie de esculturas. Obras elaboradas por artistas indígenas y mestizos como los escultores Manuel Chili conocido como Caspicara y Bernardo Legarda, o pintores como Manuel Samaniego y Vicente Albán, entre otros miembros de la reconocida Escuela Quiteña (Instituto Metropolitano de Patrimonio, 2015).

Entre los bienes más representativos de la Ciudad de Quito se puede mencionar a la iglesia de San Francisco, la iglesia de la Compañía, la Plaza de San Blas, la Plaza Grande y la escultura de la Virgen de Legarda. Algunas de estos bienes inmuebles se muestran en la Figura N°1.

4.1.1. PROCESOS DE DEGRADACIÓN DE LOS OBJETOS DEL PATRIMONIO CULTURAL

A lo largo del tiempo, los bienes culturales, independientemente de cual sea su naturaleza, experimentan alteraciones de sus propiedades originales. Estos cambios, se deben a los denominados agentes de deterioro, que pueden ser de dos tipos: están los agentes intrínsecos, es decir, aquellos provocados por los materiales propios del objeto, esto se asocia a su calidad y resistencia; y también están los agentes extrínsecos, es decir, fuentes ajenas al bien cultural, entre las que se puede mencionar a los factores ambientales, antropogénicos, biológicos y catastróficos, que provocan efectos como: la corrosión, la fotodegradación, el crecimiento bacteriano, entre otros (Cuetos, 2012).

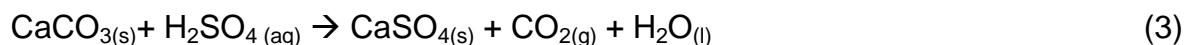
Debido que los factores ambientales y los factores intrínsecos, son los principales causantes del deterioro químico en las diferentes matrices de bienes patrimoniales, se explica a continuación, de manera más detallada, los procesos que dan lugar a los productos de deterioro.

El agua, uno de los factores ambientales que provocan la degradación del patrimonio cultural, llega a los bienes, ya sea por precipitación o por efecto de capilaridad, acarreando una serie de sales inorgánicas; en el caso de bienes inmuebles elaborados con material pétreo, estas sales cristalizan en la obra una vez evaporada el agua, lo que provoca el apareamiento de eflorescencias (López, 2015).

Mientras que en aquellos bienes inmuebles elaborados con metales, el agua que posee sales inorgánicas generan una capa de óxido en la superficie del metal, a la que se le da el nombre de pátina (García, 2012).

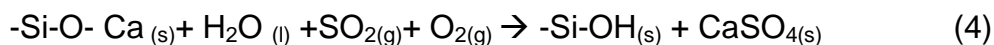
Además, pueden aparecer productos de efectos de deterioro causados por contaminantes ambientales, como son los óxidos de azufre y nitrógeno. Por ejemplo el dióxido de azufre (SO_2) que sufre procesos de oxidación generando trióxido de azufre (SO_3), como se muestra en la ecuación N°1. Este producto debido a su inestabilidad interactúa con el agua, formando ácido sulfúrico, la reacción química pertinente se muestra en la ecuación N°2. El ácido sulfúrico que se ha formado, reaccionará con los materiales propios del objeto cultural. En materiales pétreos es muy común la formación de costras de sulfatación, que pueden ser sulfatos de calcio si se trata de una piedra calcárea, de sodio si el material original de la piedra es por ejemplo un feldespato. En la ecuación N° 3 se presenta la reacción de formación de sulfato de calcio. Algo similar ocurre con los óxidos de nitrógeno, la diferencia está en que las sales que se forman en la superficie del material corresponden a nitratos, que se caracterizan por ser sales más solubles (Fort, 2007).

Ecuaciones químicas de formación de sulfato de calcio en piedras calcáreas



Los vitrales del patrimonio artístico están formados principalmente por sílice, óxidos alcalinos y óxido de calcio. Estos bienes culturales son propensos a un deterioro químico, especialmente cuando la humedad del ambiente en el que se encuentran es alta, esto se debe a que puede generar un ataque en medio ácido, eliminando los álcalis del vidrio, seguido de un ataque básico, causando la ruptura de la red vítrea. Los problemas causados en esta matriz aumentan, cuando la humedad interactúa con los contaminantes atmosféricos, como el trióxido de azufre (SO₃) y el dióxido de carbono (CO₂), que acidulan el agua, lo que provoca una reacción de intercambio iónico, como se muestra en la ecuación N° 4, con los iones alcalinos o alcalino térreos del vidrio, dejando como resultado fases insolubles en la superficie del vidrio, estas sales insolubles constituyen las denominadas costras.

Ecuación química de formación de costras sulfatadas en la superficie del vidrio.



Los vitrales que emplean compuestos para colorearlos como óxidos metálicos, sufren procesos de deterioro principalmente por la acción de la luz sobre los iones metálicos, ya provocan procesos de fotooxidación, lo que ocasiona un cambio en la coloración original del vidrio (The Getty Conservation Institute, 1994).

Las obras de arte, consideradas bienes culturales, también sufren daños por la acción de agentes extrínsecos. En el caso de las pinturas, los pigmentos que se han usado para su elaboración, sufren procesos de deterioro por causa de la exposición a la luz, ya sea natural o artificial. Este factor en muchas ocasiones, provoca el rompimiento de enlaces químicos de las moléculas, y esto se hace evidente por un blanqueamiento, decoloración o desvanecimiento del color original. Está además, el

deterioro causado por el contacto de la obra con contaminantes ambientales como los gases sulfurosos o el anhídrido carbónico, que originan productos como el sulfuro de plomo (PbS), que causa que pigmentos blancos como el albayalde o carbonato de plomo (PbCO₃) se tornen amarillos. Las altas temperaturas, de igual manera, provocan un efecto negativo en los pigmentos, en el caso de pigmentos orgánicos, puede incluso provocar que estos se fundan. Mientras que en los pigmentos inorgánicos el calor provoca transformaciones como pérdida de las aguas de cristalización, lo que origina una variación en el color original del pigmento (Casas, 2002).

Otra de las causas importantes del deterioro de las pinturas artísticas, se debe a la interacción de los propios elementos de la obra, ya que puede haber una interacción entre pigmentos y aglutinantes, o una interacción entre pigmentos químicamente incompatibles. Por ejemplo, si el aglutinante es una especie ácida como un aceite, puede reaccionar con pigmentos alcalinos, lo que genera la aparición de sales que afectan el color original del pigmento. Entre los pigmentos menos compatibles, están aquellos que poseen plomo y azufre en su estructura, ya que estos reaccionan para dar como resultado el sulfuro de plomo PbS (Arjonilla et al., 2007; Jevenois y Villarquide, 2005).

Las alteraciones o cambios que sufre un objeto del patrimonio cultural constituyen por lo tanto, aquellos síntomas o señales que puede observar un conservador como los cambios cromáticos, las eflorescencias, costras o pátinas; de aquí nace la necesidad de identificar la causa del deterioro, con el fin de eliminar de raíz estos efectos. Sin embargo, este proceso de identificación debe ser realizado

mediante técnicas que no alteren la integridad de la obra, o que a su vez provoquen en ella un mínimo efecto negativo, es decir, que sean micro- invasivas. Este es el caso de la espectroscopía Raman, y sus variantes que permiten analizar tanto los materiales originales (agentes intrínsecos), como también los productos generados por la acción de agentes externos o extrínsecos.

4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica de análisis que se basa en el estudio de la dispersión inelástica que sufre un haz de luz monocromática, tras interactuar con la materia, es decir la dispersión Raman, que se da gracias al efecto Raman. La espectroscopía Raman resulta útil, pues revela información acerca de los movimientos vibracionales que son característicos de cada molécula, haciendo posible la identificación de compuestos mediante la comparación de sus espectros Raman, con espectros de referencia de compuestos conocidos.

Otra de las espectroscopias vibracionales es la espectroscopía infrarroja, que resulta similar a la espectroscopía Raman, pues ambas proporcionan información acerca de movimientos vibracionales de las moléculas. Sin embargo, los fenómenos que se estudian en estas técnicas son diferentes. En espectroscopía Raman como ya se mencionó se analiza la dispersión inelástica de la luz, mientras que la espectroscopía infrarroja estudia la luz infrarroja absorbida por la molécula. Además, las reglas de selección de estas técnicas difieren, por un lado, en Raman, es necesario que la nube electrónica de la molécula pueda deformarse mediante un campo eléctrico, es decir, que haya un cambio de la polarizabilidad. Mientras que en el infrarrojo se requiere un cambio en el momento dipolar de la molécula. Estas

condiciones las convierten en técnicas complementarias. Por ejemplo, las moléculas como el oxígeno diatómico (O_2) que son inactivas en el infrarrojo debido a que no existe un cambio en el momento dipolar, serán activas en Raman ya que sí existirá un cambio de la polarizabilidad (Olsen 1990).

4.2.1 DESCRIPCIÓN DEL EFECTO RAMAN

Cuando un haz de luz monocromático incide sobre un cuerpo, los fotones incidentes interactúan con las moléculas que conforman el cuerpo de estudio, provocando la dispersión de la luz incidente. La mayor parte de luz dispersada tendrá la misma frecuencia que el haz original, en este caso se habla de la dispersión Rayleigh o dispersión elástica, en donde la luz se difunde en diferentes direcciones, pero mantiene la misma frecuencia del haz original, este tipo de dispersión no proporciona información alguna de la estructura de la molécula. Sin embargo, una mínima parte de la luz dispersada posee una frecuencia distinta a la de la luz incidente y ésta, a diferencia de la dispersión Rayleigh, proporciona información sobre la estructura de la molécula, este fenómeno se denomina dispersión Raman. En este caso existe una transferencia de energía del fotón de luz incidente hacia la materia, provocando que las moléculas pasen a un estado virtual de excitación vibracional (Olsen, 1990).

La dispersión Raman, puede tener una frecuencia que corresponde a una energía menor a la del haz original, produciéndose así una línea Stokes; pero también es posible que la molécula previamente se haya encontrado en un estado excitado, por efecto de la temperatura o posibles colisiones, lo que provoca que al incidir el haz de luz monocromática la molécula atribuya parte de su energía al fotón,

de forma que la radiación dispersada tendrá mayor energía o frecuencia, en este caso hablamos de líneas Anti Stokes. La Figura N° 2, muestra mediante un diagrama de energía, las posibles dispersiones de luz que sufre el haz de luz monocromático por su interacción con la materia (Pasto y Johnson, 1981).

Espectros Raman

En un espectro Raman, se representa la intensidad versus el desplazamiento con respecto a la señal Rayleigh en cm^{-1} . Como se muestra en la Figura N°3; existe un pico central muy fuerte que corresponde a la dispersión Rayleigh, además de algunos picos debidos al efecto Raman. Éstos, a diferencia del pico central, tienden a ser menos intensos. El número de picos dependerá de la cantidad de vibraciones activas en Raman que posea el material, en el caso de que se haya creado una vibración, los picos estarán en el lado Stokes, mientras que si la molécula presentó una vibración antes de la interacción con los fotones de la fuente luminosa, los picos aparecerán en el lado anti- Stokes. La información que proporcionan ambos lados es la misma, pero debido a su mayor intensidad, el lado Stokes es el más usado para el análisis (Agulló, 2001).

