



Cromatografía en Capa Fina (TLC). Una herramienta útil para el Conservador-Restaurador¹

En este artículo se presenta una técnica analítica aplicable a los objetos artísticos, para proporcionar información útil al conservador-restaurador para hacer propuestas de intervención muy precisas. Se plantea cuál ha sido y es el uso de la cromatografía en capa fina o TLC (Thin-Layer Chromatography) dentro del marco de los métodos de análisis cromatográficos, tanto a nivel general, como concretamente en el ámbito de los bienes patrimoniales. Se hace también una aproximación a los mecanismos de funcionamiento de la técnica, para detallar acto seguido como el conservador-restaurador puede hacer, él mismo, un análisis basado en TLC.

Núria Oriols Pladevall. Licenciada en Ciencias Químicas por la Universitat Autònoma de Barcelona y Diplomada en Conservación y Restauración de Pintura por la ESCRBC. nuriaop@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Últimamente, ciencia y restauración son palabras que a menudo aparecen juntas, sobre todo para evidenciarlas complementarias, dentro del marco de la tan denominada interdisciplinariedad. Varias situaciones con connotaciones diferentes afloran de la conexión de sus significados:

- Hacer ciencia, entendida como investigación, dentro de la conservación-restauración, hecho del cual se hizo eco el pasado congreso del GEIIC.²
- Utilizar la conservación-restauración para hacer ciencia, lo que hacen grandes instituciones de investigación. Las universidades, por ejemplo, ponen a punto métodos tecnológicos instrumentales, tanto para el análisis de los materiales constituyentes de las piezas artísticas, como porque participan en los procesos propios de una intervención, como por ejemplo las limpiezas o las reintegraciones.
- Poner la ciencia al servicio de la conservación-restauración. Aquí se podrían incluir los tres órdenes que ha definido Benoît de Tapol:³

1. Investigaciones para conocer el **pasado** del objeto. Estudios de identificación de materiales y dataciones.
2. Estudios que revelen el **presente** del objeto, que incluyen tanto la caracterización del estado de conservación, como la identificación de los productos de alteración o el control de calidad de los procesos curativos.
3. Análisis destinados a definir el **futuro** del objeto, que pasan por el estudio de las compatibilidades de los materiales o las interacciones del objeto con el ambiente.

El mismo Benoît de Tapol dice que "los restauradores opinan a menudo que la ciencia aplicada en el campo de la conservación-restauración no cumple sus expectativas". Y es que, pese a la numerosa literatura sobre el tema y las declaraciones de intenciones, si bien se practica la interdisciplinariedad, a veces, se hace de forma muy compartimentada—cada uno en su terreno—y sin el *feedback* necesario y enriquecedor. No se trata, ahora, de que el conservador-restaurador se convierta de repente en un especialista en química, pero tampoco se trata de que los científicos protejan sus parcelas de conocimiento con un exceso de celo, que a veces los lleva a ser crípticos.

La intención del presente artículo es presentar una técnica de análisis, que puede resultar útil al conservador-restaurador para obtener información sobre el pasado del objeto, en relación a la naturaleza de los materiales que están presentes, para así poder interpretar mejor los procesos de degradación y, en consecuencia, realizar un buen diagnóstico y una propuesta de intervención futura precisa.

Se trata de la Cromatografía en Capa Fina o TLC (*Thin-Layer Chromatography*). La cromatografía de gases GC (*Gas Chromatography*) o la cromatografía líquida de alta presión HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) son métodos bastantes frecuentados por los conservadores-restauradores como técnicas instrumentales útiles y apropiadas para la identificación, ya sea de aglutinantes orgánicos de los medios pictóricos, ya sea de barnices.

La diferencia, y también la ventaja de la TLC, es que, siendo una técnica basada en los mismos principios que las anteriores, no requiere un instrumental tan complejo y, por lo tanto, su manipulación resulta mucho más sencilla.

El instituto de conservación norteamericano Getty⁴ inició en 1989 un programa de desarrollo de metodologías para la identificación de aglutinantes de los medios pictóricos. Inicialmente todos los esfuerzos estaban centrados en la utilización de instrumentación avanzada. No obstante, se fue reconociendo la necesidad de incorporar métodos menos tecnificados, de bajo coste y de fácil aplicación. Por eso es por lo que actualmente se investigan tanto metodologías similares a las del diagnóstico médico, como metodologías basadas en TLC.

El hecho concreto de que toda una institución de referencia en el mundo de la conservación-restauración investigue y tenga publicaciones basadas en TLC, junto con la circunstancia de que muchos programas de cursos de formación para conservadores-restauradores incluyan la explicación de esta técnica, son indicios que nos hacen pensar que, en el campo de los análisis de objetos de arte, se está dando una recuperación o una introducción de este método de identificación y separación de sustancias.

