

Técnicas no destructivas para el estudio y diagnóstico de materiales fotográficos

Estrella Martín Castellano

Resumen—Los materiales fotográficos son objetos especialmente sensibles cuyas características técnicas y procesos de deterioro aún no se conocen por completo. El uso de técnicas de análisis no destructivas es de gran utilidad en el estudio de este tipo de objetos tan vulnerables, pues permite avanzar en el conocimiento de los mismos sin causarles ningún tipo de daño.

Palabras Claves— Fotografía, Conservación, Técnicas no destructivas, Análisis, Patrimonio.



1. INTRODUCCIÓN

La fotografía histórica y artística constituye una parte muy importante de nuestro patrimonio histórico, puesto que cuenta con un triple valor: el histórico, el técnico y el artístico [1]. La correcta conservación de este tipo de colecciones, tanto durante su exposición como en su almacenamiento, es primordial para prevenir la pérdida de la imagen en las fotografías y para ello es necesario conocer e identificar los procesos técnicos y diversos materiales con que fueron creadas [2], [3]. Las propias características intrínsecas de los materiales que constituyen las fotografías suelen ser los principales desencadenantes de su deterioro, pues en la mayoría de los casos sufren procesos de deterioro específicos en función de la naturaleza del material [4]. A pesar de ello, tanto las propiedades de los materiales como los procesos específicos de deterioro que experimentan aún no se conocen ni comprenden lo suficiente [5]. Es aquí donde las técnicas de análisis y diagnóstico tienen un papel fundamental, pues mediante su uso es posible conocer más a fondo cómo están formadas estas imágenes y cómo se deterioran. Utilizando para este fin técnicas de análisis no destructivas (TND) o no invasivas añadimos además la ventaja de no dañar ni alterar los materiales durante su estudio. En este artículo se expondrán las principales técnicas analíticas no destructivas que con frecuencia son aplicadas al estudio, identificación y diagnóstico de fotografías.

2. MATERIALES FOTOGRÁFICOS

Dentro de los materiales fotográficos se engloban tanto los positivos, que serían las fotografías, como los negativos. Ambos tipos se caracterizan por ser materiales complejos, compuestos de una o varias capas en las que se captura o forma la imagen. Además, en muchas ocasiones los positivos presentan modificaciones adicionales en su superficie mediante virados del color, aplicación de pinturas para colorearlas, etc. [6]

Desde su aparición en Francia a mediados del siglo XIX, la fotografía ha experimentado numerosos cambios

en sus procesos técnicos [8]. Algunas de las técnicas más empleadas entre los siglos XIX y XX han sido la gelatina a la sal de plata – sin duda uno de los más extendidos –, los procesos de platino y paladio, el cianotipo y los numerosos métodos basados en pigmentos [1].

2.1. Características técnicas

Las fotografías son objetos formados a partir de la adición de capas de diferentes materiales (orgánicos e inorgánicos), por lo que se pueden estudiar a partir de su estructura estratigráfica. Normalmente, los materiales mínimos que forman una fotografía son un soporte y una emulsión compuesta por un aglutinante y el material formador de la imagen. El soporte es una superficie plana que sostiene la emulsión y que puede ser de papel, vidrio, metal o plástico. El aglutinante es un material transparente que mantiene en suspensión las partículas que forman la imagen; actualmente los aglutinantes son de gelatina, pero antiguamente fueron muy utilizados el colodión y la albúmina. Las partículas formadoras de la imagen se encuentran en suspensión en el aglutinante, son metálicas o minerales y de dimensiones microscópicas [7]. Además de estos materiales principales pueden encontrarse otras capas intermedias, como capas de sulfato de bario como blanqueantes [7], o aplicaciones superficiales para modificar el color [8].

2.2. Deterioro de los materiales fotográficos

Los materiales fotográficos comparten con el resto de bienes culturales una serie de deterioros debidos a factores externos a ellos como pueden ser los daños mecánicos por manipulaciones incorrectas, el deterioro biológico en ambientes de elevada humedad relativa, o las alteraciones cromáticas por exposición a la luz.

