



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**DESARROLLO Y APLICACIÓN DE LA  
ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA EN  
SUPERFICIE (SERS) PARA ESTUDIO NO  
DESTRUCTIVO DE PINTURA NOVOHISPANA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**FÍSICA**

**P R E S E N T A:**

**MARÍA ANGÉLICA GARCÍA BUCIO**



**DIRECTOR DE TESIS:  
DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL  
2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

García  
Bucio  
María Angélica  
26 50 02 21  
Universidad Nacional Autónoma de  
México  
Facultad de Ciencias  
Física  
304148910

2. Datos del tutor

Dr.  
José Luis  
Ruvalcaba  
Sil

3. Datos del sinodal 1

Dr.  
Jesús Ángel  
Arenas  
Alatorre

4. Datos del sinodal 2

Mtra.  
Sandra  
Zetina  
Ocaña

5. Datos del sinodal 3

Dra.  
Ana María  
Soler  
Arechalde

6. Datos del sinodal 4

Dr.  
Enrique Jaime  
Lima  
Muñoz

7. Datos del trabajo escrito

Desarrollo y aplicación de la Espectroscopia  
Raman Amplificada en Superficie (SERS) para  
Estudio No Destructivo de Pintura Novohispana  
133 p  
2013

*“Algunas veces hay que decidirse  
entre una cosa a la que se está acostumbrado  
y otra que nos gustaría conocer”*  
**-Paulo Coelho-**

# Dedicatoria

A mis padres Oralia Bucio García y Víctor F. García Sandoval por haberme enseñado todas las cosas que ahora forman parte de mi persona y por demostrarme con su ejemplo, que la familia siempre es lo primero.

A mis hermanos Rodrigo García Bucio y Víctor Eduardo García Bucio por todos los momentos que hemos pasado juntos, por enseñarme que siempre se puede encontrar el lado optimista de la vida, y que la compañía mutua es un tesoro invaluable.

A Marduk I. Ramírez, por ser la persona que me impulsa a seguir adelante y enseñarme día a día que los objetivos se logran alcanzar por más difíciles que sean.

A mis abuelitos Tana, Manuel y Tolla, quienes fueron parte de mi formación como persona y que siempre tuvieron para mí, una sonrisa, un abrazo y un consejo. A mi abuelito Chava quien sigue siendo un ejemplo de perseverancia pues me ha enseñado que la edad no importa para hacer las cosas que uno se propone.

A toda mi familia en especial a Guillermina, David, Ofelia y Javier por siempre estar presentes en mi formación profesional y brindarme siempre su apoyo.

A Rosita y Richi, quienes me enseñaron el significado de la palabra amistad; a Endy, Asael, Gustavo, Sergio, Mayra y Malinalli por siempre estar presentes en cada momento y brindarme su apoyo en los más difíciles. A Isaac, Araceli, Héctor, Ricardo y Surya por dejarme ser parte de su vida.

# Agradecimientos

A mi asesor el Dr. José Luis Ruvalcaba Sil por la formación y el apoyo brindado durante el transcurso de este trabajo y por dejarme participar en proyectos muy interesantes que han servido para mi formación personal.

Al Dr. Edgar Casanova por enseñarme todo lo relacionado con la espectroscopia Raman e introducirme al mundo de SERS, así como por apoyarme siempre.

Al Dr. Pieterjan Claes y Dulce Aguilar por la minuciosa revisión de este trabajo y el apoyo con el diseño, así como también por los útiles consejos.

Al LDOA del Instituto de Investigaciones Estéticas, en especial a la Mtra. Elsa Arroyo y a la Mtra. Sandra Zetina por la información y orientación proporcionada para la elaboración de este trabajo, así como también a la Mtra. Eumelia Hernández por las fotografías de las tablas de San Francisco Tepeyanco, Tlaxcala.

Al técnico del HR-TEM del IF-UNAM Roberto Hernández. A los técnicos del IF-UNAM Karim López, Francisco Jaimes, Mauricio Escobar y Diego Quiterio.

A mis compañeros y amigos del equipo de trabajo Mayra Manrique, Malinalli Wong, Valentina Aguilar por siempre tener un comentario constructivo durante el proceso de elaboración de este trabajo.

A los proyectos PAPIIT UNAM IN402813 de la Red ANDREAH y CONACyT ICyTDFPICCO10-57 que apoyaron la realización de esta investigación y el trabajo de campo, así como a los proyectos PAPIIT UNAM IN403210 y CONACyT 131944 móvil II que proporcionaron una beca para elaborar la presente tesis.

Los materiales pictóricos de referencias sobre tabla del siglo XVI se realizaron en el Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte IIE-UNAM, a partir de la investigación documental de la Mtra. Elsa Arroyo y los análisis efectuados por el LDOA de pinturas novohispanas con apoyo del proyecto PAPIIT UNAM IN402007.

# Contenido

## Introducción

<b>Capítulo 1. Fundamentos teóricos</b>	1
1.1. Vibraciones moleculares	5
1.1.1. Moléculas diatómicas	6
1.1.2. Modos normales de oscilación en moléculas poliatómicas	7
1.1.3. Momento dipolar y polarizabilidad	8
1.2. Espectroscopia Raman	10
1.2.1. Mecanismo de la dispersión Raman y Rayleigh	11
1.2.2. Reglas de selección	12
1.2.3. Efecto Raman vs fluorescencia	12
<i>Mecanismo de fluorescencia</i>	13
<i>Especies fluorescentes</i>	13
1.2.4. Sección eficaz de dispersión Raman	14
1.2.5. Instrumentación	14
1.3. Espectroscopia Raman Amplificada en superficie (SERS)	15
1.3.1. Mecanismo electromagnético de SERS	16
<i>Función dieléctrica para sólidos</i>	16
<i>Absorción y dispersión de luz por nanopartículas</i>	18
<i>Amplificación del campo local</i>	19
<i>Polarización del sistema esfera-molécula</i>	20
<i>Nanopartículas como sustratos de SERS</i>	21
1.3.2. Mecanismo químico	21
<i>Fisorción y quimisorción</i>	21
<i>Fenómeno de transferencia de carga</i>	21
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b>	23
2.1 Espectroscopia Raman para estudio de patrimonio cultural	23
2.2. Estudio con Espectroscopia Raman amplificada en superficie “SERS”	27
2.1.1. Coloides	29
<i>Fotorreducción</i>	29
<i>Ablación láser</i>	29
<i>Reducción química</i>	30
2.3. Efectos del láser	33
<b>Capítulo 3. El objeto de estudio</b>	36
3.1. Pintura novohispana del siglo XVI-XVII	36
3.2. Estructura de la pintura sobre tabla	39
3.2.1. Soportes	40
3.2.2. Base de preparación	40
3.2.3. Capas pictóricas	40
3.2.4. Sustancias filmógenas y aglomerantes	43
3.3. Materiales pictóricos de referencia	46
3.4. Pinturas sobre tabla del ex convento de San Francisco Tepeyanco	50

<b>Capítulo 4. Metodología experimental</b>	52
4.1. Caracterización de nanopartículas	54
4.1.1. Caracterización con microscopía electrónica de transmisión	54
4.1.2. Caracterización con espectroscopia UV-Vis	54
4.2. Raman con He en materiales pictóricos de referencia	55
4.3. SERS en materiales pictóricos de referencia	55
4.4. Aplicación de SERS en una obra original: Tablas de San Francisco Tepeyanco	57
<b>Capítulo 5. Resultados y análisis</b>	59
5.1. Resultados de la caracterización de nanopartículas	59
5.1.1. Microscopía	59
5.1.2. Espectroscopia UV-Vis	61
5.2. Resultados de SERS y Raman con He en materiales pictóricos de referencia	63
5.2.1. Tabla Y4	63
5.2.2. Tablas C6 y Y8	75
5.2.3. Tablas Y1 y C1	82
5.2.4. Tabla Y6	88
5.3. Resultados del análisis con espectroscopia Raman de los pigmentos las Tablas de San Fco. Tepeyanco	94
<b>Conclusiones</b>	102
<b>Apéndice A: Base de datos SERS de Pintura novohispana del siglo XVI</b>	106
<b>Apéndice B: Asignación de bandas</b>	110
<b>Apéndice C: Modos vibracionales asignados</b>	124
<b>Referencias</b>	127

# Introducción

Conocer los materiales de los que una obra de arte está compuesta permite entre otras cosas comprender su procedencia, sus procesos de manufactura, posibles restauraciones, además de que es factible ubicarla temporalmente.

Debido al gran valor cultural que poseen estos objetos, muchas veces la toma de muestra es imposible o limitada, por lo que las técnicas de análisis no destructivas y no invasivas son el medio más adecuado para la caracterización de sus componentes.

Las técnicas espectroscópicas permiten la identificación de materiales sin alterar sus propiedades físicas o químicas ya que se basan en la interacción de la radiación con la materia a través de transiciones entre los diferentes niveles de energía de los sistemas, seguidos de un cambio de frecuencia en la radiación.

Dependiendo del tipo de radiación, es posible tener información de las distintas estructuras que conforman el material, sin que esto implique un daño para el mismo. Se puede distinguir entre tres tipos de espectros: espectros rotacionales, los cuales son producidos por cambios rotacionales de las moléculas o grupos moleculares que corresponden a frecuencias de excitación en el intervalo de las microondas, espectros vibracionales producidos por la interacción de la radiación (intervalo IR- visible) con los modos vibracionales de moléculas o cristales, y espectros atómicos que son producidos por cambios de energía de los diferentes estados electrónicos de los átomos (intervalo UV-Vis y Rayos X) por lo que existen dos tipos de espectroscopias: molecular y atómica [1].

Las técnicas espectroscópicas moleculares son de gran utilidad para la identificación de materiales orgánicos e inorgánicos, entre ellas se encuentran la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), y la espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es un tipo de espectroscopia vibracional molecular la cual basa su funcionamiento en el efecto Raman, que consiste en una dispersión inelástica de un fotón por parte de las moléculas que componen el material. La espectroscopia Raman tiene gran importancia en el estudio de objetos de interés cultural gracias a su alta especificidad, a su carácter no destructivo sobre ciertos materiales y micro destructivo en otros, además de no invasivo, y a su excelente resolución espacial. Actualmente existen espectrómetros Raman portátiles, lo cual facilita el trabajo de caracterización *in situ* [2]. En conjunto con otras técnicas espectroscópicas (atómicas y moleculares) brinda información muy completa sobre la composición material de un objeto.

La aplicación más común de la espectroscopia Raman es en la identificación de pigmentos utilizados en el arte, para estudios de historia del arte y en investigaciones vinculadas al deterioro

y conservación de pinturas, en donde ofrece generalmente buenos resultados excepto en situaciones en donde existe fluorescencia del material. Lo anterior es debido a la estructura molecular de algunos de los productos orgánicos utilizados en la elaboración de las obras (colorantes de origen orgánico, resinas, o algún otro vehículo o barniz) [3, 4] con lo que los espectros Raman obtenidos presentan un ruido de fondo debido a esta situación. Además de la fluorescencia del material, usualmente existe una baja intensidad de las bandas vibracionales debida a la baja sección eficaz que presenta el fenómeno Raman.

La espectroscopia Raman amplificada en superficie (SERS) que se ha desarrollado recientemente, ha demostrado ser una poderosa técnica con la cual es posible incrementar significativamente la señal Raman, y disminuir el fondo de fluorescencia de los materiales orgánicos [5], al situar una molécula en las cercanías de un metal nanoestructurado, ocurre un aumento en la intensidad del campo electromagnético local cerca de la misma, debido a la excitación del plasmón de superficie y la adsorción directa de las moléculas sobre estas nanoestructuras.

La preparación de sustratos metálicos nanoestructurados para SERS constituye un tema amplio de investigación. Los métodos más desarrollados incluyen la elaboración de coloides metálicos (oro, plata y cobre) en donde la reducción química de los iones del metal es la más empleada [6].

Por otro lado, la técnica de espectroscopia Raman utiliza radiación en el intervalo de luz visible por lo que en algunas ocasiones se ha reportado que el láser empleado produce degradación que se traduce en un cambio de coloración en la pigmentación de la muestra dejando en ocasiones un daño irreversible en la misma (análisis micro destructivo).

Este trabajo forma parte de un estudio interdisciplinario (IF-UNAM, Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte IIE-UNAM, Escuela Nacional de Artes Plásticas- UNAM, Museo Nacional de Arte del INBA) para el estudio de los materiales y técnicas de ejecución de las pinturas sobre tabla pertenecientes al periodo novohispano en México en el siglo XVI, las cuales fueron realizadas dentro del marco del proyecto PAPIIT UNAM IN402007. Se muestran los resultados obtenidos al aplicar la técnica SERS en el estudio de materiales pictóricos de referencia de tablas de pintura sobre madera elaboradas por el Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte del IIE-UNAM.

La importancia del estudio de la pintura novohispana radica en el conocimiento del proceso de adaptación de la pintura europea en nuestro país y su desarrollo del siglo XVI al XVIII para dar lugar a las formas de pintar en el México colonial. Si bien, también es indispensable contar con este tipo de información para determinar los procesos de conservación más adecuados a su materialidad.

Además de los resultados con la técnica SERS, se muestra el trabajo realizado con la implementación de un dispositivo de flujo de He utilizado para reducir o evitar el daño debido al láser en los materiales pictóricos de referencia y en el estudio de obras de época.

Al final de este trabajo se muestra la implementación y aplicación de las técnicas SERS y Raman con flujo de He en una obra original.

## **HIPÓTESIS**

En general las espectroscopias vibracionales permiten la caracterización material de obras de arte con un daño mínimo y un máximo de información en función de la complejidad del objeto.

En particular y en función de la composición del objeto, en la espectroscopia Raman puede existir fluorescencia y un deterioro debido al láser. La Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie (SERS) permite disminuir el fondo de fluorescencia y aumentar la intensidad de las bandas vibracionales en los espectros Raman obtenidos de los pigmentos de los materiales de referencia y en obras originales.

El uso de un flujo de Helio adaptado al espectrómetro Raman disminuye el micro deterioro debido al láser en los pigmentos de las tablas de referencia y en una obra original.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

El presente trabajo tiene como objetivo general el establecer una metodología para el estudio con espectroscopia Raman convencional, SERS y Raman con He para el estudio de pintura Novohispana mediante:

La búsqueda de las mejores condiciones de adquisición de espectros con SERS mediante la variación de parámetros experimentales, entre los cuales se encuentran: cantidad de  $\text{KNO}_3$ , tiempo y número de integraciones, intensidad del láser y sensibilidad del equipo.

Realizar el análisis de Raman con He de los pigmentos en los materiales pictóricos de referencia que presenten un deterioro con el láser para reducir el daño inducido.

Elaborar una base de espectros SERS a partir de pigmentos usados en pintura novohispana del siglo XVI para su futura utilización como patrones de referencia en el estudio de obras originales.

Identificar los pigmentos con SERS y Raman con flujo de He en la pintura sobre tabla perteneciente al ex convento de San Francisco Tepeyanco en Tlaxcala.

## **CONTENIDO DE LA TESIS**

El primer capítulo de este trabajo se enfoca en dar una descripción y una fundamentación teórica al efecto Raman, así como de la técnica SERS. El capítulo dos describe algunos de los trabajos que se han publicado sobre las diversas investigaciones realizadas con Raman y SERS por otros grupos en el mundo, así como el estudio en la elaboración de coloides metálicos como sustratos SERS. El capítulo tres da una descripción general sobre la pintura novohispana en los siglos XVI-XVII. El capítulo cuatro contiene la metodología experimental utilizada, mientras que en el último capítulo se presentan los resultados al utilizar Raman convencional, SERS y Raman con He para caracterizar

los materiales pictóricos de referencia y las pinturas sobre tabla que pertenecieron al ex convento de San Francisco Tepeyanco en Tlaxcala.

# Capítulo 1

## Fundamentos teóricos

Las técnicas espectroscópicas de caracterización Raman, e Infrarrojo, son casos de espectroscopia vibracional molecular por lo que son muy útiles para la identificación de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

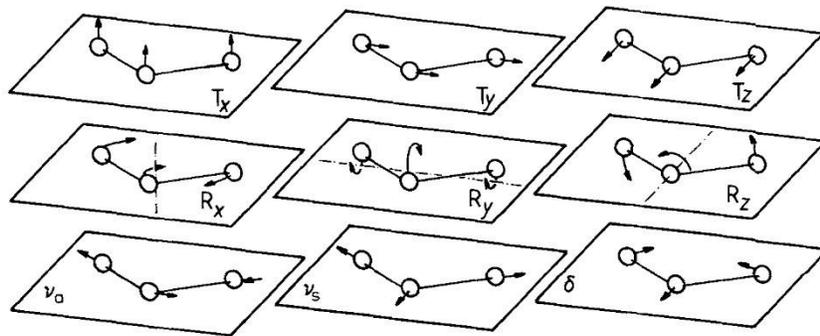
Aunque ambas técnicas se basan en vibraciones moleculares, cada una posee un tratamiento físico distinto, es decir, mientras que la espectroscopia Raman tiene su fundamento en la dispersión inelástica de fotones, la espectroscopia Infrarroja basa su funcionamiento en la absorción de los mismos.

La espectroscopia Raman en particular posee desventajas de detección debido a la fluorescencia del material. En años recientes se han investigado métodos como la técnica SERS que disminuye dicha fluorescencia e incrementa algunas bandas vibracionales con lo que la caracterización de materiales por ésta técnica presenta ventajas sobre la espectroscopia Raman convencional.

### 1.1. VIBRACIONES MOLECULARES

Las moléculas diatómicas tienen 6 grados de libertad, 3 de traslación, 2 de rotación y uno vibracional [7].

Las moléculas poliatómicas tienen  $3N$  grados de libertad; se especifican en lineales y no lineales, teniendo que las primeras poseen 3 grados de libertad traslacional, 2 grados de libertad rotacional y por lo tanto  $3N-5$  grados de libertad vibracional. Las moléculas no lineales como por ejemplo la molécula de  $H_2O$  (fig. 1.1) presentan 3 grados de libertad traslacional, 3 grados de libertad rotacional y  $3N-6$  grados de libertad vibracional [8].



**FIGURA 1.1.** Grados de libertad de movimiento de la molécula de agua; traslacionales (T), rotacionales (R), vibracional simétrico ( $v_s$ ), vibracional antisimétrico ( $v_a$ ) y vibracional de distorsión. Figura de la referencia [9].

### 1.1.1. Moléculas diatómicas

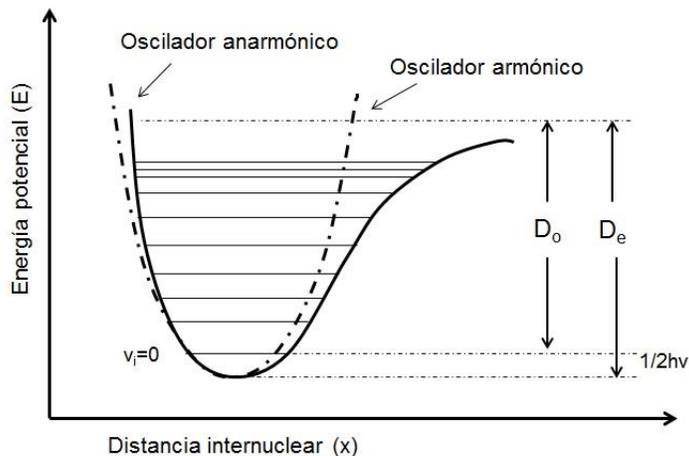
El mecanismo de oscilación de una molécula diatómica se simplifica al compararlo con un oscilador armónico cuya energía potencial viene dada por [10]:

$$U = \frac{1}{2} kx^2 \quad (1.1)$$

La energía vibracional en un oscilador armónico se encuentra cuantizada y viene dada por la expresión:

$$E_n = \sum_i h\nu \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) \quad \nu_i = 0, 1, 2, \dots \quad (1.2)$$

En donde  $\nu$  es la frecuencia vibracional armónica y  $\nu_i$  es el número cuántico vibracional [11].



**FIGURA 1.2.** Energía potencial del oscilador armónico (línea punteada) y anarmónico (línea continua) en función de la distancia internuclear. La diferencia de energía electrónica  $D_e$  es más grande que la energía de disociación  $D_0$ .

Bajo ciertas condiciones, una molécula puede trasladarse a otro estado de energía ( $\Delta n = \pm 1$ ).

Sin embargo, es aún más aproximado introducir la idea del oscilador anarmónico<sup>i</sup>, pues en este caso, la separación de los niveles adyacentes comienza a ser más pequeña para valores grandes del número cuántico vibracional hasta que el límite de disociación es alcanzado (fig. 1.2). La energía de este oscilador viene dada por:

$$E_n = h\nu \left( v_i + \frac{1}{2} \right) - hX_e\nu_e \left( v_i + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.3)$$

En donde  $X_e\nu_e$  define la magnitud de la anarmonicidad [10].

### 1.1.2. Modos normales de oscilación en moléculas poliatómicas

En las moléculas diatómicas la vibración de los núcleos ocurre a lo largo de la línea que los conecta (oscilador armónico), sin embargo, en las moléculas poliatómicas cada núcleo realiza su propia oscilación armónica; cada vibración molecular puede ser representada como una superposición de un número de *vibraciones normales* [11]. Las energías cinética y potencial de una molécula con N átomos se pueden escribir en coordenadas generalizadas como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} b_{ij} q_i q_j \quad (1.4)$$

En donde:

$$b_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_i=q_j=0} \quad q_i q_j \quad (1.5)$$

Remplazando las expresiones anteriores en la ecuación de Lagrange y haciendo:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (1.6)$$

Se tiene que:

$$\sum_{i=1}^{3N} [\ddot{q}_i + b_i q_i] = 0 \quad (1.7)$$

En donde se ha usado el hecho de que  $b_{ij}=0$  si  $i \neq j$ . Se considera la solución de la forma:

$$q_i = q_i^0 \text{sen}(\sqrt{b_i}t + \delta_i) \quad (1.8)$$

<sup>i</sup> El cambio en el momento dipolar es no linealmente proporcional a la coordenada de desplazamiento nuclear.

Remplazando por coordenadas normales ( $q_k = \sum B_{ki} Q_i$ ) se tiene que eligiendo correctamente a  $B_{ki}$  la energía cinética y potencial se pueden escribir como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \quad y \quad V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \quad (1.9)$$

Aplicando nuevamente 1.6 se obtiene una solución de la forma:

$$Q_i = Q_i^0 \text{sen}(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \quad (1.10)$$

En donde la frecuencia normal de oscilación viene dada por:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \quad (1.11)$$

Volviendo a coordenadas generalizadas y considerando el caso en el que una de las vibraciones normales es excitada ( $Q_1^0 \neq 0, Q_2^0 = Q_3^0 = \dots = 0$ ), es decir, todos los núcleos se mueven con la misma frecuencia y la misma fase, entonces:

$$q_k = \sum_l B_{kl} Q_l^0 \text{sen}(\sqrt{\lambda_l} t + \delta_l) \quad (1.12)$$

Que es la superposición de todas las vibraciones normales [12].

### 1.1.3. Momento dipolar y polarizabilidad

El momento dipolar  $\mu$  es una función de la magnitud de las cargas atómicas y su posición [10], se expresa como una expansión en series alrededor de su posición de equilibrio como:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (1.13)$$

En donde  $\mu_0$  es el momento dipolar permanente; el desplazamiento  $q$  es de la forma

$$q(t) = q_0 \cos(\omega_0 t).$$

La absorción infrarroja (IR) surge de la resonancia entre la radiación IR y la frecuencia vibracional de alguno de los modos normales de vibración de la molécula (fig. 1.1), resonancia originada debido al cambio en el momento dipolar de la molécula con respecto a su movimiento vibracional (primera parcial en 1.13). Cuando un fotón con frecuencia de resonancia encuentra una molécula, el fotón desaparece y la molécula es elevada a un nivel de energía vibracional [13, 11].

El momento dipolar  $\mu$  es cero para moléculas diatómicas homonucleares, con lo que todas las transiciones vibracionales están prohibidas [14].

La polarizabilidad se define como la facilidad de deformación de una nube electrónica debido a un campo eléctrico [15]. La polarizabilidad es un tensor que representa el volumen y la forma de la nube electrónica molecular [11]:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yx} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

En la dispersión Raman, la interacción de la polarizabilidad con la radiación entrante induce un momento dipolar en la molécula; la radiación emitida por este momento dipolar inducido, contiene la dispersión Raman observada [13].

Aunque ambas técnicas (Raman en Infrarrojo) son de carácter vibracional, ambas presentan ventajas y desventajas para la caracterización de materiales; en la tabla 1.1 se muestra una comparación entre las técnicas espectroscópicas Raman e Infrarrojo.

**TABLA 1.1.** Comparación entre las espectroscopias Raman e infrarroja [10].

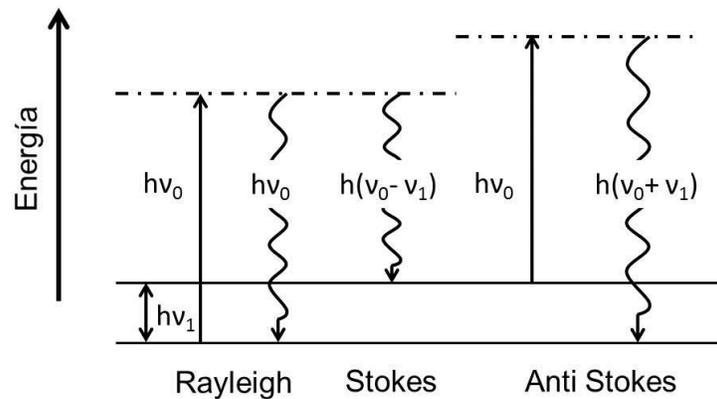
	<b>Raman</b>	<b>Infrarrojo</b>
Preparación de la muestra	Muy simple	Muy simple
Líquidos	Muy simple	Muy simple
Polvos	Muy simple	Simple
Polímeros	Muy simple*	Simple
Gases	Simple	Muy simple
Vibraciones más intensas	Simétricas	Asimétricas
Soluciones acuosas	Muy simple	Muy difícil
Análisis cuantitativo	Bueno	Bueno
Modos de baja frecuencia	Excelente	Difícil

\*Verdadero para FT-Raman a 1064 nm de excitación

## 1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

El efecto Raman fue reportado por primera vez en 1928 por los físicos hindúes Chandrasekhara V. Raman y Kariamanickam S. Krishnan [16], dicho efecto se origina a partir de la polarización electrónica de las moléculas debida a la luz ultravioleta, visible y de infrarrojo cercano [12].

Cuando una molécula es irradiada por luz monocromática, dos procesos se pueden llevar a cabo: la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman; el primero ocurre cuando un fotón colisiona elásticamente con la molécula, es decir, la radiación incidente y la radiación dispersada son de la misma frecuencia; el segundo y menos frecuente [12] ocurre si la radiación incidente difiere de la dispersada (colisión inelástica) [17]. Si la molécula se encuentra en el estado fundamental y después de una colisión inelástica llega a un estado vibracional virtual excitado inestable (raya punteada en la figura 1.3), la energía del fotón dispersado es menor a la energía del fotón incidente (Raman Stokes); si por el contrario la molécula se encuentra en un estado excitado, puede ocurrir que la energía del fotón dispersado sea de mayor energía que el fotón incidente (Raman anti Stokes).



**FIGURA 1.3.** Dispersión de Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti Stokes.

La distribución de Boltzmann<sup>ii</sup>[18]:

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (1.15)$$

Impone una restricción sobre el número de estados ocupados, de manera que a temperatura ambiente,  $\Delta E$  (diferencia de energía entre dos estados) es mucho mayor que  $kT$  (energía térmica) donde  $k$  es la constante de Boltzmann, con lo que el número de moléculas en el estado fundamental  $\nu=0$  es mayor. Con esto, la probabilidad de observar el efecto Raman anti Stokes es mucho menor que la probabilidad de observar el efecto Raman Stokes.

<sup>ii</sup>  $g_i, g_0$  son las degeneraciones de los estados, o número de estados con energía  $E_i$  y  $E_0$ , respectivamente.

A diferencia del infrarrojo, el efecto Raman es observable tanto para moléculas diatómicas homonucleares como para moléculas diatómicas heteronucleares, debido a que la polarizabilidad de los enlaces varía periódicamente en fase con las vibraciones de tensión [19].

### 1.2.1. Mecanismo de la dispersión Raman y Rayleigh

El campo eléctrico de un haz de luz monocromática con frecuencia  $\nu_{ext}$  que incide sobre una molécula induce un momento dipolar en la misma debido a la interacción con la nube electrónica. Dicho campo eléctrico se puede expresar como:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ext}t) \quad (1.16)$$

El momento dipolar inducido  $m$  se expresa como:

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ext}t) \quad (1.17)$$

El cambio en la polarizabilidad con respecto al desplazamiento vibracional puede ser expresado en series de Taylor como:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (1.18)$$

La distancia internuclear se puede escribir como:

$$q = (r - r_{eq}) = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (1.19)$$

Es decir, el cambio en la distancia internuclear varía con la frecuencia de vibración  $\nu_v$ ;  $r_m$  es la separación internuclear máxima con respecto de la posición de equilibrio. Sustituyendo la ecuación 1.19 en 1.18 se tiene que:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (1.20)$$

En donde se han despreciado los términos de orden superior.

Sustituyendo la última expresión en la ecuación 1.17 se tiene que el momento dipolar inducido  $m$  es de la forma:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ext}t) + \frac{E_0 r_m}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \cos[2\pi(\nu_{ext} - \nu_v)t] + \frac{E_0 r_m}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \cos[2\pi(\nu_{ext} + \nu_v)t] \quad (1.21)$$

Siendo que el primer término está asociado a la dispersión Rayleigh, que ocurre a una frecuencia de excitación de  $\nu_{ext}$ ; el segundo y tercer término representa la dispersión Raman-Stokes que

ocurre a una frecuencia de  $(\nu_{\text{ext}} - \nu_v)$  y a la Raman anti Stokes con frecuencia de  $(\nu_{\text{ext}} + \nu_v)$  respectivamente [19].

