

---

# APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA POR EMISIÓN DE CAMPO CON HAZ DE IONES FOCALIZADO EN EL ESTUDIO DEL PATRIMONIO CULTURAL: CERÁMICA ARQUEOLÓGICA Y FOTOGRAFÍA HISTÓRICA

**Carolina Mai Cerovaz 1, María Teresa Doménech Carbó 1 y Antonio Doménech Carbó 2**

1 Universitat Politècnica de València. Instituto de Restauración de Patrimonio. Valencia. España.

2 Universidad de Valencia. Valencia. España.

**Autor de contacto:** María Teresa Doménech Carbó, tdomenec@crbc.es

**RESUMEN:** *Este trabajo nace a partir del interés por profundizar en el conocimiento y exploración de las capacidades de los distintos métodos de análisis de patrimonio cultural basados en técnicas nano invasivas (ng). La instrumentación de microscopía basada en la tecnología de haz de iones enfocado (FIB) ha ampliado notablemente el alcance de las aplicaciones industriales en el análisis de superficie de materiales en las últimas décadas. Sin embargo, esta técnica apenas se ha aplicado en el examen y análisis del patrimonio cultural. En este estudio se exponen los resultados obtenidos en la adaptación del sistema FIB con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo convencional microanálisis de rayos X (FESEM-EDX) como una metodología de análisis de superficie aplicada al estudio de cerámica vidriada y a los procesos fotográficos históricos.*

**PALABRAS CLAVE:** Cerámica, fotografía histórica, patrimonio cultural, FIB-FESEM-EDX.

---

English version

**TITLE:** *Application of the Technique of Field Emission Scanning Electron Microscopy with Focused Ion Beam on the Study of Cultural Heritage: Archaeological Ceramics and Historical Photography*

**ABSTRACT:** This work is born from the interest to deepen knowledge and explore capabilities of the different methods of analysis on cultural heritage based on nanoinvasive techniques (ng). Microscopy instrumentation based on focused ion beam (FIB) technology has significantly expanded the scope of industrial applications for material surface analysis in recent decades. However, this technique has scarcely been applied in the examination and analysis of cultural heritage. This study sets out the results obtained in adapting the FIB system with a conventional X-ray micro-analysis (FESEM-EDX) field emission scanning electron microscope as a surface analysis methodology applied to the glazed ceramic study and historical photographic processes.

**KEYWORDS:** Ceramics, Historical Photography, Cultural Heritage, FIB-FESEM-EDX

## 1. INTRODUCCIÓN

La instrumentación de la microscopía basada en la tecnología de haz de iones focalizado (FIB) ha ampliado notablemente el alcance de sus aplicaciones industriales para el análisis de superficie de materiales en las últimas décadas. Pese a ello, esta técnica apenas se ha aplicado en el examen y análisis del patrimonio cultural, por ello y, dado el carácter nanoinvasivo de esta técnica, es idónea para el análisis y estudio de los bienes culturales.

Este estudio expone los resultados obtenidos en una investigación dedicada a explorar las capacidades de la técnica obtenida mediante el acoplamiento de un sistema FIB con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo convencional micro análisis de rayos X (FESEM-EDX) como una metodología de análisis de superficie aplicada al estudio del patrimonio cultural.

Para llevar a cabo esta investigación se ha partido de la experiencia previa en la aplicación de esta técnica en el estudio de patrimonio metálico y se han seleccionado dos tipologías de patrimonio cultural constituidas por materiales muy diferentes, que presentan una mayor dificultad en su examen mediante técnicas de microscopía electrónica y que, en ambos casos, exigen el uso de técnicas de análisis nano invasivas, como son la cerámica vidriada y la fotografía histórica.

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta investigación es desarrollar un método de análisis nano invasivo o cuasi invasivo para el estudio y conocimiento del patrimonio cerámico y fotográfico. Dado el insustituible valor material de estos bienes culturales es necesario establecer métodos de análisis que no conlleven la destrucción material del objeto, sin que ello suponga un menoscabo a la hora de recabar información tanto de carácter composicional de este como relativa a su estado de conservación.

La técnica FIB-FESEM-EDX ha proporcionado excelentes resultados en el estudio arqueométrico y de control de tratamientos de conservación de patrimonio metálico (Doménech, et al, 2018; 2019) siendo especialmente interesantes los resultados obtenidos para el análisis aplicado a numismática (Álvarez, et al, 2017) Estas investigaciones actuaron de semilla y punto de partida para el desarrollo de esta investigación (Álvarez, 2019) en la que se abordan bienes culturales con una mayor dificultad de análisis mediante técnicas de microscopía electrónica por el carácter no conductor de sus materiales componentes.