Sin embargo, en estos objetos hay que prestar especial atención a los daños debidos a factores intrínsecos, es decir, los provocados por la propia naturaleza de los materiales fotográficos. Los aglutinantes pueden modificar su color, perder flexibilidad provocando craquelados y fisuras, etc. Por otro lado, las partículas formadoras de la imagen pueden oxidarse o sufrir reacciones en contacto con ambientes contaminados. También es posible encon-

TABLA 1

PRINCIPALES TND APLICADAS A MATERIALES FOTOGRÁFICOS

Técnica de análisis	Aplicación en fotografía	Carácter no destructivo
Microscopía óptica	Observación de las características superficiales	No destructiva, no invasiva
Microscopía electrónica + EDX	Observación de partículas superficiales y análisis elemental	Condicionado al tamaño del objeto
Espectroscopía IR por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) ¹	Análisis de elementos orgánicos	No destructiva, no invasiva
Espectroscopía Raman	Análisis de pigmentos y elementos orgánicos	Condicionado a la energía láser
Espectroscopía en infrarrojos cercanos (NIR) ²	Datación de soportes celulósicos	No destructiva, no invasiva
Fluorescencia de rayos X	Elementos con peso atómico superior a 12	No destructiva, no invasiva
Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXFRX)	Formadores de la imagen, sustancias de virado, etc.	No destructiva, no invasiva

¹Suele emplear el infrarrojo medio (2,5 µm - 50 µm) y lejano (50 µm - 1000 µm).
²Emplea el infrarrojo cercano (800 nm - 2500 nm).

trar manchas, desvanecimientos y alteraciones cromáticas debidas a fallos durante el proceso de revelado de la imagen, así como daños derivados de antiguos procesos de restauración inapropiados [4], [7], [8].

3. TÉCNICAS NO DESTRUCTIVAS APLICADAS A MATERIALES FOTOGRÁFICOS

La identificación de materiales constitutivos es imprescindible para poder preservar los materiales fotográficos así como para programar de forma adecuada los procesos de conservación-restauración que necesiten. De igual forma, el conocimiento de las causas y procesos implicados en el deterioro de estos materiales es decisivo para conseguir una correcta conservación de los mismos [4]. Hasta este conocimiento en profundidad de los materiales se llega gracias al uso de diferentes técnicas de análisis. La fragilidad y vulnerabilidad de los materiales fotográficos hace que sea difícil y peligroso tomar muestras en ellos, por lo que las técnicas no destructivas y sobre todo las no invasivas han ganado mucho protagonismo en el estudio de estos materiales (Tabla 1).

3.1. Microscopía

Las técnicas de microscopía permiten la observación de la superficie de las fotografías en aumento. La estructura en delgadas capas de los materiales fotográficos y su formato, muchas veces reducido, hacen posible que puedan aplicarse muchas de estas técnicas sin necesidad de toma de muestra.

Mediante lupas binoculares y microscopios ópticos es posible observar las diferentes texturas superficiales de las fotografías, que normalmente varían entre sí dependiendo de la técnica fotográfica empleada. También se identifican con facilidad las fibras de soportes celulósicos, pudiéndose determinar incluso el tratamiento mecánico utilizado en su fabricación en función del tamaño, densidad e impurezas de las fibras. Son además muy útiles en el estudio de deterioros por ataques biológicos [4], pues mediante las características visuales es posible identificar la especie de hongo u otro organismo responsable del ataque (Fig. 1).

El estudio de materiales mediante microscopios electrónicos (microscopía electrónica de barrido -SEM-, o de transmisión -TEM) normalmente exige toma de muestras, pero existen algunos modelos con una cámara cuyas dimensiones son lo suficientemente grandes como para poder introducir piezas enteras. Además, los microscopios electrónicos de barrido ambiental (ESEM) permiten obtener imágenes sin necesidad de metalizar las muestras para hacerlas conductoras [9].