### 1.2.2. Reglas de selección

La conservación del momento angular y la paridad imponen restricciones sobre transiciones cuánticas de la molécula [11]

El momento de transición vibracional Raman  $R_v$  está dado como<sup>iii</sup>:

$$R_v = \int \Psi_v'^* \alpha \Psi_v'' dq = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 A \int \Psi_v'^* q \Psi_v'' dq + \dots \quad (1.22)$$

En donde el primer término es distinto de cero solo si  $\Delta v = \pm 1$ , lo cual constituye la regla de selección para transiciones vibracionales fundamentales Raman. Al igual que en infrarrojo, se tienen transiciones de sobretonos más débiles en  $\Delta v = \pm 2$ .

La variación de la polarizabilidad con respecto a la distancia internuclear es más pequeña que la variación del momento dipolar con respecto a la misma, es por eso que las intensidades Raman son menores que las intensidades en el infrarrojo [14].

Las intensidades en las transiciones Raman son proporcionales a  $|R_v|^2$ , las cuales dependen de la forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo [19].

### 1.2.3. Efecto Raman vs Fluorescencia

El efecto Raman es un proceso en el que el fotón incidente no necesita ser absorbido; dicho proceso es casi instantáneo para ambos fotones (incidente y dispersado), los cuales están altamente conectados a través del proceso de dispersión.

El fenómeno de fluorescencia es también un efecto en donde intervienen dos fotones y sin embargo, es un proceso no instantáneo que dura alrededor de  $10^{-5}$ s en donde el proceso de emisión es completamente independiente de la absorción inicial.

Experimentalmente en la espectroscopia Raman ambos efectos están presentes, lo que conlleva a la dificultad de la adquisición de espectros Raman cuando existe una intensa señal de fondo debido a la fluorescencia.

---

<sup>iii</sup> En donde  $\Psi_v'$  y  $\Psi_v''$  son las funciones de onda vibracionales correspondientes a los estados inferior y superior respectivamente.

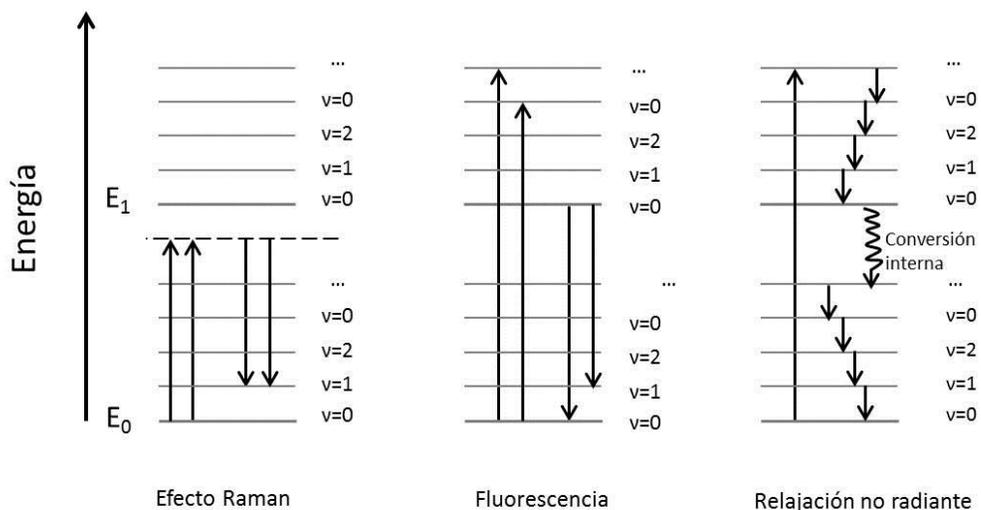
### Mecanismo de fluorescencia [20]

Este mecanismo está basado en la excitación de átomos o moléculas por absorción de radiación electromagnética; la excitación de estas especies conduce a un proceso de relajación hacia el estado fundamental a través de la emisión del exceso de energía en forma de fotones.

Existen distintos procesos por los que un átomo o molécula excitados pueden devolver la energía extra. Entre los más importantes se encuentra el de relajación no radiante y la fluorescencia.

En la relajación no radiante, el exceso de energía es liberado por colisiones entre las moléculas del medio lo cual conduce a un incremento en la temperatura del mismo.

En la fluorescencia, las moléculas excitadas electrónicamente pueden decaer a cualquiera de los estados vibracionales del estado inferior (fig. 1.4).



**FIGURA 1.4.** Esquematización de los efectos Raman, Fluorescencia y relajación no radiante de una molécula hipotética con estados de energía electrónica fundamental  $E_0$  y primer estado excitado electrónico  $E_0$ .

Las bandas de fluorescencia molecular se componen de bandas de longitud de onda mayores en comparación con las bandas de la radiación absorbida, a éste desplazamiento o desviación a longitudes de onda mayores se le conoce como *desplazamiento de Stokes*.

### Especies fluorescentes [20]

Las moléculas fluorescentes en principio deberían ser todas aquellas que sean capaces de absorber radiación y sin embargo esto no es así, pues su estructura permite seguir caminos no radiantes para relajarse.

Los compuestos que contienen anillos aromáticos proporcionan una mayor emisión de fluorescencia molecular. Ciertos compuestos carbonílicos alifáticos y alicíclicos y estructuras de dobles enlaces conjugados también presentan fluorescencia. Experimentalmente se ha observado que las moléculas rígidas<sup>iv</sup> presentan una mayor fluorescencia pues en estas moléculas la posibilidad de relajación por vías vibracionales es mucho menos probable, por lo que la única vía es la fluorescencia.

#### 1.2.4. Sección eficaz de dispersión Raman

El total de la luz de la dispersión Stokes promediada sobre todas las orientaciones moleculares arbitrarias  $I_{RS}$  es proporcional al flujo incidente de fotones  $I_0$ , con lo que:

$$I_{RS} = \sigma_{RS} I_0 \quad (1.23)$$

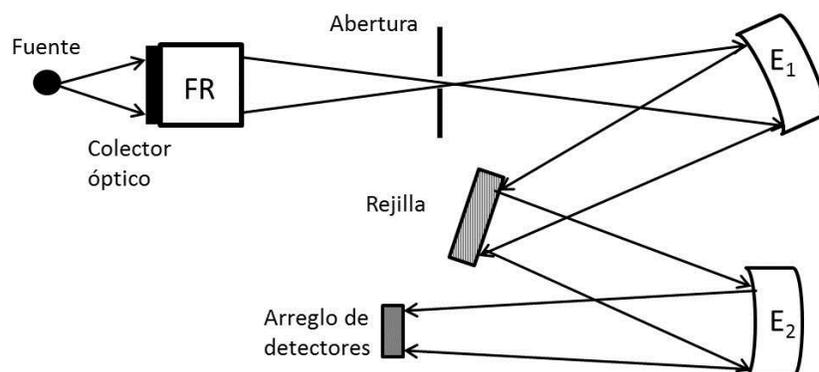
en donde la constante de proporcionalidad es la sección eficaz Raman  $\sigma_{RS}$  la cual es proporcional al cuadrado de la derivada de la polarizabilidad para la transición vibracional  $n$  a  $m$ , (es decir,  $\alpha' = \partial\alpha/\partial Q$ ) y a la cuarta potencia de la frecuencia de dispersión  $\omega_s$  con lo que

$$\sigma_{RS} = c\omega_s^4 |\alpha'_{nm}|^2 \quad (1.24)$$

en donde C son constantes numéricas [11].

#### 1.2.5. Instrumentación [10]

Un espectrómetro Raman típico consiste en una fuente de excitación láser (UV, visible o infrarrojo cercano), un colector óptico, un analizador espectral (monocromador o interferómetro) y un detector (fig. 1.5).



**FIGURA 1.5.** Esquema de un arreglo simple de instrumentación Raman basado en un monocromador simple. El colector óptico direcciona la luz hacia en filtro Rayleigh (FR) para eliminar la radiación Rayleigh; E1 y E2 son espejos.

<sup>iv</sup> Moléculas en las que los átomos no pueden vibrar a lo largo de la línea de separación.

El colector óptico debe ser capaz de recolectar en gran medida la luz de la dispersión Raman de la muestra y de transferirla al monocromador o interferómetro; el sistema de detección se encuentra orientado a 90° referente a la muestra en donde la radiación Rayleigh es menor. El uso de arreglos de detectores y la implementación de monocromadores de alto rendimiento con filtros para la exclusión de la dispersión Rayleigh han mejorado enormemente los sistemas de dispersión Raman.

Dos filtros comúnmente utilizados para eliminar la luz de la dispersión Rayleigh son los de ranura holográfica y los filtros de banda dieléctrica.

El arreglo de detectores se conforma principalmente de arreglos de fotodiodos o CCD's (dispositivos acoplados de carga) en donde cada pixel registra una distinta banda espectral.

Se utiliza un instrumento de multicanal para escanear el rango espectral completo (en secciones) sin perder resolución espectral debido a la limitante de la cantidad de pixeles.

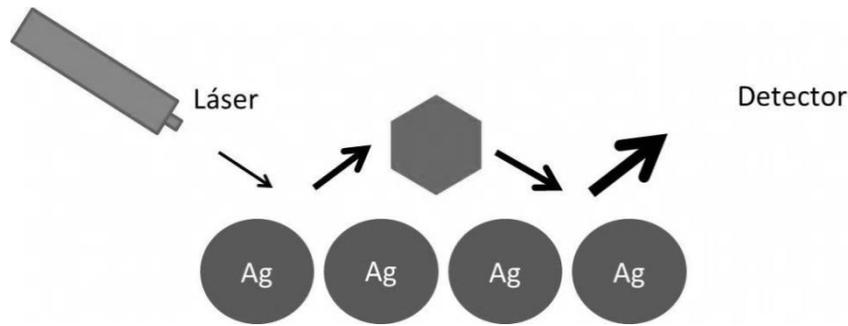
### **1.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA EN SUPERFICIE (SERS)**

Al irradiar una esfera de metal con dimensiones mucho menores que la longitud de onda de la luz incidente se observan multipolos de plasmón de superficie<sup>v</sup> oscilantes debidos a la variación temporal del vector del campo eléctrico de dicha luz [21]. Este tipo de mecanismo electromagnético combinado con un mecanismo químico, son la base para el efecto SERS que fue descubierto en 1974 por M. Fleischman *et al.* [5], el cual consiste en la amplificación de la intensidad de las bandas vibracionales Raman (fig. 1.6) y en la disminución de la fluorescencia del material. En particular, la dispersión y la absorción de la luz por pequeñas nanopartículas de metal son centrales en el efecto SERS [11].

Los plasmones poseen energías discretas de manera que las transiciones electrónicas entre las mismas, dan lugar a la extinción (absorción + dispersión) de la luz incidente, lo que explica la coloración en estos sistemas [22]. La resonancia plasmónica necesaria para que el efecto SERS se lleve a cabo depende en gran medida de la función dieléctrica del metal y de la forma y tamaño de la nanopartícula; los sustratos SERS activos deben estar en un intervalo dimensional de entre 5 y 100 nm [23].

---

<sup>v</sup> Oscilaciones colectivas de los electrones de conducción.



**FIGURA 1.6.** Esquema que representa el fenómeno de amplificación de la intensidad del campo electromagnético por nanoestructuras metálicas. El campo es amplificado por la nanoestructura y se irradia hacia la molécula. La radiación Raman Stokes proveniente de la molécula incide nuevamente sobre la nanoestructura que emite un campo nuevamente amplificado hacia el detector.

### 1.3.1. Mecanismo electromagnético de SERS

#### *Función dieléctrica para sólidos [11]*

Para un campo oscilante externo incidente sobre un material, la “constante” dieléctrica (permitividad)  $\epsilon$  es una función de la frecuencia<sup>vi</sup> denominada función dieléctrica  $\epsilon(\omega)$ . La función dieléctrica está relacionada con el índice de refracción del material  $n$  como:

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (1.25)$$

En una aproximación semiclásica la ecuación del oscilador de Lorentz describe como pequeños osciladores a los electrones del sistema atómico en presencia de un campo eléctrico externo oscilante; esta ecuación se expresa como:

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial x}{\partial t} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E \quad (1.26)$$

En donde  $\gamma$  y  $\omega_0$  representan el factor de extinción y la frecuencia natural del oscilador respectivamente.

Si el campo incidente es una onda plana polarizada en la componente  $X$ , entonces el desplazamiento debido al campo es de la forma:

$$x = x_0 e^{-i\omega t} \quad (1.27)$$

Sustituyendo la última expresión en la ecuación 1.26, y despejando para  $X_0$  y sustituyendo este valor en la densidad de polarización se encuentra que la función dieléctrica es:

<sup>vi</sup> También de la longitud de onda dado que  $\omega = 2\pi c/\lambda$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (1.28)$$

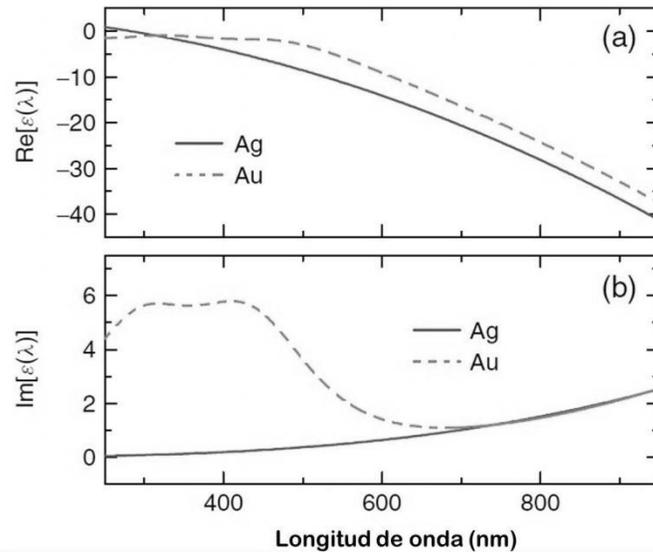
En donde  $\omega_p^2$  es la frecuencia de plasma definida como  $\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_0$ .

Para el caso de un metal, los electrones se encuentran relativamente libres por lo que en la ecuación 1.26  $\omega_0=0$ , es decir, no hay fuerzas restitutivas. Siguiendo un desarrollo similar al anterior y tomando en cuenta que la densidad de corriente es el producto de la conductividad eléctrica por el campo eléctrico ( $J=\sigma E$ ), se llega a que la función dieléctrica para metales es:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 \frac{1}{\omega^2 - i\omega\tau^{-1}} \quad (1.29)$$

En donde  $\tau=1/\gamma$  es el tiempo de relajación, es decir, el tiempo que le toma a una carga eléctrica fuera de su posición de equilibrio regresar a ella. La ecuación 1.29 es conocida como el *modelo de Drude* en física del estado sólido.

En algunos materiales como lentes, prismas, etc., la función dieléctrica y el índice de refracción son números reales positivos ( $\varepsilon, n \geq 1$ ); sin embargo, para una longitud de onda dada, la función dieléctrica del material será un número complejo y el material no será transparente. La función dieléctrica de los metales es una función compleja debido a su estructura electrónica.



**FIGURA 1.7.** Parte real (a) e imaginaria (b) de la función dieléctrica de Au y Ag descritas por el modelo de Drude. Fig. de la referencia [24].

Las partes imaginarias de la función dieléctrica para Au y Ag son más grandes que sus respectivas partes reales (fig. 1.7). La parte imaginaria está siempre relacionada con la absorción del material (si  $im[\varepsilon(\omega)] = 0$ , entonces el material no absorbe radiación) [24].

### Absorción y dispersión de la luz por nanopartículas.

Las partículas de escala nanométrica pueden absorber luz directamente mientras que las superficies suaves no tienen esta propiedad. Cuando las nanopartículas metálicas son más pequeñas en relación con la longitud de onda incidente, la absorción domina sobre el proceso de dispersión y viceversa. [22] El problema de absorción y dispersión de luz por esferas de metal está resuelto de una forma rigurosa y exacta en la teoría de Mie. Debido a que las nanopartículas son más pequeñas en comparación con la longitud de onda de la luz incidente, entonces se puede utilizar la aproximación electrostática o teoría de Rayleigh.

Para encontrar los campos electromagnéticos absorbidos y dispersados por una nanopartícula de metal, se usa el modelo de una esfera aislada que se encuentra inmersa en un medio dieléctrico ( $\epsilon_m$ ), a la que se le ha irradiado con un campo electromagnético  $E_0$  polarizado.

Se encuentra que el potencial fuera de la esfera está dado como:

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos\theta + \left[ \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right] \frac{a^3}{r^3} E_0 r \cos\theta \quad (1.30)$$

En donde el primer sumando expresa el potencial lejos de la esfera ( $r \rightarrow \infty$ ) mientras que el segundo es el potencial de dispersión de la esfera  $\Phi_{sca}$ .

Del gradiente de un potencial,  $-\nabla\phi = E$ , se obtiene una expresión para el campo eléctrico dispersado por la nanopartícula, el cual es:

$$E_{sca} = \left[ \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right] \frac{a^3}{r^3} E_0 (2\cos\theta + \sin\theta) \quad (1.31)$$

La cual es una expresión similar al campo eléctrico debido a un dipolo en el centro de una esfera, es decir, el campo eléctrico oscilante induce un dipolo eléctrico en la partícula desplazando una parte de los electrones móviles deslocalizados en una dirección, por lo que se encuentra que la polarizabilidad en una nanoesfera de metal está dada por:

$$\alpha = a^3 g \quad (1.32)$$

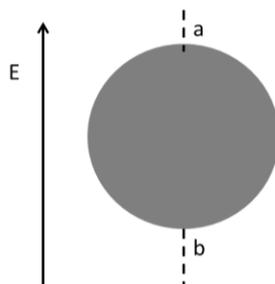
En donde el factor  $g$  es el promedio de amplificación del campo eléctrico definido como:

$$g = \left[ \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m} \right] \quad (1.33)$$

La condición de resonancia es que  $\epsilon(\omega) = -2\epsilon_m$ , condición que no se puede satisfacer en su totalidad debido a la presencia de la parte imaginaria de la función dieléctrica; dicha condición está limitada por qué tan pequeña sea  $Im[\epsilon(\omega)]$  para una longitud de onda particular.

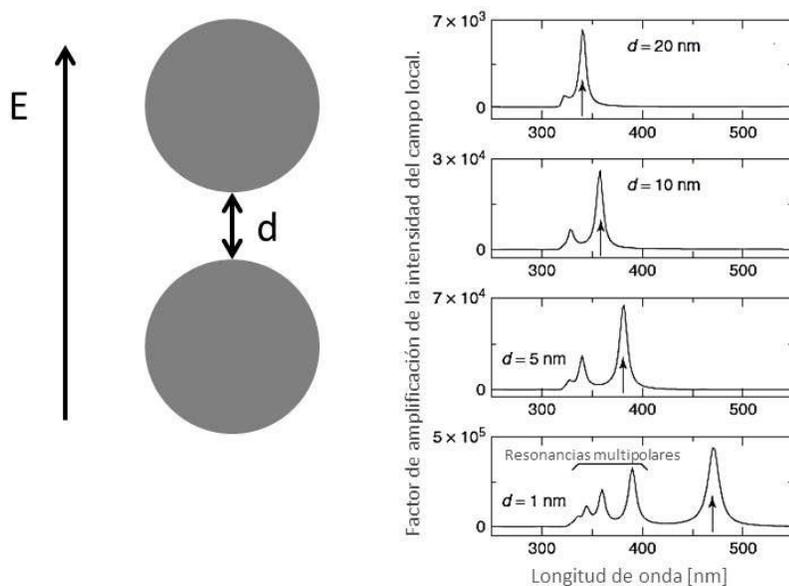
### Amplificación del campo local [24]

En la superficie de la esfera existen dos puntos orientados en dirección al campo eléctrico incidente en los cuales el campo local es más grande (fig. 1.8) debido a la superposición del campo eléctrico incidente con el dipolo inducido, con lo que en estos dos puntos los dos efectos están sumados.



**FIGURA 1.8.** Amplificación del campo local en los puntos a y b.

Los dipolos inducidos aparecen en cualquier nanoestructura. Una de las propiedades importantes que se tienen cuando hay presencia de dos nanoestructuras lo suficientemente próximas entre sí, es la aparición de resonancias de plasmón acopladas. La interacción de los dipolos inducidos cambia la configuración espacial de los campos y la energía intrínseca de las resonancias. La superposición de ambas resonancias se concentra en la brecha entre dos cilindros (por ejemplo), dicha resonancia tiene un corrimiento hacia el rojo con respecto a la de cada cilindro aislado (figura 1.9).



**FIGURA 1.9.** Cambio en la intensidad y posición del pico de resonancia acoplada para diferentes distancias entre dos cilindros metálicos de Ag de 50nm de radio. Fig. de la referencia [24].

En donde también la intensidad del pico de resonancia cambia. Esta amplificación de la intensidad del campo en la brecha entre dos objetos nanométricos metálicos es conocida como ‘punto caliente’ (hot spot en inglés).

#### *Polarización del sistema esfera-molécula*

La señal de la dispersión Raman de una molécula cerca de una esfera metálica consta de dos componentes. La primera de ellas está formada por el dipolo inducido

$$p_1 = \alpha_M E_r \quad (1.34)$$

por la molécula de polarizabilidad  $\alpha_M$  colocada en un punto del campo local  $E_r$ , en donde  $p_1$  oscila con la frecuencia Raman  $\omega$ .

La segunda componente es la del campo dispersado por la molécula  $E_{DIP}(\omega)$  la cual está relacionada con  $p_1$ . El nuevo campo  $E_{DIP}(\omega)$  polariza a la esfera e induce un dipolo

$$p_2 = 4\pi\epsilon_0 g \alpha^3 E_{DIP}(\omega) \quad (1.35)$$

El potencial para este caso es el mismo definido por la ecuación 1.30; obteniendo el gradiente de este potencial, y a un ángulo  $\theta=0$  que implica que la molécula está localizada en la posición de máxima amplificación, se tiene que el cuadrado del campo dispersado viene dado por la expresión [11]:

$$E_{SC}^2 = (1 + 2g)(1 + 2g_0)E_0^2 \quad (1.36)$$

En donde el factor  $(1+2g)(1+2g_0)$  da una idea de la magnitud de la amplificación del campo local.

La dispersión total Raman observada en SERS a una distancia lejana del complejo esfera-molécula no es más que el campo eléctrico creado por  $p_1$  ( $E_{DIP}(\omega)$ ) coherentemente incorporado con el campo dado por  $p_2$  ( $E_{SC}(\omega)$ ). El poder total radiado es proporcional a  $|p_1 + p_2|^2$  y puede ser comparado con el poder radiado por la molécula en ausencia de la nanoesfera metálica,  $p_M$ , con lo que el factor de amplificación está dado por [11]:

$$EF = \frac{|p_1 + p_2|^2}{|p_M|^2} \quad (1.37)$$

Este factor de amplificación no incluye ningún cambio en el valor de la derivada de la polarizabilidad (efecto químico), el cual es debido a la proximidad de la molécula con la nanoesfera [11].

### *Nanopartículas como sustratos de SERS*

Para una longitud de onda en el rango visible, el oro y la plata son metales que se acercan a la condición de resonancia, por lo que son comúnmente utilizados como sustratos de SERS. El tamaño de la nanopartícula es un aspecto fundamental a tomar en cuenta pues no debe ser del orden o mayor que la longitud de onda incidente puesto que se excitan progresivamente multipolos de orden mayor que no son eficaces para la intensificación de SERS. Si las nanopartículas son demasiado pequeñas ( $<5nm$ ) la conductividad efectiva del metal disminuye y no se pueden tratar como objetos cuánticos [23].

Se ha demostrado experimentalmente que los mejores sustratos amplificadores SERS no son las nanopartículas esféricas sino que algunos arreglos de agregados de las mismas y estructuras aleatorias fractales, puesto que mientras la esfera resuena en una frecuencia particular, un esferoide lo hace en tres distintas frecuencias, y un fractal aleatorio puede resonar a cualquier frecuencia dada [11].

### **1.3.2 Mecanismo químico**

#### *Fisorción y quimisorción*

La nube electrónica del adsorbato (representada por el volumen  $\alpha(Q,\omega)$ ) es distorsionada por la interacción con la superficie de la nanoestructura metálica. Cuando la entalpía de adsorción es más grande que  $-25kJmol^{-1}$ , la interacción lleva el nombre de *fisorción* o *adsorción física*, en donde el potencial decae como  $\frac{1}{d^3}$  con respecto a la distancia de la superficie a la molécula. En general, las moléculas se mantienen unidas a la superficie de la nanoestructura por medio de fuerzas de Van Der Waals, con lo que la molécula en cuestión mantiene su integridad [11,25].

Si la entalpía de la adsorción es más negativa (por ejemplo  $-40 kJmol^{-1}$ ) y comparable con la energía de un enlace químico, nos referimos a la *quimisorción* la cual representa un enorme cambio en el volumen  $\alpha(Q,\omega)$ , lo cual implicaría una reorientación molecular. Generalmente, en una superficie de plata, la quimisorción se lleva a cabo a través de la formación de un enlace Ag-N, Ag-S, Ag-O o Ag-X (X=halógeno) que puede ser observado en la región espectral  $100cm^{-1}$ - $300 cm^{-1}$  [11].

#### *Fenómeno de transferencia de carga*

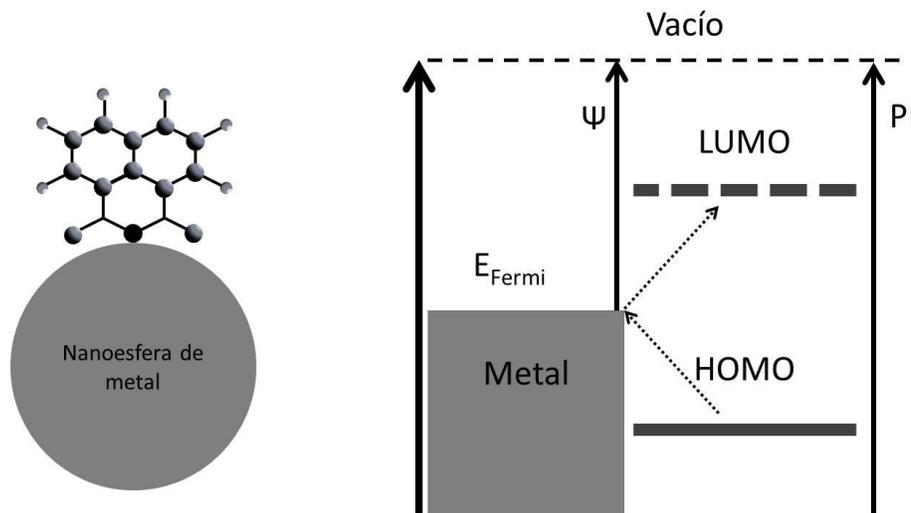
Cuando se produce una adsorción directa de la molécula sobre el metal, la nube electrónica de la misma se distorsiona. Si la energía de esta adsorción es débil (fisorción), el cambio en la polarizabilidad de la molécula es muy pequeña por lo que el espectro SERS obtenido será muy similar al espectro Raman convencional. Si por el contrario, la energía de adsorción es comparable con la de un enlace químico (quimisorción), la modificación de la nube electrónica de la molécula

será significativa y la intensificación de la señal será mayor. Experimentalmente se tiene que la luz dispersada Raman Stokes promediada sobre todas las orientaciones moleculares aleatorias  $I_{RS}$  (fotones  $^{-1}$ ) es directamente proporcional al flujo entrante de fotones  $I_0$  ( $I_{RS}=\sigma_{RS}I_0$ ), con lo que se tiene que una reorientación molecular induce una dirección preferencial con lo que al utilizar luz polarizada los grupos simétricos de los siguientes modos Raman podrán ser distinguidos (sobretonos) [11, 23].

Cuando las moléculas se adsorben sobre la superficie de la nanoestructura (quimisorción), ocurre un mecanismo de transferencia de carga denominado *mecanismo químico*. El fenómeno de transferencia de carga ocurre principalmente cuando un electrón del nivel de Fermi del metal es llevado a un orbital molecular libre y viceversa [11].

La transferencia de carga puede ocurrir desde el orbital HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) al nivel de Fermi del metal, o desde éste al LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía); por lo regular, la transferencia de carga ocurre desde el metal hacia la molécula adsorbida (fig. 1.10) [23].

Otro tipo de fenómeno de transferencia de carga ocurre a través de la producción de la dispersión Raman resonante del complejo metálico formado por la molécula adsorbida.



**FIGURA 1.10.** Diagrama del mecanismo de transferencia de carga entre el metal y la molécula;  $PI$  es el potencial de ionización del adsorbato,  $\Psi$  es la función de trabajo del metal.

# Capítulo 2

## Antecedentes

La espectroscopia Raman es de gran importancia en el estudio de patrimonio cultural, debido a su alta especificidad y a que no requiere toma de muestra alguna, ya que se puede aplicar directamente al objeto, por ello se han publicado numerosos trabajos en donde se usa esta técnica para conocer los materiales presentes en objetos de interés cultural.

Debido a los problemas de baja sensibilidad y de fluorescencia que algunos materiales orgánicos (pigmentos, colorantes, barnices o aglutinantes, etc.) poseen, un gran número de autores (como se verá más adelante) han reportado trabajos en donde se utiliza la técnica de Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie SERS, en la adquisición de espectros de tan importantes objetos.

### 2.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA ESTUDIO DE PATRIMONIO CULTURAL

La identificación de pigmentos sobre manuscritos, pinturas, esmaltes, cerámicas, estucos, papiros, policromías, artefactos arqueológicos, etcétera, es muy importante para la comprensión de la historia del objeto y, a su vez, brinda información para las técnicas de conservación y restauración [26].

Debido a su potente poder de teñido y a su predisposición para decolorarse, los colorantes orgánicos y pigmentos son a menudo un componente menor en una matriz más compleja como lo es una pintura, ejemplo de ello, es el hecho de que una pintura al óleo pueda contener una variedad de materiales como colorantes orgánicos e inorgánicos, resinas, gomas, ceras y aceites, todos ellos predispuestos al envejecimiento y degradación [27].

