

Estudio de dosímetros pictóricos mediante MALDI-TOF-MS

/ AGUSTIN HERRERA RUBIA (1), NATALIA NAVAS (2), LUIS RODRÍGUEZ SIMON (3), ISABEL GUERRA (4), CAROLINA CARDELL (1*)

(1) Departamento de Mineralogía and Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Campus Fuentenueva s/n, 18071 Granada (España)

(2) Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Campus Fuentenueva s/n, 18071 Granada (España)

(3) Departamento de Pintura y Restauración, Facultad de Bellas Artes, Universidad de Granada, Avenida de Andalucía s/n, 18071 Granada (España)

(4) Centro de Instrumentación Científica, Universidad de Granada, Campus Fuentenueva s/n, 18071 Granada (España)

INTRODUCCIÓN

La degradación cromática de obras pictóricas por el impacto de atmósferas agresivas es uno de los mayores problemas que afectan el patrimonio pictórico hoy en día. El cambio de color puede deberse a la transformación mineralógica de pigmentos, oxidación de aglutinantes, precipitación de nuevas fases, depósito de partículas, etc. No obstante son recientes y escasos los estudios sobre este tema (Cardell y Navarrete, 2006, Cotte et al., 2006, Maguregui et al., 2011).

El uso de dosímetros pictóricos (muestras pictóricas elaboradas según recetas pictóricas tradicionales) envejecidos natural o artificialmente para examinar cambios composicionales y físicos por condiciones ambientales de exposición, es un tema reciente y centrado en ambientes cerrados (Bacci et al. 2000). Sin embargo no constan publicaciones de dosímetros pictóricos expuestos a atmósferas urbanas para estudiar su deterioro por impacto de la contaminación o cambio climático.

La caracterización de materiales pictóricos (pigmento y aglutinante) mediante combinación de técnicas analíticas tradicionales y avanzadas ha experimentado un gran desarrollo. No obstante, dada la dificultad de los análisis, la caracterización de los materiales pictóricos se ha abordado tradicionalmente de forma independiente, siendo escasos los trabajos que investigan la interacción entre ellos (Van den Brick et al., 2001; Romero-Pastor 2011).

El objetivo del presente estudio es la

caracterización de dosímetros pictóricos de referencia mediante espectrometría de masas de tiempo de vuelo con fuente de ionización/desorción laser asistida por matriz (MALDI-TOF-MS). Los dosímetros se han colocado en diversos monumentos semi-abiertos de la ciudad de Granada (periodo exposición ca. 4 años). La evolución en el tiempo de sus correspondientes señales obtenidas por espectrometría de masas permitirá detectar posibles cambios en los dosímetros por exposición a la intemperie. La investigación se enmarca en los proyectos de investigación AERIMPACT y EXPOAIR, siendo uno de sus objetivos el análisis de los procesos de interacción pigmento-aglutinante en la interfase "pintura artística-ambiente de exposición" en dosímetros pictóricos sometidos a envejecimiento natural en monumentos abiertos o semi-abiertos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se elaboraron dosímetros conteniendo solo yema de huevo y dosímetros mezclando un pigmento histórico (Kremer Pigments GmbH & Co. KG, Vigo, Spain) con yema de huevo en proporción 3:1 según recetas pictóricas tradicionales. Los pigmentos usados fueron hematites (Fe_2O_3 , HEEFH), cinabrio (HgS , CINCH), minio (Pb_2PbO_4 , MINH), azul de esmalte (pigmento artificial, vidrio de cobalto, SMSTH), azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, AZECH), lapislázuli (mineral lazurite, $\text{Na}_8-_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$, LAPH), malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, MALH), calcita (CaCO_3 , CACH), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, GEFH) y blanco de plomo (PbCO_3 , WLH).

El análisis mineralógico de los pigmentos se realizó mediante difracción de Rayos X (PANalytical

XPert PRO) por el método de polvo cristalino. Los espectros de masas de los dosímetros se adquirieron con un equipo MALDI-TOF-MS de Bruker (modelo Autoflex) con rango de medida hasta 500.000 uma. El modo de trabajo empleado fue lineal con reflector. La parte experimental consta de dos fases: a) extracción de la fracción donde se encuentran los pigmentos y su preparación para el análisis con MALDI-TOF-MS, y b) adquisición de los correspondientes espectros de masas.