LA CROMATOGRFÍA Y SU EVOLUCIÓN

En algunas circunstancias domésticas y anecdóticas que todos hemos vivido, estamos observando, sin saberlo, los efectos de los mismos fenómenos que rigen los procesos cromatográficos. Por ejemplo, hemos visto como al caer algo de vino sobre un mantel, se dibuja una mancha de anillos concéntricos de diferentes tonalidades. O quizás, nos hemos fijado también, que cuando queremos eliminar una mancha de tinta negra frotando con un papel impregnado de alcohol, ésta se acaba dispersando, dejando manchas de otros colores diferentes.

La introducción de la cromatografía, como técnica de análisis científico, la debemos a los trabajos del botánico Michael Tswett,⁵ que en 1906 consiguió separar los diferentes colorantes de una planta, entre ellos la clorofila, haciendo pasar una dilución de la muestra a través de una columna de vidrio rellena de un material adsorbente.⁶ La solución iba bajando por gravedad y mojado este material de forma que, a medida que avanzaba, se veía cómo iban quedando anillos de colores diversos a alturas diferentes de la columna, cada uno de ellos correspondiendo a un colorante concreto.

De aquí se pasó a utilizar la cromatografía en papel, por su simplicidad de uso. En ésta, el adsorbente es fijo: siempre es celulosa. Hacia el final de la década de los años 1930, se vio la ventaja que suponía ampliar la gama de adsorbentes posibles, extendiéndolos en forma de una fina capa sobre vidrios de microscopio y utilizándolos de forma similar al papel.

La cromatografía en capa fina, tal y como la conocemos ahora, se consolidó hacia 1950, sobre todo gracias a los trabajos del científico Stahl, encaminados a mejorar la capacidad de separación y la reproductibilidad de la técnica, así como a sistematizar nuevas aplicaciones. En aquel momento, casi todos los análisis cromatográficos eran precisamente en capa fina.

Desde entonces, ha habido una rápida evolución hacia la instrumentalización de la técnica, especialmente en la década de los 60. Sobre todo se han automatizado los análisis basados en cromatografía en columna, dando lugar a la HPLC, que es la técnica, con diferencia, más extensamente utilizada hoy en día.

Actualmente, se ven las técnicas TLC i HPLC como complementarias o rivales, según sean las escuelas científicas⁷ que las observan y comentan.

La ventaja del método instrumental HPLC es que, al ser automatizado, permite cuantificar las muestras, a diferencia de la TLC, que es manual y

sólo cualitativa, o en algunos casos semicuantitativa, si no se utilizan aparatos complementarios como los densitómetros.

Por otra parte, la ventaja de la TLC —como ya se ha mencionado— radica en ser una técnica muy accesible a nivel de costes, precisamente por no necesitar instrumental. Igualmente es una ventaja su eficacia. Al tratarse de una técnica muy sensible, precisa muy poca cantidad de muestra para hacer una identificación correcta.

La única objeción que se puede hacer, es que se debe actuar con mucho cuidado durante el análisis para obtener reproductibilidad en los resultados, puesto que intervienen muchas variables, a veces difíciles de acotar, en el transcurso de la aplicación, como por ejemplo la temperatura ambiental, la saturación en disolventes en el interior de la cubeta, etc. Éste puede ser uno de los motivos que ha provocado un cierto retroceso en su uso en las décadas comprendidas entre los 60 y los 80 y, sobre todo, una carencia de publicación de metodologías de análisis basados en TLC.

No obstante, en 1988 apareció la revista científica *The Journal of Planar Chromatography*, que pone de manifiesto un resurgimiento de la técnica, favorecido posiblemente por la aparición en el mercado de nuevos tipos de adsorbentes y aparatos complementarios que ayudan a la reproductibilidad y a la cuantificación de las analíticas.

Actualmente la TLC tiene especialmente buena acogida para llevar a cabo análisis en los sectores medioambientales, forenses (sobre todo de drogas) y en la industria de alimentación y farmacéutica.

EL USO DE LA TLC EN EL CAMPO DE LOS ANÁLISIS DE OBJETOS DE ARTE

La mayoría de los manuales de referencia en el ámbito de la conservación-restauración mencionan la aplicación de la TLC para el análisis de muestras procedentes de obras de arte. No obstante, no se ha realizado un uso demasiado extenso.

Los primeros documentos⁸ donde se menciona la técnica son de 1958. En general, y a la luz de la búsqueda bibliográfica realizada, se puede concluir que su aceptación y uso ha seguido una evolución totalmente paralela a los otros campos.