La espectroscopia Raman ha emergido como una poderosa herramienta para la identificación de colorantes y pigmentos, con lo que un buen número de especialistas la han utilizado para el estudio de diferentes objetos de interés cultural, por ejemplo, se tiene el análisis con microscopía Raman de los *Evangelios de Lindisfarne* (que se encuentran en la Biblioteca Nacional del Reino Unido (British Library), con el que fue posible identificar la paleta de colores utilizada, y más específicamente la presencia de índigo en vez de lazurita como se esperaba de acuerdo a un análisis visual realizado en 1960 [28].

Se analizó un tratado árabe denominado *El libro de las curiosidades de las ciencias y maravillas para los ojos* el cual contiene una serie de mapas tempranos y diagramas celestiales que fueron

importantes para la cartografía medieval (fig. 2.1) con espectroscopia Raman y SEM-EDX (Microscopía Electrónica de Barrido- análisis por dispersión de energía de rayos X). Pigmentos como cinabrio, oropimente, lazurita, índigo, negro de carbón, blanco de plomo, una forma de verdigris y Rojo de tierra fueron identificados como pigmentos utilizados en el tratado [29].



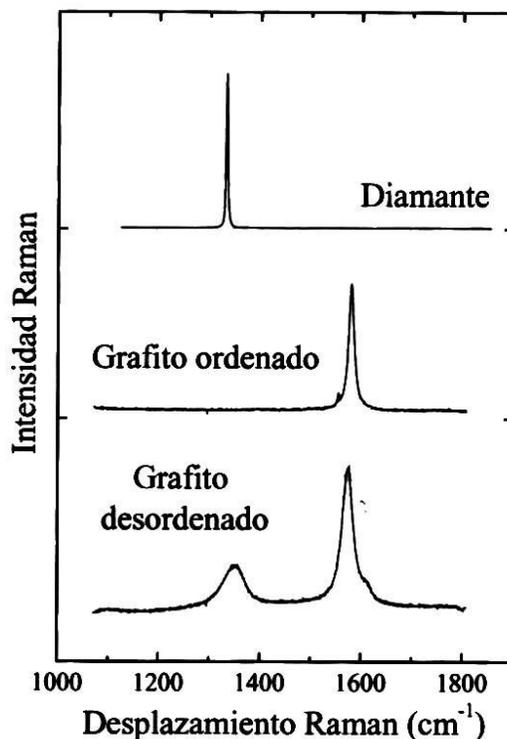
**FIGURA 2.1.** Mapa de Sicilia; folio del libro II del tratado árabe. Figura de la referencia [29].

Es posible ubicar temporalmente un objeto a partir de los pigmentos con los que fue elaborado (debido a que se conoce la época de uso de los mismos), tal es el caso del estudio realizado a una pintura mural de una casa perteneciente a la familia Gastañaduy (España) en el cual, la presencia de pigmentos sintéticos como azul ultramarino, permitieron datar esta obra no antes de 1828 – 1830; en conjunto con estos resultados y el hecho de que se utilizara papel artesanal en vez de papel moderno, permitió establecer su elaboración de la obra entre 1828 y 1840 [30].

La identificación de pigmentos permite determinar en algunos casos si alguna pieza es una falsificación, como el estudio realizado a seis papiros egipcios supuestamente datados en el año 1250 D. C. (estudio realizado con espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido SEM-EDX, y análisis con microscopio de luz polarizada PLM), en donde se encontraron pigmentos sintéticos modernos como azul de Prusia (utilizado a partir de 1704) , azul ultramarino (después de 1828), amarillo Hansa (después de 1910), blanco de anatasa (después de 1923), azul y verde de

ftalocianina (1936), con lo que estos papiros fueron elaborados con pigmentos modernos (entre 1704-1950) [31].

El espectro Raman está determinado tanto por los átomos constituyentes del material como por los enlaces entre los átomos y su disposición, por lo que el espectro proporciona también información sobre la estructura cristalográfica; los espectros Raman de materiales con la misma composición pero diferente estructura son muy distintos entre sí, como lo muestra la figura 2.2 [32].



**FIGURA 2.2.** Espectros Raman de grafito desordenado, grafito ordenado y diamante en donde se muestra una clara diferencia debida a la estructura cristalina. Imagen de la referencia [32].

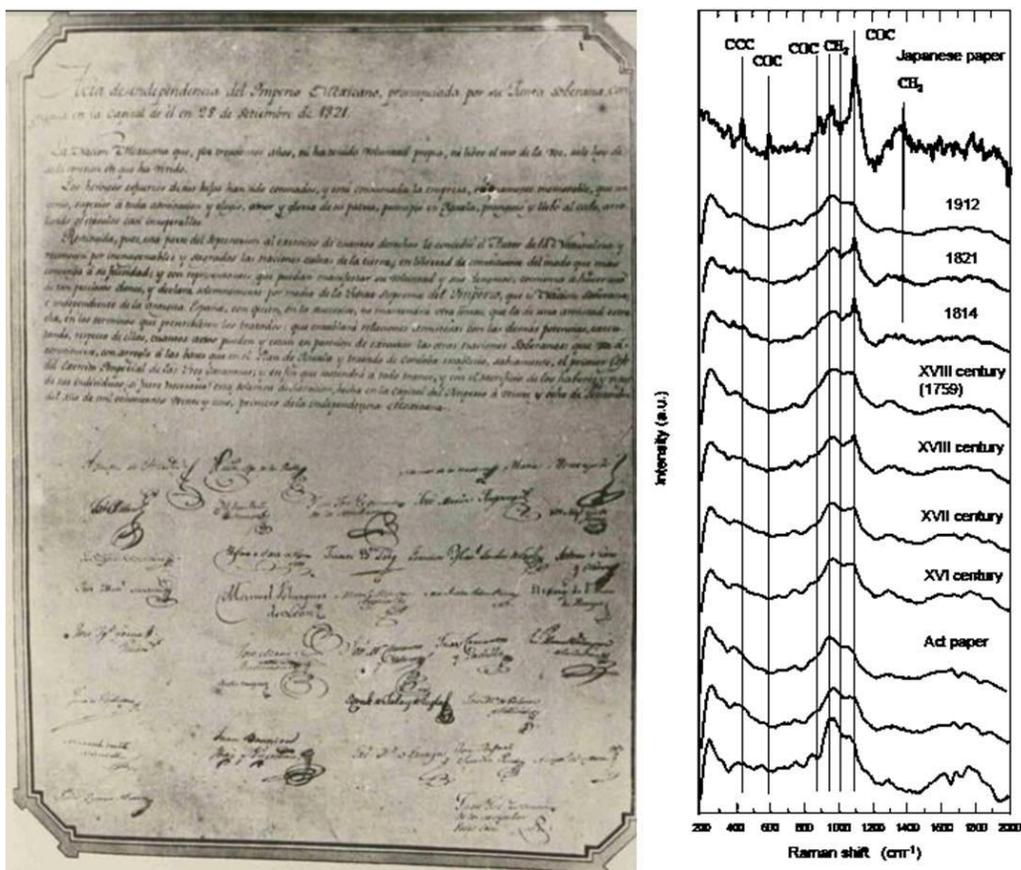
En México, se han realizado diferentes estudios con espectroscopia Raman, de los que destacan el realizado a algunos fragmentos de pintura mural Maya (fig. 2.3) del sitio arqueológico de Ek' Balam (Yucatán) en donde se encontraron pigmentos tales como hematita, calcita, negro de carbón, cinabrio e índigo (aparentemente presente en el azul Maya, que es una mezcla de índigo y paligorskita) [33].



**FIGURA 2.3.** Algunos de los fragmentos de pintura mural Maya del sitio arqueológico Ek' Balam en México analizados con espectroscopia Raman. Figura de la referencia [33].

En el instituto de Física de la UNAM se cuenta con equipo portátil como parte del proyecto MOVIL CONACyT de caracterización no destructiva de patrimonio cultural, con el cual se han realizado diversos estudios, como por ejemplo el análisis con imágenes infrarrojo y ultravioleta, fluorescencia de rayos X, y espectroscopia Raman del acta de independencia de 1821, donde con la última técnica mencionada se pudo evidenciar el estado de degradación del papel utilizado al comparar los espectros de papeles de diferentes temporalidades con el del acta (fig. 2.4) [34]; en este mismo sentido, se analizó el libro de *Divina Proportione* del siglo XVI el cual pertenece al fondo antiguo del palacio de minería, dicho análisis se realizó con Raman convencional [35]. Otras aplicaciones recientes se han llevado a cabo para la caracterización de lítica y las piedras verdes del ajuar funerario del rey Maya Pakal en donde con espectroscopia Raman se pudieron identificar 5 tipos de minerales distintos; en particular se identificó aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) en lugar de calcita en las escleróticas de la máscara funeraria, así como también cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) en las cuentas verdes del pectoral. [36].

La espectroscopia Raman posee enormes ventajas en cuanto a su especificidad en la identificación de materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

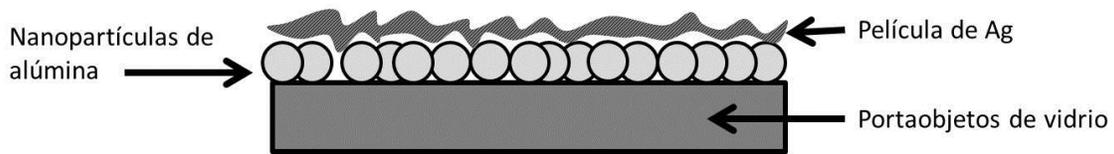


**FIGURA 2.4.** Fotografía del primer original del acta de independencia mexicana y espectros Raman de varios papeles incluyendo el documento estudiado. Figura de la referencia [34].

## 2.2. ESTUDIOS CON ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA EN SUPERFICIE (SERS)

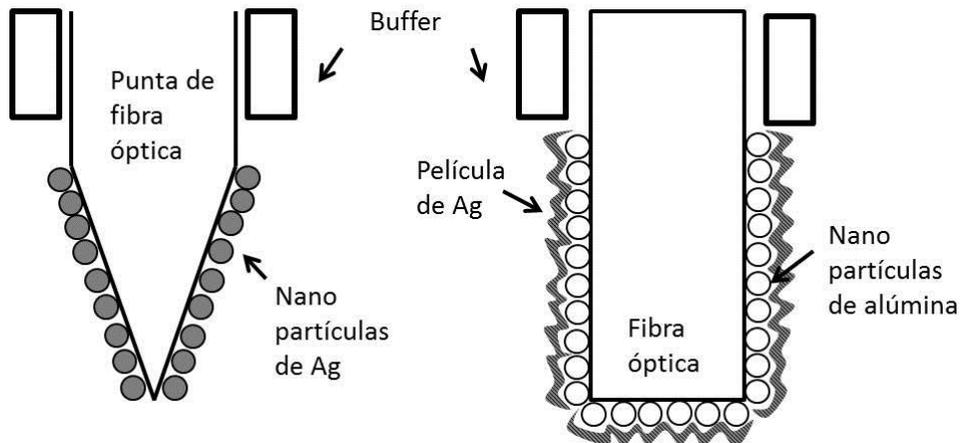
En la literatura existen diversos trabajos que abordan el tema de SERS aplicado al estudio de materiales utilizados en la elaboración de objetos de interés cultural. En 1987 Guineau obtuvo el espectro de alizarina presente en una muestra textil teñida, siendo el primer trabajo de SERS reportado para este fin [37,38].

La técnica SERS se ha utilizado para la identificación de los tintes de antraquinona, el cual es un compuesto orgánico aromático derivado del antraceno, el cual se produce a partir de plantas e insectos y es utilizado como colorante en obras de arte. Este estudio se realizó mediante la formación de nanoestructuras de plata por evaporación térmica directa sobre muestras de alizarina, y ácido carmínico, así como por la elaboración de sustratos de Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (deposición de plata sobre superficies nanoestructuradas de alúmina) (fig. 2.5) [39].



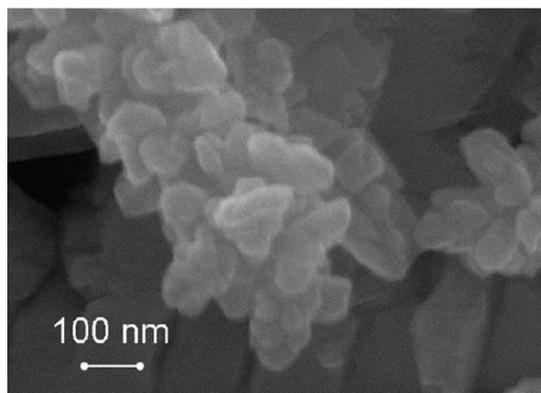
**FIGURA 2.5.** Sustrato de Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para SERS.

Se han empleado sondas de fibra óptica en donde el medio activo SERS es colocado sobre la punta de dicha fibra, la cual es utilizada tanto para transportar la luz del láser, como para recolectar la dispersión Raman amplificada de la muestra [3]. Ejemplo de ello es el uso de una nano sonda que induce el efecto SERS cuando ésta toca cualquier superficie; está elaborada con la evaporación térmica de una capa delgada de plata sobre la superficie de la punta cónica (aproximadamente 100 nm de diámetro) (fig. 2.6) [40]; otro ejemplo es la deposición inducida por láser de nanopartículas de plata sobre la punta de la fibra óptica [41].



**FIGURA 2.6.** Diagramas de dos distintas sondas de fibra óptica utilizadas para SERS.

Se ha utilizado esta técnica también para el estudio de resinas naturales, en donde el sustrato SERS es un fractal (objeto geométrico cuya estructura base se repite en distintas escalas, figura 2.7) elaborado mediante la reducción galvánica de plata sobre un sustrato de cobre [42].



**FIGURA 2.7.** Micrografía SEM de nanopartículas de Ag. Imagen de la referencia [42].

### 2.2.1. Coloides

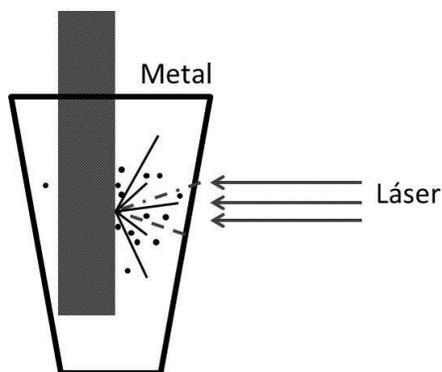
Los coloides metálicos son utilizados ampliamente como sustratos SERS debido al factor de amplificación que representan (superior a  $10^6$  veces). Pueden ser preparados a través de diferentes procedimientos, de los cuales, fotorreducción, ablación láser y reducción química son los más comunes [11].

#### *Fotorreducción*

Este mecanismo se basa en la deposición en soportes de ciertos cationes metálicos con potenciales redox apropiados, los cuales son reducidos por fotoelectrones creados por la iluminación de semiconductores [43]. En el caso de la plata, la reducción se induce mediante la irradiación láser de una disolución del ión metálico. [22].

#### *Ablación láser*

Consiste en la dispersión de un metal a través de la irradiación del mismo con un láser pulsado (fig. 2.8), en donde el tamaño de las nanopartículas es controlado mediante la variación de parámetros como energía del pulso, frecuencia de la radiación, etcétera [22]. Se ha reportado densidades de potencias típicas que van desde  $8 \text{ GW/cm}^2$  hasta  $30 \text{ GW/cm}^2$  en la elaboración de coloides de oro [44].



**FIGURA 2.8.** Esquema de elaboración de nanopartículas coloidales mediante ablación láser.

Una de las ventajas de la técnica de ablación láser es que las nanopartículas resultantes no presentan contaminantes; sin embargo, estas partículas son muy inestables.

#### *Reducción química*

Consiste en la reducción de una sal del metal mediante un reductor químico [22].

Este tipo de coloide es ampliamente utilizado debido a la simplicidad de su preparación, a sus características superficiales y a la posibilidad de controlar la forma y tamaño de las partículas (que va desde los 10 nm a 80 nm); sin embargo, presenta desventajas tales como su inestabilidad y la agregación espontánea de analitos, lo que representa una baja reproductibilidad [45].

Los coloides de oro y plata son muy importantes como sustratos SERS debido a su estabilidad, alta homogeneidad e inactividad química, pues un metal en suspensión coloidal posee una carga residual negativa debida a las sales con que se preparan estos coloides, con lo que se tiene una repulsión electrostática entre nanopartículas (como se verá más adelante), lo cual representa un factor muy importante que asegura su estabilidad. Se ha demostrado experimentalmente que los coloides de plata dan mejores resultados de amplificación como sustratos SERS que los de oro [45].

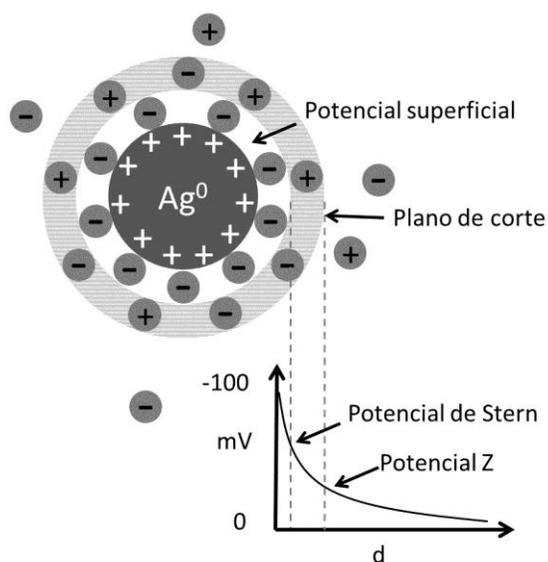
En 1982, P. C. Lee y D. Meisel reportaron la elaboración de coloides de plata y oro como sustratos SERS para el estudio de colorantes; en particular, uno de los coloides de plata fue elaborado a través de la reducción de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) con citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), disolviendo 90 mg de  $\text{AgNO}_3$  en 500 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y calentándolo hasta el punto de ebullición; una solución al 1% de citrato de sodio (10 mL) fue agregada a la solución y se dejó calentando por un lapso de una hora. [46].

Para obtener señales Raman muy intensas es necesaria la adsorción de las moléculas del analito sobre la superficie de las nanopartículas, por lo que en la elaboración de los coloides, es necesario

optimizar la carga superficial de las nanopartículas, pues cuando estas tienen la misma carga que las moléculas del analito, la adsorción es imposible; por otro lado, si las cargas de las partículas en suspensión coloidal son tales que no superan el mínimo en la repulsión, entonces se formarán agregados y el coloide comenzará a ser inestable [11].

Las nanopartículas metálicas presentan una carga superficial positiva debido a un defecto de electrones en los átomos de dicha superficie, carga que es neutralizada por los iones negativos que normalmente provienen de las sales empleadas en el proceso de preparación. Se forma pues una doble capa eléctrica denominada *capa de Stern* (fig. 2.9) seguida por la llamada *capa de difusión* o *plano de corte* en donde los iones presentan mayor movilidad [22].

El potencial Z describe cómo es el campo eléctrico en el plano de corte (fig. 2.8), provee información sobre la carga de las nanopartículas (5 nm a 100 nm) en suspensión coloidal, y por lo tanto habla sobre su estabilidad y su habilidad para interactuar con las moléculas del analito. Por ejemplo, para un potencial Z superior a -50 mV, las dispersiones son muy estables debido a la mutua repulsión electrostática. Por otro lado, cuando el potencial Z es muy cercano a cero, la formación de largos ensambles de partículas (coagulación) es muy rápida lo que causa una sedimentación. El potencial Z está altamente relacionado con el valor del pH de la solución.



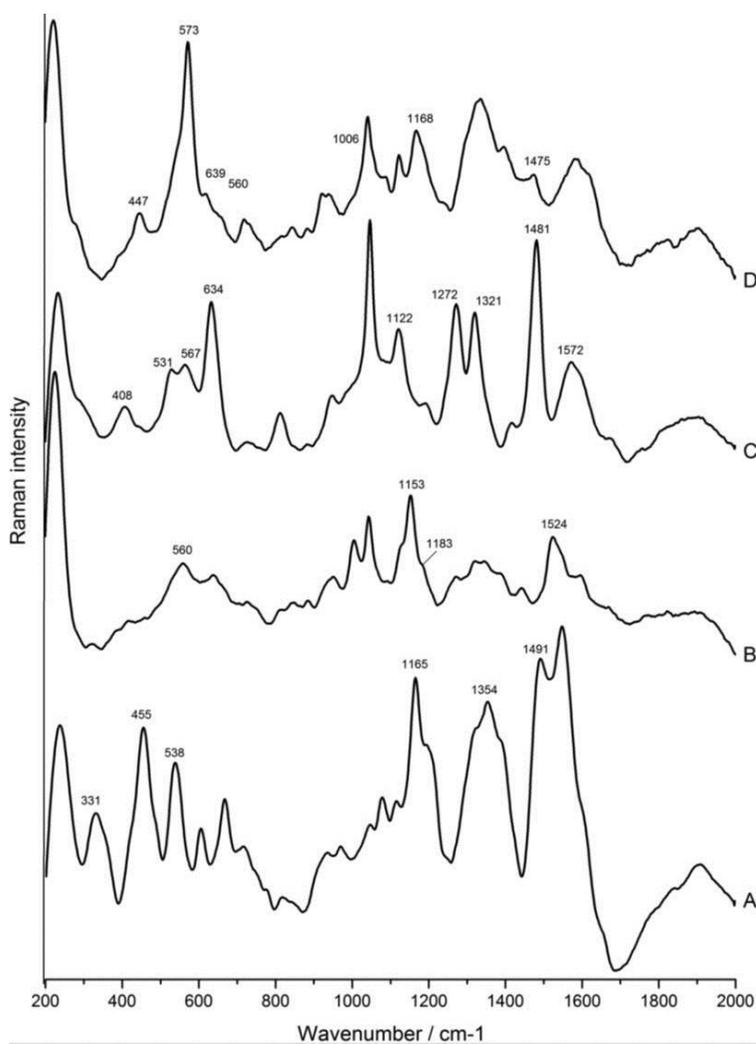
**FIGURA 2.9.** Esquema de las capas circundantes a la nanopartícula y dependencia del potencial en función de la distancia.

Los coloides de plata y oro preparados con el método estándar de Lee-Meisel han sido utilizados para el estudio de colorantes orgánicos como la *fucsina* [45], así como para la identificación del colorante púrpura de Tiro (púrpura real) en los huesos encontrados en la tumba de los mártires Gervasio y Protasio y también para la identificación de laca Rubia en los hilos de lana de sus

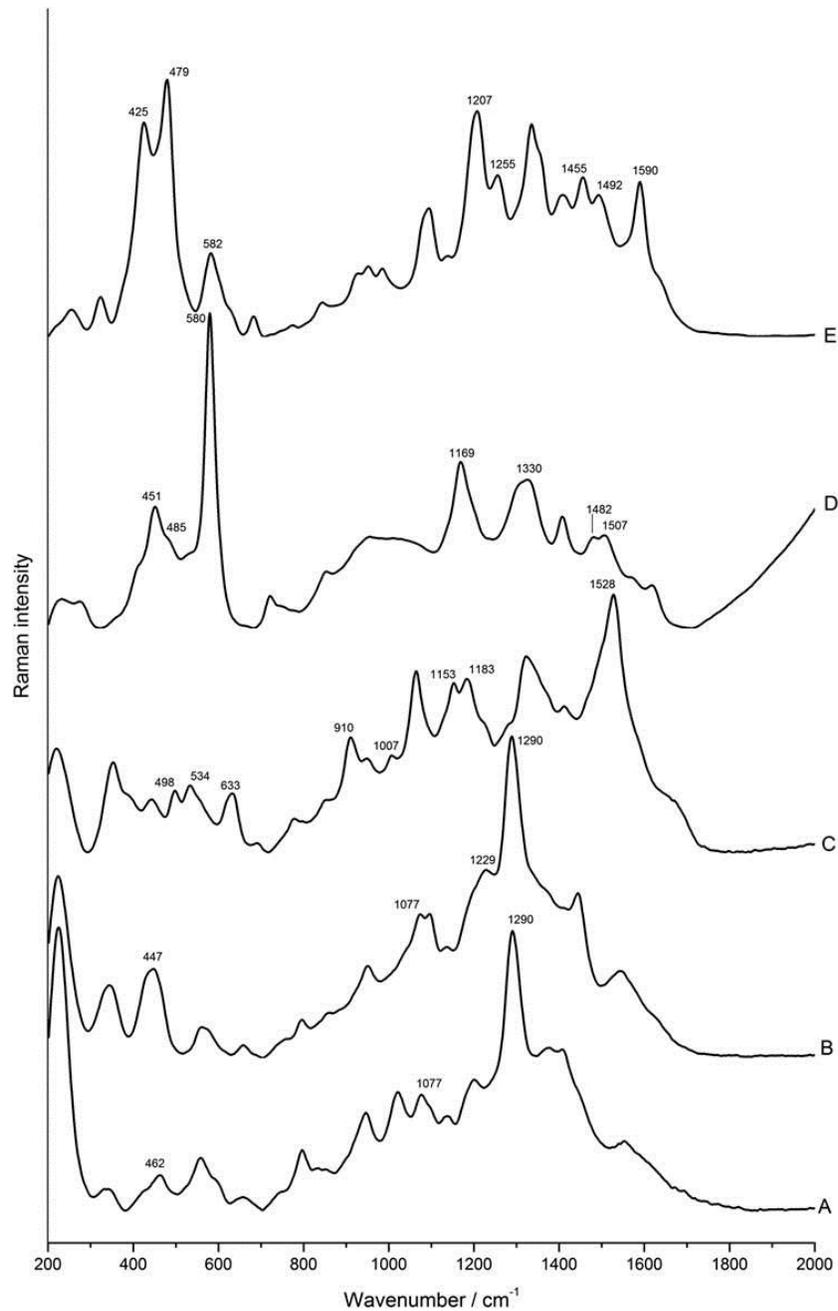
vestimentas [47]. Se ha empleado esta técnica también para el estudio de muestras de colores al pastel usados por la artista americana Mary Cassatt [48].

La estructura y la superficie química de los coloides de plata son modificados fácilmente utilizando sales simples y ácidos. Por ejemplo, las sales y los ácidos son a menudo utilizados para formar agregados de nanopartículas de plata, con lo cual se generan los denominados puntos calientes. En este sentido, se obtuvieron espectros SERS de azul de Prusia y de índigo usando sales simples como NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de ácidos como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> [27].

En México recientemente se obtuvieron los espectros SERS de colorantes como ácido carmínico, cochinilla, achiote, muitle y zacatlaxcalli utilizando un coloide de plata y nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>) para formar agregados, así como también de fibras teñidas con palo de Brasil, achiote, cempazuchitl y muitle (fig. 2.10, 2.11), con lo que probablemente sean los primeros espectros Raman de cempazuchitl, muitle y zacatlaxcalli reportados [49].



**FIGURA 2.10.** Espectros SERS de fibras teñidas A) Palo de Brasil, B) Achiote, C) Cempazuchitl, D) Muitle. Imagen de la referencia [49].



**FIGURA 2.11.** Espectros SERS de colorantes A) Ácido carmínico, B) Cochinilla, C) Achiote, D) Muitle, E) Zacatlaxcalli. Imagen de la referencia [49].

### 2.3. EFECTOS DEL LÁSER

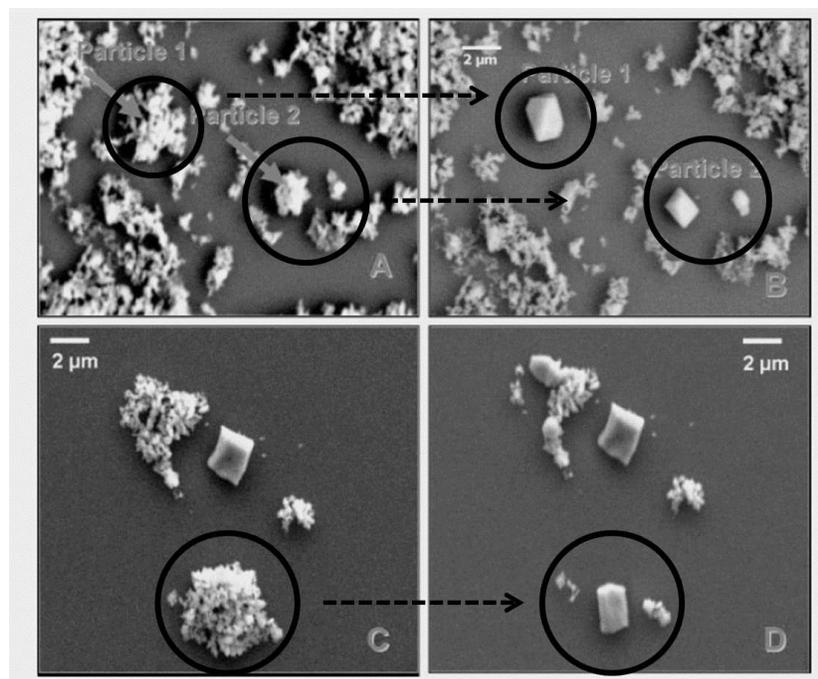
Si bien la espectroscopia Raman ha emergido como una poderosa técnica de caracterización de materiales, esta técnica posee varios problemas de fluorescencia y baja sensibilidad. Se debe agregar que en algunos casos de estudio, el láser puede producir degradación térmica, con lo que además de producir un daño para el objeto, resulta en una lectura alterada de los materiales presentes en el objeto a estudiar.

Se ha reportado que la plattnerita ( $\text{PbO}_2$ ) y la galena ( $\text{PbS}$ ), de las cuales no se tiene ningún conocimiento sobre su empleo como pigmentos en pintura (la galena se usa como pigmento en cosméticos), pueden aparecer en obras de arte como producto de una degradación debida al láser (o alguna degradación provocada por el medio circundante) del pigmento blanco de Pb [50].

Para un láser de longitud de onda de 632.8 nm con una potencia de 1.6 mW se ha reportado la degradación térmica del pigmento de azul de Prusia en hematita. En este sentido, el índigo se degrada en leucoíndigo con una potencia del láser de 0.44mW produciéndose una coloración blanca en la zona de análisis; al aumentar la potencia del láser el índigo resulta en la formación de carbono amorfo [51].