Se ensayaron diversas estrategias de preparación de las muestras. De forma resumida la que proporcionó mejores resultados fue la siguiente. A 1 mg de muestra se añade 50 μL de cloroformo y 100 μL de metanol en un tubo eppendorf y se introduce 20 min en un baño de ultrasonidos. A continuación se adicionan 50 μL de agua y 50 μL de metanol. Se sónica nuevamente 20 min. Tras centrifugación se separan dos fases: la acuosa que contiene la fracción proteica, y la fase orgánica insoluble, donde se encuentran los pigmentos junto con material lipídico. Esta última se lleva a sequedad y el residuo seco se reconstituye con 50 μL de cloroformo y 50 μL de metanol. 2 μL de esta disolución más 2 μL de HCCA (alpha ciano-4-hidroxy -cinnamic acid, matriz) se mezclan y se sónica 5 min. 1 μL de esta mezcla se deposita en la placa de análisis (MALDI-TOF-MS) llevándose a sequedad, y después se analiza mediante MALDI-TOF-MS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La difracción de R-X corroboró la naturaleza de los pigmentos históricos adquiridos. El análisis minucioso de la composición de los dosímetros

palabras clave: dosímetros pictóricos, espectrometría de masas, MALDI-TOF-MS, difracción de R-X.

key words: painted dosimeters, mass spectrometry, MALDI-TOF-MS, X-R diffraction.

pictóricos mediante MALDI-TOF-MS es una tarea *a priori* complicada si no imposible de llevar a cabo. Por ello en este estudio se propone, entre otras estrategias, caracterizar los dosímetros a partir de los espectros de masas obtenidos mediante MALDI-TOF-MS sin abordar *a priori* la identificación detallada de los compuestos obtenidos, sino definir para cada dosímetro un conjunto inespecífico de ellos que los caractericen de forma inequívoca. De las posibles opciones, el presente trabajo muestra los resultados obtenidos una vez eliminada la fracción proteica.

Los materiales pictóricos que constituyen estos dosímetros son insolubles en medio acuoso. Así, se probaron diversos medios para solubilizarlos, como metanol, cloroformo y tampón carbonato (pH 8) (Inez et al., 2012). La solubilización de las muestras se consiguió con una mezcla de cloroformo y metanol 1:2 (v/v), la ayuda de un baño de ultrasonidos y la adición sucesiva de la mezcla. Tras la disolución, la separación de la fracción que contenía los pigmentos se hizo mediante centrifugación.

La distribución de los pigmentos se observa siempre con claridad en la fase orgánica por aparición de particulado del color característico del pigmento. Este particulado llega a separarse completamente de la fracción orgánica tras llevar a sequedad con nitrógeno la fase orgánica en donde se encuentra. Es por ello que tras la reconstitución previa al análisis por espectrometría de masas, se agita al objeto de tomar muestra que contenga el pigmento.

En la adquisición de los espectros de masas mediante MALDI-TOF-MS la matriz seleccionada para realizar la ionización/desorción de los compuestos a analizar es crítica (Smirnov et al., 2004). Así pues, se probaron tres matrices empleadas con frecuencia, como DHB (2,5-dihydroxybenzoic acid), SA (sanipinic acid) y HCCA (alphacyano-4-hidroxy-cinnamic acid), obteniéndose los mejores resultados con el empleo de la matriz HCCA.

Tras calibrar el equipo de espectrometría de masas con la correspondiente mezcla de calibración, se adquirieron los correspondientes espectros de masas de los dosímetros, es decir, se obtuvieron los espectros de masas mediante MALDI-TOF-MS de la fracción que contiene mayoritariamente

los pigmentos tras la extracción de cada muestra estudiada. La fig. 1 muestra el espectro de masas de la fracción orgánica insoluble correspondiente a un dosímetro elaborado sólo con huevo, y la fig. 2 muestra el espectro de masas de un dosímetro elaborado con una mezcla de minio y huevo. Puede observarse como el patrón de compuestos (señales m/z) es diferente y característico para cada uno de los espectros de masas, a pesar de diferir sólo en la presencia del pigmento.