4.2.2. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Como técnica analítica, la espectroscopía Raman posee una serie de ventajas, que la ubican como una de las principales herramientas de análisis elegidas por los expertos, entre estas ventajas se puede mencionar:

- No requiere que las muestras atraviesen por un proceso de preparación como ocurre generalmente en otras técnicas analíticas como las técnicas cromatográficas.
- Evita la destrucción del objeto de estudio, lo que facilita realizar otros análisis que proporcionen información complementaria sobre la muestra, por ejemplo la espectroscopía de fluorescencia de rayos X.
- Diferencia a los compuestos que poseen la misma estructura química pero difieren en su forma de cristalización.
- Permite obtener espectros de soluciones acuosas, ya que el agua no interfiere en el espectro Raman de la muestra.
- En cuanto a la instrumentación se pueden usar materiales de vidrio, a diferencia de otras técnicas en las que se emplean materiales elaborados con sales (Cubells, 2013; Olsen, 1990).

Sin embargo, esta técnica también posee ciertas desventajas que podrían limitar su empleo en ciertos análisis, entre las desventajas se puede mencionar:

- Que las líneas que se obtienen en un espectro Raman son por lo general muy débiles, debido a la poca cantidad de fotones dispersados inelásticamente.
- No es de gran utilidad si los elementos que posee la muestra, se encuentran en el orden de trazas, a no ser que se empleen técnicas no convencionales como la espectroscopía Raman de superficie aumentada.
- Enmascaramiento de las bandas Raman por efectos no deseados como el ruido de fondo, o por la aparición de fenómenos ópticos como la

fluorescencia, fenómeno que se manifiesta simultáneamente con el efecto Raman (Cullell, 2009).

4.2.3. USOS Y APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Debido a las ventajas ya descritas, la espectroscopía Raman se ha empleado en varios campos de la investigación, se exponen algunos ejemplos a continuación:

- La espectroscopía Raman, debido a su portabilidad y a la nula necesidad de preparación de la muestra, se utiliza para la identificación de explosivos (García, 2015).
- Estas características la ha convertido en una de las técnicas consideradas para la identificación de minerales en Marte como parte del proyecto Exomars 2018 (Rull, 2015).
- En las ciencias forenses, identifica sustancias sujetas a control, gracias a su poder no destructivo, mantiene intacta la evidencia.
- En la biomedicina, se emplea esta técnica para reemplazar los análisis histológicos de tejidos también conocidos como biopsias. Para este análisis, es conveniente emplear la tecnología de fibra óptica para realizar un análisis in- vivo de los tejidos (Ramírez, 2011).
- En la industria farmacológica, una de las técnicas Raman no convencionales, la microscopía Confocal Raman, es un importante apoyo en el proceso de producción, ya que ayuda a determinar la distribución tanto de los ingredientes como de los excipientes de los fármacos (Gómez, 2011).

4.2.4. INSTRUMENTACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN CONVENCIONAL

El equipo de espectroscopía Raman convencional como el que se muestra en la Figura N° 4, se compone básicamente de cinco partes: fuente de radiación, sistema de iluminación de la muestra, monocromador, detector y un equipo para registrar la señal. Cada una de estas partes están representadas en un diagrama en la Figura N° 5. A continuación se detallan cada una de las partes del instrumento, que constituyen la base para cada una de las técnicas que abarca este trabajo.

Fuente de radiación

No fue sino hasta el desarrollo de la luz láser en la década de los 60s, que la espectroscopía Raman se convirtió en una de las técnicas preferidas por centros de investigación. El uso de radiación láser sustituyó por completo a otras fuentes poco eficientes como el arco de mercurio, ya que con esta nueva fuente de radiación se lograron emitir bandas más estrechas, lo que permitió analizar frecuencias Raman de muy poca energía. Además, el láser es capaz de enfocarse en una zona específica del objeto de estudio, lo que permite el análisis de muestras muy pequeñas (Izquierdo et al. 2013).

Los láseres que se emplean hoy en día poseen sus longitudes de onda en el ultravioleta cercano, visible, y en el infrarrojo cercano, debido a que se requiere de altas energías para producir el efecto Raman. Algunos láseres usados en la técnica son: Ion Argón 514,5 nm (verde), Helio –Neón 633 nm (rojo- naranja), de diodos 785 nm y Granate de Itrio y Aluminio dopado con Neodimio Nd-YAG 1064 nm .

El trabajar con longitudes de onda altas o cortas puede aportar algunas ventajas al análisis por ejemplo: un láser con longitud de onda alta, es decir con baja energía, se puede emplear para cualquier análisis, ya que presenta la gran ventaja de reducir la fluorescencia, que constituye la principal limitación de esta técnica; mientras que un láser con longitud de onda corta, alta energía, resulta ideal para aumentar la eficiencia, ya que la dispersión Raman será mayor, sin embargo la fluorescencia en este caso será más evidente. No obstante el desplazamiento Raman es independiente del láser que se emplee (Scientific Thermo Fisher, 2013) .

Sistema de iluminación de la muestra

La espectroscopía Raman es capaz de analizar muestras tanto en estado sólido como en estado líquido. Si la muestra de estudio es un sólido fácilmente pulverizable o un líquido con poca viscosidad, se podrá emplear un capilar Pyrex. Si la muestra es un líquido viscoso se puede emplear una celda de vidrio. En el caso de que la muestra sea un sólido difícil de pulverizar, deberá ser colocado en un porta muestras elaborado de acero inoxidable (Pérez et al, 2005)

En el análisis de bienes culturales, los instrumentos de las técnicas propuestas no incluyen espacios para colocar muestras, debido a que el análisis se realiza directamente en la obra, como es el caso de la espectroscopía Raman con tecnología de fibra óptica, y la espectroscopía Raman de superficie aumentada mientras que en la microscopia confocal Raman la micro muestra deberá ser colocada en un portaobjetos bajo el objetivo del microscopio.

Monocromadores

Los monocromadores son instrumentos que permiten seleccionar un grupo continuo y limitado de longitudes de onda estrechas, denominadas banda, que próximamente pasarán al detector. Este instrumento está conformado por redes de difracción, es decir, una serie de líneas reflectoras paralelas y equidistantes, que pueden ser de dos tipos: red de alta resolución, para resolver picos muy cercanos, y la red de baja resolución para un uso más general (López, 1999; Agulló, 2001).

Antes de que la luz dispersada por la muestra ingrese al monocromador, se puede colocar uno o dos filtros holográficos. Estos dispositivos son los encargados de eliminar señales que no son de interés para ciertos análisis. Se tienen principalmente dos tipos de filtros holográficos (Agulló, 2001):

- Filtros NOTCH: eliminan la señal Rayleigh y permite observar bandas Raman (Stokes y Anti-Stokes).
- Filtros EDGE: Permiten visualizar únicamente bandas Stokes

Detectores

Los detectores se encargan de transformar la señal óptica emitida por el monocromador, a una señal electrónica que más tarde será interpretada en un espectro, los detectores más usados en espectroscopía Raman son multicanal, es decir aquellos que detectan todas las frecuencias simultáneamente, este tipo de detectores son sólidos. El ejemplo más representativo de esta clase de detectores son los aparatos de acoplamiento de carga (CCD) que consiste en un material semiconductor como es el silicio, que libera un electrón por cada fotón incidente, con

el objeto de realizar un conteo de los electrones capturados en cada pixel del semiconductor, de esta manera se reconstruye una imagen (Pérez, 2012)

Equipo para registrar la señal

Se emplean computadoras, que tienen instalado un software que permite, controlar la adquisición de la señal Raman dispersada y realiza el posterior análisis de los datos, es decir, el tratamiento gráfico o la corrección la línea base del espectro mediante algoritmos matemáticos. Desde este equipo también se pueden controlar parámetros como: las condiciones del detector CCD, el monocromador y el alineamiento del láser (Pérez, 2005).

4.2.5. TÉCNICAS RAMAN NO CONVENCIONALES

Espectroscopía Raman con tecnología de fibra óptica

Cuando un objeto de estudio se encuentre alejado del instrumento de análisis, y la toma de una muestra no sea conveniente, el uso de equipos portátiles representa una gran ventaja para el análisis. En espectroscopía Raman, el empleo de un sistema de fibra óptica, como el que se muestra en la Figura N°6 hace posible un análisis in- situ no invasivo de objetos del patrimonio cultural. En este caso el haz de láser pasa través de una fibra óptica hasta un cabezal óptico, dentro del cual se encuentra un filtro que elimina las posibles frecuencias interferentes, posteriormente el haz de láser se enfoca sobre una determinada zona de la muestra a través de la fibra óptica. Dentro del mismo cabezal se encuentran los filtros holográficos que discriminan determinadas frecuencias de la luz dispersada por la muestra y que no son de interés para el análisis. La luz dispersada, una vez filtrada, atraviesa la fibra

óptica de salida y llega al monocromador, donde se separan espacialmente todas las frecuencias. Finalmente se dirige hacia el detector CCD, y los datos se registran en un espectro que se someterá a un análisis comparativo con espectros de referencia proporcionados por bibliotecas o bases de datos (Ferrar, 2014).

Espectroscopía Raman de superficie aumentada

Denominada (SERS) por sus siglas en inglés, tiene como finalidad realizar un aumento de la señal Raman, de materiales cuya señal se ve enmascarada por fenómenos ópticos no deseados como es la fluorescencia, para lo cual se emplean nano estructuras de metales nobles como oro, plata y cobre. Estas nano estructuras se excitan directamente al incidir sobre ellas radiación electromagnética, a través de un objetivo de microscopio Raman que se encuentra acoplado a un espectrómetro Raman, el diseño de este instrumento se puede observar en la Figura N°7. Este proceso genera desplazamientos de electrones libres que oscilan conjuntamente creando una carga en la superficie del metal, a estos desplazamientos de electrones se los denominan plasmones y son la causa necesaria para el aumento de la intensidad de la señal Raman (Domingo et al., 2011).

La segunda causa que provoca el efecto SERS, aunque ésta no es indispensable, se relaciona con la proximidad de la molécula en relación a la nano estructura, ya que las moléculas de la muestra pueden adsorberse en el sustrato mediante dos procesos: la fisisorción o la quimisorción, siendo la primera una interacción débil entre ambas partes, por lo que no provoca un cambio significativo en la polarizabilidad de la molécula, por ende el espectro Raman es muy similar al obtenido por la espectroscopía Raman convencional. Sin embargo si se trata de la

quimisorción, existe una atracción química entre la superficie y el adsorbato, en donde el incremento de la polarizabilidad es mucho más evidente, debido a que se forma un enlace covalente (García y Sánchez, 2006).

Existen una serie de condiciones además de la distancia de la molécula a la superficie de la nano partícula que favorecen el incremento de la señal Raman, entre estas condiciones se encuentran: el tamaño y forma de la nano partícula, que son condiciones experimentales que se controlan al momento de sintetizar las nano partículas.