Se ha estudiado que para un láser de 632.8 nm con 7 mW la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la wustita ( $\text{FeO}$ ) se degradan en hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), efecto que puede ser reproducido al calentar la muestra a aproximadamente 300°K [52].

El proceso del daño físico y químico provocado por el láser no es del todo claro y sin embargo se conoce que la atmósfera (aire o vacío) y la intensidad del láser son factores que están ampliamente relacionados con el proceso de degradación. La estructura de los aglomerados de partículas juega un papel muy importante pues cuando un láser de 785 nm con una potencia de 4 mW incide sobre partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en vacío, se puede inducir una sinterización que indica una transformación a magnetita (fig. 2.12) [53].



**FIGURA 2.12.** Efectos del láser sobre las partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (láser de 785 nm) al aumentar la potencia se induce sinterización de partículas tal como se muestra en las áreas encerradas. (A) Antes de la exposición al láser. (B) a una potencia de 2 mW y (C) Antes de la exposición al láser y (D) a una potencia de 4 mW. Figura de la referencia [53].

El uso de un gas ligero (como puede ser helio o hidrógeno) en el análisis con haz de iones en los aceleradores de partículas ha permitido reducir la energía perdida y dispersada por los protones así como la divergencia del haz, reducir la atenuación de los rayos X de baja energía producidos por elementos ligeros, evitar la emisión de rayos X característicos del argón presente en el aire, además de evitar el daño producido por calentamiento en las muestras [54, 55], por lo que en este trabajo se propone utilizar una corriente de He como un método para reducir el daño causado por el láser al evitar la oxidación de la superficie por la ausencia de oxígeno y enfriar la región de estudio.

# Capítulo 3

## El objeto de estudio

El conocimiento de la técnica de la pintura novohispana del siglo XVI es fundamental para la historia del arte y la conservación.

La pintura novohispana forma parte esencial del patrimonio artístico de nuestro país. En relación con las pinturas del siglo XVI existen varias problemáticas sobre la atribución de autoría, debido principalmente a la escasa documentación histórica que se conserva y a la existencia de un gran número de obras anónimas o descontextualizadas [56], por lo que es importante tener una base de referencia de los materiales (locales o importados) y las técnicas de ejecución que utilizaban los pintores novohispanos de la época.

### **3.1. PINTURA NOVOHISPANA DEL SIGLO XVI-XVII [57]**

Tras la conquista de México-Tenochtitlan y la conformación de la Nueva España en 1521, la necesidad inmediata por parte de la corona española fue legitimar la conquista, así como dominar y poblar el territorio cuya justificación teológica fue la evangelización de los mismos. La construcción de monasterios (franciscanos, agustinos y dominicos) ubicados estratégicamente en el territorio mexicano tuvo como objetivo el evangelizar a los nuevos súbditos de la corona española.

Se conoce como retablo a la estructura arquitectónica colocada detrás del altar en los templos católicos, el cual era utilizado por los españoles devotos para la realización de sus prácticas; en la Nueva España se convirtió también en la herramienta más eficaz para mostrar la religión a través del arte, siendo principalmente elaborados por artistas peninsulares. Los retablos eran elaborados por diversos artistas: diseñadores o tracistas que los ideaban, ensambladores, entalladores, escultores, doradores, estofadores, policromadores y pintores.

En una primera etapa (1535-1560), el arribo de pintores europeos a nuestro país tuvo como objetivo primordial la elaboración de obras para la iglesia y parte de la elite colonial además de la supervisión del cumplimiento de *ordenanzas* impuestas para la regulación de la elaboración de obras de arte. Aunque de su trabajo no se conserva nada, se conocen por documentos a Cristóbal de Quesada quien es el primer pintor europeo del que se tiene noticia en México, Juan de Illescas, Luis de Illescas, Alonso López y Pedro López.

Con el arribo de pintores como Nicolás Tejada de Guzmán en 1558, se inicia una segunda etapa en la pintura novohispana (1560-1590). Esta etapa se caracteriza por la llegada de algunos de los

mejores artistas europeos a la Nueva España, tales como el flamenco Simón Pereyng y el sevillano Andrés de Concha, quienes introdujeron las dos corrientes artísticas presentes en Europa en ese tiempo: la italiana y la flamenca. Los artistas de esta generación se desarrollaron dentro del *manierismo*, un movimiento estilístico internacional, lo cual quedó reflejado en sus trabajos.



**FIGURA 3.1.** (A) *Sagrada familia*. Andrés de Concha. Óleo sobre tabla. Imagen de la referencia [58]. (B) *San Cristóbal*. Simón Pereyng. Óleo sobre madera, 1588. Imagen de la referencia [59].

Simón Pereyng nació en Amberes y llegó a México en 1566 como pintor del séquito del Virrey don Gastón de Peralta. En 1568 fue procesado por la inquisición en México, por lo que fue condenado a pintar el retablo de *Nuestra Señora de la Merced* para la catedral vieja de México. Al parecer con el pintor toledano Francisco Morales realizó retablos en Tepeaca, Ocuila y Malinalco, de los cuales no queda nada. Participó en la elaboración de diversos retablos tales como el de la iglesia vieja de San Agustín, la iglesia de Tula entre otros. Simón Pereyng muere en 1589 sin terminar el retablo mayor de la catedral de Puebla.

El sevillano Andrés de Concha llegó a la Nueva España en 1568. Participó en diversos retablos de entre los cuales destacan el retablo de la iglesia dominicana de Yanhuitlán, Coixtlahuaca, Tamazulapan y Achiutla, todos ellos en Oaxaca. De entre sus obras destacan las tres tablas de la Pinacoteca Virreinal de San Diego: *Santa Cecilia*, *La sagrada familia con San Juan y San Lorenzo*, la tabla de *los cinco señores* de la catedral de México y la *Virgen del Rosario* de Tláhuac. Practicó también la escultura, la hechura de retablos y logró convertirse más tarde en arquitecto con nombramiento de maestro mayor de la catedral de México. Muere en 1612.

Andrés de Concha y Simón Pereyns fueron parientes políticos y socios, juntos elaboraron el retablo de Teposcolula en 1580 y el retablo mayor de la vieja catedral de México entre 1584 y 1585 del cual sólo se conservaba la *Virgen del Perdón* hasta que en 1967 es destruida por un incendio. También elaboraron el retablo de Huejotzingo en Puebla.

Otros pintores representativos de esta etapa son Francisco de Morales autor de una Purísima Concepción perteneciente al antiguo retablo de la iglesia agustina de Yuririapúndaro (Guanajuato) en 1576, y Alonso Franco quien realizó varias pinturas en conjunto con Baltazar de Echave Orio.

Entre 1590 y 1620 se caracteriza por la aparición de artistas que definen el rumbo de la pintura Novohispana tales como Baltazar de Echave Orio y Juan de Arrúe, ambos formados en México por artistas de la generación anterior como Franco, Pereyns y Concha. De entre las obras de Echave Orio se pueden mencionar los *Martirios de San Ponciano* (1605) y *San Aproniano* (1612), *La adoración de los reyes*, *La presentación en el templo*, *la oración del huerto* y una *Tota Pulchra* (1620). Otro pintor perteneciente a esta etapa es Alonso Vásquez.

A finales del siglo XVI y principios de XVII surge una nueva generación de pintores criollos entre los que destacan Luis Juárez, Baltazar y Manuel de Echave Ibía (hijos de Baltazar de Echave Orio) quienes introdujeron temas menos dramáticos, una mayor amabilidad en las expresiones y una preferencia por los fondos de paisaje. De entre las obras de Luis Juárez se encuentran *San Miguel Arcángel* y *el Angel de la Guarda*, *la anunciación*, *La imposición de la casulla a San Ildefonso* y *La oración en el huerto*.



**FIGURA 3.2.** (A) El Ángel de la Guarda. Luis Juárez (siglo XVII). Óleo sobre madera. Imagen de la referencia [60] (B) Retrato de una dama. Baltazar de Echave Ibía (1610-1640). Óleo sobre tela. Imagen de la referencia [61].

De Manuel Echave Ibía se conserva una *Inmaculada concepción*, mientras que de Baltazar Echave Ibía se pueden citar obras como una *Tota Pulchra* y *San Juan Evangelista*, *San Jerónimo*, *San Francisco de Paula* (1625), *Bautizo de Cristo*, *La sagrada familia*, *Los Santos ermitaños Pablo y Antonio*, *San Juan Bautista* y *María Magdalena* (ambas en tabla) así como el *Retrato de una dama* entre otras.

Pintores como Basilio de Salazar, Alonso López de Herrera, Pedro de Prado y Gaspar de Angulo, forman parte de esta generación que definiría la pintura colonial mexicana.

### 3.2. ESTRUCTURA DE LA PINTURA SOBRE TABLA [62]

Una pintura al óleo sobre tabla es un objeto sumamente complejo compuesto por varios estratos y materiales de origen orgánico e inorgánico.

La estructura típica de una pintura sobre tabla se muestra en la figura 3.3, la cual se conforma por un panel de madera, una base de preparación seguida por una imprimatura y un barniz protector.



**FIGURA 3.3.** Esquema explicativo de la estructura de una pintura sobre tabla, realizado por Dulce Aguilar IF-UNAM. Rafael, *La sagrada familia con San Juanito* (detalle).

El dibujo subyacente se encuentra sobre la imprimatura y sirve de guía para la colocación de las capas pictóricas. La capa más externa es un barniz que sirve como protección del trabajo final. En las siguientes secciones se analizarán cada una de las capas que conforman la pintura sobre tabla.

### **3.2.1. Soportes [62]**

El soporte más antiguo en pintura de caballete es la madera, alcanzando su apogeo en los siglos XIV y XV en Europa meridional, y en los siglos XV y XVI en Europa septentrional. Dichos soportes se unían por tablas transversales dispuestas en diferentes formas. Debido a los formatos de pintura cada vez más grandes, los soportes de madera son sustituidos por lienzos tensados sobre marcos de madera en siglo XVII.

### **3.2.2. Base de preparación e imprimatura [62]**

El aparejo es la preparación que elimina las rugosidades del soporte, comúnmente en el siglo XVI se empleaba yeso para su elaboración (tradición italiana) o carbonato de calcio (tradición flamenca) seguido de un sellado de varias manos de cola; en ocasiones, realizado el aparejo, se aplicaba una imprimatura blanca, gris, rosada o parda que cubría total o parcialmente la superficie y servía de fondo a los motivos representados.

Algunas veces, el dibujo preparatorio aparece inscrito sobre la preparación, otras veces está hecho con carbón, sepia o a pincel.

### **3.2.3. Capas pictóricas [62]**

Las sustancias filmógenas son aquellas que son capaces de formar una película en una superficie tras su aplicación. Un sólido pulverizado (pigmento o carga inerte) en suspensión con un líquido que contiene una sustancia filmógena forma una capa de pintura adherida al sustrato inferior.

Los pigmentos son materiales coloreados insolubles. Se clasifican en naturales y artificiales. Los pigmentos naturales son de origen vegetal (como el negro de humo y la laca de garanza), animal (negro marfil) y mineral (cinabrio, lapislázuli, etc.). Los pigmentos artificiales son compuestos definidos o mezclas de dos o más componentes (carmín de alizarina, azul de Prusia, el bermellón y el ultramar artificial, etc.).

Se llaman cargas inertes a los materiales incoloros o de color indefinido semitransparentes. Se pueden incorporar a los pigmentos para adulterarlos o abaratarlos; actúan como base o soporte de la preparación de lacas; al mezclarse con el aglutinante se usan para preparar o aparejar una pintura.

Las lacas coloreadas se forman con un colorante (natural o sintético) que puede estar fijado sobre una carga inerte (con lo que se da lugar a capas de pintura cubrientes) o mezclado directamente con el aglutinante (disoluciones o emulsiones viscosas) para formar veladuras<sup>vii</sup>. En la tabla 3.1 A y 3.1.B se muestran algunos pigmentos característicos de la pintura novohispana del siglo XVI que son los estudiados en este trabajo.

**TABLA 3.1. A.** Pigmentos utilizados en la elaboración de materiales pictóricos de referencia, origen, nomenclatura, composición (referencia [62]), y lugar de adquisición del pigmento (casa comercial de la adquisición).

PIGMENTO	ORIGEN	NOMENCLATURA	COMPOSICIÓN	PROCEDENCIA
<b>Cargas inertes</b>				
Yeso	N-M	Sulfato de calcio dihidratado	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Marca cosmopolita®
Calizas, creta	N-V	Carbonato de Calcio	CaCO <sub>3</sub>	Marca Casa Serra®
<b>Pigmentos blancos</b>				
Blanco de plomo, albayalde, cerusa	S-I	Hidroxicarbonato de plomo	Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	Marca Kremer® no. 460009
<b>Pigmentos rojos</b>				
Rojo de plomo, minio, azarcón	S-I	Tetraóxido de plomo	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Marca Kremer® no. 42500
Rejalgar	N-M	Sulfuro de arsénico	As <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Mineral molido en LDOA-IIE
Bermellón/ cinabrio	S-I	Sulfuro de mercurio	HgS	Mineral molido en LDOA-IIE
Laca de garanza, alizarina	N-V	Extracto de la raíz <i>rubia tinctorium</i>	Alizarina (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> )+ purpurina*	Marca Zecchi® no. 661
Cochinilla, laca carmín	N-A	Extracto del insecto <i>Coccus cacti</i>	Ácido carmínico (C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>18</sub> )*	Marca Tlapanochestli®
Laca Rubia	N-V	Extracto de plantas de la familia <i>Rubiaceae</i>	Alizarina, purpurina, pseudopurpurina, ácido ruberítrico*	Marca Zecchi® no. 2200E/10
<b>Pigmentos amarillos</b>				
Amarillo de plomo-estaño	S-I	Óxido de plomo y estaño	Tipo I: Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> Tipo II: Pb(S,Si)O <sub>3</sub>	Marca Kremer® no. 10110 Marca Kremer® no. 10120
Oropimente	N-M	Sulfuro de arsénico	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Mineral molido en LDOA-IIE
Laca gualda	N-V	Extracto de la planta <i>reseda luteola</i>	Luteolina C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	Gualda Marca Sennelier® Arzica Marca Zecchi®

**N:** Natural, **M:** Mineral, **V:** Vegetal, **S:** sintético, **I:** Inorgánico, **A:** Animal. \*Las lacas contienen alguna sal, generalmente alumbre.

<sup>vii</sup> Las veladuras son capas transparentes y continuas.

**TABLA 3.1. B.** (Continuación) Pigmentos utilizados en la elaboración de materiales pictóricos de referencia, origen, nomenclatura, composición y lugar de adquisición del pigmento (casa comercial de la adquisición).

PIGMENTO	ORIGEN	NOMENCLATURA	COMPOSICIÓN	PROCEDENCIA
<b>Pigmentos azules</b>				
Lapislázuli	N-M	Lazurita + calcita + otras impurezas	$3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{Na}_2\text{S}$	Mineral molido en LDOA-IEE
Índigo	N-V	Extracto de <i>indigofera tinctoria</i>	Indigotina ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ )	Marca Santiago® Y4 Marca Kremer® Y6 no. 36000
Esmalte	S-I	Vidrio de cobalto	K, Co(Al), $\text{SiO}_2$	Marca Kremer® no. 10010
Azurita	N-M y S	Hidroxicarbonato de cobre	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2\text{OH}_2$	Marca Zecchi® no. 10210
<b>Pigmentos verdes</b>				
Malaquita, verde de montaña	N-M y S	Hidroxicarbonato de cobre	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Mineral molido en LDOA-IEE
Resinato de cobre	N-M, S	Colofonia o trementina-sal de cobre	Compuesto diterpénico-Cu	Marca Kremer® no. 12200
<b>Pigmentos pardos</b>				
Asfalto, betún	N-M	Residuo sólido del petróleo	Hidrocarburos de larga cadena	Marca Sennelier®
<b>Tierras</b>				
Ocre oscuro	N-M	Limonita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Marca Kremer® no. 40310
Tierra roja, de Sevilla, de Venecia; rojo inglés	N-M	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Mineral molida en LDOA-IEE
Siena tostada	N-M	Siena natural calcinada	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + arcilla	Marca Kremer® no. 40430
Sombra natural, pardo antílope	N-M	Arcilla hidratada + óxidos de hierro y manganeso	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + $\text{MnO}_2$ + $\text{H}_2\text{O}$ + arcilla	Marca Kremer® no. 40241
Sombra tostada	N-M	Sombra natural deshidratada por calcinación	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + $\text{MnO}_2$ + arcilla	Marca Kremer® no. 40720
Tierra verde de Verona	N-M	Silicato de hierro del pirineo	Si, Fe, Al y Ca	Marca Kremer® no. 10010
<b>Pigmentos negros</b>				
Negro de Huesos, marfil, animal	N-A	Huesos animales calcinados	Carbono + $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Marca Kremer® no. 47150
Negro de Humo, negro de Vid	N-M	Aceite mineral calcinado	99% de carbono amorfo	Marca Kremer® no. 47010

N: Natural, M: Mineral, V: Vegetal, S: sintético, I: Inorgánico, A: Animal

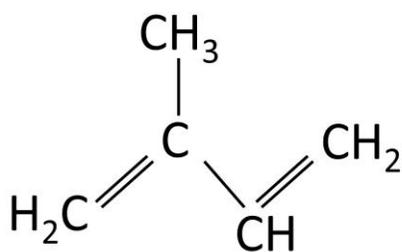
### 3.2.4. Sustancias filmógenas y aglomerantes [4, 62]

Las sustancias filmógenas son aquellas que son capaces de formar películas delgadas en una superficie tras su aplicación. Los materiales aglomerantes son aquellos que tiene la propiedad de poderse moldear adherirse fácilmente a otros materiales y unirlos para después fraguar. Las sustancias filmógenas y aglomerantes se pueden clasificar *en lipófilos e hidrófilos*.

La solubilidad en disolventes orgánicos no polares es la característica principal de los compuestos lipófilos. Como ejemplo se tienen los aceites secantes, resinas naturales, ceras y betunes.

Los aceites son materiales utilizados en las técnicas al óleo u óleo-resinosas. Se extraen de semillas vegetales; los más utilizados en la antigüedad son el aceite de lino o linaza, el de nueces y el de adormideras. Están compuestos por triglicéridos de ácidos grasos insaturados de 18 carbonos con uno, dos o tres triples enlaces. Se han usado desde el siglo XII mezclado con proteínas formando emulsiones en las técnicas mixtas o témperas aunque es a partir del siglo XVII cuando se utilizan en la pintura al óleo. Los aceites pueden ser secantes, semi secantes o no secantes dependiendo del índice de iodo que indica el número de insaturaciones del material graso. Los aceites secantes son los que presentan mayor cantidad de dobles enlaces con lo que polimerizan cuando forman películas delgadas.

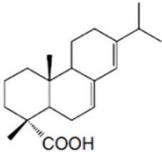
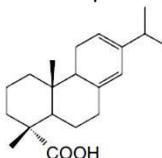
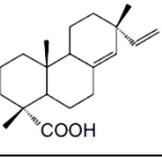
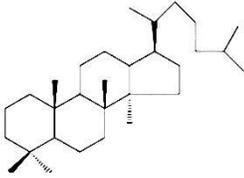
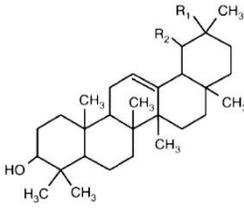
Los barnices se han usado en obras de arte como una protección a la superficie subyacente de pintura, además de proporcionar una saturación visual de profundidad a la obra. Las resinas naturales han sido ampliamente utilizadas en la elaboración barnices, forman películas delgadas transparentes bastante duras e impermeables. Mezcladas con cera sirven como adhesivos y consolidantes de materiales pétreos y de los soportes de madera, entelados de pintura y en la elaboración de capas pictóricas. Las resinas son segregadas por algunas plantas como mecanismo de protección. Las resinas naturales varían de acuerdo a su origen pero en general todas están compuestas de terpenos. Los terpenos se encuentran de manera natural y están conformados por unidades de C<sub>5</sub>: isoprenos (fig. 3.4).



**FIGURA 3.4.** Estructura química del isopreno.

En su mayoría los aceites esenciales de las plantas son monoterpenos compuestos de C<sub>10</sub> (dos unidades de isopreno) y los sesquiterpenos compuestos de C<sub>15</sub> (3 unidades de isopreno). Las resinas naturales contienen monosesquiterpenos, diterpenos (C<sub>20</sub>) y triterpenos (C<sub>30</sub>).

**TABLA 3.2.** Algunas resinas utilizadas en la elaboración de obras de arte: Tipos de resinas, grupo y familia, así como algunas estructuras químicas [4, 63] de sus principales componentes.

TIPO DE RESINA	GRUPO Y FAMILIA	NOMBRE DE LA RESINA	COMPONENTES PRINCIPALES
Diterpénicas (duras)	Orden coniferales Familia Pinaceae	Colofonia, ámbar Trementinas: Venecia, Estrasburgo	<p>Ácido abiético</p>  <p>Ácido levopimárico</p> 
	Orden Coniferales Familia Cupresaceae	Sandárac	<p>Ácido isopimárico</p> 
	Orden Coniferales Familia Araucariaceae	Copal Kauri Copal Manila	
	Orden Fabales Familia Cesalpinaceae	Copal de Zanzíbar Copal de Brasil	
Triterpénicas (blandas)	Orden Theales Familia Dipterocarpaceae	Damar	<p>Dammarano</p> 
	Orden Sapindales Familia Anacardiaceae	Almáciga	
	Orden Sapindales Familia Burseraceae	Elemí	<p>Acetato de <math>\alpha</math>-amirina <math>R_1=H, R_2=CH_3</math></p>  <p>Acetato de <math>\beta</math>-amirina <math>R_1=CH_3, R_2=H</math></p>

Los materiales hidrófilos son solubles en agua. Como ejemplo se tienen las proteínas, gomas y almidones. Son utilizados como aglutinante en las técnicas acuosas (acuarela) o al temple.

Las resinas duras están conformadas por diterpenos (cuatro unidades de isopreno). Este tipo de resinas sólo se disuelven en caliente, dan lugar a barnices oscuros, muy duros, frágiles y muy ácidos por lo que en la actualidad estas resinas ya no se utilizan en el campo de la conservación.

Del mismo modo, las resinas blandas están formadas por triterpenos (seis unidades de isopreno). Como ejemplo está la resina dammar la cual es la menos ácida que se conoce y la más estable por lo que hoy en día es la más utilizada en restauración. La composición química de las resinas depende además de la naturaleza de la fuente como lo muestra la tabla 3.2 en donde además se muestran su tipo, grupo y familia.

Como ejemplo de estos materiales se encuentra el huevo, el cual se ha empleado como aglutinante solo o mezclado con aceites secantes (técnica mixta); contiene aceites no secantes entre los que se encuentran los triglicéridos, fosfolípidos (lecitina que actúa como emulgente) y una pequeña cantidad de colesterol. La clara contiene ovoalbúmina, de alto contenido en leucina y ácidos aspártico y glutámico; la yema contiene proteínas globulares (globulinas) como en el caso de la clara y los ya descritos aceites secantes.

Las colas animales o gelatinas se usan como aglutinantes y adhesivos, se extraen de la piel, huesos, tendones y cartílagos de diversos animales; son proteínas fibrilares o escleroproteínas y están compuestas principalmente de colágeno (hidroxiproteína fibrosa insoluble en agua).

Las técnicas pictóricas están definidas por la naturaleza del aglutinante y su modo de aplicación (tabla 3.3). En las técnicas oleo-resinosas los aglutinantes son materiales lipófilos o grasos. En las técnicas al temple el medio es un material hidrófilo o magro, aunque también existen las técnicas mixtas o tómpereas que pueden ser elaboradas con emulsiones óleo-acuosas en cuyo caso se estaría hablando de una técnica al temple y acuo-oleosas que son técnicas grasas.

**TABLA 3.3.** Técnicas utilizadas normalmente, así como los tipos de aglutinantes empleados en cada técnica [62].

TÉCNICAS Lipófilas	Aglutinante	Origen	Tipo de técnica
	Aceites secantes	N	Pintura al óleo
	Cera + resina	N	Encáustica
	Goma laca + resina	N	Lacre
	Cera + aceite no secante	N	Pastel graso
	Resinas terpénicas	N	Pintura al barniz
	Aceites secantes /cerámica	N	Cerámica pintada
	Acrílicos	S	Pintura acrílica
	Resinas en disolución	S	Pintura al barniz
TÉCNICAS Hidrófilas	Aglutinante	Origen	Tipo de técnica
	Clara de huevo	N	Temple de huevo
	Cola animal	N	Temple de cola
	Goma arábica	N	Acuarela y guache
	Goma laca o + NH <sub>3</sub> O borax	N	Tinta
	Caolines + goma arábica	N	Pastel
	Azúcar /cerámica o metal	N	Esmalte
	Nitrocelulosa	S	Pintura nitrocelulósica
	Dextrinas	S	Pintura de diseño
TÉCNICAS Mixtas	Emulsión	Origen	Tipo de técnica
	Yema o huevo entero	N	Témpera magra
	Huevo + aceite o resina	N	Témpera grasa
	Acrílicos-dispersión acuosa	S	Acrílicos-aerógrafo
	Vinílicos en emulsión	S	Preparaciones
TÉCNICAS Inorgánicas	Aglomerantes	Origen	Tipo de técnica
	Cal apagada → CaCO <sub>3</sub>	S	Pintura al fresco
	Yeso vivo	S	Morteros y relieves
	Silicatos hidráulicos	S	Pintura al silicato

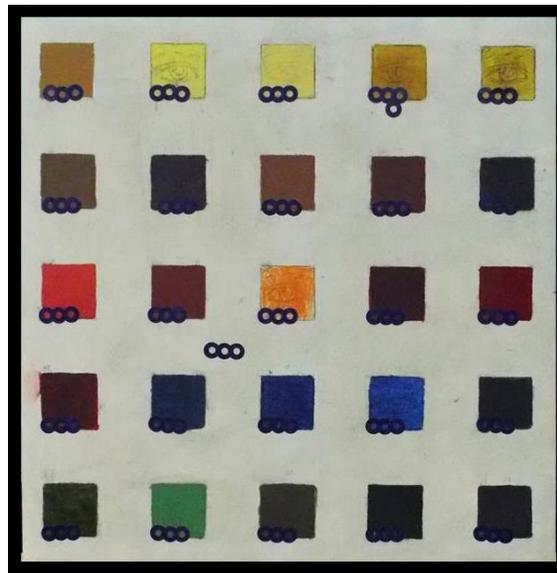
N: Natural, S: Sintético

### 3.3. MATERIALES PICTÓRICOS DE REFERENCIA

Los materiales pictóricos de referencia utilizados fueron 6 de las 16 tablas elaboradas en el Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte del Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM, como parte del proyecto interdisciplinario PAPIIT UNAM IN402007 sobre *Estudio científico de patrones de referencia de materiales y técnicas de ejecución de la Pintura novohispana*, cuya elaboración está basada en lo descrito en documentos como: tratados de arte Europeo, contratos, ordenanzas, etcétera, así como de la información adquirida del análisis del material de una pintura sobre panel firmada por Simón Pereyngs (*María Magdalena*, Huejotzingo, Puebla), y dos atribuidas a Andrés de Concha (*La sagrada familia con San Juan niño* y *El martirio de San Lorenzo*) [64]. En general las tablas fueron construidas con tablones de pino con dos distintas bases de preparación: carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub> (denotada con C de aquí en adelante) o yeso CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O (denotada con Y de aquí en adelante).

La tabla Y4 tiene una base de preparación de yeso, una imprimatura verde (preparada con carbonato básico de plomo, tierra verde de Verona, blanco de plomo y negro Vid) y 25 colores distintos (uno en cada cuadro, fig. 3.5).

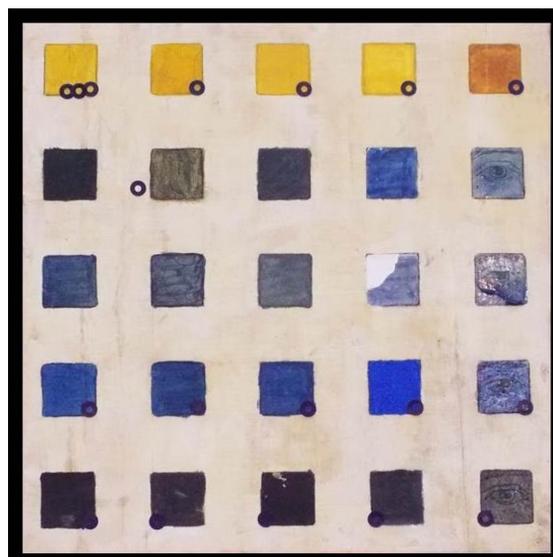
Ocre de mina inglés	Oropimente	Amarillo de Pb-Sn tipo II	Gualda	Arzica
Pardo antílope	Sombra tostada de Chipre	Ocre alemán oscuro	Tierra de Siena tostada	Betún de Judea
Bermellón	Hematita natural	Minio	Cochinilla	Carmín de Alizarina
Laca Rubia	Azurita natural	Esmalte	Lapislázuli	Añil o índigo
Resinato de Cu	Malaquita	Tierra verde de Verona	Negro de huesos o marfil	Negro de Vid francés



**FIGURA 3.5.** Distribución de pigmentos en la tabla Y4. Los marcadores azules en la imagen representan las zonas analizadas.

La base de preparación en la tabla Y6 es de yeso y contiene 5 pigmentos distintos (rejalgar, azurita, esmalte, lapislázuli e índigo) distribuidos uno en cada fila, aglutinados con aceite de linaza, aceite de nuez, yema de huevo con aceite de linaza, cola de conejo y barniz graso con aceite de linaza y almáciga distribuidos uno en cada columna (fig. 3.6).