	Análisis generales	Análisis de objetos de arte
Años 50	Introducción y asentamiento de la técnica	1958: Primeros documentos donde se cita la técnica cromatográfica
Años 60, 70, 80	Retroceso en el uso de la metodología a favor de los métodos instrumentales	Algunos artículos descriptivos de casos puntuales y publicaciones de recapitulación
A partir de los 90	Resurgimiento de la TLC	1996: Manual de TLC para restauradores-conservadores de <i>The Getty Conservation Institute</i>

Diferentes artículos han ido apareciendo puntualmente, sobre todo en *Studies in Conservation*,⁹ explicando principalmente casos concretos de identificación de aglutinantes de los medios pictóricos en varias piezas artísticas. La gran mayoría, o bien son de la década de los 50 o de los 60 o, si son más recientes, pertenecen a instituciones de áreas geográficas como la India¹⁰ o la China, donde la accesibilidad de instrumental complejo es a veces difícil.

Ahora bien, ha habido también publicaciones en las que, con voluntad de síntesis y de compendio, se explica de forma general y sistemática, cuáles son y cómo llevar a cabo este tipo de análisis. Principalmente se trata de cuatro documentos:

- El primero, de 1958, es el artículo de Margaret Hey¹¹ en el que ya hacía una recopilación de cuáles eran, hasta entonces, las posibilidades de analizar los medios pictóricos basándose en la cromatografía sobre papel. Menciona el hecho de que, con respecto a la pintura, la determinación de los aglutinantes pictóricos es siempre más complicada que la identificación de los pigmentos puesto que, por una parte, éstos están siempre en

menos proporción y, por la otra, han sido sometidos a procesos de envejecimiento. No obstante, propone diferentes tipos de analíticas. Para realizar las identificaciones, divide los aglutinantes pictóricos en tres grupos: proteínas, aceites y resinas naturales.

- Un excelente documento, según el criterio de Mary F. Striegel,¹² es el que presentó Wilma Roelofs¹³ en la sesión plenaria del congreso del ICOM en Madrid en 1972. Bajo el título de *Thin Layer Chromatography: An aid for the analysis of Binding Materials and natural Dyestuffs for Works of Art*, describe el procedimiento general de aplicación de la técnica, y presenta metodologías concretas para el análisis de resinas naturales, ceras, gomas y colas.
- Otra recopilación importante es la que hizo L. Masschelein-Kleiner¹⁴ en 1986 dentro de la publicación *Analysis of Paint Media, Varnishes and Adhesives*. En el apartado de cromatografía en capa fina adjunta una tabla donde describe diferentes sistemas para hacer análisis de medios pictóricos, divididos también en este caso en cuatro grupos de sustancias: hidratos de carbono, proteínas, ceras y resinas naturales.
- La publicación más reciente de recopilación de métodos cromatográficos por análisis de aglutinantes pictóricos, proviene de *The Getty Conservation Institute*, como ya se ha mencionado. Es el libro de Mary F. Striegel y Jo Hill,¹⁵ publicado en 1996, que recoge los trabajos de investigación en este campo realizados por los propios investigadores de la institución.

Ninguna de estas recopilaciones habla extensamente del grupo de aceites. Lo que llama la atención, puesto que el aceite de linaza es, con diferencia, uno de los aglutinantes más utilizado en las técnicas artísticas. ¿Se pueden analizar por TLC? ¿Se han hecho estudios?

En 1972 A. Bevenue,¹⁶ del *Laboratorio di Chromatografia* del CNR de Roma, publicó un documento donde se proponía un método de identificación de aceites basado en el análisis por TLC de esteroides, sustancias presentes en la composición de este grupo de aglutinantes. Incluso, se apuntaba la posibilidad de utilizar la técnica como método de datación de objetos artísticos, aprovechando que el aceite de linaza presenta cromatogramas diferentes, según sea su grado de envejecimiento. Las muestras de medios pictóricos artísticos le eran proporcionadas por Paolo Mora. No obstante, la propuesta no tuvo éxito. Sólo un año después John Mills¹⁷ y Raymond White, de la *National Gallery* de Londres, publicaron en *Studies in Conservation* un artículo expresando opiniones no demasiado favorables al respecto.

¿Inglese contra italianos o ciencia rigurosa? Según los ojos con que se mire, se pueden extraer conclusiones muy diferentes. Es cierto, sin embargo, que en el libro de Mary F. Striegel (americana) se apunta que se continúa investigando en la línea de encontrar una buena metodología de análisis para aceites basada en TLC, pese a que no se presenta ninguna concreta.

Y finalmente, cabe señalar que, a pesar de que tampoco son demasiado citados en las recopilaciones mencionadas, hay un buen puñado de artículos¹⁸ en la bibliografía científica donde se encuentra descrito cómo analizar colorantes naturales y pigmentos orgánicos sintéticos presentes en las pinturas de los bienes culturales.

En resumen, la TLC aplicada en el campo de los objetos artísticos, se utiliza tanto para analizar pigmentos y colorantes, como para el análisis de aglutinantes del medio pictórico, divididos estos últimos, en 4 grupos:

- Separación e identificación de aminoácidos, presentes en los aglutinantes proteicos como huevo, caseína y colas animales.
- Separación e identificación de hidratos de carbono, que permiten identificar colas orgánicas como goma arábiga o goma de tragacanto, o aditivos como el almidón y la miel.
- Separación e identificación de ceras.
- Separación e identificación de resinas naturales (damar, colofonia, almáciga, goma laca, etc.) aplicadas como barnices.