Microscopía Confocal Raman

Esta técnica es capaz de mostrar los compuestos ubicados tanto en la superficie de la obra como en diferentes profundidades de la misma, ya que el microscopio Confocal Raman tiene la capacidad de realizar un mapeo químico, que permite obtener espectros promedios de las diferentes fases que tenga la muestra a nivel superficial o a diferentes micrómetros de profundidad. A partir de estos espectros se pueden construir imágenes químicas que demuestran la distribución de cada compuesto en la zona de análisis.

El mapeo Raman se consigue al acoplar un microscopio de alta eficiencia como lo es el microscopio confocal, con un espectrómetro Raman. El microscopio confocal proporciona una resolución espacial muy alta, se emplea como una técnica de imagen, que se diferencia de un microscopio óptico tradicional por poseer una apertura denominada apertura del diafragma, que elimina la luz reflejada procedente

de áreas de la muestra que se encuentren fuera de la zona focal, es decir, aquellas zonas de la muestra que no se encuentren iluminadas por el haz láser; además, esta pequeña apertura permite realizar un análisis de profundidad (eje Z) de la muestra. El diseño del microscopio confocal se puede observar en la Figura N°8.

El principio de funcionamiento que rige a un microscopio confocal Raman, empieza con un haz de láser que es enfocado en un punto de la muestra mediante la lente de un objetivo que puede ser de 5 X, 10 X, 20 X, 50 X y 100 X; la señal emitida por el punto iluminado vuelve por el objetivo del microscopio, y pasa por un espejo dicróico, posteriormente atraviesa un filtro holográfico EDGE en el que se discrimina tanto la señal Rayleigh como la señal Anti-Stockes de modo que pasa únicamente la señal Stockes, misma que entra al espectrómetro en donde cada longitud de onda es separada por las redes de difracción, a continuación atraviesa la apertura del diafragma en donde se rechaza cualquier señal ajena al plano focal, y finalmente es enfocada en el detector CCD. El equipo se muestra en la Figura N° 9 (Marosi, 2011).

Mapeo Raman con platina motorizada

La forma habitual para realizar un mapeo Raman, es mediante la platina motorizada que posee el microscopio confocal que desplaza al objeto de estudio a lo largo de dos planos.

Mapeo en los planos X-Y: en este tipo de mapeo, la platina motorizada se desplaza una determinada distancia a lo largo de los ejes X e Y, mientras que mediante Software es posible obtener espectros promedio a diferentes profundidades, en cada espectro aparecerán las bandas Raman que caracterizan a

las sustancias presentes en dicho nivel, tras seleccionar una de las bandas se puede construir una imagen que muestra la distribución de este pigmento en la zona analizada. La recopilación de las imágenes conforma una imagen en tercera dimensión como se muestra en la Figura N°10.

Movimiento en los planos X-Z: En este mapeo la platina motorizada se desplaza una distancia en el plano X y a una profundidad determinada en el plano Z desplazando la muestra de arriba para abajo acercándola o alejándola del objetivo, así se obtienen secciones ópticas sin la necesidad de hacer cortes en la muestra, se generan espectros promedios de la muestra, que conformarán la imagen química de uno de los componentes de la muestra.

Existen dos posibilidades para realizar un mapeo en los planos ya descritos cuando se emplea una platina motorizada

- Mapeo por puntos

En este tipo de mapeo se debe definir un área de interés de la muestra, entonces se crea una cuadrícula en donde el láser se enfoca y se obtiene un espectro Raman en cada uno de los puntos que conforman la cuadrícula, este procedimiento se realiza hasta que se haya cubierto toda la zona de interés en ambos ejes (Zoubir, 2012).

- Mapeo por línea de barrido

En este método, el haz de láser no incide sobre pequeños puntos de la zona de interés, en lugar de eso el haz incide sobre la muestra en forma de línea, la

longitud de la misma se especifica en el Software del equipo, este tipo de mapeo reduce el tiempo de análisis ya que la platina motorizada se mueve solamente en un eje (Zoubir, 2012).

Mapeo Raman mediante espejos exploradores

El mapeo que se realiza con una platina motorizada es conveniente siempre y cuando el objeto de estudio posea el tamaño preciso para ser ubicado en la platina, este sería el caso de una micro muestra del objeto artístico; se debe tomar en cuenta que la extracción de la muestra se deberá realizar con un escalpelo de cirujano y las secciones tomadas deben medir menos de medio mm^2 .

Sin embargo, si la pieza artística sobrepasa las dimensiones apropiadas para calzar en la platina motorizada del microscopio, y la toma de una micro muestra no se puede llevar a cabo debido al gran valor de una obra, es posible trabajar con una variación en el equipo, que involucra el uso de espejos de exploración acoplados al microscopio de manera horizontal, cuya función es la de guiar la luz láser a la obra, sin la necesidad de moverla de su sitio original.

En este caso, los espejos son capaces de realizar un mapeo por puntos en un área determinada de la obra, ya que la luz láser se moverá en dos dimensiones X-Y, es decir la muestra permanecerá inmóvil, a diferencia del mapeo mediante la platina motorizada (Zoubir, 2012).

4.3. APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN EN EL ANÁLISIS DEL PATRIMONIO CULTURAL

Gracias a la portabilidad de este instrumento, se ha empleado la espectroscopía Raman de fibra óptica en una variedad de análisis in-situ, no destructivos de fases inorgánicas de los bienes culturales, ya que con esta técnica se puede tener una idea concreta de las zonas que necesitan tener un análisis más profundo debido a su grado de deterioro.

Por otro lado, la espectroscopía Raman de superficie aumentada (SERS), es una técnica que brinda excelentes resultados cuando se quiere identificar compuestos orgánicos como los pigmentos empleados para teñir, por ejemplo, fibras textiles, ya que debido a su estructura química, este tipo de compuestos presentan una mayor señal de fluorescencia, fenómeno que provoca el enmascaramiento de las bandas Raman.

Finalmente la aplicación de la microscopia Confocal Raman es ideal para aquellas obras que contengan fases transparentes como es el caso de vitrales, azulejos esmaltados entre otros, en los que se necesita conocer el espesor que poseen los productos de deterioro, para que puedan ser removidos sin causar daños al bien.

A continuación se exponen tres casos, en los que se muestra la aplicación de las técnicas mencionadas para el análisis de diferentes matrices del patrimonio cultural. En el primero se expone el uso de la espectroscopía Raman de fibra óptica para identificar productos de deterioro en material pétreo, en el segundo caso se

muestra la utilidad de la espectroscopía Raman de superficie aumentada (SERS), para la identificación de los pigmentos empleados en una fibra textil, y finalmente se expone un caso en el que se identificó el grosor de los productos de deterioro en un vitral histórico.

4.3.1. ESTUDIO MINERALÓGICO DEL DETERIORO DEL TRASALTAR DE LA CATEDRAL DE BURGOS

El presente análisis fue realizado por el Cabildo catedralicio de España, en colaboración con la Junta de Castilla y León y el Banco Santander (Medina et al, 2013). Se empleó espectroscopía Raman con fibra óptica para el análisis in-situ del Trasaltar de la Catedral de Burgos, un bien inmueble tallado en roca caliza, que presenta algunas eflorescencias en su superficie. Los especialistas realizaron la caracterización del material original y de eflorescencias, para determinar la causa del deterioro de la obra, según la naturaleza de los productos detectados. Algunas zonas mostraron un mayor grado de deterioro, por lo cual se procedió a la toma de micro muestras, que serían analizadas con otras técnicas analíticas en el laboratorio, como cromatografías y difracción de rayos X.

Resultados

Se determinó que la piedra caliza contiene calcita, cuarzo, feldespatos e illita. En cuanto a las eflorescencias que se encuentran distribuidas en grandes áreas de la pieza, se determinó la presencia predominante de sulfatos cálcicos como el yeso, sulfatos magnésicos como la epsomita y finalmente nitratos de sodio y potasio. En la Figura N°11 se pueden ver tres de los espectros obtenidos en el análisis. En el

espectro inferior se observa las bandas Raman de la calcita encontradas en la piedra del trasaltar, en el espectro del medio y en el espectro superior aparecen las bandas Raman de sales como la epsomita, el yeso, la nitratina y nitrato de potasio, es decir, las especies que causan las eflorescencias en la superficie de la piedra.

Con el fin de determinar el origen de estas sales, se analizó además las aguas freáticas, y se detectó la presencia de iones nitratos, lo que explicaría la presencia de estas sales en las eflorescencias. Se piensa que los sulfatos de calcio y magnesio son producto del envejecimiento de la piedra, ya que estos iones forman parte del material original.

Discusión

La espectroscopía Raman con tecnología de fibra óptica resulta ser una técnica rápida y útil para el análisis no destructivo e in-situ de patrimonio cultural, además se propone como una alternativa al proceso de muestreo, ya que dependiendo de los resultados preliminares, pero certeros, se escogerá las zonas de la obra que necesitan atravesar otros análisis en el laboratorio debido a su estado de deterioro.

Para el análisis in-situ, se pudo haber empleado otras técnicas no destructivas como la espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Sin embargo, este análisis revela únicamente información acerca de la composición elemental de la muestra, más no de su composición molecular.

Con los resultados obtenidos, los expertos en restauración plantearán medidas para disminuir o frenar los efectos del deterioro sobre el trasaltar. El hecho

de conocer qué especies químicas se han formado, les da una idea del tipo de tratamiento de restauración que amerita la obra, evitando causar daños extras por un mal proceso de restauración.

4.3.2. APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN AUMENTADA (SERS) POR SUPERFICIES METÁLICAS NANOESTRUCTURADAS A LA DETERMINACIÓN DE PIGMENTOS Y TINTES ORGÁNICOS DE INTERÉS EN EL PATRIMONIO CULTURAL

Este análisis se llevó a cabo por el grupo de investigación “Técnicas espectroscópicas en la Conservación del Patrimonio” de la Red Temática de Patrimonio Artístico y Cultural del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC); y su objetivo fue demostrar las bondades que brinda la Espectroscopía Raman de superficie aumentada para el análisis de pigmentos orgánicos, que fueron utilizados para teñir fibras de gran interés cultural, entre las que se puede mencionar: seda, lana y lino. (Jurasekova, et al., 2008; Domingo, et al. 2009).

El análisis se llevó a cabo en área menor a 2 micras cuadradas de una muestra de fibra de seda teñida con pigmento amarillo orgánico (Gualda), sobre la cual las nano partículas de plata fueron sintetizadas, mediante fotorreducción de nitrato de plata 10^{-3} M, (AgNO_3), con un láser de 514 nm.

Resultados

Como se puede observar en la Figura N° 12 literal a), al aplicar espectroscopía Raman convencional sobre una fibra de seda teñida con Gualda, el espectro Raman no mostró bandas características del pigmento, tan solo aparece la señal de

fluorescencia, por lo que se procedió a fabricar nano partículas de plata, mediante un proceso de fotorreducción con láser de 514 nm.

En la figura N°12 literal b) se muestra el espectro obtenido de la muestra, tras el empleo de la técnica SERS, aquí se puede notar el evidente aumento de la intensidad de las señales Raman, lo que permitió identificar las bandas características del pigmento Gualda o Arzica, cuyo color viene dado por un flavonoide denominado leuteolina.