Y6	Aceite de linaza	Aceite de nuez	Yema de huevo	Cola de conejo	Almáciga y Aceite de linaza
Rejalgar	A1	A2	A3	A4	A5
Azurita	B1	B2	B3	B4	B5
Esmalte	C1	C2	C3	C4	C5
Lapislázuli	D1	D2	D3	D4	D5
Índigo	E1	E2	E3	E4	E5

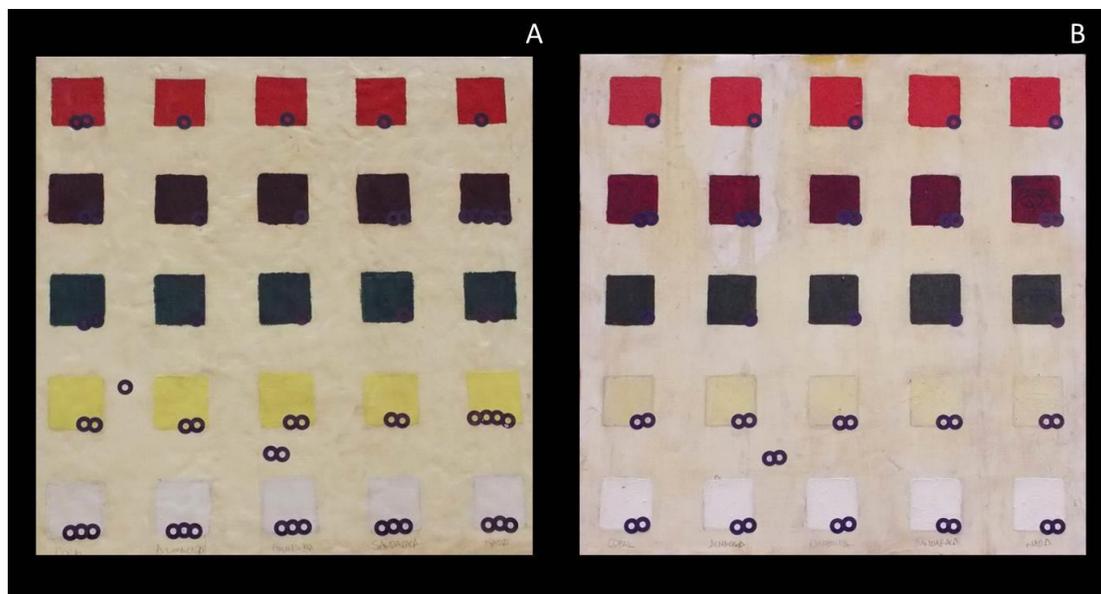


**FIGURA 3.6.** Distribución de pigmentos y aglutinantes de la tabla Y6.

Las tablas C6 y Y8 (figuras 3.7 y 3.8) tienen 5 pigmentos distintos (uno en cada fila) en las capas pictóricas (bermellón, cochinilla, azurita, amarillo de plomo-estaño tipo I, y blanco de plomo) cada uno aglutinado con aceite de linaza y barnizados con distintas resinas (copal, almáciga, colofonia, sandárac, y una columna sin barniz).

Y8 C6	Copal	Almáciga	Colofonia	Sandárac	Nada
Bermellón	A1	A2	A3	A4	A5
Cochinilla	B1	B2	B3	B4	B5
Azurita	C1	C2	C3	C4	C5
Amarillo de Pb-Sn tipo I	D1	D2	D3	D4	D5
Blanco de Pb	E1	E2	E3	E4	E5

**FIGURA 3.7.** Distribución de los diferentes pigmentos y barnices sobre las tablas C6 y Y8. Todos los pigmentos están aglutinados con aceite de linaza.



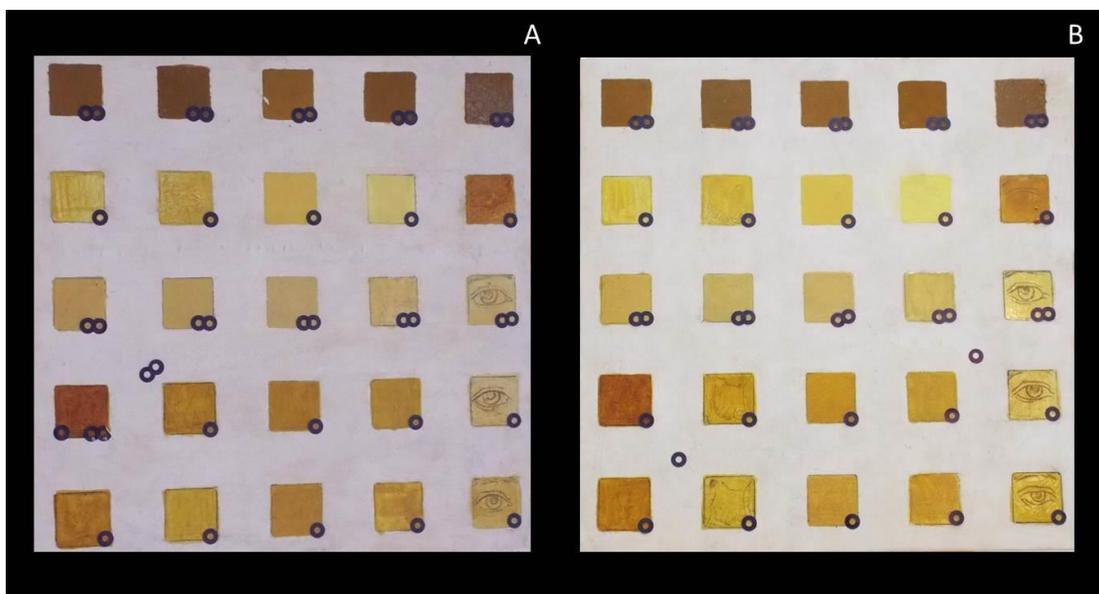
**FIGURA 3.8.** (A) Tabla C6, carbonato de Ca como base de preparación. (B) Tabla Y8, yeso como base de preparación.

Las tablas C1 y Y1 poseen 5 pigmentos distintos (ocre de mina inglés, oropimente, amarillo de plomo-estaño tipo II, gualda de la casa comercial Sennelier y gualda de la casa comercial Zecchi) aglutinados con aceite de linaza, yema de huevo, yema de huevo con aceite de linaza, cola de

conejo con almáciga y aceite de linaza; la base de preparación de la tabla C1 contiene carbonato de calcio mientras que la de la tabla Y1 está hecha con yeso (figuras 3.9 y 3.10).

Y1 C1	Aceite de linaza	Yema de huevo	Yema de huevo y aceite de linaza	Cola de conejo	Almáciga y aceite de linaza
Ocre de mina inglés	A1	A2	A3	A4	A5
Oropimente	B1	B2	B3	B4	B5
Amarillo de Pb-Sn tipo II	C1	C2	C3	C4	C5
Gualda	D1	D2	D3	D4	D5
Ancorca o gualda	E1	E2	E3	E4	E5

**FIGURA 3.9.** Distribución de pigmentos y aglutinantes en las tablas C1 y Y1.



**FIGURA 3.10.** (A) Tabla C1, carbonato de Ca como base de preparación. (B) Tabla Y1, yeso como base de preparación.

### 3.4. PINTURAS SOBRE TABLA DEL EXCONVENTO DE SAN FRANCISCO TEPEYANCO, TLAXCALA

El municipio de Tepeyanco se encuentra al norte del estado de Tlaxcala.

Como parte de la estrategia evangelizadora, el convento de San Francisco Tepeyanco es construido en 1554 en una de las poblaciones recorridas por el *camino real* (camino que conectaba a Puebla con Tlaxcala) y terminado en 1585 [65, 66, 67].

Para el siglo XVII tras una reorganización en las doctrinas, el convento se deterioró debido al abandono. En el siglo XVIII se modificó la decoración del siglo XVI [66].

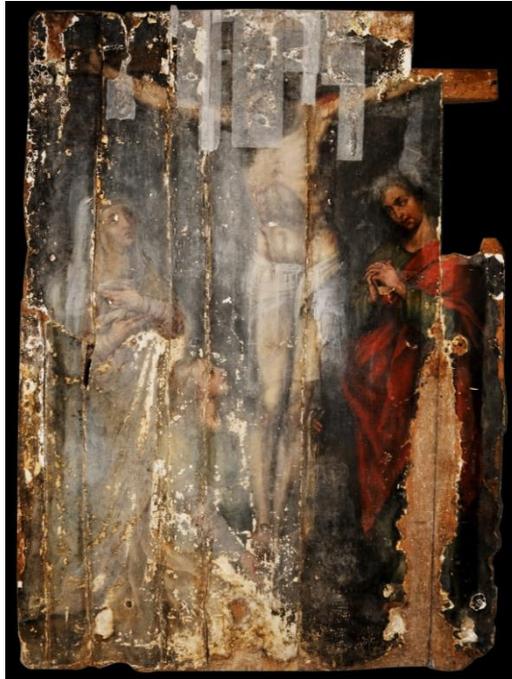
Tres pinturas anónimas sobre tabla aparentemente pertenecientes al retablo (principal o colateral) y datadas hacia la primera construcción del convento en el siglo XVI fueron encontradas de entre los escombros por restauradores del centro INAH en Tlaxcala en 1993. Debido al mal estado de conservación, solo dos de las tres tablas conservan parte de su capa pictórica.

Dos de las tres pinturas encontradas (figuras 3.11 y 3.12) fueron analizadas con técnicas de imágenes (IR y UV-Vis), espectroscopias Raman y XRF, así como muestreo selectivo, con el objetivo de determinar su composición material, técnica pictórica y estado de conservación. Esta investigación se llevó a cabo para la elaboración de una propuesta de restauración de las pinturas, la cual forma parte de la tesis de licenciatura de Nathael Cano<sup>viii</sup>.

En general las dimensiones de las tablas son de 2.40 m de alto por 1.70 m de ancho. En una de las pinturas se puede apreciar la imagen de *La crucifixión* (fig. 3.11) la cual probablemente tenga un repinte del siglo XVIII. La otra pintura es la imagen de *Santa Catalina* (fig. 3.12). El panel se encuentra conformado por 5 tablonces de verticales reforzados con travesaños en el anverso y reverso por fibras de origen vegetal para amortiguar el movimiento natural de la madera.

---

<sup>viii</sup> Nathael Cano Baca. *Proyecto integral de conservación y restauración del conjunto de pintura sobre tabla del ex convento de San Francisco Tepeyanco, Tlaxcala*, tesis de licenciatura en Restauración de Bienes Muebles. Escuela de Conservación y Restauración de Occidente. Tesis sin publicar.



**FIGURA 3.11.** Pintura sobre tabla de *La crucifixión* perteneciente al ex convento de San Francisco Tepeyanco, Tlaxcala.  
Fotografía: Eumelia Hernández Vázquez, 2012 DR © Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte, Instituto de Investigaciones Estéticas, UNAM.



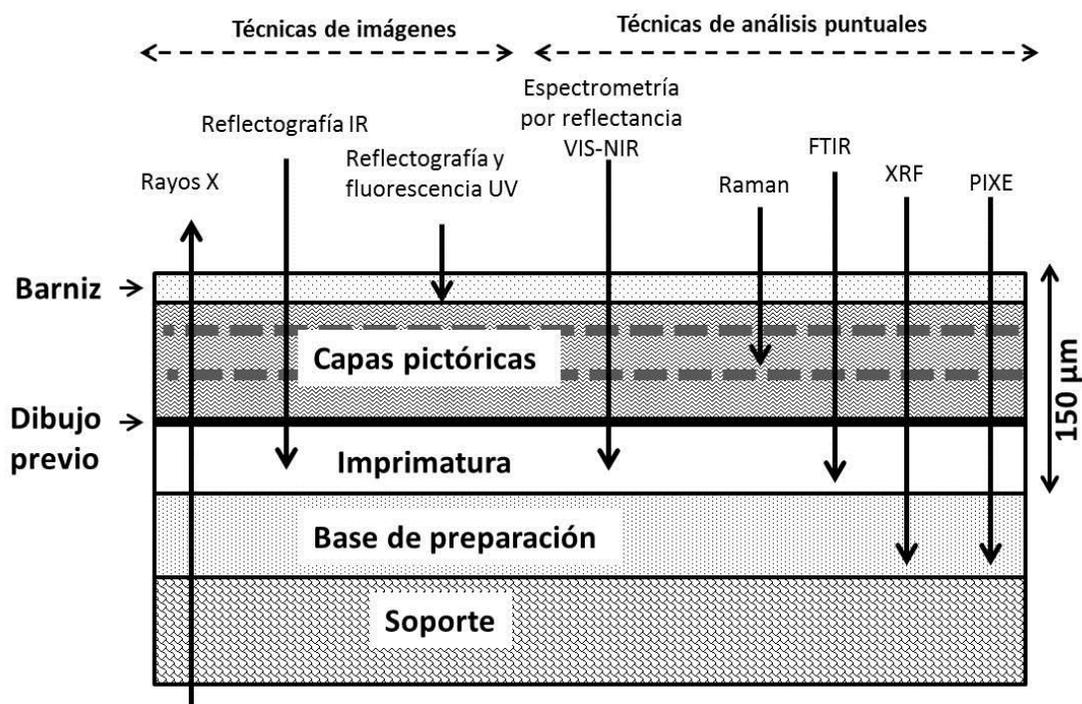
**FIGURA 3.12.** Pintura sobre tabla de *Santa Catalina* perteneciente al ex convento de San Francisco Tepeyanco, Tlaxcala.  
Fotografía: Eumelia Hernández Vázquez, 2012 DR © Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte, Instituto de Investigaciones Estéticas, UNAM.

# Capítulo 4

## Metodología experimental

Para tener una caracterización completa de una pintura sobre tabla es necesario el uso de distintas técnicas no destructivas que se complementen entre sí. En principio las técnicas de imágenes con luz infrarroja y luz ultravioleta brindan información general de la pintura, así como también permiten la identificación de zonas representativas para el estudio con las técnicas puntuales como lo son: espectrometría por reflectancia VIS-NIR, Raman, FTIR (infrarrojo con transformada de Fourier), XRF (Fluorescencia de rayos X) y PIXE (Emisión de rayos X inducida por partículas).

En la figura 4.1. se esquematiza la profundidad a la que puede llegar cada una de las técnicas ya mencionadas en una pintura sobre tabla.



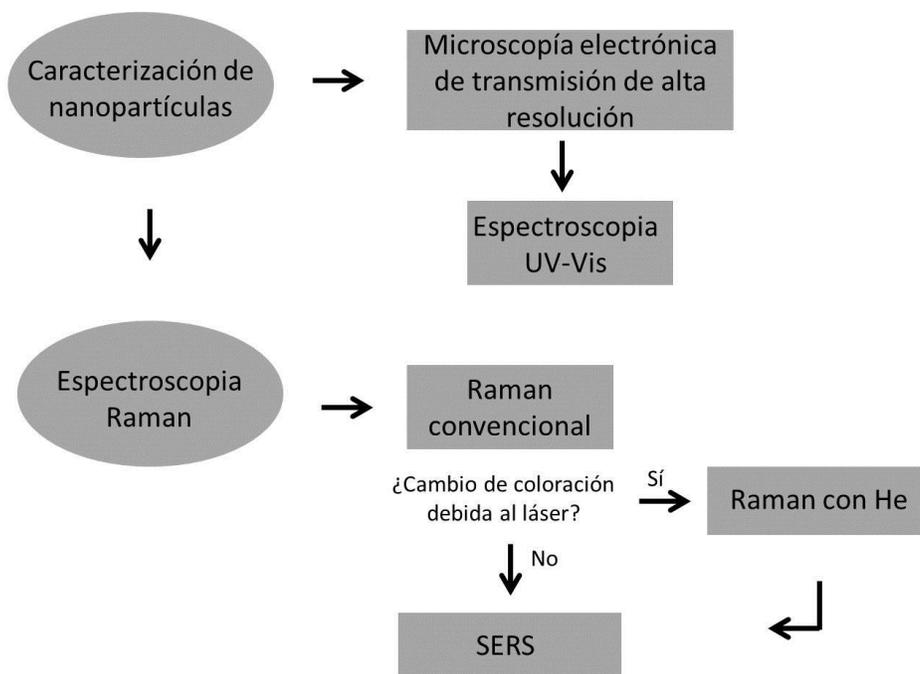
**FIGURA 4.1.** Esquema de una pintura sobre tabla en donde se observa la profundidad a la que puede llegar cada una de las técnicas utilizadas en un estudio completo de pintura sobre tabla, por lo que la espectroscopia Raman es una técnica relativamente superficial. Una capa pictórica es un material heterogéneo que puede tener varios estratos como lo esquematiza la línea punteada.

En la figura 4.1 se observa que la espectroscopia Raman es una técnica relativamente superficial que va del orden de alrededor de 100  $\mu\text{m}$  de profundidad por lo que la información de las capas pictóricas subyacentes al barniz está en función del grosor del mismo, es decir, tener una capa muy gruesa implicaría que con espectroscopia Raman no se podría obtener un espectro claro de estas capas.

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental seguido en la elaboración de este trabajo. Primeramente se presenta la metodología realizada para la obtención de espectros sobre los materiales pictóricos de referencia de pintura novohispana del siglo XVI la cual está esquemáticamente representada en la figura 4.2, seguido del proceso efectuado para el estudio de una obra original: dos pinturas sobre tabla pertenecientes al ex convento de San Francisco Tepeyanco, Tlaxcala.

Inicialmente se caracterizaron las nanopartículas de plata en suspensión coloidal para corroborar su factible uso como sustrato SERS. Las nanopartículas deben ser idealmente esféricas y tener un rango dimensional entre 5 nm y 100 nm, además, la caracterización con espectroscopia UV-Vis permite la localización del plasmón de resonancia que es fundamental para observar SERS.

La solución coloidal utilizada en este trabajo se elaboró previamente en el Instituto de Estructura de la Materia del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), en Madrid como parte de la investigación Doctoral de Edgar Casanova [68]. Este coloide se elaboró a través del método propuesto por Lee-Meisel el cual consistió en la reducción de  $\text{AgNO}_3$  con citrato de sodio.



**FIGURA 4.2.** Representación esquemática de la metodología propuesta para la adquisición de espectros Raman, espectros SERS y espectros de Raman con He sobre los materiales pictóricos de referencia de Pintura Novohispana del siglo XVI

Concluida la caracterización de las nanopartículas de plata, se procedió al estudio de Raman de los materiales pictóricos de referencia bajo el siguiente criterio: se tomaron los espectros Raman de todos los pigmentos y si alguno presentó algún deterioro debido al láser se procedió a tomar los espectros con un flujo de He para evitar el daño; se procedió después a tomar los espectros SERS. Este proceso únicamente se realizó sobre los materiales pictóricos de referencia. En las obras originales se utilizó un flujo de He (o SERS) para todos los puntos excepto en aquellos que se destinaron para comparación, en los cuales se empleó Raman convencional.

#### **4.1. CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS**

##### **4.1.1. Caracterización con Microscopía Electrónica de Transmisión**

El microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones como fuente de iluminación, el cual es generado en un filamento por efecto termiónico o emisión de campo. Este haz es acelerado y enfocado hacia la muestra mediante lentes electromagnéticas, que operan bajo condiciones de vacío.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron en el Laboratorio Central de Microscopía del IF-UNAM, con el microscopio JEOL JEM-2010 FASTEM tipo FEG (cañón de electrones de emisión de campo) con un voltaje de aceleración de 200 KeV y una resolución de punto a punto de 1.8 Å y 1.9 Å entre líneas.

La muestra se preparó con el siguiente procedimiento: se depositaron 2 µL de coloide (previamente disueltos con agua destilada) sobre rejillas de cobre de 400 mesh (PELCO international).

Las imágenes fueron analizadas con el programa IMAG-J.

##### **4.1.2. Caracterización con Espectroscopia UV-Vis**

La espectroscopia UV-Vis basa su funcionamiento en el análisis de la cantidad de radiación absorbida o transmitida por una muestra. Cuando la radiación incide sobre la muestra, se produce una absorción parcial de la radiación induciéndose una transición entre los niveles energéticos atómicos, de manera que es posible identificar algunos grupos funcionales de moléculas de la sustancia.

Se caracterizó el coloide de plata con espectroscopia UV-Vis, para lo cual, se utilizó el equipo VARIAN Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrometer; se realizó un barrido desde 800 nm hasta 200 nm.

Se prepararon cuatro muestras con diferentes volúmenes de  $\text{KNO}_3$ , cada muestra se diluyó con 2 mL de agua destilada y se colocó en una cubeta de cuarzo usando como blanco agua desionizada.

Las cuatro muestras se prepararon como sigue:

1. Se diluyó 1 mL de coloide.
2. Se diluyeron 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  por 1000  $\mu\text{L}$  de coloide.
3. Se diluyeron 250  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  por 1000  $\mu\text{L}$  de coloide.
4. Se diluyeron 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  por 1000  $\mu\text{L}$  de coloide.

#### **4.2. RAMAN CON HELIO EN MATERIALES PICTÓRICOS DE REFERENCIA**

Durante el proceso de análisis con espectroscopia Raman de los materiales pictóricos de referencia, se pudo observar un deterioro en las zonas estudiadas en algunos pigmentos, en donde se divisó la marca producida por el láser y en cuyo espectro a veces aparecieron las bandas características de carbono amorfo (es decir hubo una combustión en la zona de análisis). Para evitar el daño inducido por el láser, el análisis con Raman se acompañó de un flujo de He sobre la zona. Este tipo de métodos se han aplicado mucho para la disminución de daño de las muestras en las técnicas de análisis con aceleradores de iones, tal y como se introdujo en la sección 2.3 [54, 55].

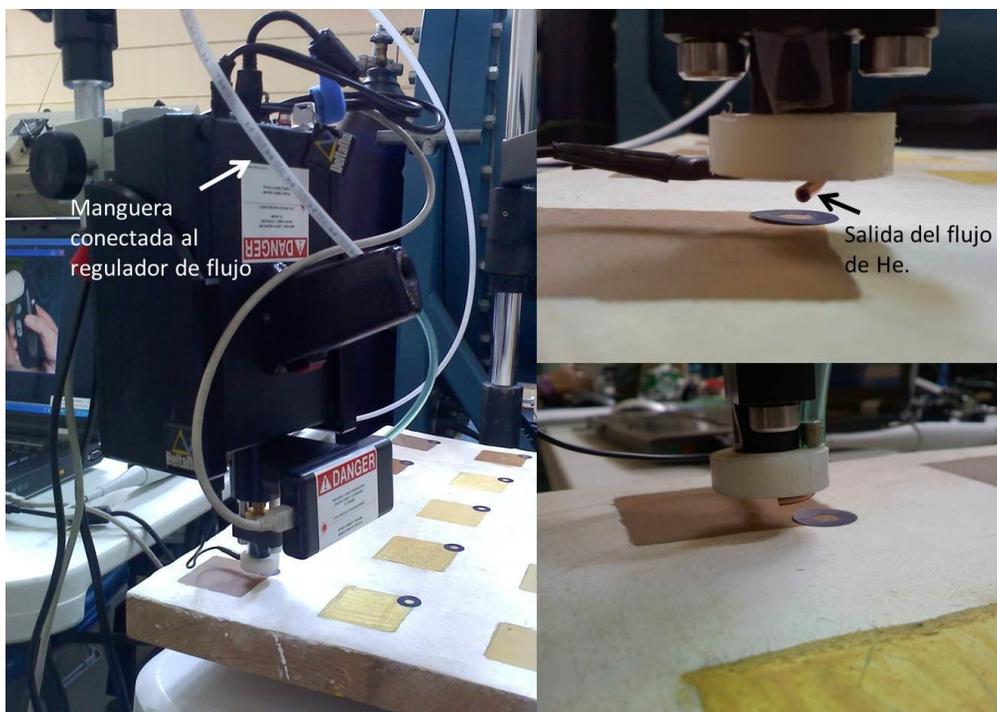
Se elaboró un adaptador de flujo de He para el espectrómetro Raman con base en un experimento anterior realizado por el Dr. E. Casanova [68] en su configuración con microscopía, el cual consistió en un cilindro de cobre unido a una manguera conectada a un controlador de flujo gaseoso "Mass trak" de SIERRA, el cual tiene un rango de 0-50 SLPM (litros estándar por minuto) y una resolución del 1.5%. Se aumentó gradualmente el flujo de He hasta que se dejara de ver un cambio en la coloración del pigmento (fig. 4.3).

#### **4.3. SERS EN MATERIALES PICTÓRICOS DE REFERENCIA**

Se utilizó el espectrómetro Raman portátil Delta Nu para la adquisición de todos los espectros. El equipo posee las siguientes características de acuerdo al fabricante: láser de 785 nm (fuente de diodos), una potencia que varía entre alta (100 mW), media (60 mW) y baja (20 mW), resolución variable entre baja (15  $\text{cm}^{-1}$  y una óptima señal respecto al ruido), media (12  $\text{cm}^{-1}$  y una señal moderada respecto al ruido) y alta (10  $\text{cm}^{-1}$  y una baja señal respecto al ruido). Tiene un rango espectral de 200  $\text{cm}^{-1}$  a 2000  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 4.4. A).

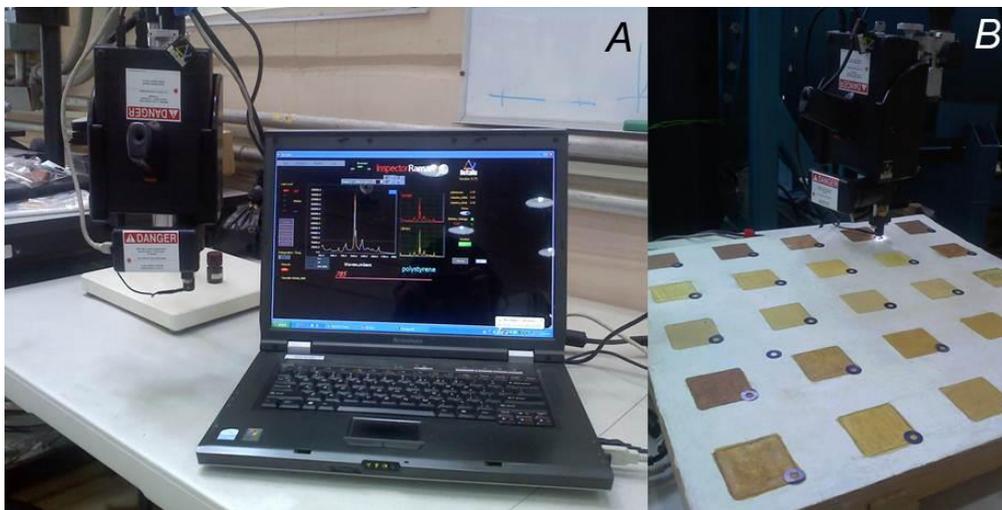
Todos los espectros se tomaron utilizando una resolución baja y con la corrección de línea base del equipo, es decir, a los datos colectados se les aplicó una transformada de Fourier para extraer las

primeras frecuencias; se hace una transformación inversa y estos datos se restan de los primeros para así disminuir el ruido de fluorescencia (fig. 4.4.B).



**FIGURA 4.3.** Adaptador de flujo de He utilizado. La manguera está conectada a un regulador de flujo gaseoso; este a su vez, está conectado al tanque de He.

Para el procesamiento de los espectros se utilizó el software de OMNIC y los espectros fueron graficados utilizando el software de ORIGIN. Estos espectros fueron comparados con bases de datos existentes en la literatura.



**FIGURA 4.4.** (A) Espectrómetro portátil Raman Delta Nu. (B) Adquisición de espectros Raman en la tabla C1.

Se adquirieron espectros Raman y SERS para la elaboración de la *base de datos SERS de Pintura novohispana del siglo XVI* (ver apéndice A).

Por ejemplo, para la tabla Y4 se procedió de la siguiente manera:

Se prepararon tres tipos de mezclas para la experimentación con SERS:

1. 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  con 20  $\mu\text{L}$  de coloide de plata.
2. 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  con 20  $\mu\text{L}$  de coloide de plata.
3. 2  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  con 20  $\mu\text{L}$  de coloide de plata.

Se colocaron 3  $\mu\text{L}$  de cada mezcla en cada cuadro de la tabla; se obtuvieron diferentes espectros en cada caso.

Para cada punto realizado con SERS se tomó previamente un espectro Raman. Se variaron las condiciones de adquisición (intensidad del láser, resolución, número de integraciones y tiempo de adquisición, así como el intervalo de tiempo entre cada toma).

Una vez obtenidos los espectros de la tabla Y4, se procedió a adquirir los espectros SERS y Raman de las demás tablas de acuerdo con las condiciones en las que los espectros estuvieron mejor definidos, es decir, solamente se utilizó la cantidad de  $\text{KNO}_3$  que ofreció mejores resultados.

#### **4.4. APLICACIÓN DE SERS EN UNA OBRA ORIGINAL: TABLAS DE SAN FRANCISCO TEPEYANCO, TLAXCALA**

Se analizó con Raman, SERS y Raman con He dos de las tres pinturas sobre tabla procedentes del ex convento de San Francisco Tepeyanco, Tlaxcala. A partir de los resultados obtenidos con SERS y Raman con He en los materiales pictóricos de referencia, se determinaron los parámetros ideales

para obtener espectros de buena calidad sin dañar la superficie pictórica. Se utilizó un volumen de 5  $\mu\text{L}$   $\text{KNO}_3$  con 20  $\mu\text{L}$  de coloide. Para el estudio de Raman con He se utilizó un flujo de 5 SLPM y 6 SLPM, el cual fue suficiente para evitar algún daño sobre la capa pictórica.

Este análisis se realizó durante el proceso de restauración de las pinturas, con lo que hacer SERS sobre éstas resultó ideal puesto que cualquier resto de coloide sobre la superficie será eliminado cuando se realice la limpieza. Esta investigación es parte de un proyecto interdisciplinario con lo que también se emplearon otras técnicas (imágenes IR y UV-Vis, XRF, así como muestreo selectivo) para la caracterización de los materiales.



**FIGURA 4.5.** (A) Aplicación con una micro pipeta del coloide con  $\text{KNO}_3$  sobre la superficie de la tabla para su estudio con SERS. (B) Análisis con fluorescencia de Rayos X con el equipo portátil SANDRA. (C) Imagen del proceso de adquisición de espectros Raman, Raman con He y SERS de una de las tablas del ex convento de San Fco. Tepeyanco.