### 2.1. Objeto de estudio:

Para esta publicación se han seleccionado dos objetos de cada una de las tipologías en estudio de los que se han extraído las micromuestras sobre las que se ha llevado a

cabo la investigación: (a) un proceso fotográfico histórico y (b) un fragmento de cerámica arqueológica vidriada.

### 2.2. Muestra A: Fotografía Histórica.

Se trata de un proceso fotográfico histórico (Figura 1), perteneciente a una colección particular que se sitúa cronológicamente en torno a 1930. Del análisis organoléptico se desprende que ha sido realizada con bromuro de plata (Pavao, 2001) y presenta un soporte secundario adherido al proceso fotográfico.



Figura 1. Muestra A: Fotografía histórica.

### 2.3. Muestra B: Cerámica vidriada.

La muestra B es un fragmento de cerámica vidriada (Figura 2), proveniente de la excavación arqueológica situada en la calle Ángel, en Manises y se sitúa cronológicamente en torno al siglo XV. Se trata de una cerámica realizada con vidriado estannífero decorada en azul con un avanzado proceso de alteración que se manifiesta con la presencia de laminaciones con aspecto iridiscente formadas en la superficie del vidriado.



Figura 2. Muestra B: Cerámica vidriada.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo-microanálisis de rayos X:

La adquisición de espectros de rayos X y la correspondiente determinación de la composición elemental de las muestras en superficie y en sección transversal se ha llevado a cabo con un equipo FESEM-FIB-EDX Zeiss (Orsay Physics Kleindiek Oxford Instruments) modelo AURIGA Compact (Figura 3). Las imágenes en electrones secundarios se han obtenido aplicando un voltaje de 2-3 kV en la fuente de electrones. Las muestras, al estar constituidas por materiales aislantes eléctricos, fueron sombreadas con carbono para evitar problemas de carga eléctrica por la acumulación de electrones primarios del haz durante el análisis en la cámara de alto vacío del microscopio. El análisis elemental en las muestras se ha realizado mediante un sistema EDX Oxford-X Max controlado por el software Aztec, operando a 20 kV, con el detector situado a 6-7 mm de la superficie de la muestra. El análisis cuantitativo, a partir de los valores de intensidad de las líneas de emisión que se obtienen en cada espectro de rayos X adquirido en los diferentes puntos y áreas de la muestra, se efectúa por aplicación del método ZAF de corrección de efectos interelementales que realiza de forma automática el software Aztec. De este modo se obtienen los porcentajes en masa normalizados de los diferentes elementos identificados en cada punto o área de la muestra. Las adquisiciones de rayos X característicos se llevan a cabo de dos modos: para la estimación de valores promedio de composición de vidriados o de la capa de corrosión se efectúan adquisiciones sobre áreas lo más amplias posible de la muestra preparada en forma de sección transversal. De este modo, queda garantizado que la composición obtenida está por encima del patrón de heterogeneidades del vidriado, de la pasta o de la zona de vidriado alterado. Para obtener perfiles composicionales de profundidad o conocer la composición de las fases mineralógicas presentes en el vidriado o en la capa de corrosión se adquieren análisis de rayos X en modo puntual. Cada medida realizada bien sea en un área o en un punto o grano se repite tres veces y se calcula la desviación estándar como indicador de la repetitividad del método en el caso de los análisis cuantitativos.



Figura 3. Microscopio electrónico de barrido FESEM-EDX con sistema FIB.

#### 3.2. Haz de iones focalizado

El equipo FESEM-EDX dispone de una columna FIB (Figura 4) que opera a 30 kV para generar un haz de iones Ga<sup>+</sup> de intensidad con corriente de filamento de 500  $\mu$ A mediante el que se horada la trinchera y, posteriormente, operando con un segundo haz más fino obtenido con una intensidad de corriente de filamento de 20 nA mediante el cual se obtiene una sección transversal perfectamente pulida. Previamente a la realización de la trinchera, la superficie de la muestra en la zona a horadar se recubre con una película fina de Pt para preservar la superficie (50 nm más externos) frente a la posible erosión que pueda producir el bombardeo con iones Ga<sup>+</sup> durante la perforación de la trinchera.

El detector de rayos X del instrumento FESEM-EDX está enfocado de manera óptima para adquirir imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, así como espectros de energía de rayos X.