Las microscopías electrónicas combinan los estudios de forma visual y con grandes aumentos de las características texturales, capas de protección superficiales, impurezas [9], tamaño y forma de las partículas formadoras de la imagen [10], etc., con la posibilidad de realizar análisis químicos elementales acoplando la técnica EDX (energía dispersiva de rayos X) al microscopio electrónico (SEM-EDX). Combinando imagen y análisis químicos es posible identificar una gran cantidad de materiales que aportan

información muy valiosa. Por ejemplo, la observación de los diámetros, morfologías y densidades de las partículas de la imagen unidas a la identificación del elemento químico presente en ellas permite identificar y caracterizar los procesos de manufactura fotográficos [5], [10]. Igualmente es posible identificar y observar el comportamiento de partículas producidas durante diferentes procesos de deterioro [10].

3.2. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se basa en la interacción que se produce en las moléculas de los materiales cuando son irradiados con radiación infrarroja (IR). Normalmente este tipo de análisis requiere toma y preparación de muestras mediante procesos de triturado que no pueden llevarse a cabo con materiales tan delicados como los fotográficos. Como alternativa, existen una serie de técnicas que permiten el estudio de los materiales mediante espectroscopía IR sin necesidad de toma de muestra.

La espectroscopía IR por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) es una variante que permite realizar el análisis directamente sobre la foto, sin necesidad de toma de muestra [11]. Mediante esta técnica pueden identificarse muchos de los compuestos orgánicos utilizados en las emulsiones como aglutinantes, los presentes en el apresto de los papeles fotográficos o la presencia de materiales proteicos en capas superficiales de acabado [3], [4]. Además, acoplando el objetivo ATR a un microscopio IR es posible obtener imágenes que revelan información sobre la distribución de los grupos orgánicos al asociar un color a cada banda de absorción característica [11].

La espectroscopía Raman es otra de las técnicas infrarrojas con carácter no invasivo que además puede aplicarse *in situ* con los equipos apropiados [3]. Esta técnica utiliza un haz láser como fuente, por lo que se debe prestar atención a los parámetros de longitud de onda y potencia del mismo para evitar efectos destructivos en los objetos analizados [1]. Es muy utilizada para la identificación de pigmentos y de compuestos orgánicos, si bien los datos que proporciona deben ser complementados mediante otras técnicas (FTIR, FRX, etc.) [3]. Se tiene constancia de su utilidad en la identificación de los procesos de gelatina a la sal de plata y en la caracterización de una alteración superficial típica de estas fotografías, el reflejo de plata



Fig. 1. Observación de un hongo al microscopio óptico con luz transmitida [4].

[1]. Además, en las fotografías de plata, las nanopartículas de plata que forman la imagen actúan como un intensificador de la señal Raman, por lo que pueden detectarse ciertos compuestos presentes en escasas cantidades con una gran sensibilidad [4].

Por otro lado se encuentra la espectroscopia en infrarrojos cercanos (NIR), una técnica especialmente adecuada para el análisis de papeles fotográficos. Proporciona una información estructural algo más limitada en comparación con otras regiones del IR, pero su uso junto con técnicas de análisis multivariable (PCA, por ejemplo) puede dar buenos resultados en un amplio rango de materiales y productos [12]. En concreto, estas técnicas combinadas han sido empleadas como método de datación de fotografías [12], estableciendo una relación entre la fecha de impresión y la composición y grado de envejecimiento de los papeles fotográficos.

3.3. Fluorescencia de Rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) está muy consolidada en el análisis de la composición elemental de materiales fotográficos [3]. Es una técnica no destructiva y no invasiva que además puede aplicarse *in situ* y permite analizar diferentes puntos de un objeto, así como realizar mapeados para estudiar la distribución de los materiales en la superficie [10]. La desventaja de esta técnica es que está limitada al análisis de elementos con un número atómico superior a 12 [1].

La técnica FRX puede trabajar además en un modo en el que se combina con la energía dispersiva de rayos X (EDXRF). Son equipos portátiles que cuentan con dos detectores: un tubo W que detecta los elementos con peso atómico superior al del Al, y un tubo Cr con el que se obtienen resultados más precisos de los elementos entre Al y V [6]. Con esta doble técnica es posible identificar, por ejemplo, los elementos que forman la imagen, los elementos metálicos preparadores del papel fotográfico y sustancias utilizadas en modificaciones finales como el virado de color [2]. Las técnicas FRX permiten realizar comparaciones entre diferentes intensidades detectadas mediante el área de los picos, lo que da una información cuantitativa relativa y permite establecer si los elementos detectados son formadores de la imagen (en mayor cantidad) o si forman parte de modificaciones como los virados (en menor cantidad)[2].