# Capítulo 5

## Resultados

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del coloide de nanopartículas de plata. Esta caracterización es importante y se realizó con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución debido a que los sustratos SERS activos están en un rango dimensional entre 5 nm y 100 nm [22]. Además, las nanopartículas deben absorber en un rango visible pues éste se relaciona con el plasmón de superficie de la plata; esta información se obtiene mediante el uso de la espectroscopia UV-Vis.

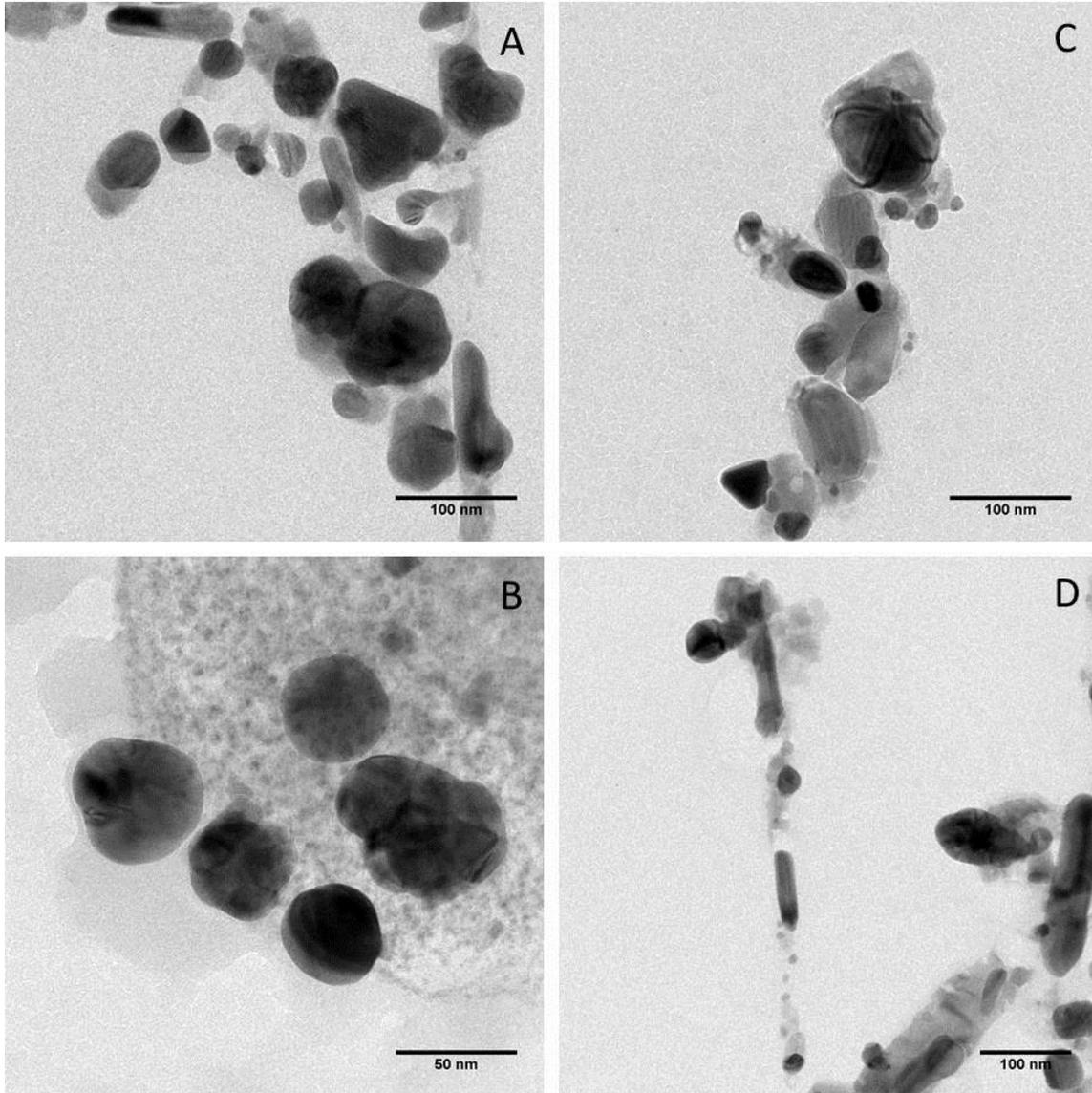
Se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio de materiales pictóricos de referencia de pintura novohispana del siglo XVI con Raman, SERS (en donde la cantidad de coloide de plata se mantuvo constante mientras que el volumen de  $\text{KNO}_3$  fue variable) y Raman con He, así como su aplicación en una obra original: las pinturas sobre tabla procedentes del ex convento de San Francisco Tepeyanco.

### 5.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

#### 5.1.1. Microscopía

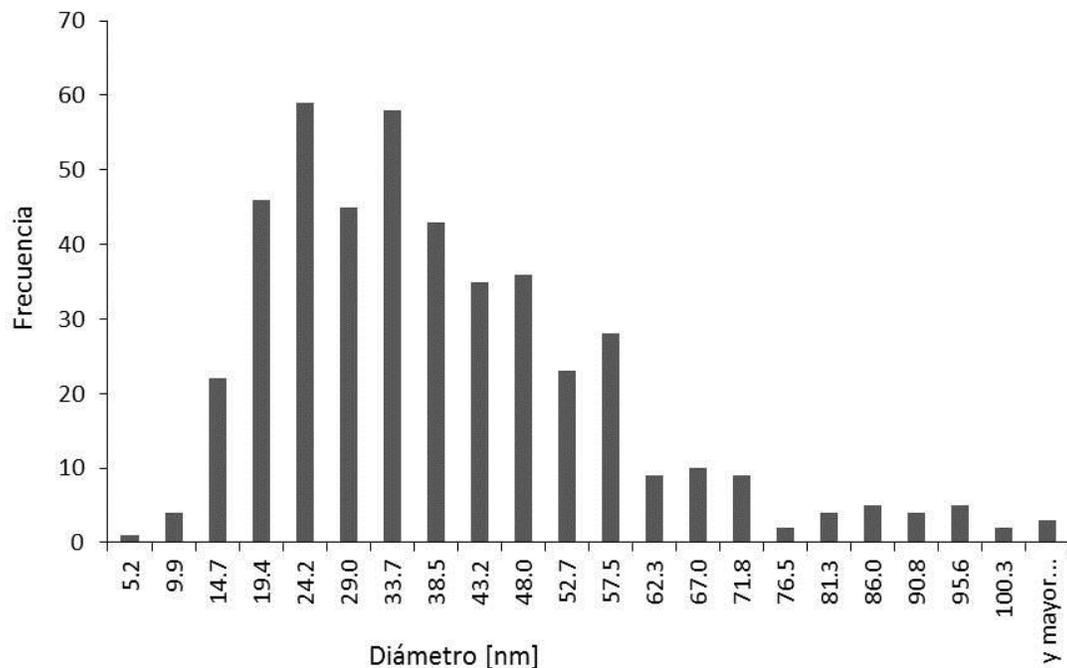
La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución fue ideal para apreciar las distintas formas y tamaños de las nanopartículas, como se puede ver en la figura 5.1.A y 5.1.B estas formas varían entre semiesferas, prismas, y elipsoides.

El coloide se elaboró aproximadamente un año antes del desarrollo experimental de este trabajo, posiblemente por esta razón las nanopartículas formaron agregados (las nanopartículas se aglomeraron) (fig. 5.1.C, 5.1.D). Este resultado es de gran importancia debido a que este tipo de arreglos es funcionalmente mejor como sustrato SERS que las nanopartículas aisladas; este fenomeno se debe a la aparición de las zonas de amplificación del campo local “hot spots” entre nanopartículas vecinas [24].



**FIGURA 5.1.** (A) Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en donde se observan distintas formas (elipsoides, semi esféricas, y formas irregulares) y tamaños de las nanopartículas de Ag, (B) nanopartículas semi esféricas, (C) y (D) formación de agregados.

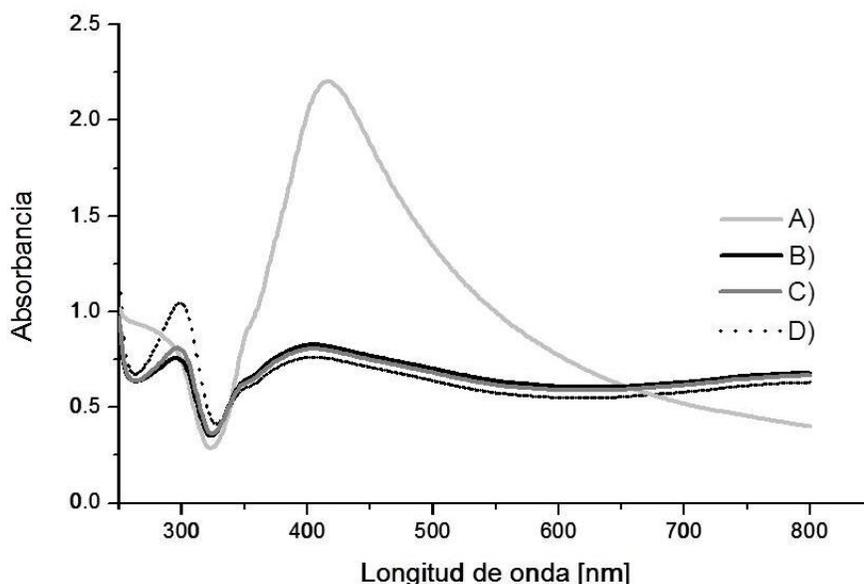
Al procesar las imágenes con el programa Image-J para analizar el diámetro de partícula, fue posible determinar que las nanopartículas son de un tamaño que osciló entre 14.7 nm-57.5 nm de diámetro como se puede observar en el histograma de la figura 5.2, con lo que la mayoría de las nanopartículas están en un rango dimensional (de 5 nm- 100 nm) que es adecuado para utilizarlas como sustrato en SERS.



**FIGURA 5.2.** Histograma de frecuencias de la distribución de tamaños.

### 5.1.2. Espectroscopia UV-Visible

El espectro de absorción UV-Vis del coloide muestra una banda bien definida en los 416 nm (fig. 5.3.A) que, como era de esperarse, es el pico del plasmón de superficie de nanopartículas aisladas de plata. El hecho de que este pico sea tan ancho, habla de la distribución de tamaños de las nanopartículas, es decir, dado que se tiene una distribución relativamente grande de diámetros, en el espectro se tiene la contribución de la absorción de cada conjunto de nanopartículas de un mismo tamaño, los cuales oscilan alrededor del máximo de absorción encontrado (pico en 415 nm).

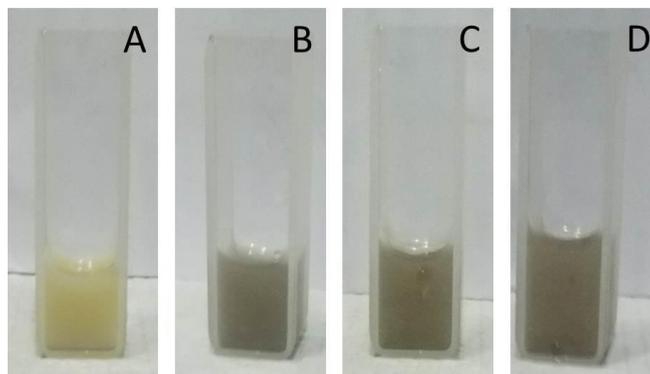


**FIGURA 5.3.** A) Caracterización por espectroscopia UV-Vis de un volumen de 1000  $\mu\text{L}$  de coloide (línea gris claro continua), B) 1000  $\mu\text{L}$  de coloide con 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  (línea negra continua), C) 1000  $\mu\text{L}$  de coloide con 250  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  (línea gris oscuro continua) y D) 1000  $\mu\text{L}$  de coloide con 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  (línea negra discontinua).

Al agregar diferentes cantidades de  $\text{KNO}_3$  al volumen de coloide, se observó que en los espectros de absorción (mostrados en la figura 5.3.B, C, y D) la banda de 415 nm correspondiente al plasmón de nanopartículas aisladas de plata (coloide sin  $\text{KNO}_3$  fig. 5.3.A) es menos intenso mientras que entre 650 nm a 800 nm hay un aumento en la intensidad de las correspondientes bandas, debido a la aglomeración de las nanopartículas, es decir, al añadir  $\text{KNO}_3$  al coloide de plata, las nanopartículas forman agregados. La contribución de la banda entre 650 nm a 800 nm se debe al tipo de mecanismo de agregación, pues para longitudes de onda alrededor de 600 nm se tienen agregados lineales y para bandas alrededor de 500 nm se tienen agregados globulares [22].

El hecho de que exista una intensidad mayor a cero en la zona de 650 nm a 800 nm indica que se puede excitar un plasmón de superficie con el láser de 785 nm, con lo que estas nanopartículas sirven como sustrato, sin embargo, la amplificación de la señal no será tan intensa como si se excitara con un láser alrededor de la zona del plasmón de la plata.

Los espectros con volúmenes de 100  $\mu\text{L}$  (fig. 5.3 B) y 250  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  (fig. 5.3.C) no difieren mucho entre sí, con lo que se podría esperar que la respuesta SERS para estas dos cantidades no presentara una variación considerable. Como se puede observar en la figura 5.3.D, la banda en 300 nm del coloide con 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  es más intensa y estrecha, esto podría ser debido a la excitación de algún otro modo resonante [69], con lo que se esperaría una variación evidente entre las respuestas SERS para esta cantidad de  $\text{KNO}_3$  y las dos mencionadas anteriormente, en particular una menor amplificación de la señal Raman (pues presenta una menor absorción).

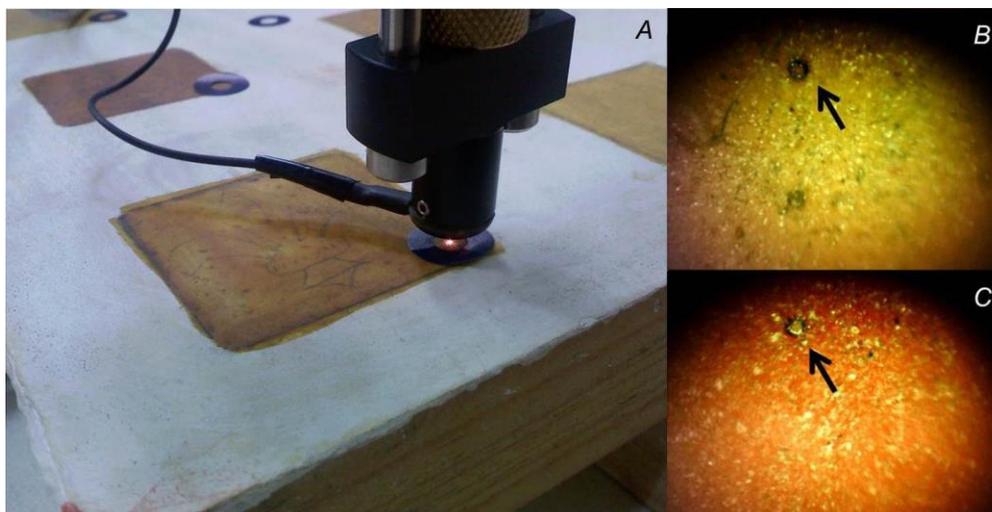


**FIGURA 5.4.** Cambio en la coloración del coloide de plata al agregar distintas cantidades de  $\text{KNO}_3$ . (A) Coloide; (B) Coloide con 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , (C) Coloide con 250  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , (D) Coloide con 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .

## 5.2. RESULTADOS DE SERS Y RAMAN CON HELIO EN MATERIALES PICTÓRICOS DE REFERENCIA

### 5.2.1. Tabla Y4

La tabla Y4 consiste en 25 pigmentos diferentes aglutinados con aceite de linaza (fig. 3.5, capítulo 3) cuya base de preparación está compuesta por yeso aglutinado con cola de conejo, cubierto por una imprimatura verde (carbonato básico de plomo, tierra verde de Verona, blanco de plomo y negro vid, así como aceite de linaza). En esta tabla se realizó el análisis con Raman convencional y SERS con diferentes cantidades de  $\text{KNO}_3$  (2  $\mu\text{L}$ , 5  $\mu\text{L}$  y 10  $\mu\text{L}$ ) de cada uno de los pigmentos. Así mismo se hizo el estudio de Raman con una corriente de He en todos los pigmentos que presentaron un deterioro superficial debido el láser.



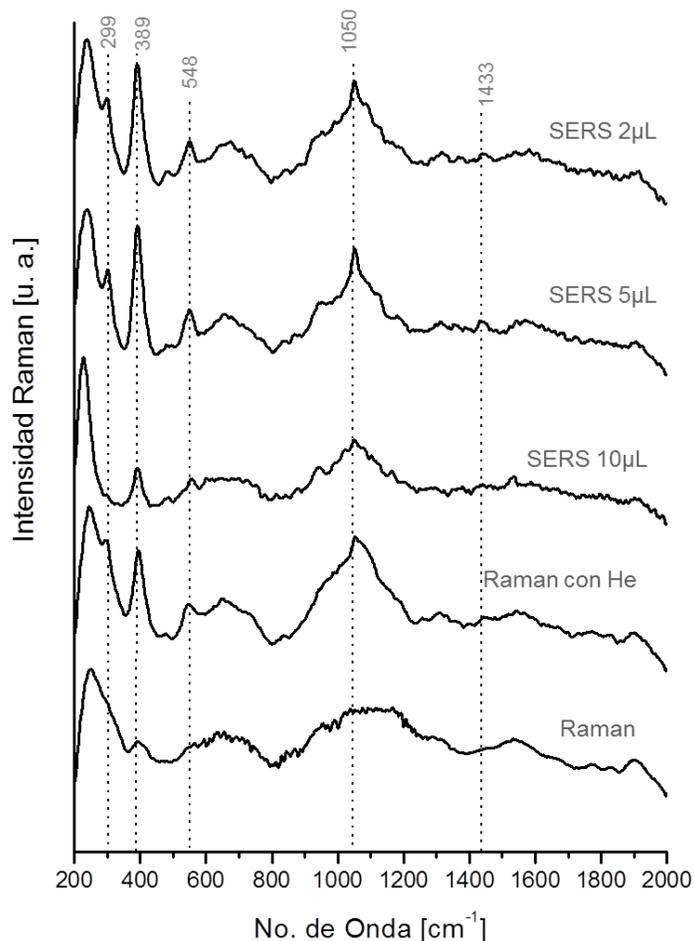
**FIGURA 5.5.** (A) Adquisición de espectros Raman. (B) Deterioro debido al láser en el ocre de mina inglés. (C) Deterioro debido al láser en la hematita natural. El punto del láser mide alrededor de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro.

Los resultados obtenidos al aplicar SERS en la tabla Y4 son muy variables puesto que en algunos casos el fondo debido a la fluorescencia disminuye, mientras que en otros el espectro es el mismo que sin SERS. Al utilizar Raman con He se evitó el deterioro superficial causado por el láser y los espectros resultaron más definidos que con Raman convencional.

Primeramente se presentan algunos de los espectros en los que al aplicar la técnica SERS el ruido debido a la fluorescencia del material disminuye.

### Ocre de mina inglés

En la adquisición del espectro Raman del ocre de mina inglés aglutinado con aceite de linaza se pudo observar un deterioro de la capa pictórica (fig. 5.5.B) (la marca dejada por el láser mide alrededor de 50  $\mu\text{m}$ ), además de que el espectro obtenido es muy fluorescente con lo que la identificación del pigmento es imposible (fig. 5.6). Con un flujo de Helio de 5 SLPM “standard liter per minute” se obtuvo un espectro más claro además de que la superficie no presentó deterioro.



**FIGURA 5.6.** Resultados obtenidos al realizar SERS y Raman con Helio en el pigmento ocre de mina inglés. Espectros Raman, Raman con He 5 SLPM, SERS con 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , SERS con 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , SERS con 2  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .

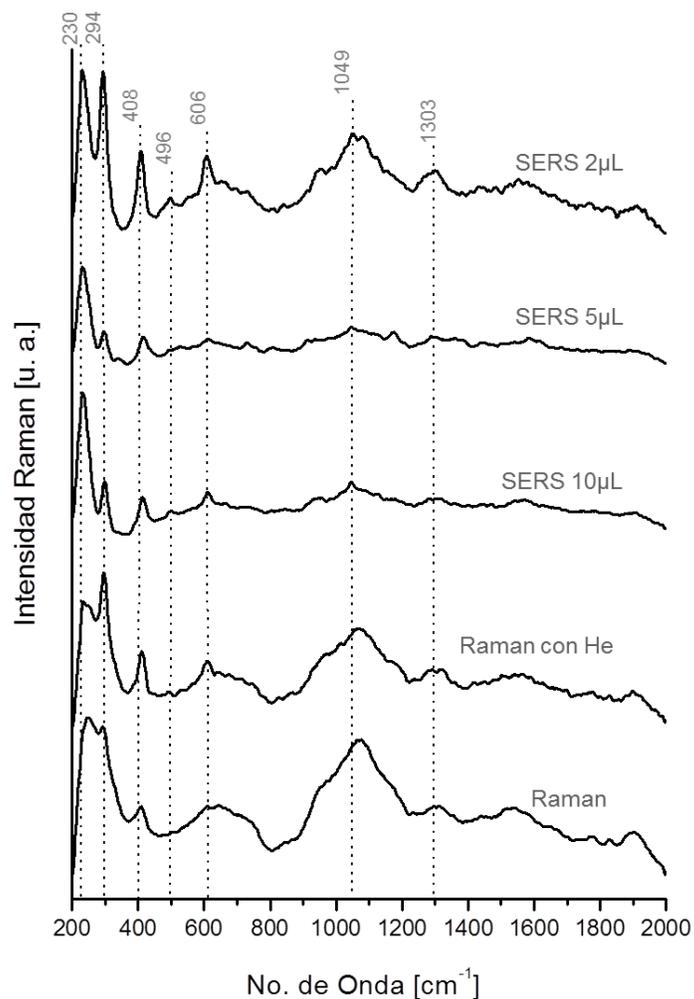
Al aplicar SERS con distintas concentraciones de  $\text{KNO}_3$  (el coloide de plata se mantuvo en  $20 \mu\text{L}$ ) se observan cambios en las intensidades de las bandas del óxido de hierro (ver apéndice B) y espectros con menor fluorescencia, siendo que con un volumen de  $5 \mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  las bandas en  $299 \text{ cm}^{-1}$  y  $389 \text{ cm}^{-1}$  son más intensas con respecto a los demás espectros, además de que la banda de  $1433 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al aceite de linaza es más evidente.

Se observó que con SERS tanto la banda de  $\text{KNO}_3$  en  $1050 \text{ cm}^{-1}$  como la banda más intensa de blanco de plomo de la imprimatura se intercalan, por lo que la intensidad de la banda en  $1050 \text{ cm}^{-1}$  de la figura 5.6. es la superposición de ambas intensidades.

### **Hematita natural**

Similar al caso anterior, con diferentes concentraciones de  $\text{KNO}_3$ , los espectros SERS de la hematita natural están mejor definidos en comparación con el espectro Raman convencional, de manera que a una concentración de  $2 \mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , se obtienen bandas más intensas en  $230 \text{ cm}^{-1}$ ,  $294 \text{ cm}^{-1}$ ,  $408 \text{ cm}^{-1}$ ,  $496 \text{ cm}^{-1}$  y  $606 \text{ cm}^{-1}$  características de la hematita (fig. 5.7).

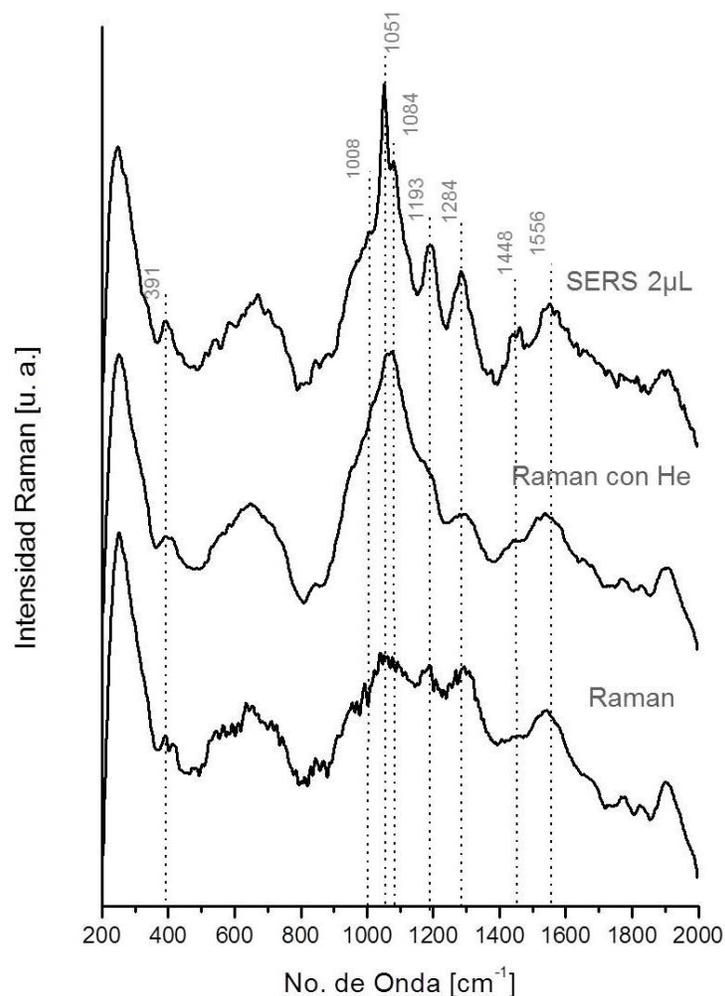
La figura 5.5.C muestra el deterioro debido al láser en la zona de estudio con Raman del pigmento de hematita natural, el cual se evitó al utilizar un flujo de helio de 7 SLPM. El espectro adquirido en esta zona es presentado en la gráfica de número de onda vs intensidad Raman (fig. 5.7) es muy fluorescente (se detecta que el fondo de fluorescencia forma bandas extensas alrededor de  $240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $658 \text{ cm}^{-1}$  y  $1060 \text{ cm}^{-1}$ ) y las bandas características no son tan intensas en comparación con los espectros obtenidos con SERS.



**FIGURA 5.7.** Espectros Raman, raman con He 7 SLPM, SERS con 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , SERS con 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , SERS con 2  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  de la hematita natural.

### Pardo antílope o sombra natural

El pardo antílope presentó un deterioro en la zona de estudio debido al láser, además de que el espectro es bastante fluorescente. Al aplicar el flujo de He de 7 SLPM la zona no se alteró y la fluorescencia disminuyó minúsculamente. Al tomar los espectros de SERS con los distintos volúmenes de  $\text{KNO}_3$ , se obtuvo que con 2  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  el espectro es poco fluorescente y las bandas están más definidas (fig. 5.8).



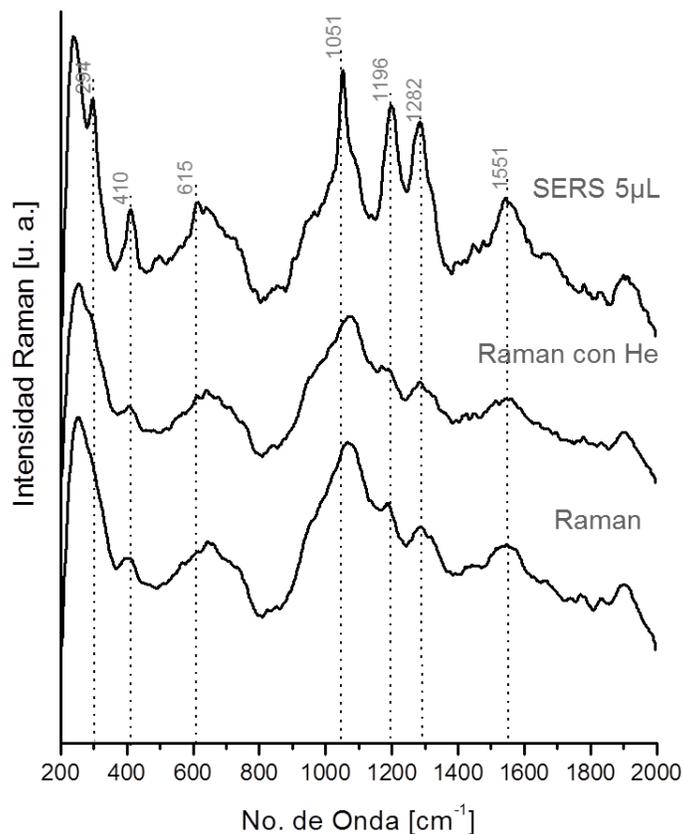
**FIGURA 5.8.** Espectros: Raman, Raman con He 7 SLPM, y SERS 2µL de KNO<sub>3</sub> del pigmento pardo antílope.

Se encontraron bandas típicas de óxidos de hierro y las correspondientes bandas del pigmento de tierra verde de Verona (fig. 5.10) (ver apéndice B), aunque las bandas de 1193 cm<sup>-1</sup>, 1284 cm<sup>-1</sup>, y 1556 cm<sup>-1</sup> no son propias para estos materiales, se ha reportado sin embargo que para excitaciones de 514 nm aparecen bandas alrededor de esta zona para la ferroceldonita [70], aunque muy posiblemente estas contribuciones se deban a algún material orgánico presente en la elaboración del pigmento.