¿QUÉ ES LA CROMATOGRAFÍA?

Imaginemos un grupo de cuatro personas sentadas en el sofá de su casa un viernes por la noche tras un duro día de trabajo. De repente, reciben una llamada que los invita, por ejemplo, a ir al cine.

Cada una de las cuatro personas del grupo (denominémoslas componentes A, B, C y D de una muestra) se sentirá más o menos atraída por la invitación, según sea el interés que le suscite la película en concreto, en competencia directa con las ganas que tenga de quedarse "retenido" en el sofá en función del grado de cansancio.

El resultado de todo podría acontecer de la siguiente manera:

El componente A (el más cansado de todos), sólo se ha levantado y no ha llegado a salir por la puerta de casa. Al contrario, el componente D, fan incondicional del director de la película, ha llegado hasta el cine. El componente B, indeciso, sólo ha ido hasta el final de la calle de su casa, donde ha decidido no llegar al destino propuesto. Y el componente C tenía ganas de salir, pero el título sugerido no era de su gusto, y por lo tanto se ha quedado a unos 5 minutos del cine.

Pues bien, en un proceso cromatográfico tienen lugar fenómenos paralelos.

En vez de "sofá", "casa" y "calle", hablamos de **fase estacionaria**, constituida por un material adsorbente contenido en una columna o esparcido encima de una superficie plana (papel o placa). Y no hay llamadas de teléfono, sino una **fase móvil** que se desplaza respecto a la primera. Ésta puede estar formada por una mezcla de diferentes disolventes, que reciben el nombre de **sistema eluyente**. En este caso, lo denominamos fase móvil líquida. Por otra parte, hablamos de fase móvil gaseosa, cuando es un gas inerte el que se desplaza por encima de la fase estacionaria transportando los componentes de la muestra.

La esencia de la cromatografía es siempre la misma, idéntica para cualquier técnica de aplicación (HPLC, GC o TLC).

Se trata de separar e identificar los diferentes componentes de una muestra, basándose en la competencia de interacciones que éstos presentan entre las dos fases: móvil y estacionaria.

Cada sustancia se "repartirá" entre ellas, según sea su afinidad respectiva, dependiendo de fenómenos como la solubilidad, las interacciones químicas, la presión de vapor, etc.

La clasificación de las diferentes técnicas cromatográficas se hace en función de la relación de estas dos fases: móvil y estacionaria, según sea sólido/líquido, sólido/gas, líquido/líquido o líquido/gas:

	Según la fase móvil	Según el soporte de la fase estacionaria	NOMBRE
Cromatografía Sólido / líquido	líquida	columna	Cromatografía en columna HPLC
		superficie plana	Cromatografía en papel TLC o CCP
Cromatografía Sólido / gas	gas	columna	Cromatografía de gas (GC)

LA CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA

En un proceso de cromatografía líquida entran en juego, por lo tanto, tres elementos principales: el adsorbente y su forma física de apoyo, el sistema eluyente y su composición concreta, y finalmente la muestra a analizar y su naturaleza química.

El soporte de la TLC son placas de máximo 20 x 20 cm de vidrio, aluminio o plástico, recubiertas por una cara de una fina capa de material adsorbente, que tradicionalmente ha sido celulosa, gel de sílice, óxido de aluminio o poliamida, y que últimamente se ha ampliado la gama de posibilidades a sílices químicamente modificados.

El número de sistemas eluyentes son casi infinitos. Mayoritariamente son combinaciones de disolventes de diferentes polaridades, con presencia ocasional de ácidos o bases. El único requisito que se exige a estos reactivos químicos, es que contengan pocas impurezas, y por lo tanto, es redundante decir que su grado de riqueza sea elevado. Son aconsejables los productos de calidad PA (para análisis), como mínimo.

Con respecto a las muestras, la mayoría de los materiales utilizados en los procedimientos artísticos son sustancias complejas. Un barniz como el damar, por ejemplo, no es una sustancia química pura, sino que está formado por muchos componentes, los triterpenos, entre otros.

Cuando se "siembra" una gota de una disolución de esta resina cerca del extremo de una placa cromatográfica, y acto seguido, se sumerge en un determinado sistema eluyente contenido en un recipiente especialmente pensado para este uso, éste empieza a ascender por capilaridad por encima de la placa (fase estacionaria) arrastrando la muestra de barniz.

Lo que sucederá, transcurridos unos minutos, es que cada componente diferente del damar, se quedará a una distancia concreta del origen, según presente más o menos afinidad por los disolventes de la fase móvil, "dibujando" un *spot* o mancha. El conjunto de todas estas manchas y su distribución relativa, se convierte en una especie de huella digital de la resina, que la permite identificar.