En las Figuras N° 12 literales c) y d), se muestran los espectros de luteolina patrón con nanopartículas. En el espectro c) las nanopartículas se sintetizaron por fotorreducción, mientras que en el espectro d) las nanopartículas de plata se sintetizaron con citrato de sodio por reducción química. La comparación del espectro SERS de la muestra, con los espectros del pigmento patrón revelan la concordancia de las bandas que caracterizan a la luteolina.

Discusión

Este estudio, muestra claramente cómo la espectroscopía Raman de superficie aumentada, incrementa en varios órdenes la señal Raman de pigmentos orgánicos que, debido a la señal de fluorescencia y a la poca cantidad que se emplea debido a su poder cubriente, no pueden ser identificados con espectroscopía Raman convencional. Además, el procedimiento experimental que se lleva a cabo no tiene mayores complicaciones, ya que la muestra no atraviesa por un proceso químico de preparación. Este no es el caso de otras técnicas que se emplean para el análisis de este tipo de pigmentos, como por ejemplo la cromatografía líquida de alta eficiencia

(HPLC), en la que además de usar cantidades más grandes de muestra, se la somete a una extracción por hidrólisis, considerándose así como una técnica destructiva.

4.3.3. ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO DE VIDRIERAS DE LA CATEDRAL DE ÁVILA MEDIANTE MICROSCOPIA CONFOCAL RAMAN.

En este proyecto se realizó el análisis de las vidrieras de la Catedral de Ávila, con el fin de identificar los productos químicos de deterioro y el grosor de la capa que estos han formado sobre la superficie del vidrio, por lo cual se realizó un mapeo lineal a diferentes profundidades en aquellas zonas en donde se podía notar un cambio en la coloración del vidrio (costras), y a partir de las bandas características de cada compuesto se realizaron mapas químicos que muestren la distribución de estos en la zona de análisis (Murcia et al., 2014).

Resultados

Se realizaron mapas Raman en una línea de 34 μm , con intervalos de profundidad de 2 μm hasta alcanzar los 16 μm . Así se determinó que la banda de 1085 cm^{-1} encontrada en los espectros Raman de las costras de color blanco coincide con la banda característica del carbonato de calcio, y está presente hasta una profundidad de 10 μm desde la superficie del vidrio. Mientras que las costras de color rojizo poseen una banda Raman ubicada en los 294 cm^{-1} que corresponde a óxido férrico, un compuesto propio de la capa de grisalla, es decir aquella capa que contiene óxidos metálicos usados para darle un sombreado al vidrio; este compuesto está presente desde la superficie del vidrio hasta aproximadamente 16 μm . Las

bandas características de estos compuestos se seleccionaron para crear imágenes químicas que demuestren la distribución de estos componentes en la zona analizada. En la Figura N°13 se pueden observar los espectros Raman obtenidos en el mapeo, y las imágenes químicas que muestran la distribución de las bandas de carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido férrico (Fe_2O_3).

La presencia de carbonato de calcio puede ser producto de la interacción del dióxido de carbono (CO_2) como contaminante atmosférico y la humedad, ya que de esta manera el ácido carbónico que se forma extrae los metales de la vidriera, en este caso el calcio, para formar las costras de tonalidad blanca. Por otro lado el óxido férrico encontrado en el vidrio es propio de la capa de grisalla. El tener conocimiento del espesor que poseen estas capas en la superficie del vidrio permite saber el grosor del producto de deterioro que debe ser removido sin causar daños a la obra.

Discusión

A pesar de que la microcopia Confocal Raman es una técnica micro- invasiva, resulta de gran utilidad para procedimientos de conservación de objetos del patrimonio cultural que tienen múltiples capas transparentes, como es el caso de una vidriera, ya que demuestra la distribución de los componentes presentes en el vidrio, sean estos originales del bien o los que resultan de un procedimiento de deterioro, este análisis se realiza no solo a nivel superficial sino también en diferentes profundidades.

Con los resultados obtenidos en el análisis, es posible saber el espesor de la capa de productos de deterioro que debe ser removida de la superficie del vidrio.

Además, al saber la naturaleza química del vidrio, se podrán realizar procedimientos preventivos de conservación, es decir, para evitar un futuro deterioro.

4.4. ANÁLISIS QUÍMICOS EN EL PATRIMONIO CULTURAL DEL ECUADOR

En el Ecuador, la entidad encargada de la preservación y conservación del patrimonio material e inmaterial, es el Instituto Nacional de Patrimonio Cultural. Esta entidad posee un laboratorio químico que realiza una serie de estudios y análisis sobre objetos del patrimonio cultural, dichos análisis proporcionan la información necesaria para que expertos restauradores, una vez determinada la composición química del objeto, definan las posibles causas de la formación de compuestos químicos en la matriz del bien cultural, a partir de estos resultados, los restauradores podrán diseñar un proceso de reparación adecuado. Sin duda alguna, la información química proporcionada, es un complemento de los conocimientos teóricos de estos expertos.

Entre los análisis que se llevan a cabo en este laboratorio se puede mencionar a la espectroscopía de fluorescencia de rayos x, que se emplea actualmente como la única técnica no destructiva e in-situ para análisis en material pétreo, cerámicas, obras pictóricas e instrumentos metálicos. Además, del empleo de técnicas destructivas como: la difracción de rayos x, la absorción atómica y la espectroscopía infrarroja. Para análisis de obras pictóricas, el laboratorio cuenta con un equipo multi-espectral y con un microscopio electrónico de barrido (análisis de estratigrafías).

5. CONCLUSIONES

1. Debido a la naturaleza no destructiva de la espectroscopía Raman, se concluyó que ésta técnica de análisis es apropiada para no afectar la integridad de los objetos invaluableles que conforman el patrimonio cultural.
2. La información que proporciona la espectroscopía Raman acerca de los movimientos vibracionales de una molécula, le atribuye la capacidad de revelar de manera inequívoca, la composición química de los materiales originales, así como de los productos de deterioro químico de la muestra. Sin embargo, puede existir la necesidad de complementar la información empleando otras técnicas no destructivas como la espectroscopía de fluorescencia de rayos X, cuando los elementos o las impurezas de una muestra se encuentran a niveles traza.
3. La espectroscopía Raman, puede servir como una técnica complementaria, o ser complementada por la espectroscopía infrarroja, cuando una molécula por su naturaleza no puede ser analizada por una sola de estas técnicas.
4. La espectroscopía Raman con tecnología de fibra óptica, se presenta como una alternativa que sustituye al proceso de muestreo, ya que debido a su portabilidad, se logra realizar un análisis in –situ y en tiempo real de los compuestos químicos ubicados en la superficie de la muestra.

5. La espectroscopía Raman de superficie aumentada (SERS), es una técnica útil para resolver el problema de la baja intensidad de las señales Raman, que son enmascaradas por la señal de la fluorescencia. Además, ha desplazado a las técnicas tradicionales como la cromatografía líquida de alta eficiencia, que resultaban destructivas para la muestra.
6. La microscopía Confocal Raman, a pesar de ser una técnica micro- invasiva, es ideal para demostrar la distribución de los componentes químicos de la muestra, no solo a nivel superficial, sino también en diferentes profundidades de la muestra, información que resulta de gran utilidad para procesos de restauración de bienes culturales.
7. Los resultados que se obtienen con la espectroscopía Raman, ayudan a los especialistas en restauración a realizar procedimientos tanto preventivos, como correctivos para los procesos de deterioro del patrimonio cultural, además que evita que los bienes culturales sean sometidos a procesos de restauración que dejen una secuela en el bien patrimonial, como sucedía en tiempos pasados, en los que no se contaba con técnicas científicas que respalden los conocimientos subjetivos de los restauradores e historiadores.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda que las entidades encargadas de cuidar y preservar los objetos del patrimonio cultural, empleen a la espectroscopía Raman como una herramienta para el análisis químico de objetos con valor histórico y cultural, ya que posee ventajas como el ser no destructivo, permitir el análisis in – situ, y proporcionar información inequívoca acerca de la composición de las muestras.
- Se sugiere complementar la información otorgada por la espectroscopía Raman con otras técnicas no destructivas que den información elemental de las muestras.
- Se propone que especialistas del arte e historiadores, aprovechen la información que proporciona la espectroscopía Raman acerca de la composición química de los materiales originales de una muestra, para realizar procedimientos de datación y autenticidad en el caso específico de pinturas artísticas en las que cada material se ha empleado en un período de tiempo específico.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agulló, F. **Espectroscopia Raman**. En: Vázquez, A., Damborenea, J.J. y **Damborenea**, J. Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. Madrid: Editorial CSIC - CSIC Press, 2001. p 561-572.
- Arjonilla, M., Durán, G., Ruiz, A., Sánchez, P., **La interdisciplinariedad en la conservación de los bienes culturales: análisis de muestras de pigmentos afectados de cambios degenerativos**. Actas del III Congreso del Grupo Español de Conservación IIC. 2007. p 387-396.
- BIOFOTONICA SRL 2013**. Spettrometri Raman | Biofotonica - The Wizard Technology. [en línea]. [Consulta: 19 agosto 2015]. Disponible en: http://www.biofotonica.it/ricerca/spettrometri-raman_new.
- Casares, L., Martín, L., Ferreras, G., **Intervención sobre El Calvario de José de Ribera (Colegiata de Osuna)** Boletín del instituto Andaluz del Patrimonio Histórico [en línea], 59, pp 18-39, 2006. [Consulta: 20 de agosto del 2015]. Disponible en: http://www.iaph.es/export/sites/default/galerias/conservacion-y-restauracion/intervenciones/documentos/1160036840655_calvario_de_osuna.pdf
- Casas, A. **Tratado de pintura: color, pigmentos y ensayo**. 2da. ed. España: Ediciones Universitat Barcelona. 2002. 152p.
- Cubells, M. **Análisis de pigmentos con espectroscopia Raman: determinación teórico-experimental de la temperatura inducida por el láser**. Tesis (Ingeniería de Telecomunicación). Barcelona, España, Universidad Politécnica de Catalunya, 2013, 180 p.
- Cuetos, M. **El patrimonio cultural. Conceptos básicos** [en línea]. Zaragoza. Universidad de Zaragoza, 2012. [Consulta: 18 agosto 2015]. Disponible en: http://www.todoebook.com/el-patrimonio-cultural_-conceptos-basicos-maria-pilar-garcia-cuetos-prensas-de-la-universidad-de-zaragoza-LibroEbook-ES-SPB0178571.html
- Cullell, R. **Metodología teórico-experimental para la medida indirecta del índice de refracción complejo de pigmentos (una contribución al análisis de pigmentos con espectroscopia Raman)** (proyecto de fin de carrera) Barcelona, España, Universidad Politécnica de Cataluña, 2009. 176p [en línea]. [Consulta: 31 marzo 2015]. Disponible en: <http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/7323>.
- Domingo, C. **Técnicas de espectroscopía Raman aplicadas en conservación**. La Ciencia y el Arte III [en línea], 3, 26p, 2011. [Consulta: 19 agosto 2015]. Disponible en: <http://digital.csic.es/handle/10261/37030>.
- Domingo, C., Guerrini, L., Jurasekova, Z., Sánchez, S. y García, J. Superficies metálicas nanoestructuradas y su funcionalización para sensores moleculares