4. CONCLUSIONES

Conocer la composición de los materiales que forman las fotografías y los procesos de deterioro que se desencadenan en ellas es fundamental para su correcta conserva-

ción. Existen numerosas TND para el análisis de estos materiales, pero ninguna de ellas es totalmente ideal y completa, por lo que el estudio de estos materiales debe plantearse siempre desde una perspectiva multi-analítica en la que las diferentes TND empleadas se complementen entre sí para lograr la mayor información posible.

Referencias

- [1] Marucci, G.; Monno, A.; van der Werf, I. D.; "Non invasive micro-Raman spectroscopy for investigation of historical silver salt gelatin photographs", *Microchemical Journal*, no. 117, pp. 220-224, 2014, doi:10.1016/j.microc.2014.07.001.
- [2] Del Egido, M.; Martín de Hijas, C.; Juanes, D.; "Aplicación de métodos de análisis sin toma de muestra en fotografía histórica. Estudios de una colección procedente del Museo Sorolla", *Bienes culturales. IPCE*, no. 8, pp. 147-156, 2008.
- [3] Vila, A.; Centeno, S. A.; "FTIR, Raman and XRF identification of the image materials in turn of the 20th century pigment-based photographs", *Microchemical Journal*, no. 106, pp. 255-256, 2013, doi:10.1016/j.microc.2012.07.016.
- [4] Casoli, A.; Fornaciari, S.; "An analytical study on an early twentieth-century Italian photographs collection by means of microscopic and spectroscopic techniques", *Microchemical Journal*, no. 116, pp. 24-30, 2014, doi:10.1016/j.microc.2014.04.003.
- [5] Marquis, E. A. et al., "Exposing the sub-surface of historical daguerrotypes and the effects of sulfur-induced corrosion", *Corrosion Science*, no. 94, pp. 438-444, 2015, doi:10.1016/j.corsci.2015.02.018.
- [6] Camara Neiva, A. et al., "Analysis of photographs and paintings by energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy", *Radiation Physics and Chemistry*, no. 95, pp. 378-380, 2014, doi:10.1016/j.radphyschem.2013.03.028.
- [7] Maynés i Tolosa, P., *Fotografía. La conservació de col·leccions de fotografies*, Barcelona: Generalitat de Catalunya, Departament de Cultura, 2005.
- [8] Csillag Pimstein, I., *Conservación de Fotografía Patrimonial*, Santiago de Chile: Centro Nacional de conservación y Restauración DIBAM, 2000.
- [9] Carretti, E. et al., "Non invasive physicochemical characterization off two 19th century English ferrotypes", *Journal of Cultural Heritage*, no. 10, pp. 501-508, 2009, doi:10.1016/j.culher.2009.02.002.
- [10] Centeno, S. A. et al., "The formation of chlorine-induced alterations in daguerrotype image particles: a high resolution SEM-EDS study", *Applied Physics A*, no. 105, pp. 55-63, 2011, doi:10.1007/s00339-011-6570-2.
- [11] Ricci, C.; Bloxham, S.; Sergei, G., K.; "ATR-FTIR imaging of albumen photographic prints", *Journal of Cultural Heritage*, no. 8, pp. 387-395, 2007, doi:10.1016/j.culher.2007.07.002.
- [12] Martins, A. et al., "Non-destructive dating of fiber-based gelatin silver prints using near-infrared spectroscopy and multivariate analysis", *Anal Bioanal Chem*, no. 402, pp. 1459-1469, 2012, doi:10.1007/s00216-011-5566-2.



Estrella Martín Castellano recibió el título de Graduada en Conservación y Restauración de Bienes culturales por la Universidad de Sevilla en 2014. Actualmente se encuentra cursando el Máster de Diagnóstico del estado de conservación del Patrimonio Histórico en la Universidad Pablo de Olavide.