La pregunta que surge ahora, es cómo el conservador-restaurador, sabe que éste conjunto de "manchas" corresponden precisamente al damar y no a ningún otro barniz. La respuesta está en los patrones.

Dos resinas diferentes como el damar, la almáciga, la colofonia, la sandálica o también la goma laca, nunca presentarán la misma composición química, y por lo tanto, siempre se puede encontrar un sistema eluyente y unas condiciones cromatográficas concretas que nos permitan obtener distribuciones de manchas propias y perfectamente distinguibles para cada uno de los barnices.

La forma de actuar, por lo tanto, es cromatografiar junto con la muestra-problema que queremos analizar, todos aquellos patrones de resinas conocidas que sospechamos que pueden constituir el barniz de nuestra pieza.

Una vez desarrollada la cromatografía, por comparación con las "huellas digitales" obtenidas, podremos identificar, sin duda, la naturaleza del barniz presente en el objeto artístico.

Es absolutamente recomendable, para obtener buenas identificaciones, sembrar siempre patrones junto a la muestra que se quiere analizar, para que se desarrollen exactamente con las mismas condiciones y no utilizar resultados de antiguas cromatografías. Variables como la temperatura o el grado de saturación de la cubeta influyen en el proceso, provocando pequeñas variaciones en la distribución de las diferentes alturas de las "manchas".

Es cierto, tal y como dicen Mauro Matteini y Arcangelo Moles,¹⁹ que la cromatografía en capa fina o TLC presenta el inconveniente de requerir un trabajo prolongado de puesta a punto de las condiciones operativas: encontrar qué composición debe tener el sistema eluyente, determinar el tipo de adsorbente a utilizar y concretar otras condiciones cromatográficas que veremos más adelante, todo para la resolución de un problema analítico muy concreto. Ahora bien, una vez han sido establecidas las condiciones óptimas, la cromatografía de capa fina se convierte en uno de los métodos con más ventajas de la química analítica.

Así pues, en el caso de la TLC, una posible colaboración entre ciencia y restauración podría ir por el siguiente camino: primero, el científico investiga y encuentra las condiciones operativas óptimas (pone a punto una metodología) para resolver un determinado problema, por ejemplo, la identificación de barnices. Una vez encontrada, la presenta al conservador-restaurador traducida a un sencillo protocolo de análisis, que éste puede seguir, él mismo, cada vez que se encuentre en la necesidad de resolver analíticamente una identificación similar.

¿CÓMO SE HACE UNA CROMATOGRAFÍA EN CAPA FINA?

Protocolo estándar de desarrollo cromatográfico TLC

1- Según las condiciones operativas de cada metodología, se puede necesitar un tratamiento previo de la placa, o no. Puede tratarse de:

- Activación dentro de la estufa a 120° C durante 30 minutos para eliminar toda el agua adsorbida.
- Limpieza previa para eliminar impurezas, haciendo ascender por la placa el mismo sistema eluyente que se utilizará en la cromatografía, pero sin haber sembrado las muestras.

2- Preparación del sistema eluyente en las proporciones indicadas. Acostumbran a ser suficientes entre 25 y 50 ml en total. Se introduce en la cubeta, de manera que el nivel del líquido no quede por encima de 1 cm de altura. Si hace falta, se vierte una cantidad controlada del eluyente dentro de la cubeta tapada, durante un tiempo determinado, para que tenga lugar el equilibrio entre las fases del líquido y vapor (saturación de la cubeta).

3- Con ayuda de un lápiz se hace una línea a unos 2 cm de uno de los lados de la placa. Ésta será la línea de base sobre la cual se sembrarán todas las preparaciones. Se marca también un número de referencia para cada muestra y para cada patrón.

4- Se procede al sembrado de muestras. Con la ayuda de una micropipeta capilar se deposita la cantidad estimada de cada muestra y patrón. Normalmente se utilizan entre 1 y 10 microlitros. Para que el área de la mancha no sea demasiado grande, es preferible hacer deposiciones sucesivas de 1 microlitro, más que 5 microlitros de una vez, por ejemplo.

5- Para favorecer una mejor resolución del proceso cromatográfico, hace falta que el disolvente con el que hemos preparado muestras y patrones, se evapore totalmente antes de iniciar la cromatografía. Podemos forzar esta evaporación con un secador de aire. No obstante, hay que ir con cuidado y no transmitir demasiado calor a las muestras.

6- Se introduce la placa, dentro de la cubeta, teniendo en cuenta que no hay que tenerla destapada más tiempo de lo estrictamente necesario. Se deja que el eluyente ascienda por la placa hasta una altura tal que falten 1 o 2 cm para llegar al extremo superior. O si ya se tiene el tiempo controlado, se deja transcurrir el tiempo que indica el protocolo.