- basados en espectroscopía vibracional (Raman e infrarroja) intensificada por superficies. **Ciclos Complutenses serie: ciencia y sociedad**, 15 pp, 2011. [en línea], [Consulta: 6 agosto 2015]. Disponible en: <http://digital.csic.es/handle/10261/36963>.
- Domingo, C., Jurasekova, Z., del Puerto, E., Bruno, G., Sánchez, S. y García., J.V. Detección SERS de colorantes orgánicos naturales en fibras textiles teñidas: análisis in situ y sin extracción química previa. **La Ciudad Histórica: Espacio de Encuentro de las Humanidades y las Ciencias Experimentales** [en línea], 2009. pp. 18. [Consulta: 21 de mayo de 2015]. Disponible en: www.rtphc.csic.es/.../10%20RTPHC.pdf
- Ferrar, P. **Una contribución a la investigación de la espectroscopía Raman en el análisis de pigmentos: resultados teóricos y experimentales**. Tesis (Doctorado del Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones).Barcelona, España, S.I.: Universitat Politècnica de Catalunya, 2014, 209p.
- Fort, R. **La contaminación atmosférica en el deterioro del patrimonio monumental: medidas de prevención**. 2007 [en línea], [Consulta: 21 agosto 2015]. Disponible en: <http://digital.csic.es/handle/10261/8322>.
- García, C. **Análisis forense mediante técnicas espectroscópicas**. 2015. [en línea], [Consulta: 18 septiembre 2015]. Disponible en: <http://riuma.uma.es/xmlui/handle/10630/9773>.
- García , M. **Deterioro químico de geomateriales**. Programa Geomateriales [en línea], 1(1), pp 107-112, 2012. [Consulta: 21 agosto 2015]. Disponible en: <http://digital.csic.es/handle/10261/47006>. I.S.B.N: 978-84-615-7660-9.
- García, J.V. y Sánchez, S. **Espectroscopía vibracional sobre nano estructuras metálicas (SERS y SEIR): nuevos sustratos y aplicaciones**. **Óptica pura y aplicada** [en línea]: 39 (2) pp 125-128,2006, [Consulta: 25 de mayo de 2015]. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/2678/1/SERS.pdf>
- Gavira, J. **Espectroscopía Raman de moléculas de simetría tetraédrica – (1) El efecto y el espectro Raman**. 2013. | e. triplenlace [en línea]. [Consulta: 19 agosto 2015]. Disponible en: <http://triplenlace.com/2013/11/19/espectroscopía-raman-de-oxoaniones-inorganicos-tetraedricos-1-el-efecto-raman-y-el-espectro-raman/>.
- Gómez, L. **Aplicación de la espectroscopia Raman al estudio analítico de fármacos**. Tesis (Ingeniería Superior de Telecomunicación).Barcelona, España, Universitat Politècnica de Catalunya, 2011, 180 p.
- Instituto Metropolitano de Patrimonio**, base de datos [en línea]. [Consulta 29 de agosto del 2015]. Disponible en:<http://www.patrimonio.quito.gob.ec/index.php/patrimonio-cultural/inventario-patrimonial>

Izquierdo, M., Peral, F., de La Plaza, F. y Troitiño, M. **Evolución Histórica De Los Principios De La Química**. Madrid: Editorial UNED.2013.525p.

Jevenois, A., Villarquide, A. **La pintura sobre tela II: alteraciones, materiales y tratamientos de restauración**. 2da. ed. San Sebastián: Editorial NEREA., 2005. p 719.

Jurasekova, Z., Cañamares M., Sánchez, S., Domingo, C. y García, J. Aplicaciones de la espectroscopía Raman intensificada por superficies metálicas nanoestructuradas (SERS) a la determinación de pigmentos y tintes orgánicos de interés en el Patrimonio Cultural. **Reunión de la RTPHC Avances Recientes en la Investigación sobre Patrimonio** [en línea], 9, pp. 39-40, 2008. [Consulta: 21 de mayo del 2015]. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/57650/3/Avances%20recientes%20en%20la%20investigaci%C3%B3n%20sobre%20patrimonio.pdf>

López, C., Aspectos conceptuales, históricos y aplicaciones actuales de la espectroscopía de resonancia Raman. **Información Tecnológica**, 10 (6): 89-94, 1999.

López, J. **Procesos de degradación y estado de conservación de edificios históricos, técnicas analíticas no destructivas en su diagnóstico**. [en línea]. Trabajo de fin de grado (Química Analítica). ,Universidad del País Vasco, 2015, 55 p. [Consulta: 20 de agosto del 2015. Disponible en : <http://hdl.handle.net/10810/14912>

Majzner, K., Kaczor, A., Kachamakova, N., Fedorowicz, A., Chlopicki, S. y Baranska, M. 3D confocal Raman imaging of endothelial cells and vascular wall: perspectives in analytical spectroscopy of biomedical research. **Analyst**, vol. 138, no. 2, 2012. pp. 603-610.

Marosi, P. G. **Combined application of chemical imaging and multivariate data analysis (chemometrics) in pharmaceutical and environmental development**. 2011 [en línea]. [Consulta: 16 de Marzo de 2015]. Disponible en: http://doktori.bme.hu/bme_palyazat/2011/hallgato/vajna_balazs_en.htm.

Martínez, M. y Gasca, D. El papel de la Química en la restauración de monumentos. **Acta Universitaria Multidisciplinary Scientific Journal** [en línea], 21 (4), pp. 101–106, 2011. [Consulta: 15 de febrero del 2015]. Disponible en: <http://www.actauniversitaria.ugto.mx/index.php/acta/article/viewFile/43/30>.

Medina, J., Rull, F., Sanz, A., Sanz, C. y Gázquez, F. Estudio mineralógico del deterioro del trasaltar de la Catedral de Burgos. **Macla Revista Sociedad Española**, vol. 17, pp. 73–74, 2013. [en línea]. [Consulta: 21 de agosto del 2015]. Disponible en: http://www.ehu.eus/sem/macla_pdf/macla17/Macla17_073.pdf

Murcia, S., Domingo, C., Sánchez, S., García, J. Mapping And Confocal Microraman Spectroscopy: Non-Invasive Analysis Of Weathered Stained Glass Windows.

- International Symposium of Archaeometry**, 34th : 525-530, 2014 [en línea] [Consulta: 23 de agosto del 2013]. Disponible en: http://ifc.dpz.es/recursos/publicaciones/26/10/_ebook.pdf
- Olsen, E. **Métodos ópticos de análisis**. 6ta. ed. Barcelona: Reverte, 1990. 681 p.
- Pasto, D. y Johnson, C. **Determinación de estructuras orgánicas**. [en línea]. España, Reverte, 1981. [Consulta: 04 de abril del 2015]. Disponible en: <http://www.agapea.com/libros/Determinacion-de-estructuras-organicas-Ebook--EB9788429191912-i.htm>
- Pérez, R. **Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: aplicación a la identificación de materiales pictóricos**. Tesis (Doctorado En señales y Comunicaciones). Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, 2005, 182 p.
- Pérez, Y. **Diseño y construcción de un espectrómetro óptico por USB**. 1ra. ed. La Habana: Universidad de la Habana Cuba , 2012. 104p.
- Pérez, J., Murillo, R. y Gómez, R. **Espectroscopías Infrarroja y Raman** [en línea]. Facultad de Ciencias, UNAM, México. Recurso Electrónico, 2005. [Consulta: 28 agosto 2015]. Disponible en: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>.
- Querol, M. **Manual de gestión del Patrimonio Cultural**. 1ra. ed. Madrid. Ediciones AKAL, 2010.p 544.
- Ramírez, R. **Uso De La Espectroscopía Raman Como Método No-Invasivo En El Diagnóstico Médico: Tejido De Piel E Hígado** Tesis (Doctor en Ciencias Aplicadas). San Luis de Potosí, Universidad Autónoma De San Luis Potosí, 2011, 94 p.
- Romanillo, A.M. **Patrimonio cultural y patrimonio natural: una reserva de futuro**. 1ra. ed. Cantabria: Universidad de Cantabria, 2003.p 151.
- Rull, F. **Fundamentos y aplicaciones de la espectroscopia Raman: del pasado histórico a la exploración espacial**. [en línea]. [Consulta 31 de agosto del 2015]. Disponible en: <http://www.isqch.unizarcsic.es/ISQCHportal/ImageServlet?car=gestor/1&nombre=2015%2004%2014%20Conferencia%20Fernando%20Rull%20Perez.pdf>.
- Scicolone, G. **Restauración de la pintura contemporánea**. [en línea]. Editorial NEREA. 2002. [Consulta: 13 de febrero del 2015]. Disponible en: <http://www.nerea.net/colecciones/arte-y-restauracion/8-restauracion-de-la-pintura-contemporanea>.
- Scientific Thermo Fisher**. Mangold introducción al raman dxr-español.ppt, 2013. [en línea]. [Consulta: 25 de Febrero de 2015]. Disponible en: www.sol-analíticas.com/PDF/RAMAN_DXR.pdf

Scientific Thermo Fisher. DXRTM SmartRaman Spectrometer 2015. [en línea]. [Consulta: 6 agosto 2015]. Disponible en: <http://www.thermoscientific.com/content/tfs/en/product/dxr-smartraman-spectrometer.html>.

The Getty Conservation Institute, **Conservación de vidrieras históricas** [en línea]. Sevilla, 1994. [Consulta: 21 de agosto del 2015]. Disponible en: http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/vidrieras.pdf

UNESCO. org. Base de datos [en línea]. [Consulta: 18 de agosto del 2015] Disponible en: http://www.unesco.org/culture/natlaws/media/pdf/ecuador/ec_leypatrcult1979_spao.pdf

Vargas, F. **3D Raman imaging**. [En línea] 2009. [Consulta: 13 de julio del 2015] Disponible en <http://www.emez.ethz.ch/education/pastevents/pastev/vargas.pdf>.

Viren, U., **Estudio de un robot para realizar muestreos con técnicas espectroscópicas**. Tesis (ingeniero mecánico). México D.F, México, Universidad Nacional Autónoma De México, 2014,158p.

Zoubir, A. **Raman imaging Techniques and Applications**. s.n. Atlanta: Editorial Board, 388 pp, 2012.