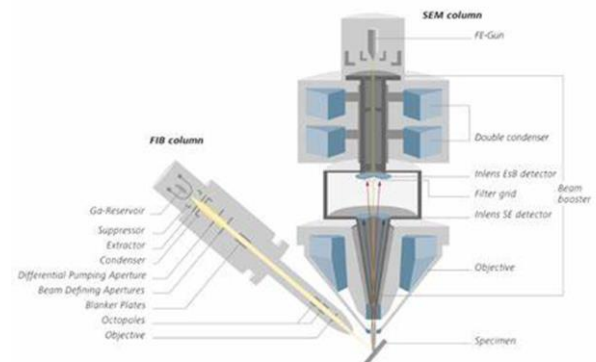


Figura 4. Esquema de un microscopio electrónico de barrido con una columna FIB acoplada. Imagen por cortesía de ZEISS.

La realización de una serie de ensayos previos ha permitido establecer como dimensiones óptimas de las trincheras practicadas (10x10x10)  $\mu$ m. Se han seleccionado estas dimensiones porque proporcionan la mínima profundidad que permite el estudio de la capa de corrosión en el menor tiempo de análisis

(aproximadamente, 1 hora/trinchera) y con el menor daño para la muestra.

### 3.3 Microscopio estereoscópico

Para el examen inicial de las muestras y la preparación de las mismas se ha utilizado un microscopio estereoscópico Leica DM2500 P (Leica Microsystems. Heidelberg, Germany) con una Lupa S8APO y cámara digital Leica Digital FireWire Camera (DFC) operando con Leica Application Suite (LAS) software para la adquisición de imágenes.

### 3.1. Toma de muestras

En los dos objetos seleccionados, incluso si fueran lo suficientemente pequeños como para poder alojarse en la propia cámara portamuestras del microscopio electrónico de barrido, se hace necesaria la toma de micro/ nano muestras (<1mg) dado el carácter de aislantes eléctricos de los materiales que los componen.

La toma de muestras, se realiza partiendo de la premisa del máximo respeto a la integridad de la obra. Las muestras se extraen siempre de las zonas representativas de las características morfológicas y composicionales de los materiales originales y de los productos de alteración procurando que por ello no se vea afectada la correcta lectura de la pieza (Figura 5).



Figura 5. Zona de toma de muestras.

La extracción mecánica de la muestra se realiza con bisturí garantizando que esta contenga todas las capas o estratos que integran cada uno de los objetos. La figura 6 muestra un esquema de los diferentes estratos que conforman una cerámica vidriada y un proceso fotográfico.

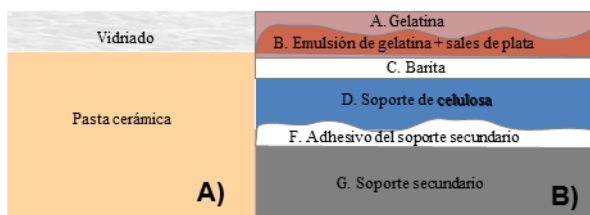


Figura 6.- A) Distribución de estratos en cerámica vidriada. B) Distribución de estratos en un proceso fotográfico.

Una vez extraída la muestra se coloca en el portamuestras consistente en un disco de aluminio de 1 cm de diámetro sobre el que previamente se coloca una pequeña tira de cinta de carbono, que cumple la función doble de adherir y permitir la conductividad eléctrica de la muestra. Esta sujeción evita que, una vez insertada en la cámara de vacío, se produzcan movimientos indeseados de la muestra que alterarían el análisis.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. FOTOGRAFÍA HISTÓRICA.

Dado el escaso espesor del proceso fotográfico y, consecuentemente, de la muestra extraída, el cañón FIB pudo practicar una sección transversal abarcando todos los estratos desde el recubrimiento protector hasta el soporte celulósico (figura 7). En esta sección transversal se ha podido obtener un perfil de distribución de los elementos químicos capa por capa así como mapas de distribución de los elementos presentes en cada capa.