7- Una vez transcurrido el tiempo necesario, se saca la placa de la cubeta y, antes de que los disolventes se evaporen, se marca la línea dónde ha llegado el frente del sistema eluyente. Se deja acabar de evaporar a temperatura ambiental, hasta que la placa esté bien seca.

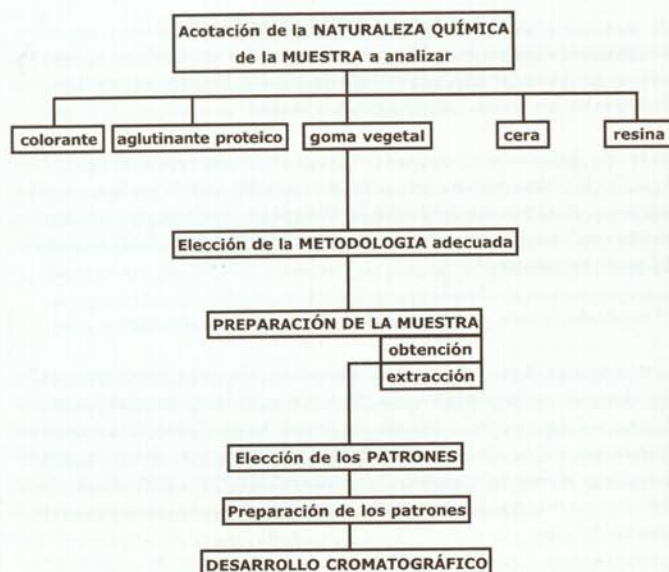
8- Si los compuestos no son visibles ni con luz natural ni con luz UV, hace falta hacer un proceso de revelado químico, rociando sobre la placa un producto revelador. El revelador es una sustancia capaz de reaccionar químicamente con los compuestos cromatografiados, dando productos de reacción que adsorben en la zona visible, y por lo tanto presentan color, o en la zona UV, siendo semillas observables con lámparas de Wood. Este paso es aconsejable hacerlo en cabinas de extracción de gases y con elementos de protección personal.

9- Se visualizan los resultados obtenidos, a simple vista o con luz UV. Se documenta fotográficamente el cromatograma, o gráficamente, resiguiendo los spots obtenidos con lápices, en caso de sustancias lábiles o no visibles. También se puede hacer una documentación numérica, calculando los valores Rf de cada mancha obtenida, o lo que es lo mismo, de cada componente cromatografiado.

El valor Rf para una mancha determinada se define así:

$$R_f = \frac{\text{distancia recorrida por cada mancha "i"}}{\text{distancia recorrida por el frente del eluyente}}$$

Acto seguido se presenta el diagrama de flujo a seguir, para resolver un problema analítico de identificación que se le puede presentar al conservador-restaurador.



ALGUNAS NOTAS FINALES

Sobre las metodologías

Para un grupo concreto de sustancias hay muchos procedimientos posibles basados en TLC. A menudo, la diferencia entre ellos son pequeñas variaciones con respecto a las proporciones de los disolventes del sistema eluyente. Otras veces, sin embargo, divergen, incluso, en la naturaleza del adsorbente escogido. Acto seguido se resumen algunas de las metodologías que parecen tener más aceptación, según la bibliografía consultada.²⁰

Para análisis de resinas naturales aplicadas en forma de barniz

Placa: Merck HPLTC plate Sílicagel 60 F254 10x10 cm

Sistema eluyente: benzeno-metanol (95:5)

Revelador: Tricloruro de antimonio disuelto en cloroformo

Para análisis e identificación de aglutinantes proteicos (huevo, caseína y colas animales)

Placa: Macherey-Nagel Cellulose MN 300 20x20 cm

Sistema eluyente: acetónitril-agua (85.15)

Revelador: ácido aminohiápúrico

Para análisis de hidratos de carbono que permiten identificar colas orgánicas como la goma arábiga, la goma tragacanto, o aditivos como el almidón y la miel.

Placa: Merck HPLTC plate Sílicagel 60 F254 10x10 cm

Sistema eluyente: n-butanol-ácido acético glacial-agua (80:20:20)

Revelador: Solución etanólica de ninhidrina

Para análisis de ceras

Placa: Merck HPLTC plate Sílicagel 60 F254 10x10 cm

Sistema eluyente: éter de petróleo-éter dietílico-ácido acético (90:10:1)

Revelador: anisaldehído-ácido sulfúrico

Para análisis de pigmentos orgánicos

Placa: Merck HPLTC plate Sílicagel 60 F254 10x10 cm

Sistema eluyente 1: Benzeno-ciclohexano-cloroformo-ácido acético 50 % (60:20:10:10)

Sistema eluyente 2: Etanolamina-dimetil sulfóxido-benzeno (15:30:55)

Revelador: no necesario

Sobre las preparaciones de muestras

A modo de pincelada de aproximación, cabe mencionar que la preparación de muestras implica tres pasos:

- la obtención de la muestra a partir del objeto artístico, que comporta respetar los mismos criterios y proceder con el mismo cuidado que se tiene habitualmente para otras aplicaciones de análisis,

- la extracción del producto que nos interesa identificar, con un disolvente adecuado,
- y ocasionalmente, cuando se trata de aglutinantes proteicos, la modificación química con un reactivo especialmente indicado.