8. FIGURAS



Figura 1. Ejemplos de bienes culturales de la ciudad de Quito . a) Iglesia de la Compañía; b) retablo de la Iglesia de San Francisco; c) Virgen del Panecillo d) cuadro: Taller de San José

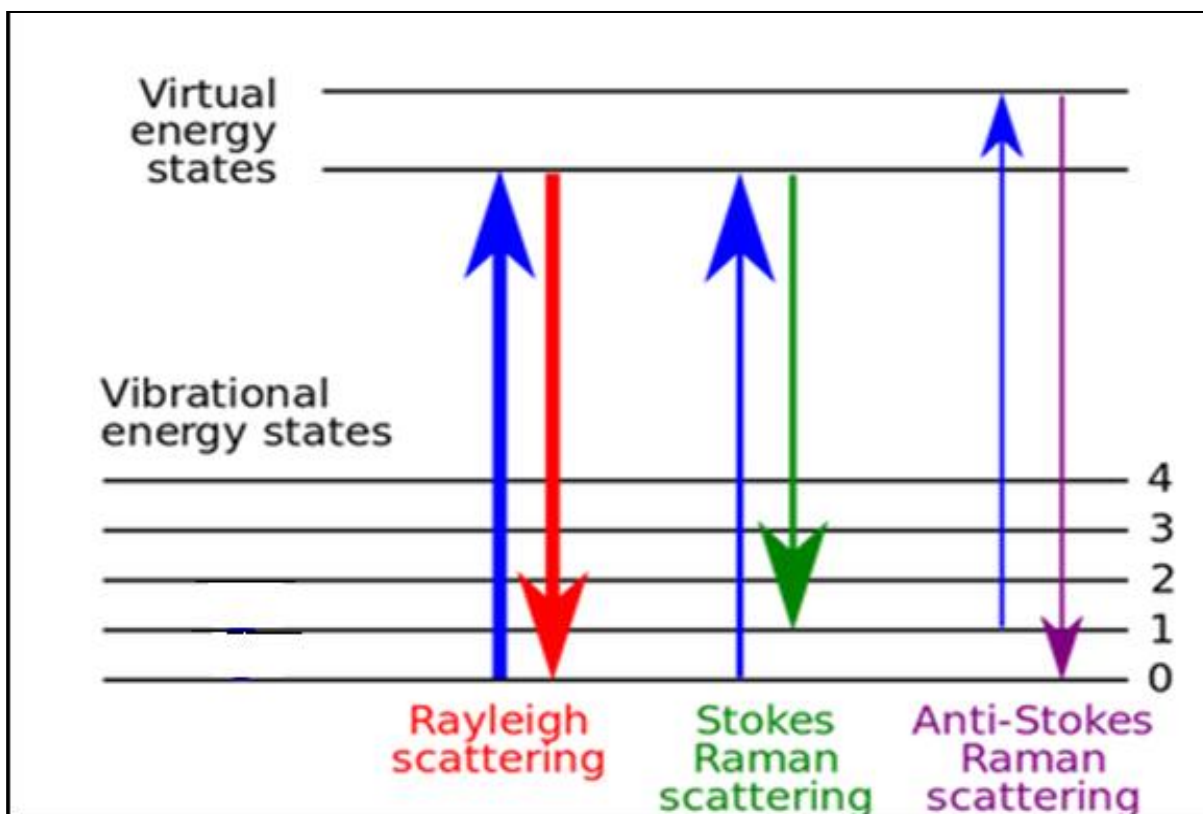


Figura 2. Diagrama de energía, que representa las posibles dispersiones, debidas a la interacción luz- materia. En la dispersión Rayleigh, no hay un cambio de frecuencia, la dispersión Raman puede ser Stokes, si la energía final del fotón es menor a la inicial, y Anti- Stokes, si la energía final del fotón es mayor a la inicial.(Biofotonica srl, 2013)

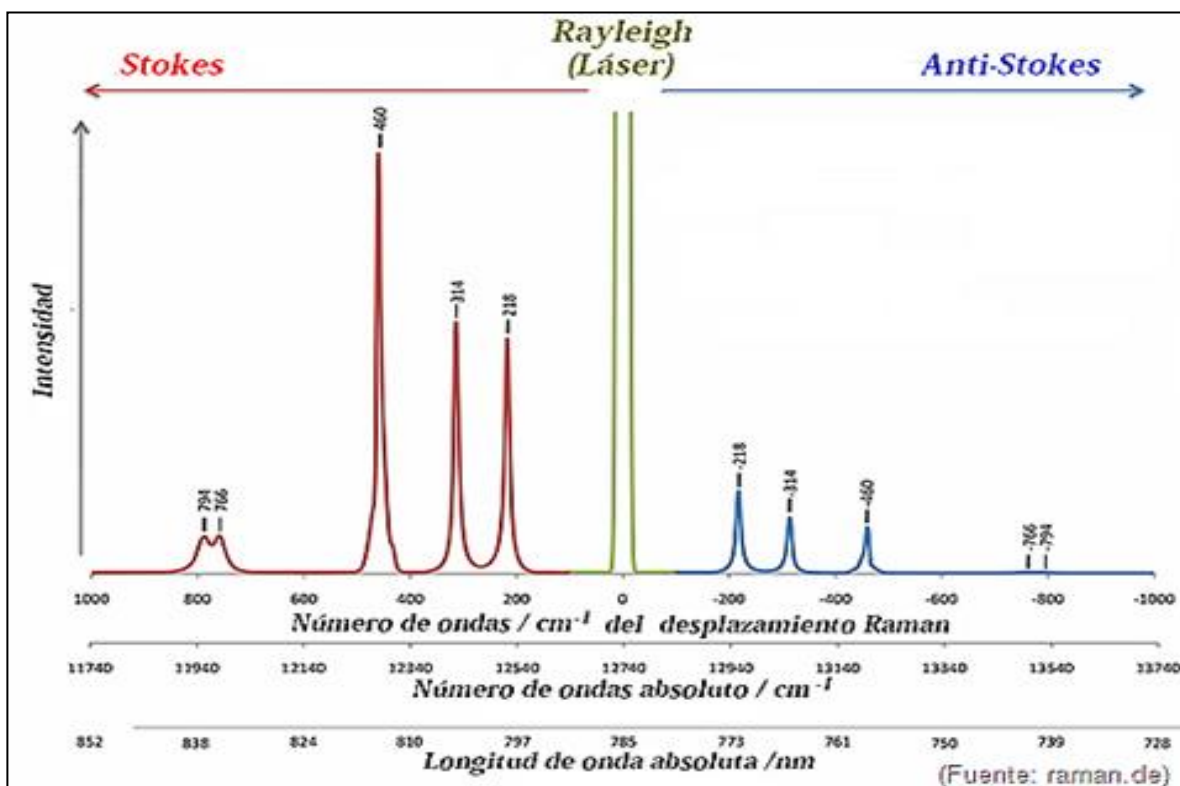


Figura 3. Ejemplo de espectro Raman de una molécula. Pico central correspondiente a la dispersión Rayleigh, Líneas Stokes a la izquierda del pico central, son más intensas que las Anti-Stokes ubicadas a la derecha del pico central. En el eje de la abcisa se representa el desplazamiento Raman cm⁻¹; en el eje de las ordenadas se representa la intensidad de las bandas (Gavira, 2013).



Figura 4. Espectrómetro Raman convencional marca DXR™ SmartRaman Spectrometer (Scientific Thermo Fisher, 2015).

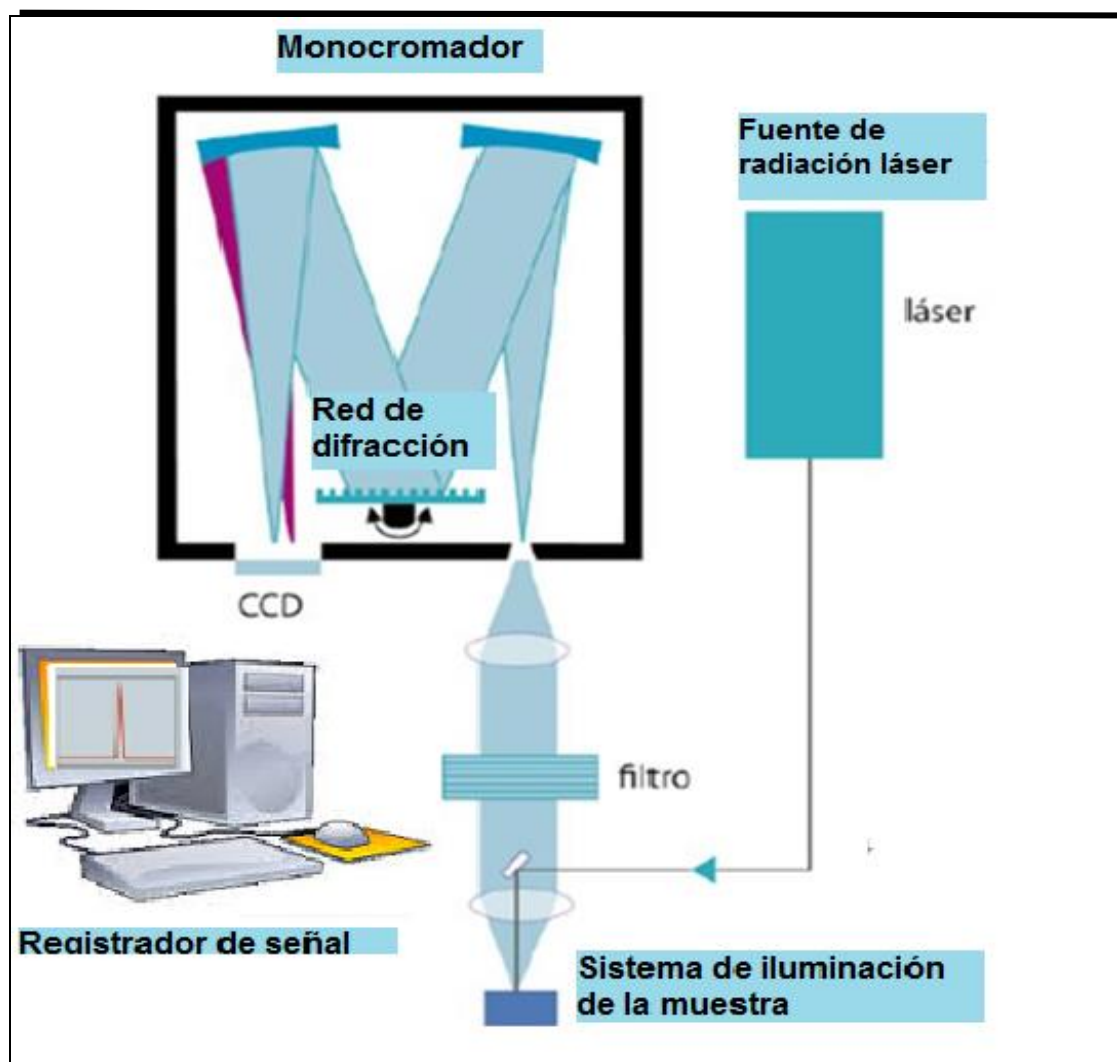


Figura 5. Diagrama de la instrumentación de un espectrómetro Raman convencional (Viren, 2014).



Figura 6. Espectrómetro Raman con tecnología de fibra óptica, modelo iHR320 de Jobin Yvon (Grupo Horiba) (Ferrari, 2014).