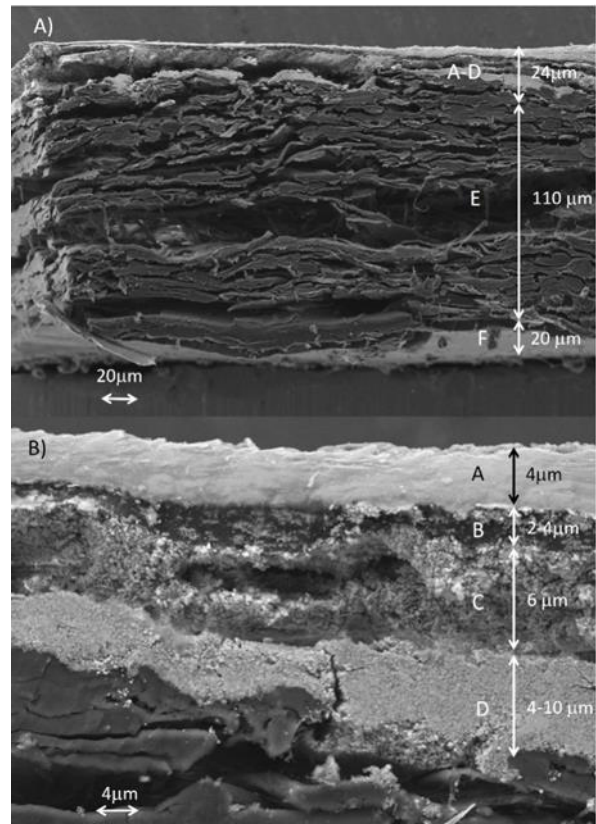


Figura 7. A) Trinchera realizada con FIB, donde se observan las diferentes capas constituyentes de la fotografía histórica; B) Detalle de las capas superiores conteniendo la plata coloidal.

La técnica FIB-FESEM-EDX nos permite observar las diferentes capas que componen el proceso fotográfico. Como se muestra en la Figura 7A. En la figura 7B se muestra en detalle las capas superiores aplicadas sobre el soporte de celulosa. Desde la superficie superior a la

superficie inferior del proceso fotográfico se pueden reconocer las siguientes capas que presentan tanto espesor como textura/morfología claramente diferenciadas:

A: Película protectora de naturaleza orgánica (espesor 4 μm).

B: Capa de gelatina con plata coloidal y agregados de barita dispersos en la misma (espesor 2-4 μm). Estos últimos probablemente han migrado desde la capa inferior.

C: Capa de barita (espesor 6 μm).

D: Capa de barita compacta (espesor 4-10 μm).

E: Soporte de papel con fibra celulósica (espesor 110 μm).

F: Capa de adhesivo de unión al soporte secundario (espesor 20 μm).

G: Soporte secundario, no aparece en la imagen, ya que no forma parte del proceso fotográfico, pero si esta presente en la fotografía objeto de este estudio.

En esta sección transversal también se ha podido obtener un perfil de distribución de los elementos químicos capa por capa así como mapas de distribución de los elementos presentes en cada capa. Como ejemplo, en la figura 8A se muestra la imagen en electrones secundarios de la trinchera practicada en otro punto de la superficie de la muestra hasta una profundidad de aprox. 8 μm. En esta imagen se aprecia la dispersión de algunos agregados de barita que han migrado desde la capa inferior. No se identifican nanopartículas de plata lo que sugiere que este elemento se ha integrado adsorbiéndose íntimamente en las macromoléculas de proteína. En las figuras 8B y 8C se muestran los mapas de distribución de los elementos bario y plata, respectivamente, que confirman esta hipótesis. Mientras que en el mapa de bario se reconocen agregados de partículas dispersos en la matriz de gelatina, en el mapa de plata la distribución de este elemento se muestra uniforme en toda la masa de gelatina.

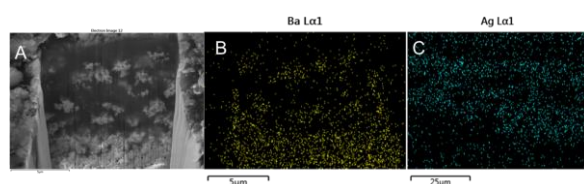


Figura 8. Imagen en electrones secundarios de la capa B de gelatina (A), mapa de distribución de emisión de rayos X característicos de: bario (B) y plata (C).

La Figura 9, muestra un espectro de rayos X obtenido en la capa B. Además de bario y plata se identifica azufre que podría estar asociado a algún tipo de alteración.

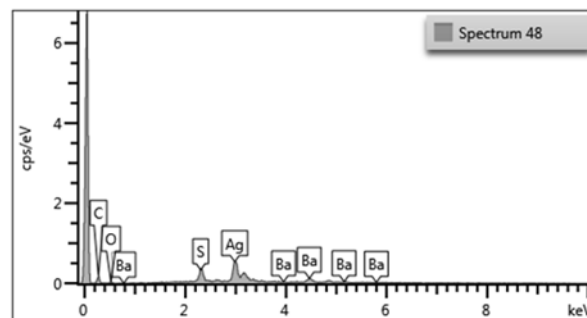


Figura 9a. Espectro de rayos X adquirido en la capa B.