En el caso de colorantes y aglutinantes, la extracción se hace a partir de muestras de características similares a las que se obtienen para llevar a cabo estratigrafías.

En el caso de los barnices, la muestra se obtiene por rozamiento de un algodón impregnado con el disolvente idóneo, tal y como se procede en una limpieza de capa pictórica.

Sobre los patrones

Preparar un patrón, normalmente, no es más que preparar una disolución de concentración conocida.

Sin embargo, en el caso de los análisis aplicados a objetos de arte, puede ser muy recomendable someter estos patrones a procesos de envejecimiento, para que presenten una máxima similitud a nivel de características químicas, con los productos presentes en la pieza original, a menudo datadas en siglos anteriores.

Fijémonos en los barnices, de los que es conocido que el envejecimiento los lleva hacia una modificación química, enriqueciéndose cada vez más con componentes polares. Se encuentra descrito en la literatura²¹ como, una vez preparadas las disoluciones de las diferentes resinas, éstas se aplican con pincel sobre vidrios de preparaciones microscópicas. Las placas así "barnizadas", seguidamente, se pueden envejecer con luz, temperatura y/o humedad.

Sobre el material y el coste

- Para llevar a cabo un análisis TLC, básicamente, aparte de los disolventes y productos químicos, hacen falta las placas cromatográficas. Existen muchísimas referencias de placas²² en el mercado, según las medidas, naturaleza del soporte (vidrio, plástico o aluminio), tipo y características del adsorbente, marca comercial, etc. Cada método siempre detalla la referencia concreta de placa utilizada.
- Otro elemento imprescindible es la cubeta de desarrollo cromatográfico. Debe cumplir dos requisitos mínimos: que sea de un material inerte (a menudo vidrio) y que permita ser cerrada herméticamente. Hay cubetas especialmente diseñadas para este uso, que se pueden encontrar en los distribuidores habituales de material de laboratorio.²³ También existen sofisticadas cubetas automatizadas.
- Aparte, hay todo tipo de accesorios que nos facilitan la aplicación de las metodologías. Van desde las sencillas micropipetas capilares, hasta cabinas de aspiración portátiles,²⁴ muy aconsejables si se debe hacer un proceso de revelado químico y no se dispone de un laboratorio preparado, como es el caso de la mayoría de talleres de restauración.
- Cuando se deben hacer visualizaciones de placas con luz UV, a 254 nm o 366 nm, se puede utilizar una lámpara de Wood o cabinas de visualización²⁵ por placas TLC.

CONCLUSIONES

Esencialmente hay dos características de la cromatografía en capa fina que la hacen interesante para ser aplicada como técnica analítica auxiliar en el campo de la conservación-restauración.

Una es que presenta una elevada sensibilidad, lo que significa que pequeñas cantidades de muestra son suficientes para la obtención de resultados.

Y la otra es que no requiere un instrumental complejo, lo cual implica que no precise una manipulación excesivamente especializada, y también que el coste de un análisis por TLC resulte relativamente bajo.

Ya desde la introducción de esta técnica en el ámbito de la química analítica, puntualmente se ha ido utilizando para hacer identificaciones de sustancias procedentes de los bienes culturales. Su bondad para la identificación cualitativa no es cuestionada, si bien no es la técnica más adecuada para obtener resultados cuantitativos.

Ahora bien, teniendo en cuenta que el conservador-restaurador a menudo quiere conocer sólo la naturaleza de los materiales que hay presentes en el objeto artístico, esta metodología ya le resulta suficiente. Con la ventaja añadida que podría llegar a desarrollar él mismo el análisis en su propio taller.

FOTOGRAFÍAS

1. Cromatografía azul (Fotografía: Núria Oriols).
2. Cromatografía de tinta negra (Fotografía: Núria Oriols).
3. Línea horizontal de tinta (Fotografía: Núria Oriols).
4. Prueba con distintas tintas (Fotografía: Núria Oriols).
5. Sembrado de muestras con micropipeta (Fotografía: Lidia Balust).
6. Placa introducida en el recipiente con el eluyente (Fotografía: Núria Oriols).
7. Placa revelada de muestras de barnices (Fotografía: Núria Oriols).