#### Tierra de Siena Tostada

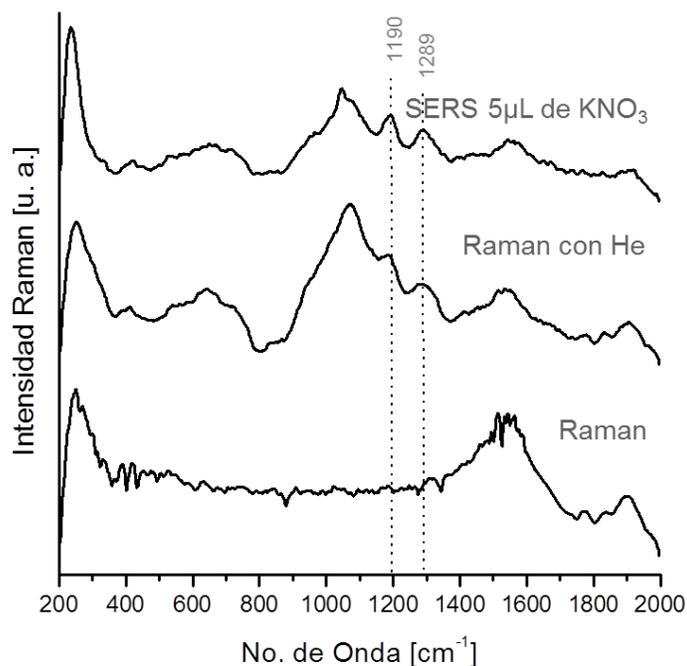
El espectro de Raman con He de la tierra de siena tostada, es muy fluorescente al igual que el caso anterior. Los espectros obtenidos con 2 µL, 5 µL y 10 µL de KNO<sub>3</sub> son menos fluorescentes en comparación con Raman convencional, siendo que con 5 µL de KNO<sub>3</sub> la mejor condición de

adquisición para este caso pues la fluorescencia disminuye y las bandas de óxido de hierro y las asociadas al pigmento de tierra verde de Verona son reconocibles (fig. 5.9 y 5.10).



**FIGURA 5.9.** Espectros: Raman, Raman con He 5 SLPM, y SERS 5µL de KNO<sub>3</sub> del pigmento tierra de siena tostada.

Este último resultado es importante puesto que una de las conclusiones que se obtuvieron con espectroscopia UV-Vis fue que la respuesta SERS entre concentraciones de 2 µL y 5 µL de KNO<sub>3</sub> no presentaría alguna diferencia, y sin embargo no fue así. La función del KNO<sub>3</sub> es hacer que las nanopartículas se aglomeren para poder obtener los llamados puntos calientes en donde se tengan máximos puntos de amplificación local de la señal Raman; se puede proponer entonces que el material estudiado, en este caso el pigmento con el medio, desempeña un papel importante para la aglomeración de las nanopartículas. Es importante destacar que para poder encontrar cómo es la dependencia del material a estudiar con la aglomeración de las nanopartículas se debería tener primeramente un material puro, no algo tan complejo como es una pintura, así como condiciones experimentales más controladas y aisladas.



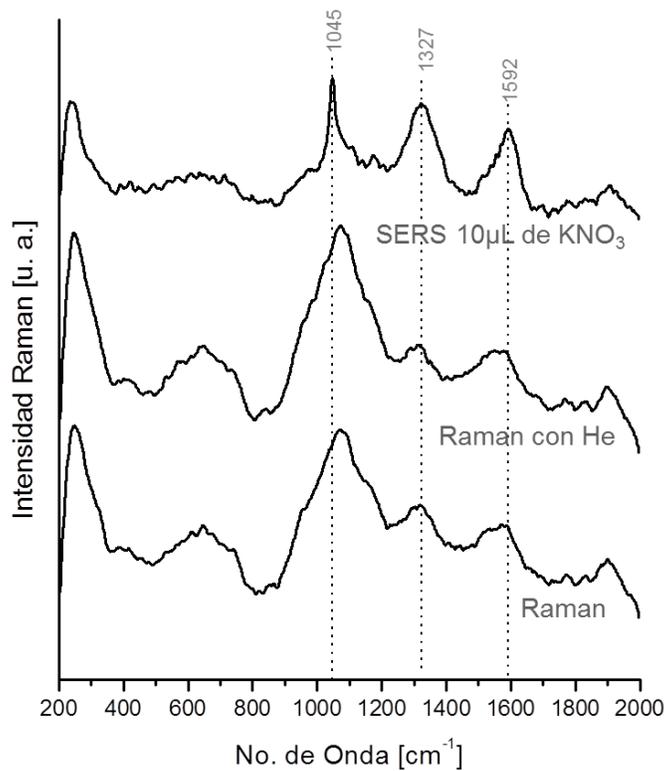
**FIGURA 5.10.** Espectros Raman, Raman con He 5 SLPM y SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  del pigmento de tierra verde de Verona.

### Negro de Huesos

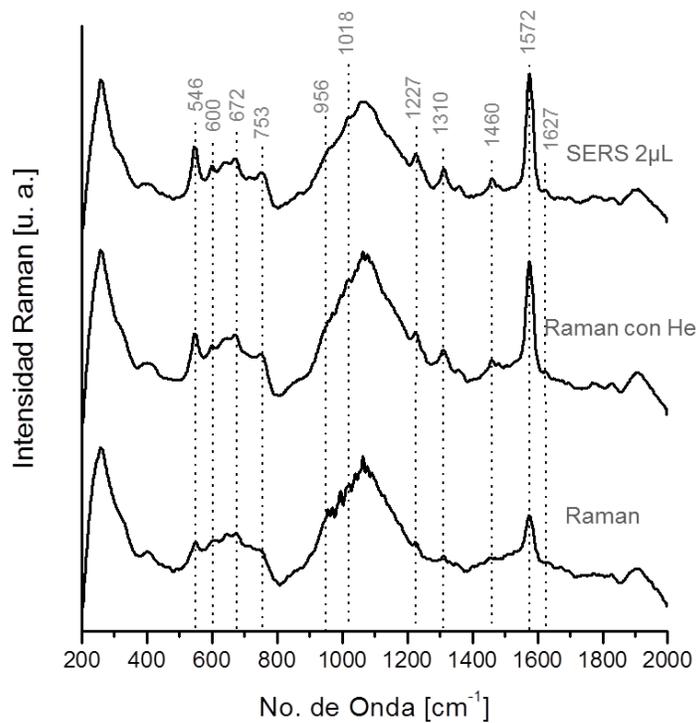
Los espectros Raman y Raman con He (7SLPM) del negro de huesos son muy fluorescentes. Con un volumen de 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , el espectro SERS está muy definido y las bandas de  $1327\text{ cm}^{-1}$  y  $1592\text{ cm}^{-1}$  asociadas al negro de carbón son más intensas al igual que la banda de  $1045\text{ cm}^{-1}$  de blanco de plomo de la imprematura (aunque presenta una contribución del  $\text{KNO}_3$  en esa misma zona) (fig. 5.11).

### Índigo o añil

El índigo es otro de los pigmentos que presentaron cambio de coloración. Al aplicar Raman con He se observa una mejor definición de las bandas y se evitó completamente el daño debido al láser. Con SERS las bandas de  $956\text{ cm}^{-1}$  y  $1018\text{ cm}^{-1}$  comienzan a distinguirse (fig. 5.12), mientras que el resto de las bandas son más intensas.



**FIGURA 5.11.** Espectros Raman, Raman con He 7 SLPM y SERS con 10 μL de KNO<sub>3</sub> del negro de huesos.

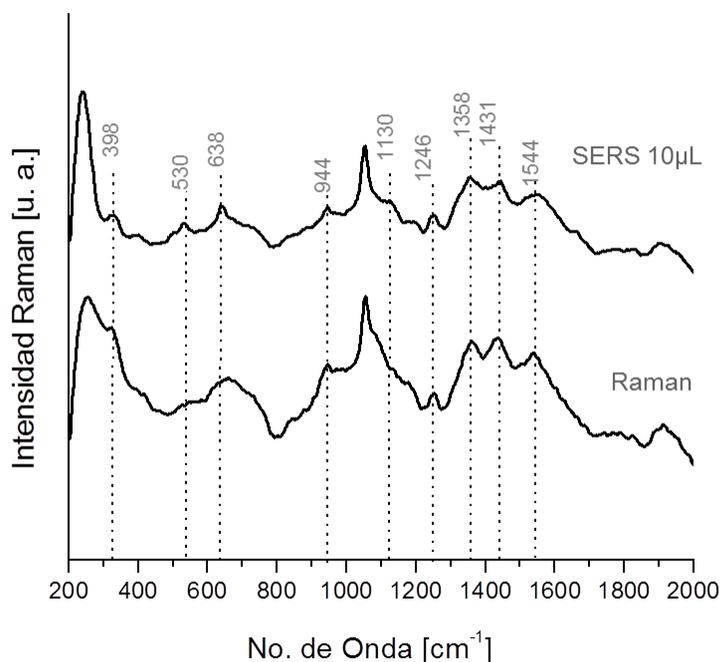


**FIGURA 5.12.** Espectros Raman, Raman con He 7 SLPM, SERS 2 μL de KNO<sub>3</sub> para índigo.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los pigmentos que no se dañaron con el láser, por lo que el uso de Raman con una corriente de He no fue necesario.

### Amarillo de plomo-estaño tipo II

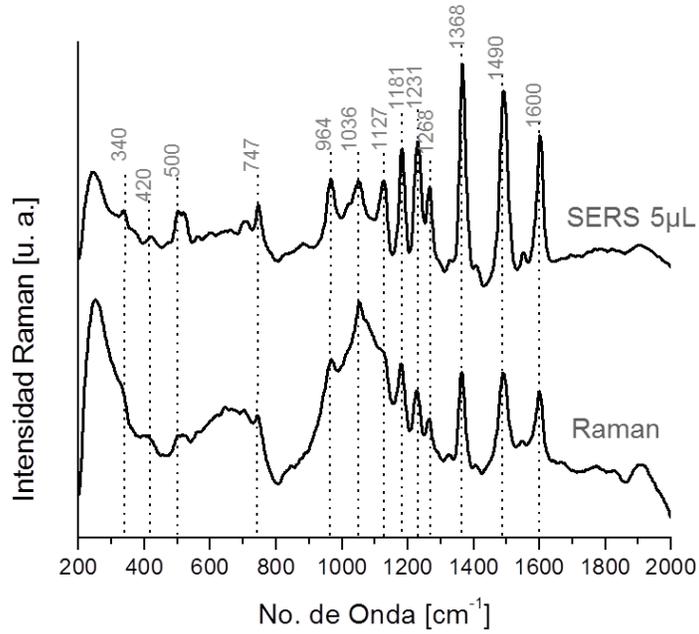
Para un volumen de 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  en el espectro SERS del amarillo de plomo-estaño tipo II se observan la definición de las bandas de  $530\text{ cm}^{-1}$  y  $638\text{ cm}^{-1}$  que no se han podido identificar (fig. 5.13, ver apéndice A).



**FIGURA 5.13.** Raman y SERS con 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  del pigmento amarillo de plomo-estaño tipo II.

### Alizarina

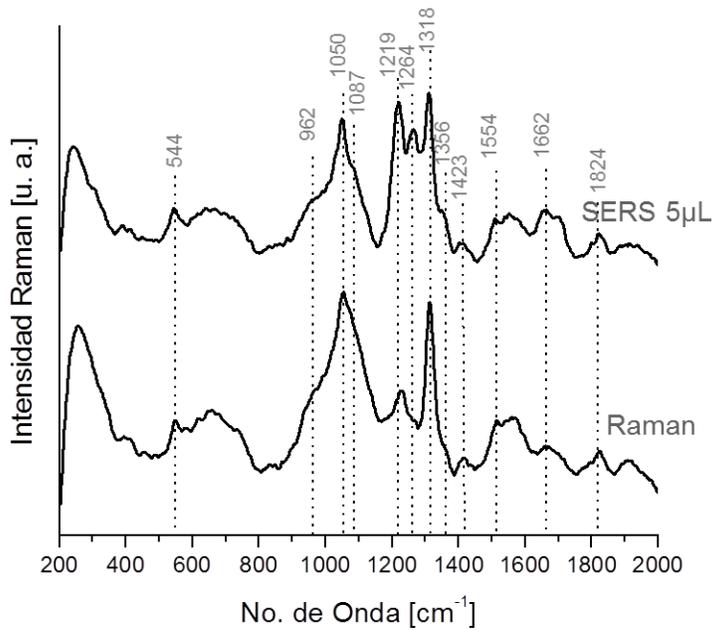
El pigmento de adquirido como laca de alizarina se analizó con SERS; con un volumen de 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  disminuyó el fondo debido a la fluorescencia, y se definieron las bandas de  $340\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $747\text{ cm}^{-1}$ ,  $964\text{ cm}^{-1}$ ,  $1036\text{ cm}^{-1}$ ,  $1127\text{ cm}^{-1}$  (fig. 5.14). Este espectro posee bandas muy distintas a las reportadas usualmente para laca de alizarina [71], se detectó que algunas bandas de este espectro coinciden con las de rojo Hansa, un pigmento sintético-orgánico [72] usado tal vez para adulterar y obtener un color muy intenso en la elaboración del pigmento, es decir, no se trata de laca de alizarina.



**FIGURA 5.14.** Espectros Raman y con 5 µL de KNO<sub>3</sub> la laca de alizarina de Zecchi®.

### Lapislázuli

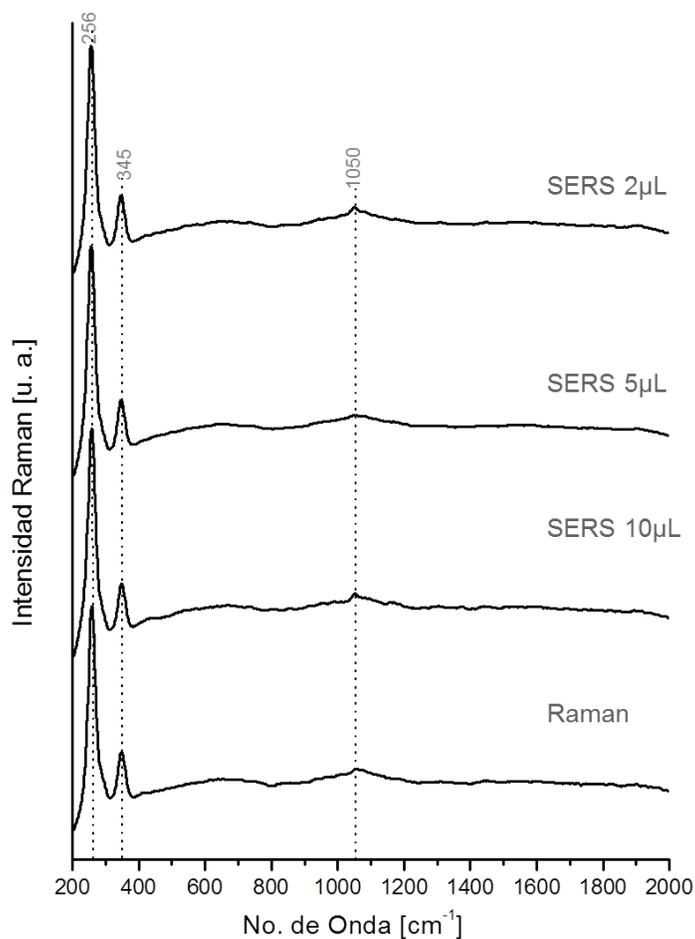
El espectro con SERS del lapislázuli muestra el incremento de la banda de 1264 cm<sup>-1</sup> usando 5 µL de KNO<sub>3</sub>, la cual coincide con una de las bandas del mineral de referencia (fig. 5.15).



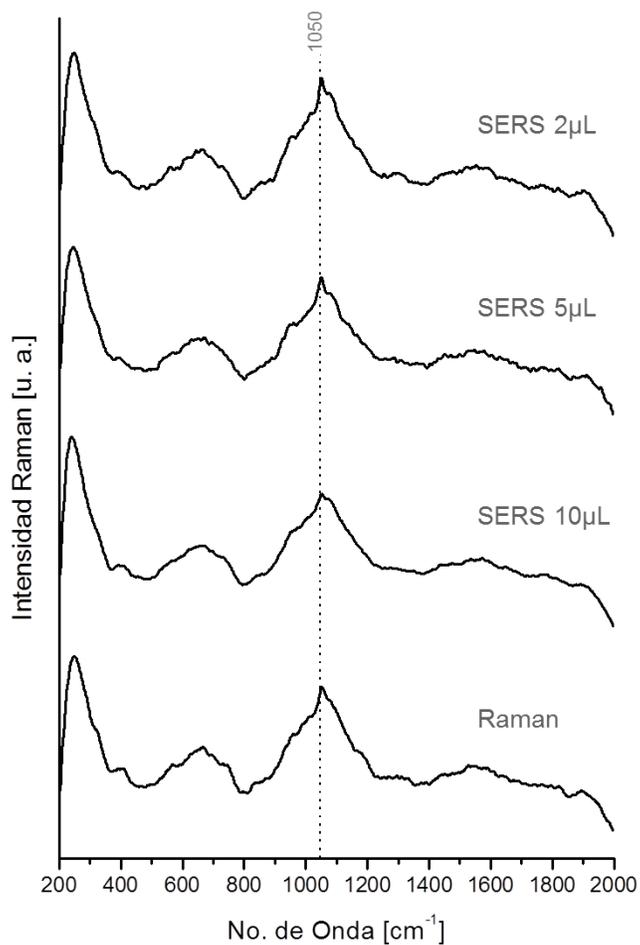
**FIGURA 5.15.** Espectros Raman y SERS con 5 µL de KNO<sub>3</sub> de lapislázuli.

Aunque en el espectro Raman las bandas de lapislázuli están muy bien definidas, en el espectro SERS se puede apreciar una disminución en el fondo debido a la fluorescencia.

Algunos de los pigmentos analizados no mostraron ningún cambio al aplicar SERS; tal fue el caso del bermellón, cuyo espectro Raman es muy definido con o sin SERS (fig. 5.16). Pigmentos como la laca de gualda con espectros Raman fluorescentes no mostraron ninguna mejoría al aplicar SERS (fig. 5.17).



**FIGURA 5.16.** Espectros Raman, SERS 10 μL de KNO<sub>3</sub>, SERS 5 μL de KNO<sub>3</sub>, SERS 2 μL de KNO<sub>3</sub> del pigmento Bermellón.



**FIGURA 5.17.** Espectros Raman, SERS 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ , SERS 2  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  del pigmento lac de gualda.

En la siguiente tabla (tabla 5.1) se muestran los resultados obtenidos al utilizar Raman, Raman con Helio y SERS en los pigmentos de la tabla Y4; se muestran también las condiciones en las que se adquirieron los mejores espectros en cada caso. En el apéndice B se encuentran las asignaciones de cada banda de los espectros de todas las tablas.

**TABLA 5.1.** Resultados obtenidos (tabla Y4) con las técnicas Raman, Raman con flujo de He, y SERS. Las tres líneas indican que la medición no se realizó.

Pigmento	Raman	Helio	SERS	Intensidad de láser	Mejores condiciones de adquisición
1. Ocre de mina inglés†	Mal	Bien con 5SLPM	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
2. Oropimente	Bien	---	Bien	Baja	4 adquisiciones de 1s
3. Amarillo de Pb-Sn tipo II	Bien	---	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
4. Gualda	Mal	---	Mal	---	---
5. Arzica	Mal	---	Mal	---	---
6. Pardo antílope†	Mal	Bien con 7SLPM	Muy bien con 2µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
7. Sombra tostada de chipre†	Mal	---	Mal	---	---
8. Ocre alemán oscuro†	Mal	---	Mal	---	---
9. Tierra de siena tostada†	Mal	Mal	Muy bien con 2µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
10. Betún de Judea†	Mal	---	Mal	---	---
11. Cinabrio	Muy bien	---	Muy bien	Alta	4 adquisiciones de 1s
12. Hematita natural†	Mal	Bien con 7SLPM	Muy bien con 2µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
13. Azarcón o minio	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
14. Cochinilla	Mal	---	Mal	---	---
15. Carmín de Alizarina	Bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 3s
16. Laca rubia	Mal	---	Mal	---	---
17. Azurita†	Mal	---	Mal	---	---
18. Esmalte	Mal	---	Mal	---	---
19. Lapislázuli	Bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
20. Índigo†	Mal	Bien con 7SLPM	Muy bien con 2µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 1s
21. Resinato de Cu†	Mal	---	Mal	---	---
22. Malaquita†	Mal	---	Mal	---	---
23. Tierra verde de verona†	Mal	Bien con 5SLPM	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
24. Negro de huesos†	Mal	Bien con 7SLPM	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
25. Negro de Vid†	Mal	---	Mal	---	---
---Fondo (imprimatura verde)	Bien	---	Bien	Alta	4 adquisiciones de 5s

†El pigmento presentó deterioro con el láser .

### 5.2.2. Tablas C6 y Y8

Con base en los resultados obtenidos al aplicar SERS con distintos volúmenes de KNO<sub>3</sub> en la tabla Y4, se analizó con esta misma técnica las demás tablas, es decir, se utilizó la misma cantidad de coloide de plata (20 µL) y la cantidad de KNO<sub>3</sub> con la que el espectro resultó mejor definido, pues algunos de los pigmentos utilizados en la tabla Y4 son los mismos en las demás tablas.

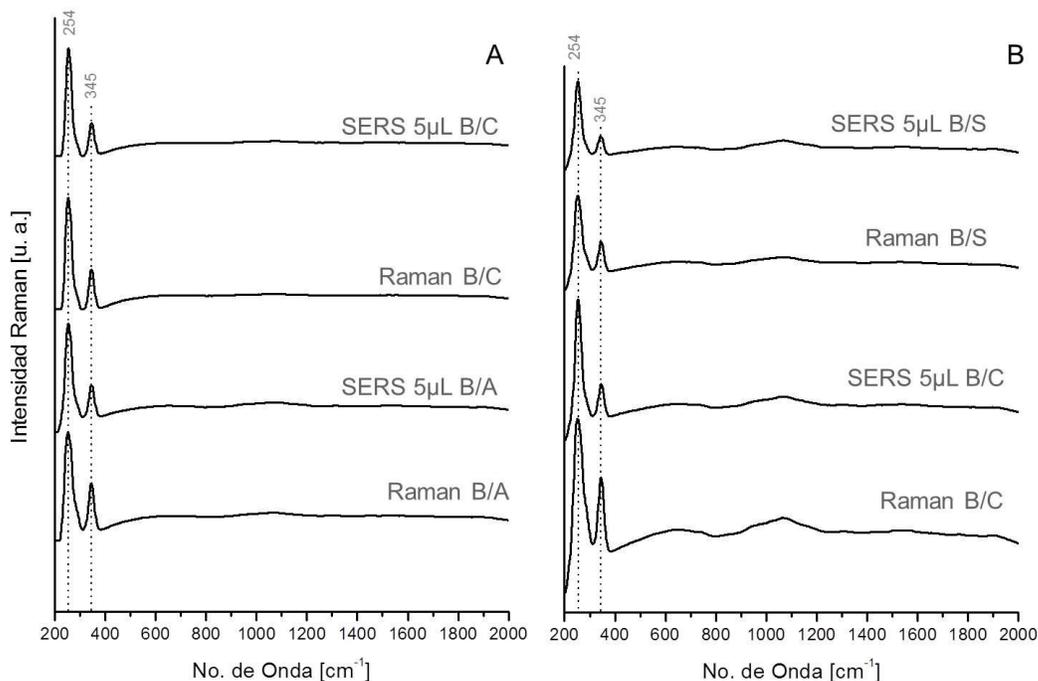
Las tablas C6 y Y8 están elaboradas con los mismos pigmentos y barnices con la única diferencia de que la base de preparación es distinta en cada una (C6 carbonato de calcio y Y8 yeso), ambas tienen también una imprimatura de blanco de plomo y aceite de linaza. En una primera aproximación, los resultados obtenidos en ambas tablas son exactamente los mismos, (pues lo

único que cambió fueron las bandas asociadas al fondo, ya sea de yeso o carbonato de Ca) con excepción del pigmento amarillo de plomo-estaño tipo I.

En ningún caso se pudieron encontrar las bandas asociadas a las resinas siendo que las más intensas y por lo tanto las que se esperarían se encuentran entre  $1670\text{ cm}^{-1}$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(C=C)$  para resinas insaturadas) y  $1610\text{ cm}^{-1}$ - $1580\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(CCH)$  vibraciones de resinas aromáticas) [73], quizá debido a la insuficiente cantidad presente en la pintura, pues uno de cada  $10^6$  fotones que interaccionan con la molécula experimentan una dispersión Raman Stokes [23] y la amplificación con SERS no fue suficiente para lograr ver estas contribuciones y disminuir la fluorescencia.

### Bermellón

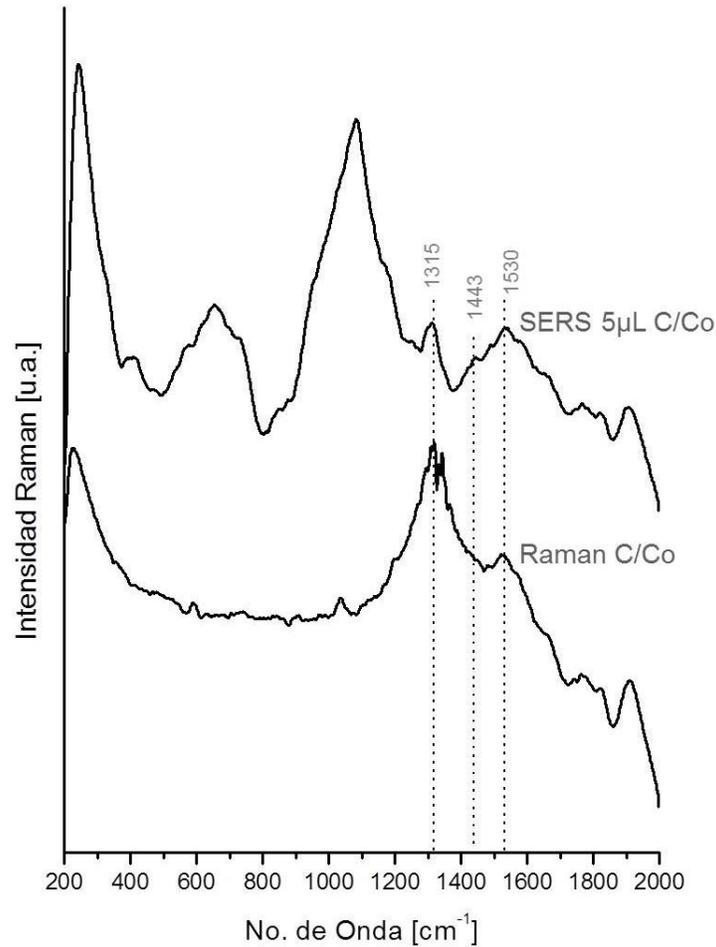
En particular en el bermellón barnizado con diferentes resinas (en ambas tablas), se pudieron apreciar solo las bandas de  $254\text{ cm}^{-1}$  y  $345\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al cinabrio, con lo que no existe ninguna diferencia entre los espectros de bermellón barnizados con almáciga, colofonia y sandárica como se puede apreciar en la figura 5.18. En el caso del bermellón barnizado con copal en la tabla C6, hubo un deterioro debido al láser en la zona analizada, el cual se evitó con un flujo de He de 5 SLPM. En comparación con la tabla C6 los espectros de la tabla Y8 presentan ruido debido a la fluorescencia.



**FIGURA 5.18.** (A) Espectros: Raman de bermellón barnizado con almáciga (B/A), y SERS con 5 µL de  $\text{KNO}_3$  Raman de bermellón barnizado con colofonia (B/C) y SERS de 5 µL de  $\text{KNO}_3$  de la tabla C6 . (B) Espectros: Raman de bermellón barnizado con colofonia (B/C) y SERS con 5 µL de  $\text{KNO}_3$ , Raman de bermellón barnizado con sandárica (B/S) y SERS de 5 µL de  $\text{KNO}_3$  de la tabla Y8. Se puede apreciar únicamente la presencia de las bandas pertenecientes al cinabrio.

## Cochinilla

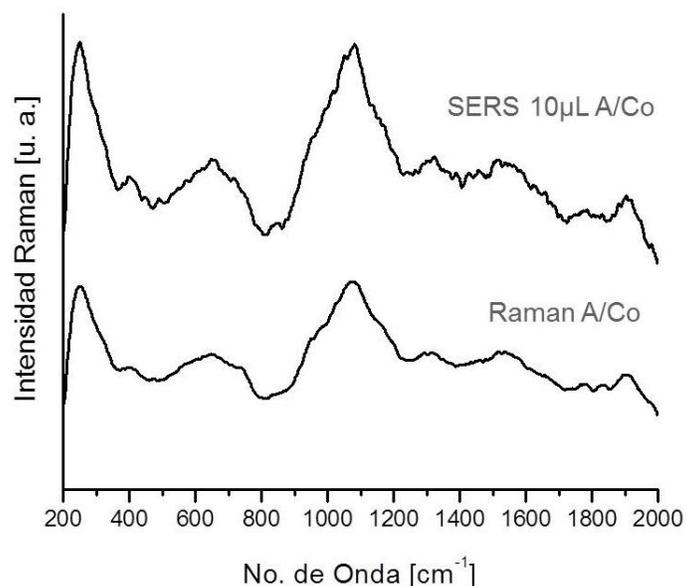
Los espectros de cochinilla barnizadas con distintas resinas son muy fluorescentes con Raman ya que se trata de un compuesto orgánico formada por anillos aromáticos, mientras que con SERS la fluorescencia disminuye (pero no lo suficiente), con lo que se puede observar la banda de  $1315\text{ cm}^{-1}$  de cochinilla (fig. 5.19.) que es la más intensa en el espectro característico de la misma.



**FIGURA 5.19.** Espectros: Raman de cochinilla barnizada con copal (C/Co) y SERS con  $5\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .

## Azurita

Todos los espectros de azurita barnizada con distintas resinas son muy fluorescentes tanto con Raman como con SERS en ambas tablas (fig. 5.20). Aunque hubo un daño debido al láser en la zona de análisis en los cuadros con azurita, el análisis con He no se llevó a cabo dados los resultados obtenidos anteriormente en la tabla Y4.