#### 4.2. CERÁMICA VIDRIADA.

En la Figura 9a se muestra el vidriado en la zona con iridiscencias mientras que la figura 9b muestra una imagen de la zona no alterada.

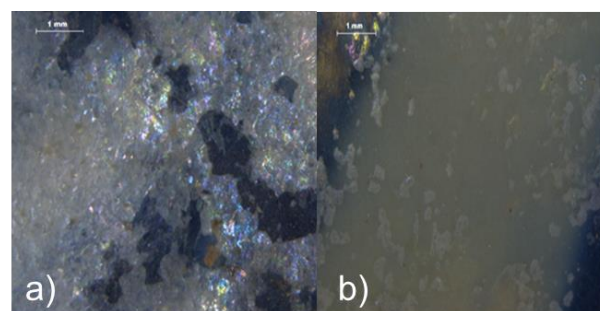


Figura 9b. Imagen con iluminación episcópica anular. a) zona azul del vidriado con alteración laminar iridiscente. b) vidriado no alterado en zona blanca.

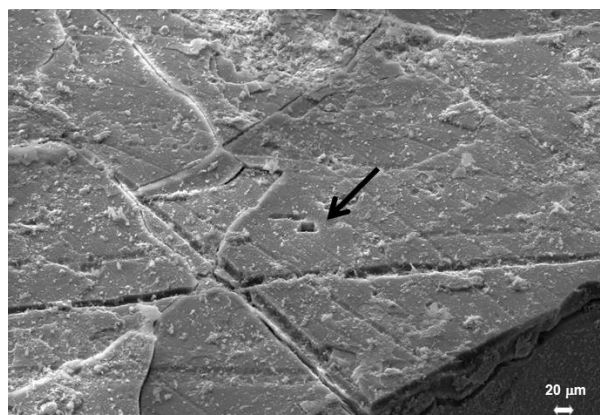


Figura 10. Imagen en electrones secundarios donde se observa la trinchera realizada.

La trinchera realizada sobre la superficie de la cerámica, permite estudiar la parte más externa del vidriado alterado hasta una profundidad de unos pocos micrómetros. En la figura 10 se muestra una imagen en electrones secundarios de la superficie del vidriado con la trinchera. Dicha imagen permite comprobar cómo la técnica FIB-FESEM-EDX puede considerarse quasi-no invasiva ya que se trata de una acción prácticamente

invisible al ojo humano. En la Figura 11 se muestra la imagen en electrones secundarios de la trinchera practicada en la zona alterada. En dicha imagen se aprecia la característica estructura laminar del vidriado alterado con láminas de un espesor en torno a varios cientos de nm y espacios interlaminares del mismo espesor aproximado.

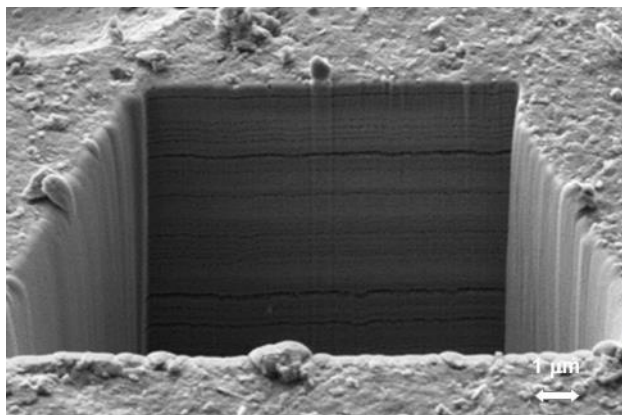


Figura 11. Trinchera en vidriado blanco.

La adquisición de espectros de rayos X permite llevar a cabo microanálisis elemental que proporciona información relevante sobre la composición y el estado de conservación del vidriado. La tabla 1 muestra los valores promedio (desviación estándar inferior al 5%) de composición elemental expresada como % masa obtenidos en el vidriado no alterado y en la capa de corrosión. Estos valores confirman que se trata de un vidriado estannífero de tipo plumbífero alcalino en el que predomina el elemento potasio como alcalino. Por otra parte la comparación de la composición de ambas zonas no corroída y con corrosión pone de manifiesto la lixiviación selectiva de iones plomo modificadores de red en la capa de corrosión a consecuencia de un proceso de intercambio iónico con iones hidrogeno procedentes del medio acuoso externo atacante, lo que conlleva el progresivo enriquecimiento en sílice del vidriado alterado y la pérdida de cohesión. La repetición cíclica de este proceso genera la estructura laminada de la capa de corrosión típica de objetos cerámicos y vítreos conservados en ambientes de enterramiento durante siglos.