NOTAS

- ¹ Este artículo ha sido traducido al castellano por Marta Pascual Torruella, alumna de tercer curso de Conservación y Restauración de Pintura de la ESCRBC.
- ² *II Congreso del Grupo español del IIC: Investigación en Conservación y Restauración*. Barcelona, 9, 10 y 11 de noviembre de 2005.
- ³ Ver la ponencia: Benoît DE TAPOL, "¿Qué orientación dar a la ciencia de la restauración?", en *Actas del II Congreso del GEIC*. Barcelona: Museu Nacional d'Art de Catalunya, 2005, p. 469-479.
- ⁴ Ver la web de la institución <http://www.getty.edu/conservation/science/bindingmedia/>
- ⁵ Ver C.F. POOLE, "Chap. 6: Thin Layer Chromatography", en *The essence of chromatography*, Elsevier, 2003, p. 501-567.
- ⁶ Adsorbente: sólido poroso de superficie específica elevada, capaz de interactuar químicamente con otras sustancias.
- ⁷ Ver J.C. ÁLVAREZ REY y N. ORIOLS, "Nueva era de la Cromatografía en Capa Fina", *Técnicas de Laboratorio*, 176 (1993) p. 684-689.
- ⁸ Se trata de dos artículos: R. FELLER, "Identification and analysis of resin and spirit varnishes", en *Application of Science in Examination of Works of Art*, Boston: Museum of Fine Arts, 1958, p. 51-76 y Margaret HEY, "The analysis of paint media by paper chromatography", *Studies in Conservation*, 3 (1958), p. 183-193.
- ⁹ Ver, por ejemplo, J. TOMEK y D. PECHOVÁ, "A note on the thin-layer chromatography of media in paintings", *Studies in Conservation*, 37 (1992), p. 39-41 y M. BROEKMAN-BOKSTUN et al., "The Scientific Examination of the Polychromed Sculpture in the Herlin Altapierre", *Studies in Conservation*, 15 (1970), p. 370-400.
- ¹⁰ Por ejemplo: B.V. KHARBADE, N. SRIVASTAVA, G.P. JOSHI y O.P. AGRAWAL, "Thin layer chromatographic analysis of some Indian natural resins occurring in art objects", *Journal of Chromatography*, 439 (1988) p. 430-40.
- ¹¹ Margaret HEY, "The analysis of paint media by paper..." p. 183-193.
- ¹² Ver Mary F. STRIEGEL y Jo HILL, *Thin Layer Chromatography for binding Media Analysis. Scientific Tools for Conservation*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1996, p. 81.
- ¹³ Ver también W.G.T. ROELOFS, "Some experiments with high performance liquid chromatography in analysing bilding media in objects of art", en *ICOM 4th Triennial Meeting*, Venecia, 1975.
- ¹⁴ Ver del mismo autor L. MASSCHELEIN-KLEINER, "Analysis of ancient binders, adhesives and varnishes", *Studies in Conservation*, 13-3 (1968), p. 105-21.
- ¹⁵ Ver Mary F. STRIEGEL y Jo HILL, *Thin Layer Chromatography for binding...* p. 81.
- ¹⁶ A. BEVENUE, "Thin-Layer chromatographic examination of various seed oils", *Journal of Chromatography*, 95-2 (1974), p. 235-237.
- ¹⁷ John S. MILLS y Raymond WHITE, "The identification of paint media from the analysis of their sterol composition. A critical review", *Studies in Conservation*, 20-4 (1975).
- ¹⁸ Ver, entre otros, Helmut SCHWEPPE, "Detection of natural organic artist pigments", *Mikrochimica acta*, 2 (5-6) (1977), p. 583-96; Joyce H. TOWNSEND, "The materials of J.M.W. Turner. Pigments", *Studies in Conservation*, 38-4 (1993), p. 231-54; E. FORGACS y T. CSERHATI, "Thin Layer Chromatography of natural pigments: new advances", *Journal of liquid chromatography & Related Technologies*, 25 (10-11) (2002), p. 1521-1541.
- ¹⁹ M. MATTEINI y A. MOLES, *Ciencia y Restauración*, Sevilla: Nerea, 2001, p. 93.
- ²⁰ Con respecto a los aglutinantes, se reproducen las condiciones cromatográficas mencionadas en Mary F. STRIEGEL y Jo HILL, *Thin Layer Chromatography for binding...* Con respecto a los pigmentos, las condiciones se encuentran descritas en G.A. MILOVANOVIC, T.J. RISTIC-SOLAJIC y M. JANJIC, "Separation and identification of synthetic organic pigments in artists' paints by thin-layer chromatography", *Journal of Chromatography*, 249 (1982), p. 149-154.
- ²¹ Ver B.V. KHARBADE y G.P. JOSHI, "Thin Layer Chromatographic and hydrolysis methods for the identification of plants gums in Art Objects", *Studies in Conservation*, 40 (1995), p. 93-102.
- ²² El coste de las placas es variable, pero se encuentra entre 90 y 200 € por una caja de 25 unidades.
- ²³ Las cubetas tienen un coste que oscila según las dimensiones entre 80 y 150 €.
- ²⁴ El coste de las cabinas de aspiración está entre 620 y 700 €.
- ²⁵ El coste de las cabinas de visualización está alrededor de los 600 €. Todos los precios son del tercer trimestre de 2006.