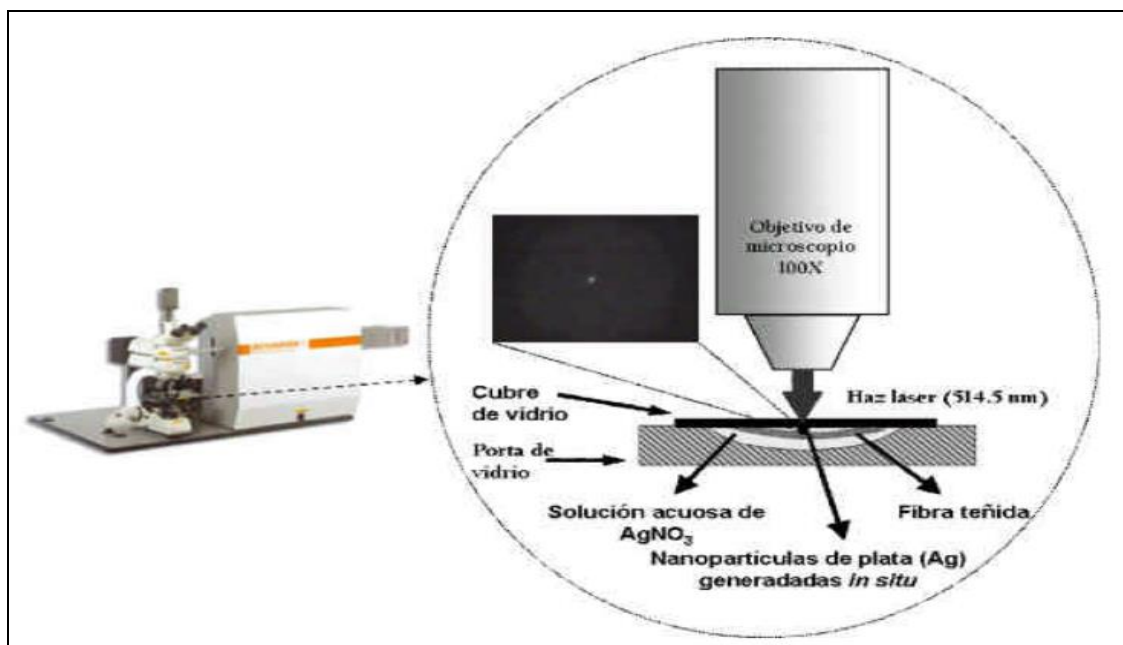


Figura 7. Microscopio óptico, acoplado a un espectrómetro Raman, modelo inVia Raman Microscope (Domingo, 2011).

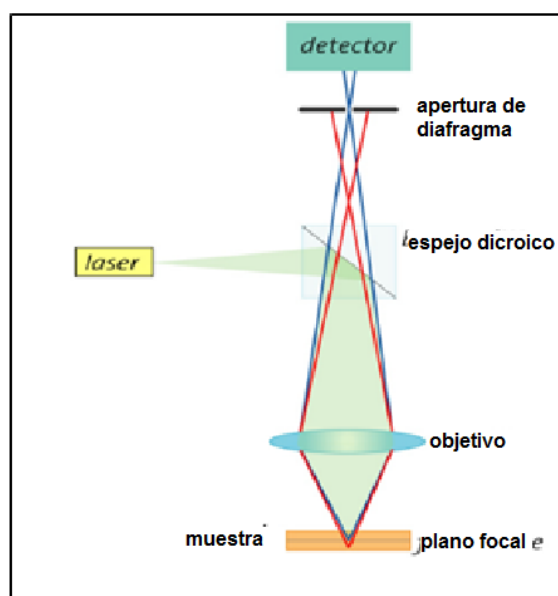


Figura 8. Diseño del Microscopio Confocal (Vargas, 2009).

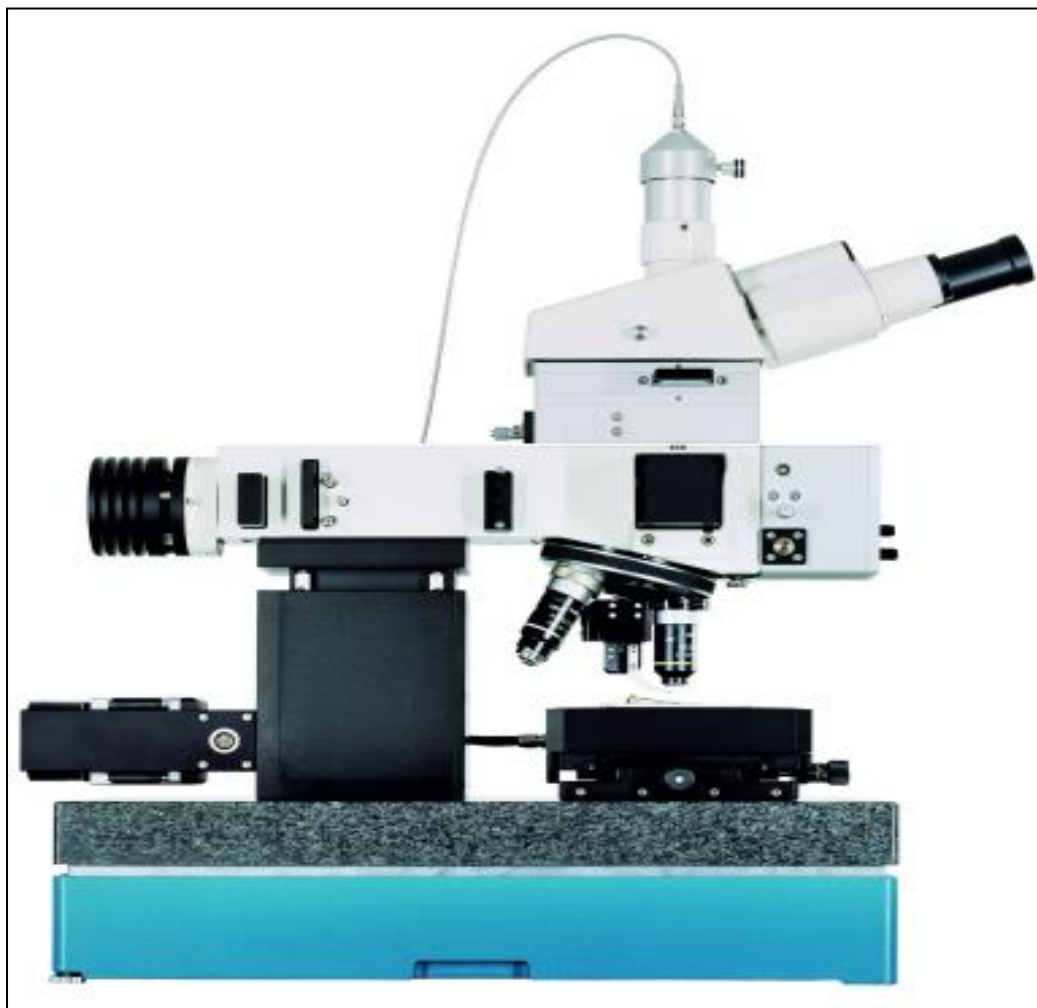


Figura 9. Microscopio confocal acoplado a espectrómetro Raman, modelo Alpha300 R – Superior Confocal Raman Imaging (Vargas, 2009).

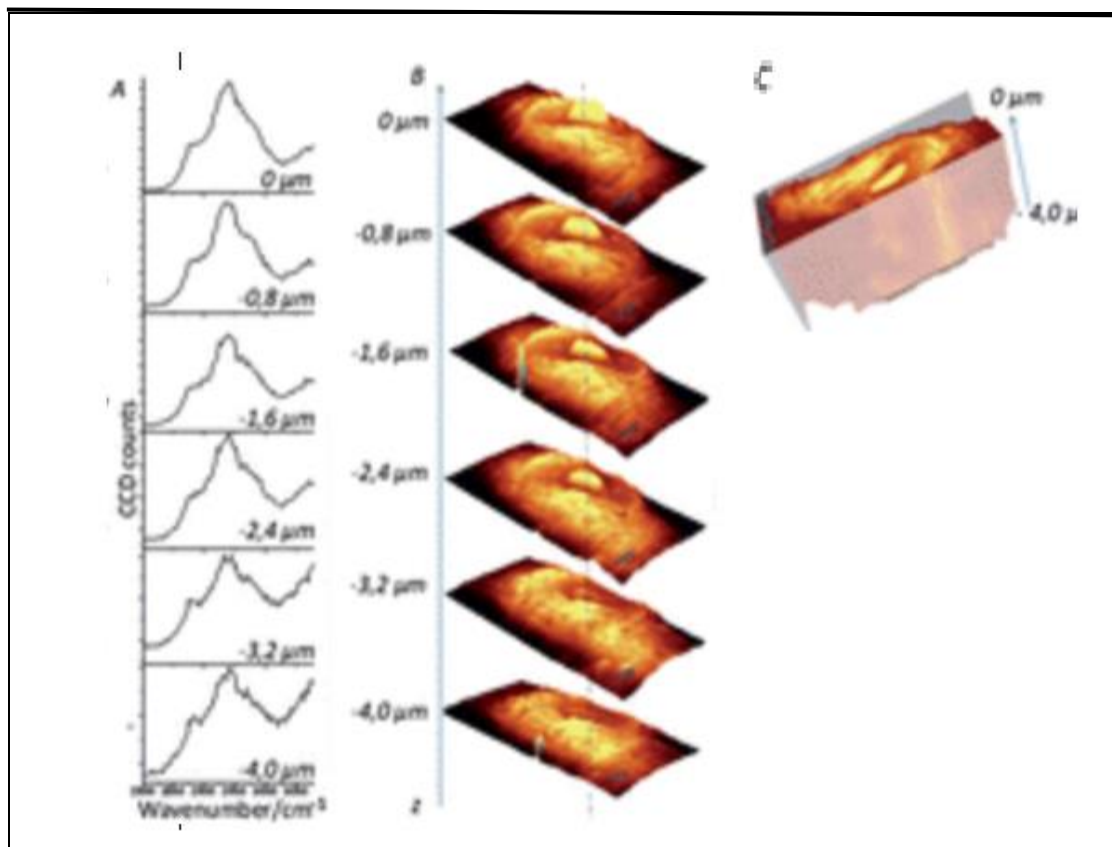


Figura 10. Imagen Confocal Raman generada a partir de una muestra de célula endotelial. a) Espectros Raman obtenidos en el mapeo con intervalos de profundidad desde 0,8 μm. b) Imágenes químicas obtenidas con las bandas características de cada espectro del mapeo. c) imagen tridimensional formada por las imágenes químicas obtenidas en b) (Majzner et al, 2012)