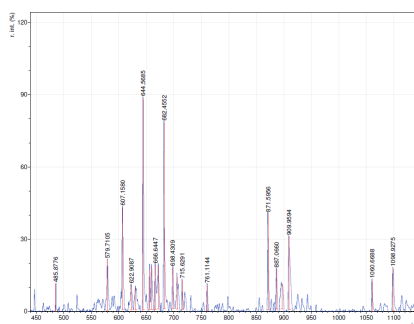


fig 1. Espectro de masas de la fracción orgánica insoluble de un dosímetro elaborado con yema de huevo obtenido mediante MALDI-TOF-MS.

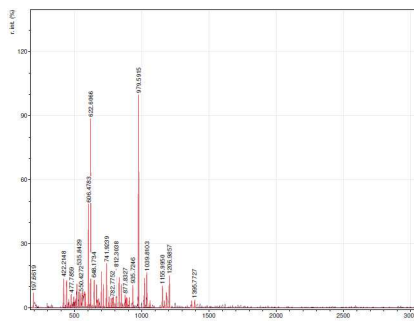


fig 2. Espectro de masas de la fracción orgánica insoluble de un dosímetro elaborado con una mezcla de minio y huevo obtenida mediante MALDI-TOF-MS.

CONCLUSIONES

Los espectros de masas obtenidos mediante el empleo de MALDI-TOF-MS correspondientes a la fracción orgánica insoluble de los dosímetros pictóricos, basados en el empleo de huevo como aglutinante mezclado con un pigmento, presentan un gran potencial para ser empleados en el seguimiento de los mismos al objeto de evaluar alteraciones (cambios) producidos en los mismos. En una siguiente fase del estudio se abordará la obtención de espectros de masas con mayor resolución espectral, así como estudios de reproducibilidad de los mismos.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se ha desarrollado en el seno de los Grupos de Investigación RNM 179 y FQM 118 de la Junta de Andalucía, y en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, siendo financiada con el Proyecto de Investigación AERIMPACT (ref. CGL 2012-30729, Ministerio de Economía y Competitividad).

REFERENCIAS

- Bacci, M., Picollo, M., Porcinai, S. & Radicati, B. (2000). Tempera-painted dosimeters for environmental indoor monitoring: A spectroscopic and chemometric approach. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2859-2865.
- Cardell, C. & Navarrete-Aguilera, C. (2006): Pigment and plasterwork analyses of Nasrid polychromed lacework stucco in the Alhambra (Granada, Spain). *Stud. Conserv.* **51**, 161-176.
- Cotte, M., Susini, J., Metrich, N., Moscato, A., Gratzu, C., Bertagnini, A. & Pagano, M. (2006): Blackening of Pompeian cinnabar paintings: X-ray microspectroscopy analysis. *Anal. Chem.* **78**, 7484-92.
- Maguregui, M., Knuutinen, U., Martínez-Arkarazo, I., Castro, K. & Madariaga, J.M. (2011): Thermodynamic and spectroscopic speciation to explain the blackening process of hematite formed by atmospheric SO₂ impact: the case of Marcus Lucretius House (Pompeii). *Anal. Chem.* **83**, 3319-3326.
- Romero-Pastor, J. (2011): Interaction between historic painting materials: benefit of applying spectrometric techniques & Principal component analysis. Tesis Doctoral, Universidad de Granada. 284p.
- Smirnov, I.P., Zhu, X., Taylor, T., Huang, Y., Ross, P., Papayanopoulos, I.A., Martin, S.A. & Pappin, D.J. (2004): Suppression of α -Cyano-4-hydroxycinnamic Acid Matrix Clusters and Reduction of Chemical Noise in MALDI-TOF Mass Spectrometry. *Anal. Chim.* **76**, 2958-2965.
- Van den Brink, O.F., Eijkel, G.B. & Boon, J.J. (2000). Dosimetry of paintings: determination of the degree of chemical change in museum-exposed test paintings by mass spectrometry. *Thermochim. Acta* **365**, 1-23.
- Van der Werf, I.D., Calvano, C.D., Palmisano, F. & Sabbatini, L. (2012): A simple protocol for Matrix Assisted Laser Desorption Ionization- time of flight-mass spectrometry (MALDI-TOF-MS) analysis of lipids and proteins in single microsamples of paintings. *Anal. Chim. Acta*, **718**, 1-10.