Tabla 1.- Composición química expresada en % masa del vidriado obtenidas en áreas representativas del vidriado no corroído y en la capa externa de corrosión.

Elemento	Vidriado inalterado (%elemental)	Capa de corrosión (%elemental)
Na	0,49	2,95
Al	1,5	43,64
Si	29,53	0,45
K	7,99	7,32
Ca	3,29	2,99
Fe	0,84	5,27

Co	0,88	3,13
Ga	1,15	22,63
Sn	4,18	11,62
Pb	50,16	11,62
Total	100	100

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos proporcionan datos acerca de la morfología y composición química tanto en los procesos fotográficos históricos como en el análisis de cerámica vidriada de procedencia arqueológica a escala nanoscópica. Dicha información permite comprender los procesos de alteración de ambos tipos de objetos.

La falta de conductividad en los materiales estudiados ha hecho que esta investigación haya conducido al establecimiento de una metodología novel de preparación de muestras tanto de fotografía histórica, como de cerámica vidriada que ha posibilitado la aplicación de la técnica FIB-FESEM-EDX a estos bienes patrimoniales.

## AGRADECIMIENTOS

La presente investigación está financiada con los proyectos I+D: CTQ2017-85317-C2-1-P cofinanciado por el Ministerio de Ciencia Innovación y Universidades, el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (ERDF) y la Agencia Estatal de Investigación (AEI). Los autores agradecen la colaboración de Manuel Planes, José Luis Moya y Alicia Nuez, técnicos del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València. Los autores desean expresar su agradecimiento a Josep Pérez, Director del Museo de Cerámica de Manises que ha facilitado el fragmento de cerámica objeto de estudio.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Álvarez, C. et al, (2019), Aportación de nuevas metodologías multitécnica en el estudio y conservación de patrimonio numismático de procedencia subacuática, GE Conservación 16, pp 92-105.

Álvarez, C. y Doménech-Carbó, M. T.(2017), Aplicación de la técnica de microscopia electrónica de barrido por emisión de campo con Haz de iones focalizado-microanálisis de rayos X a colecciones numismáticas. ARCHÉ. Publicación del Instituto Universitario de Restauración de Patrimonio de la UPV. Num 11 y 12, 2016 y 2017.

Eremin, K et al (2003), Non -destructive investigation of 19th-century Scottish photographs. Conservation Science 2002: paper from the conference held in

Edinburgh Scotland, 22-24 May 2002. Archetype Publications.. Pp.201-207.

Del Egido, M et al, (2008), Aplicación de métodos de análisis sin toma de muestra en fotografía histórica. Estudio de una colección del Museo Sorolla. Bienes Culturales. Revista del Instituto del Patrimonio Cultural de España. Numero 8.

Doménech-Carbó, M.T. et al, (2018) "FIB-FESEM and EMPA results on Antoninianus silver coins for manufacturing and corrosion processes", Scientific Reports-Nature. 8 -10676.

Doménech-Carbó, M.T. et al, (2019), "Microchemical surface analysis of historic copper-based coins by the combined use of FIB-FESEM-EDX, OM, FTIR spectroscopy and solid-state electrochemical techniques", Microchemical Journal 148 573-581.

Doménech-Carbó, M. T. (2018), "Análisis químico y examen científico de patrimonio cultural" Editorial Síntesis. Madrid.

Ojeda Sahagún, J. L. (1997) Métodos de microscopía electrónica de Barrido en biología. Microscopio

Electronico de Barrido 2. Manual de laboratorio I Universidad de Cantabria. Santander.

Pavao, L. (2001) Conservación de colecciones fotográficas. Consejería de Cultura, Junta de Andalucía.

Perez Camps, J. (2004) "Les col.leccions del Museu de Ceràmica de Manises (MCM). Un patrimoni per descobrir. Vidrioles.", en Gaseta Cultural de Manises, número 38 - novembre 2004. Ajuntament de Manises, Manises.

Pradell, T., et al, (2010), Synchrotron radiation micro XRD in the study of glaze technology. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 99, 407-417.

Molera, J., et al (1993), The growth of sanidine crystals in the lead glazes of Hispano-Moresque lead glazes. Appl. Clay Sci. 7, 483-491.