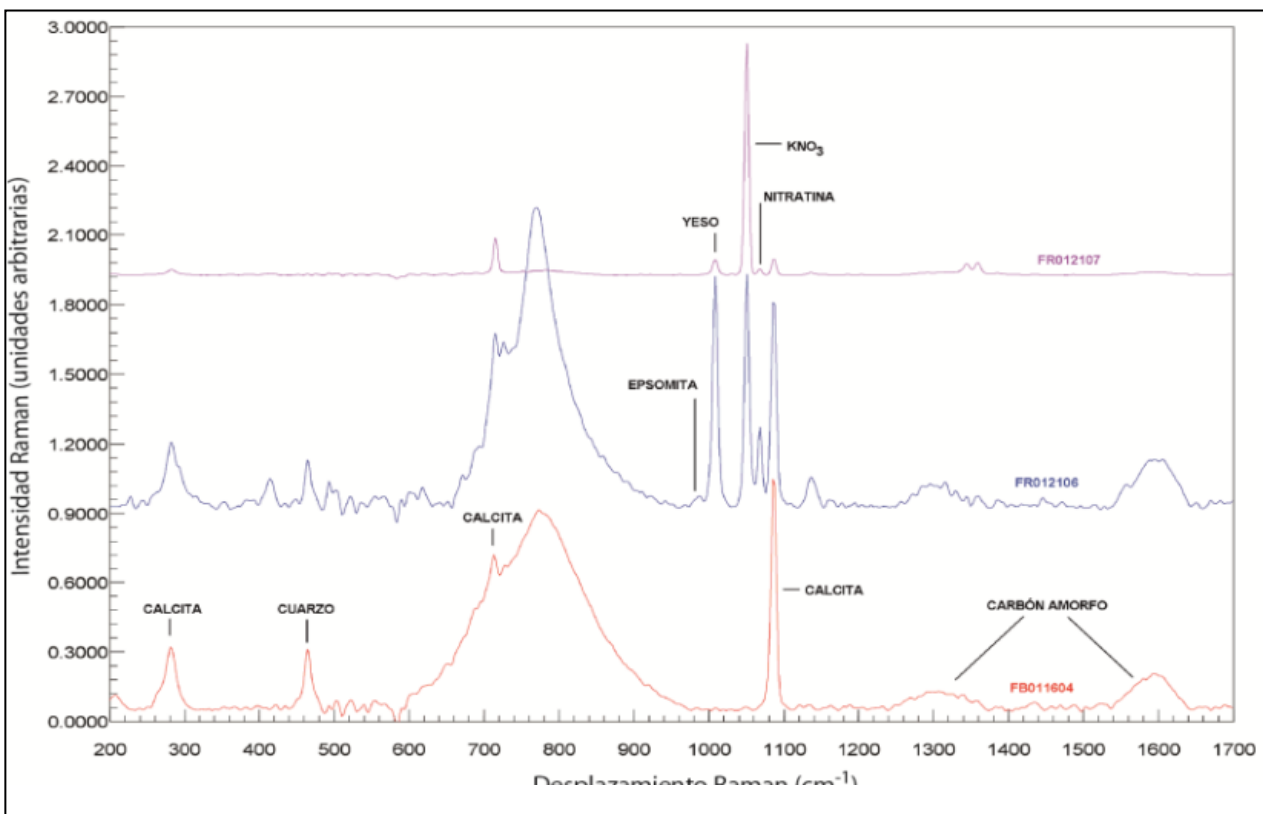


Figura 11. Espectros Raman obtenidos en el Trasaltar de la Catedral de Burgos (Medina et al, 2013).

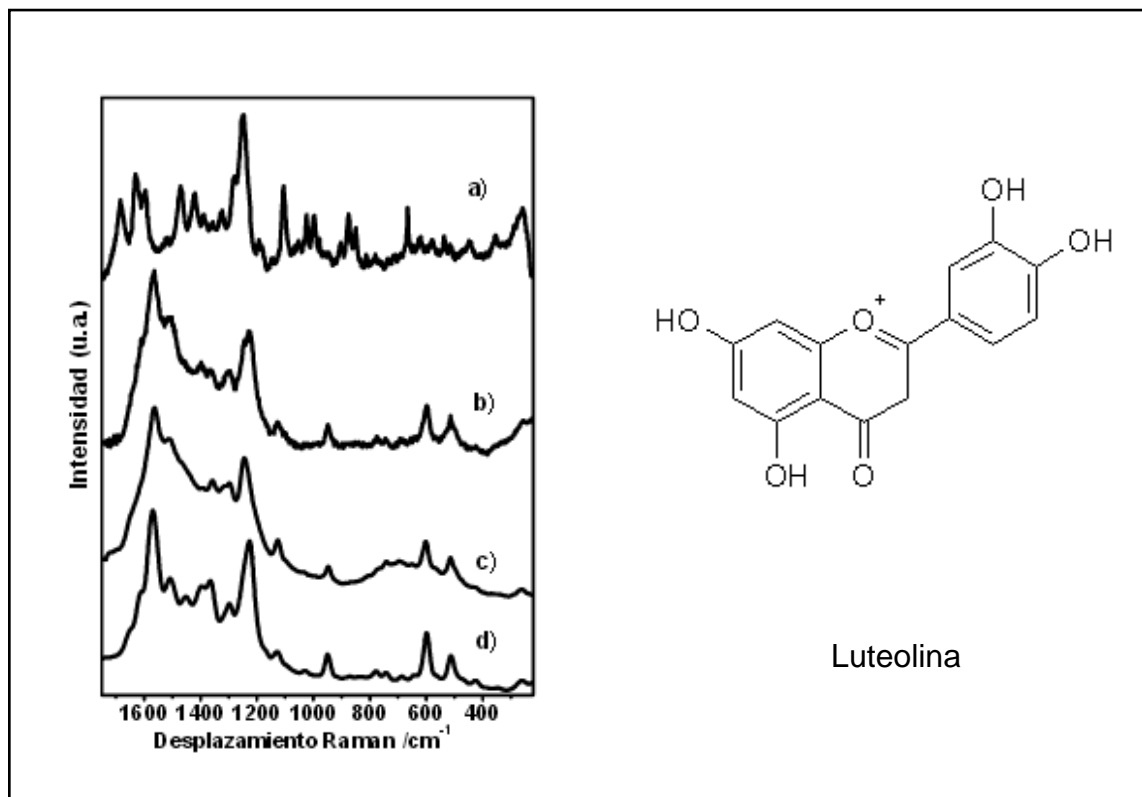


Figura 12. Espectros obtenidos de la fibra teñida con Luteolina. a) Espectro obtenido con un láser de 785nm sobre la fibra de seda. b) Espectro de la luteolina obtenido tras la colocación de nano partículas de Ag en la fibra de seda a 514 nm. c) Espectro patrón de luteolina 10^{-5} M con nano partículas de Ag. d) espectro patrón de luteolina 10^{-5} M sobre coloides de plata de citrato a pH neutro (Jurasekova, et al., 2008)

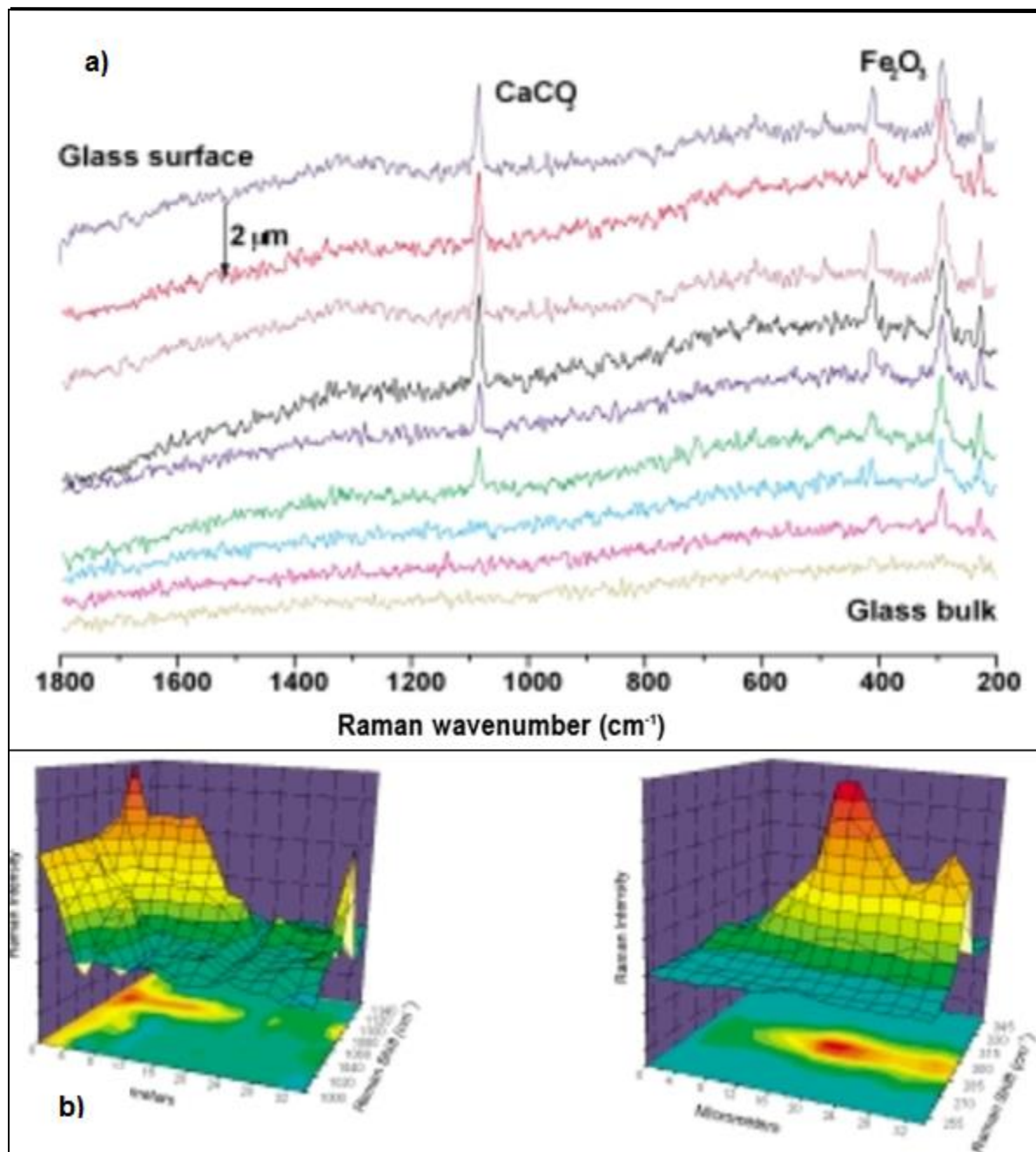


Figura 13. Espectros Raman e imágenes químicas obtenidas en la vidriera de la catedral de Ávila. a) Espectros Raman obtenidos desde la superficie del vidrio hasta una profundidad de 16 micrómetros; b) mapas químicos de las bandas características 1085 cm⁻¹ CaCO₃ (izquierda) y 294 cm⁻¹ Fe₂O₃ (derecha). (Murcia et al., 2014).

DECLARACIÓN Y AUTORIZACIÓN

Yo, María Belén Samaniego González con CC. 0603958323, autor/a del trabajo de graduación intitulado: **“Aplicación de la espectroscopía Raman en conservación del patrimonio cultural.”**, previa la obtención del grado académico de **LICENCIADO/A EN CIENCIAS QUÍMICAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA** en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

1.- Declaro tener pleno conocimiento de la obligación que tiene la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, de conformidad con el artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior, de entregar a la SENESCYT en formato digital una copia del referido trabajo de graduación para que sea integrado al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública respetando los derechos de autor.

2.- Autorizo a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador a difundir a través del sitio web de la Biblioteca de la PUCE el referido trabajo de graduación, respetando las políticas de propiedad intelectual de la Universidad.

Quito, 20 de octubre del 2015

C.C. 0603958323