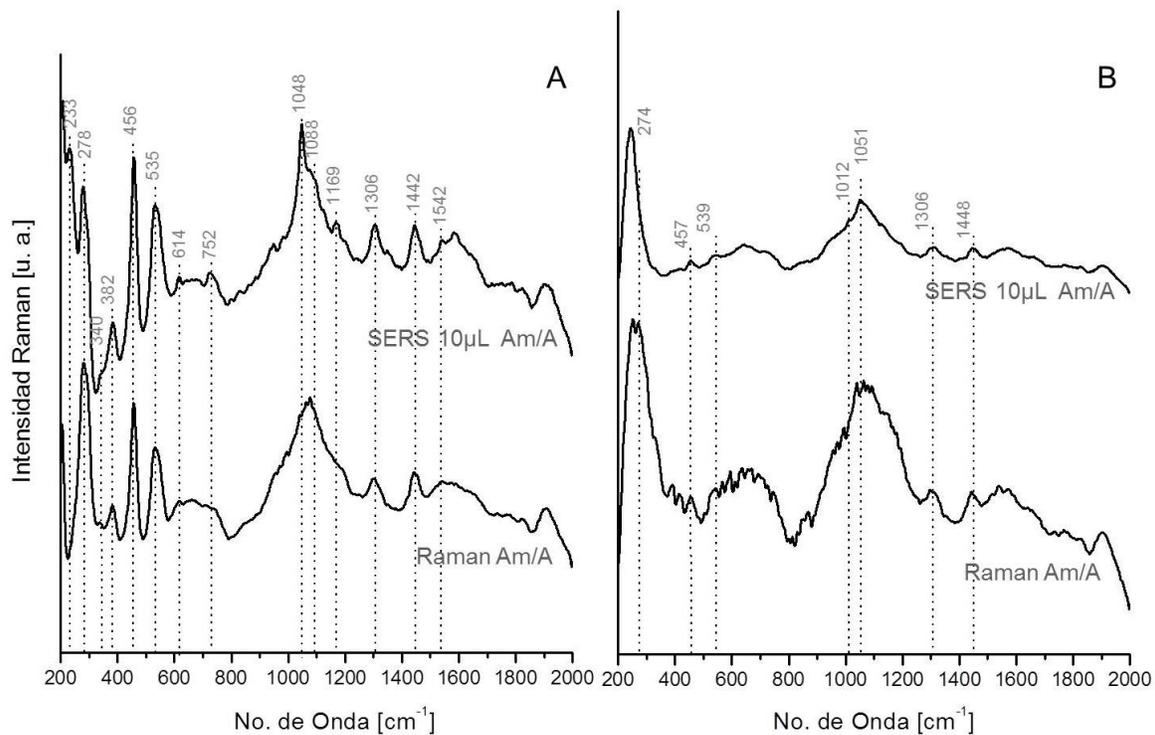
**FIGURA 5.20.** Espectros: Raman de Azurita barnizada con copal (A/Co) y SERS con 5 $\mu$ L de KNO<sub>3</sub> pertenecientes a la tabla C6.

### Amarillo de Plomo-estaño tipo I

En el caso del amarillo de plomo-estaño tipo I barnizado con almáciga se encontró que en la tabla C6 el espectro Raman es poco fluorescente, sin embargo en el espectro SERS las bandas características de este pigmento (278 cm<sup>-1</sup>, 382 cm<sup>-1</sup>, 456 cm<sup>-1</sup>, 535 cm<sup>-1</sup> y 614 cm<sup>-1</sup>) son más intensas, así como también las de aceite de linaza con el que fue aglutinado (1306 cm<sup>-1</sup> y 1442 cm<sup>-1</sup>) y el carbonato de calcio de la base de preparación (1088 cm<sup>-1</sup>) (fig. 5.21.A).

El espectro Raman del amarillo de plomo-estaño tipo I barnizado con almáciga de la tabla Y8 es muy fluorescente con lo que solamente se pueden identificar las bandas de aceite de linaza (fig. 5.21.B), mientras que en el espectro obtenido con SERS se pueden identificar las bandas en 457 cm<sup>-1</sup> y 539 cm<sup>-1</sup> correspondientes a este pigmento además de la banda de 1012cm<sup>-1</sup> asociada al yeso de la base de preparación.

En general los pigmentos de amarillo de plomo-estaño tipo I en la tabla Y8 son más fluorescentes que los de la tabla C6, situación que puede estar atribuida al grosor de la capa de barniz (en una pintura la profundidad que se puede alcanzar con esta técnica es del orden de 100  $\mu$ m), pues quizá en la tabla Y8 las capas son más gruesas. Las tablas fueron pintadas y barnizadas utilizando brochas, con lo que la medida del grosor del barniz solo podría ser determinada con microscopía de cortes transversales.



**FIGURA 5.21.** (A) Espectros Raman y SERS con 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  de amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con almáciga (Am/A) de la tabla C6; (B) Espectros Raman y SERS con 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  de amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con almáciga (Am/A) de la tabla Y8.

### Blanco de Pb

Los espectros SERS y Raman de blanco de plomo resultaron totalmente idénticos y poco fluorescentes.

Las siguientes tablas (5.2 y 5.3) muestran los resultados obtenidos al aplicar Raman, Raman con He y SERS a los pigmentos de los materiales pictóricos de referencia C6 y Y8, así como las condiciones utilizadas en la adquisición de los espectros. Los espectros de la fila correspondiente a la azurita barnizada con distintas resinas de la tabla Y8 no se adquirieron debido a los resultados obtenidos en las tablas C6 y Y4.

**TABLA 5.2.**Resultados obtenidos (tabla C6) con las técnicas Raman, Raman con flujo de He, y SERS. †El pigmento mostró un cambio de coloración debida al láser

<b>Pigmento / Barniz</b>	<b>Raman</b>	<b>Helio</b>	<b>SERS</b>	<b>Intensidad de láser</b>	<b>Mejores condiciones de adquisición</b>
A1. Bermellón / Copal†	Muy bien	Muy bien con 5SLPM	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 integraciones de 1s
A2. Bermellón / Almaciga	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 1s
A3. Bermellón / Colofonia	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A4. Bermellón / Sandárac	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A5. Bermellón / Nada	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
B1. Cochinilla / Copal	Mal	---	Disminuye fluorescencia	Baja	4 adquisiciones de 1s
B2. Cochinilla /Almaciga	Mal	---	Disminuye fluorescencia	Baja	4 adquisiciones de 1s
B3. Cochinilla / Colofonia	Mal	---	Disminuye fluorescencia	Baja	4 adquisiciones de 1s
B4. Cochinilla / Sandárac	Mal	---	Disminuye fluorescencia	Baja	4 adquisiciones de 1s
B5. Cochinilla / Nada	Mal	---	Disminuye fluorescencia	Baja	4 adquisiciones de 1s
C1. Azurita / Copal†	Mal	Mal	Mal	---	---
C2. Azurita Almaciga	Mal	---	Mal	---	---
C3. Azurita / Colofonia	Mal	---	Mal	---	---
C4. Azurita Sandárac	Mal	---	Mal	---	---
C5. Azurita / Nada	Mal	---	Mal	---	---
D1. Amarillo de Pb-Sn tipo I / Copal	Bien	---	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
D2. Amarillo de Pb-Sn tipo I / Almaciga	Bien	---	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
D3. Amarillo de Pb-Sn tipo I / Colofonia	Bien	---	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
D4. Amarillo de Pb-Sn tipo I / Sandárac	Bien	---	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
D5. Amarillo de Pb-S tipo I / Nada	Bien	---	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
E1. Blanco de Pb / Copal	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
E2. Blanco de Pb / Almaciga	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
E3. Blanco de Pb / Colofonia	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
E1. Blanco de Pb /Sandárac	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
E1. Blanco de Pb /Nada	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s
---.Fondo	Muy bien	---	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisicioness de 5s

**TABLA 5.3.**Resultados obtenidos (tabla Y8) con las técnicas Raman, Raman con flujo de He, y SERS. †El pigmento mostró un cambio de coloración debida al láser.

<b>Pigmento / Barniz</b>	<b>Raman</b>	<b>Helio</b>	<b>SERS</b>	<b>Intensidad de láser</b>	<b>Mejores condiciones de adquisición</b>
A1. Bermellón / Copal	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A2. Bermellón / Almaciga	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A3. Bermellón / Colofonia	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A4. Bermellón / Sandáracas	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A5. Bermellón / Nada	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
B1. Cochinilla / Copal	Mal	---	Mal	Baja	4 adquisiciones de 1s
B2. Cochinilla /Almaciga	Mal	---	Mal	Baja	4 adquisiciones de 1s
B3. Cochinilla / Colofonia	Mal	---	Mal	Baja	4 adquisiciones de 1s
B4. Cochinilla / Sandáracas	Mal	---	Mal	Baja	4 adquisiciones de 1s
B5. Cochinilla / Nada	Mal	---	Mal	Baja	4 adquisiciones de 1s
Los pigmentos con azurita no se realizaron					
D1. Amarillo de Pb-Sn tipo I / Copal	Mal	---	Mal	---	---
D2. Amarillo de Pb-Sn tipo I / Almaciga	Mal	---	Disminuye fluorescencia con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
D3. Amarillo de Pb-Sn tipo I / Colofonia	Mal	---	Disminuye fluorescencia con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
D4. Amarillo de Pb-Sn tipo I / Sandáracas	Mal	---	Disminuye fluorescencia con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
D5. Amarillo de Pb-S tipo I / Nada	Mal	---	Mal	---	---
E1. Blanco de Pb / Copal	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
E2. Blanco de Pb / Almaciga	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
E3. Blanco de Pb / Colofonia	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
E1. Blanco de Pb /Sandáracas	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
E1. Blanco de Pb /Nada	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
Fondo	Muy bien	---	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s

### **5.2.3. Tablas C1 y Y1**

Las tablas C1 y Y1 poseen los mismos pigmentos aglutinados con distintos materiales difiriendo únicamente en su base de preparación: C1 tiene una base de preparación de carbonato de calcio y Y1 de yeso.

En general, los resultados obtenidos en ambas tablas son exactamente los mismos al igual que en el caso de las tablas C6 y Y8, pues la única diferencia es la posición de los picos de carbonato de calcio y de yeso de las bases de preparación. Las bandas asociadas al aceite de linaza solo se pudieron observar en el ocre de mina inglés, mientras que las asociadas a la almáciga, a la yema de huevo y a la cola de conejo no se encontraron.

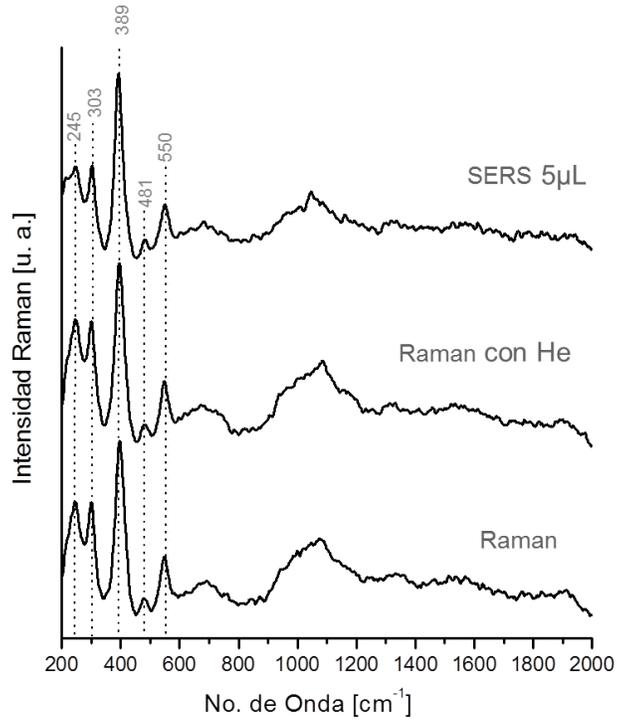
#### **Ocre de mina inglés**

El ocre de mina inglés mostró resultados muy parecidos que el ocre de la tabla Y4, es decir, el pigmento tuvo un deterioro debido al láser para distintos aglutinantes (excepto para el ocre aglutinado con aceite de linaza); la fluorescencia disminuyó al aplicar un flujo de He y los espectros fueron más definidos utilizando SERS.

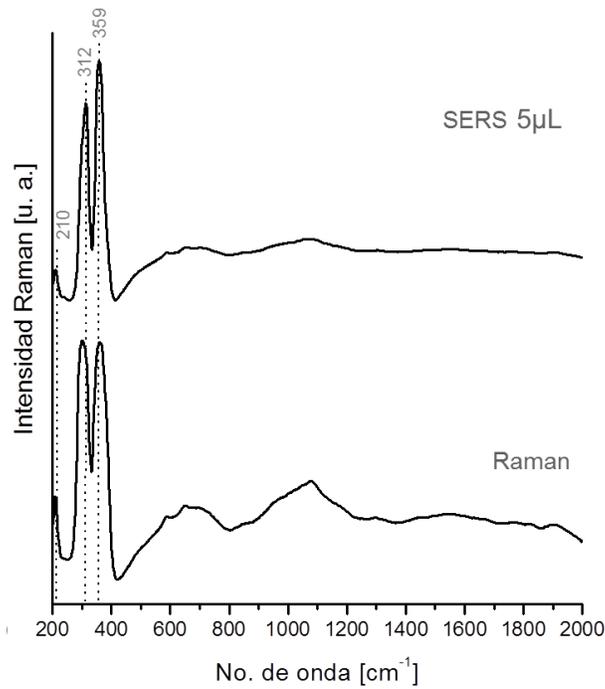
En particular los espectros Raman, Raman con He y SERS de ocre de mina inglés aglutinado con cola de conejo mostraron una amplificación de la intensidad de la banda de  $389\text{cm}^{-1}$  asociada a los óxidos de hierro esto debido quizá a la disposición de las moléculas de los óxidos de hierro en presencia de este aglutinante (fig. 5.22).

#### **Oropimente**

Los espectros Raman y SERS de oropimente estuvieron muy definidos. En el caso del oropimente aglutinado con yema de huevo y la mezcla de yema de huevo y aceite de linaza, los espectros fueron algo fluorescentes con Raman convencional mientras que con SERS las bandas están más definidas y la fluorescencia disminuye (fig. 5.23).



**FIGURA 5.22.** Espectros Raman, Raman con He y SERS con 5 µL de  $\text{KNO}_3$  del ocre de mina inglés aglutinado con cola de conejo de la tabla C1.

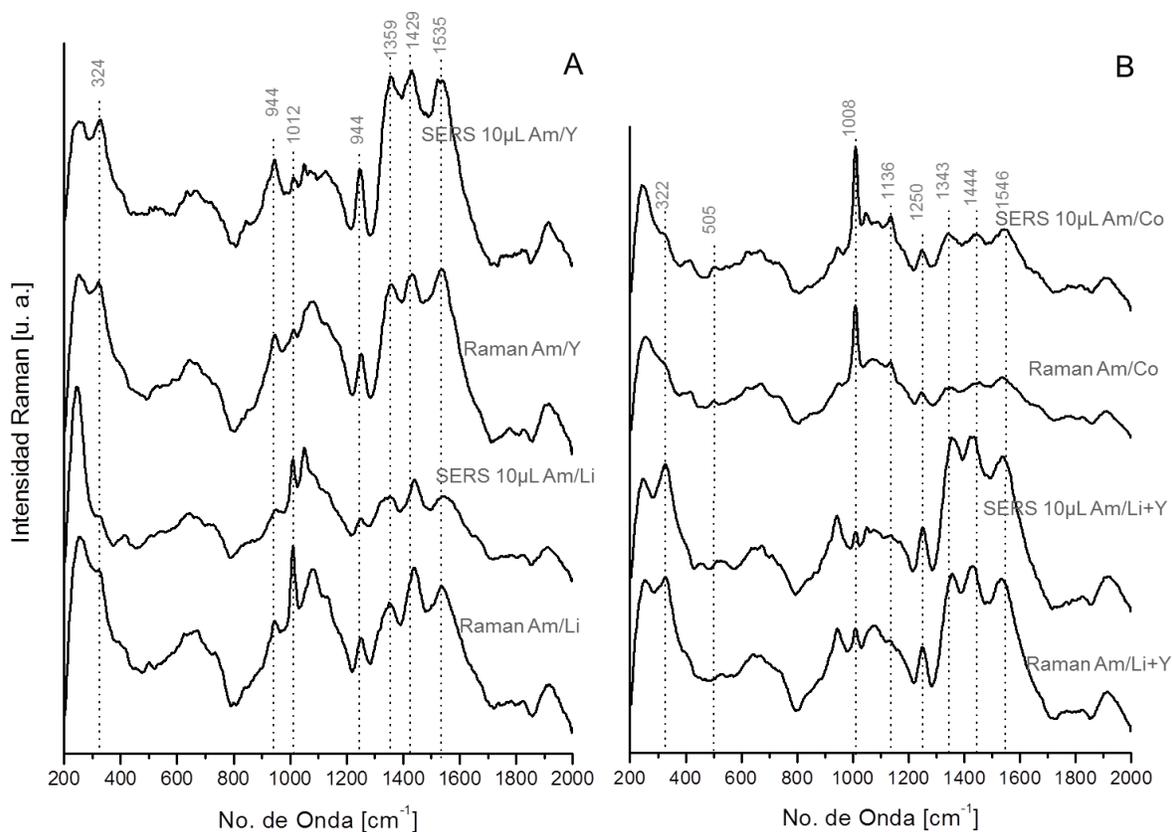


**FIGURA 5.23.** Espectros Raman y SERS con 5 µL de  $\text{KNO}_3$  del oropimente aglutinado con yema de huevo+aceite de linaza de la tabla C1.

## Amarillo de plomo-estaño tipo II

Los espectros Raman y SERS del amarillo de plomo-estaño tipo II son poco fluorescentes con lo que se puede observar en todos los casos la banda de  $324\text{ cm}^{-1}$  característica de este pigmento. En algunos casos se puede observar la amplificación de algunas bandas vibracionales con SERS como es el caso de la banda en  $944\text{ cm}^{-1}$  para el amarillo de plomo-estaño tipo II aglutinado con yema de huevo (fig. 5.24).

En la figura 5.24 se puede observar la variación de la intensidad de las bandas del pigmento en función del aglutinante empleado, siendo más intensas en el caso que se utilizó yema de huevo como aglutinante, lo que sugiere que se utilizó una cantidad mayor de pigmento para este caso, hecho que está relacionado con el poder cubriente de la mezcla; es evidente que el amarillo de plomo-estaño tipo II aglutinado con cola de conejo es más cubriente que las otras mezclas dada la poca cantidad de pigmento encontrada y dado que en los espectros SERS y Raman se pueden apreciar (fig. 5.24.B) los picos asociados al yeso de la base de preparación ( $1008\text{ cm}^{-1}$  y  $1036\text{ cm}^{-1}$ ).



**FIGURA 5.24.** Espectros Raman y SERS con  $10\ \mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  del amarillo de plomo-estaño tipo II aglutinados con (A) aceite de linaza y yema de huevo, (B) aceite de linaza + yema de huevo y cola de conejo respectivamente. Espectros de la tabla C1.

## **Ancorca**

Para el caso de las filas de Ancorca los espectros fueron muy fluorescentes tanto con Raman como con SERS en la tabla C1, por lo que en la tabla Y1 estas filas no se analizaron. Los espectros de los pigmentos aglutinados con yema de huevo fueron fluorescentes con Raman en ambas tablas.

Los resultados obtenidos en la tabla Y1 son prácticamente los mismos que se obtuvieron en la tabla C1 con lo que solamente se presentan espectros de la tabla C1.

En las siguientes tablas (tabla 5.4 y 5.5) se muestran los resultados particulares del análisis con Raman, Raman con He y SERS de los paneles C1 y Y1.

**TABLA 5.4.** Resultados obtenidos (tabla C1) con las técnicas Raman, Raman con flujo de He, y SERS. †El pigmento mostró un cambio de coloración debida al láser.

<b>Pigmento / Aglutinante</b>	<b>Raman</b>	<b>Helio</b>	<b>SERS</b>	<b>Intensidad del láser</b>	<b>Mejores condiciones de adquisición</b>
A1. Ocre de mina inglés / Aceite de linaza†	Mal	Muy bien con 7SLPM	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
A2. Ocre de mina inglés / Yema de huevo†	Mal	Bien con 5SLPM	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
A3. Ocre de mina inglés / Yema de huevo y aceite de linaza†	Mal	Bien con 5SLPM	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
A4. Ocre de mina inglés / Cola de conejo†	Muy bien	Muy bien con 6SLPM	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
A5. Ocre de mina inglés / Almáciga y aceite de linaza	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 5s
B1. Oropimente / Aceite de linaza	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
B2. Oropimente / Yema de huevo	Bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
B3. Oropimente / Yema de huevo y aceite de linaza	Bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
B4. Oropimente / Cola de conejo	Bien	---	Bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
B5. Oropimente / Almáciga y aceite de linaza	Mal	---	Mal	---	---
C1. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Aceite de linaza	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
C2. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Yema de huevo	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
C3. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Yema de huevo y aceite de linaza	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
C4. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Cola de conejo	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
C5. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Almáciga y aceite de linaza	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s
D1. Ancorca (Sennelier) / Aceite de linaza	Mal	---	Mal	---	---
D2. Ancorca (Sennelier) / Yema de huevo	Mal	---	Mal	---	---
D3. Ancorca (Sennelier) / Yema de huevo y aceite de linaza	Mal	---	Mal	---	---
D4. Ancorca (Sennelier) / Cola de conejo	Mal	---	Disminuye fluorescencia	---	---
D5. Ancorca (Sennelier) / Almáciga y aceite de linaza	Mal	---	Mal	---	---
E1. Ancorca (Zecchi) / Aceite de linaza	Mal	---	Mal	---	---
E2. Ancorca (Zecchi) / Yema de huevo	Mal	---	Mal	---	---
E3. Ancorca (Zecchi) / Yema de huevo y aceite de linaza	Mal	---	Mal	---	---
E4. Ancorca (Zecchi) / Cola de conejo	Mal	---	Mal	---	---
E5. Ancorca (Zecchi) / Almáciga y aceite de linaza	Mal	---	Mal	---	---
Fondo	Muy bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s

**TABLA 5.5.** Resultados obtenidos (tablaY1) con las técnicas Raman, Raman con flujo de He, y SERS. †El pigmento mostró un cambio de coloración debida al láser.

<b>Pigmento / Aglutinante</b>	<b>Raman</b>	<b>Helio</b>	<b>SERS</b>	<b>Intensidad de láser</b>	<b>Mejores condiciones de adquisición</b>
A1. Ocre de mina inglés / Aceite de linaza†	Mal	Bien con 7SLPM	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 integraciones de 5s
A2. Ocre de mina inglés / Yema de huevo†	Mal	Bien con 5SLPM	Bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 integraciones de 5s
A3. Ocre de mina inglés / Yema de huevo con aceite de linaza†	Mal	Muy bien con 5SLPM	Bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 integraciones de 5s
A4. Ocre de mina inglés / Cola de conejo	Bien	---	Bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 integraciones de 5s
A5. Ocre de mina inglés / Almaciga con aceite de linaza	Muy bien	---	Bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 integraciones de 5s
B1. Oropimente / Aceite de linaza	Bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 1s
B2. Oropimente / Yema de huevo	Bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 1s
B3. Oropimente / Yema de huevo y aceite de linaza	Bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 1s
B4. Oropimente / cola de conejo	Muy bien	---	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 1s
B5. Oropimente / Almaciga y aceite de linaza	Mal	---	Mal	---	---
C1. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Aceite de linaza	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 5s
C2. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Yema de huevo	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 5s
C3. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Yema de huevo y aceite de linaza	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 5s
C4. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Cola de conejo	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 5s
C5. Amarillo de Pb-Sn tipo II / Almaciga y aceite de linaza	Bien	---	Bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 5s
	Las filas E y D no se hicieron				
Fondo	Muy bien	---	Muy bien con 10µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 integraciones de 5s

En las tablas C1 y Y1 las filas D y E están compuestas de materiales orgánicos con lo que la fluorescencia en los espectros Raman es muy intensa. Como se observa en la tabla 5.4 SERS no mejora el espectro por lo que es necesario utilizar otras técnicas de caracterización en estos pigmentos.

#### **2.4. Tabla Y6**

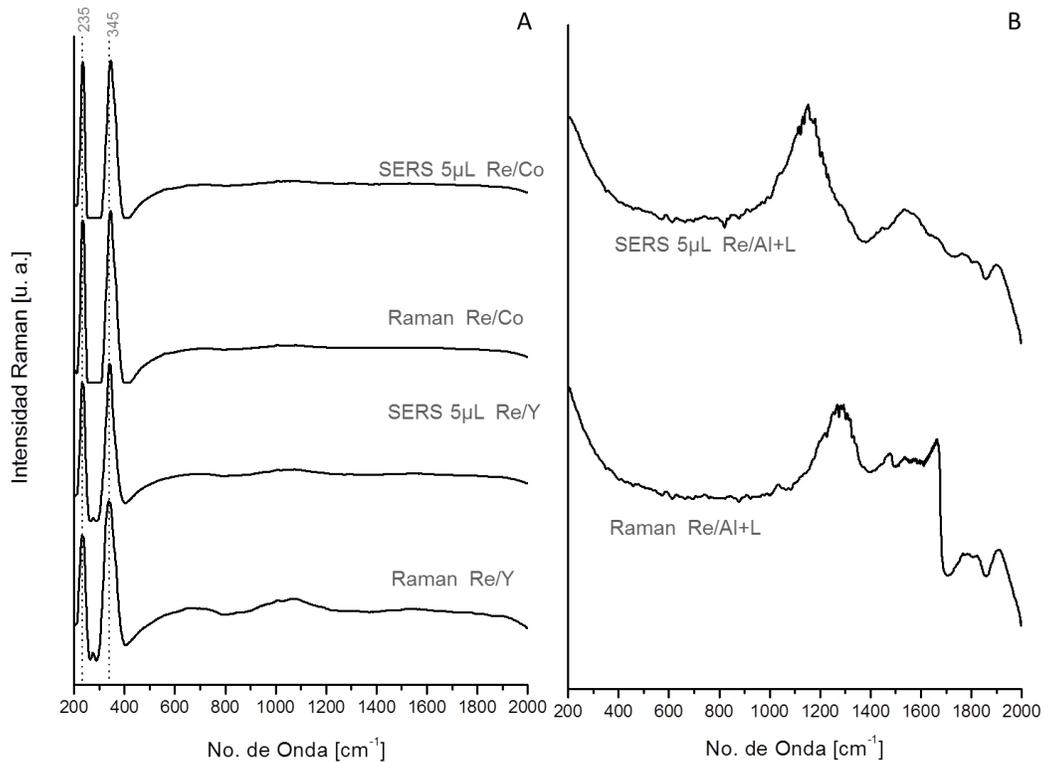
La tabla Y6 contiene diferentes pigmentos (rejalgar, azurita, esmalte, lapislázuli e índigo) aglutinados con distintos materiales (aceite de linaza, aceite de nuez, yema de huevo con aceite de linaza, cola de conejo y barniz graso) (capítulo 3, figura 3.6) y tiene una base de preparación de yeso.

En principio, no se pudo observar en ningún caso el espectro del aglutinante correspondiente, pero sí modificaciones en la forma del espectro debido a la cantidad de fluorescencia proveniente del medio. El uso de la técnica SERS disminuyó la fluorescencia en algunos casos, como el rejalgar, mientras que en otros casos intensificó algunas bandas vibracionales del pigmento como fue el caso del lapislázuli e índigo.

##### **Rejalgar**

Los espectros Raman y SERS del rejalgar aglutinado con aceite de linaza, aceite de nuez y cola de conejo, están definidos y las bandas asociadas a este pigmento ( $235\text{ cm}^{-1}$  y  $345\text{ cm}^{-1}$ ) son intensas. Para el rejalgar aglutinado con yema de huevo, el espectro Raman es algo fluorescente mientras que en el espectro SERS la fluorescencia se reduce (fig. 5.25.A).

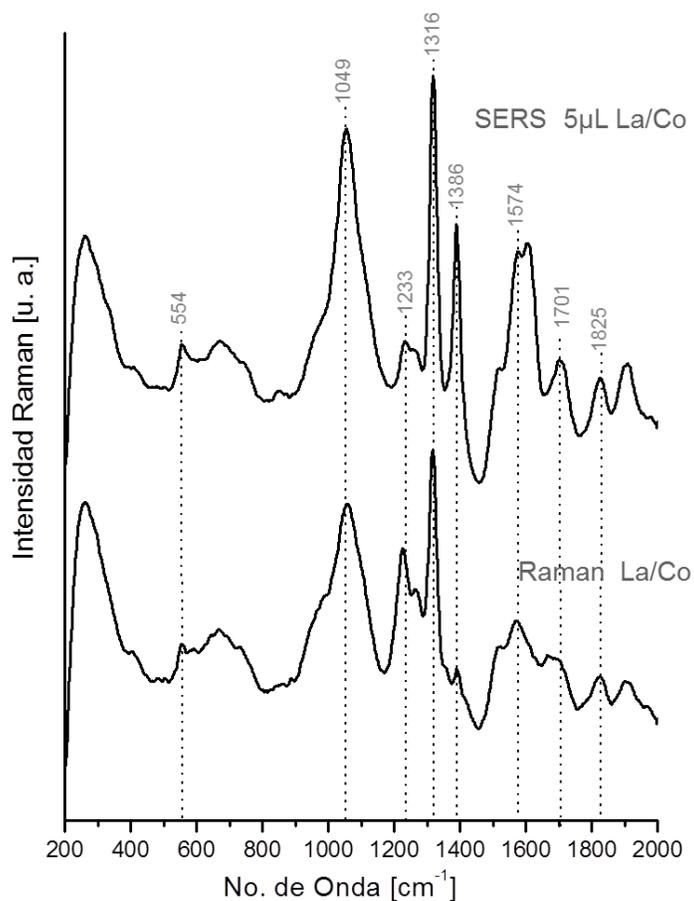
Por otro lado, los espectros Raman y SERS del rejalgar aglutinado con una mezcla de almáciga y aceite de linaza son muy fluorescentes con lo que la identificación del pigmento es imposible, aunque hay una reducción en la señal de la fluorescencia (fig. 5.25.B).



**FIGURA 5.25.** (A) Espectros Raman y SERS del rejalgar aglutinado con cola de conejo (Re/Co) y rejalgar con yema de huevo (Re/Y) respectivamente. (B) Espectros Raman y SERS del rejalgar aglutinado con almáciga + aceite de linaza (Re/Al+L). Tabla Y6.

### Lapislázuli

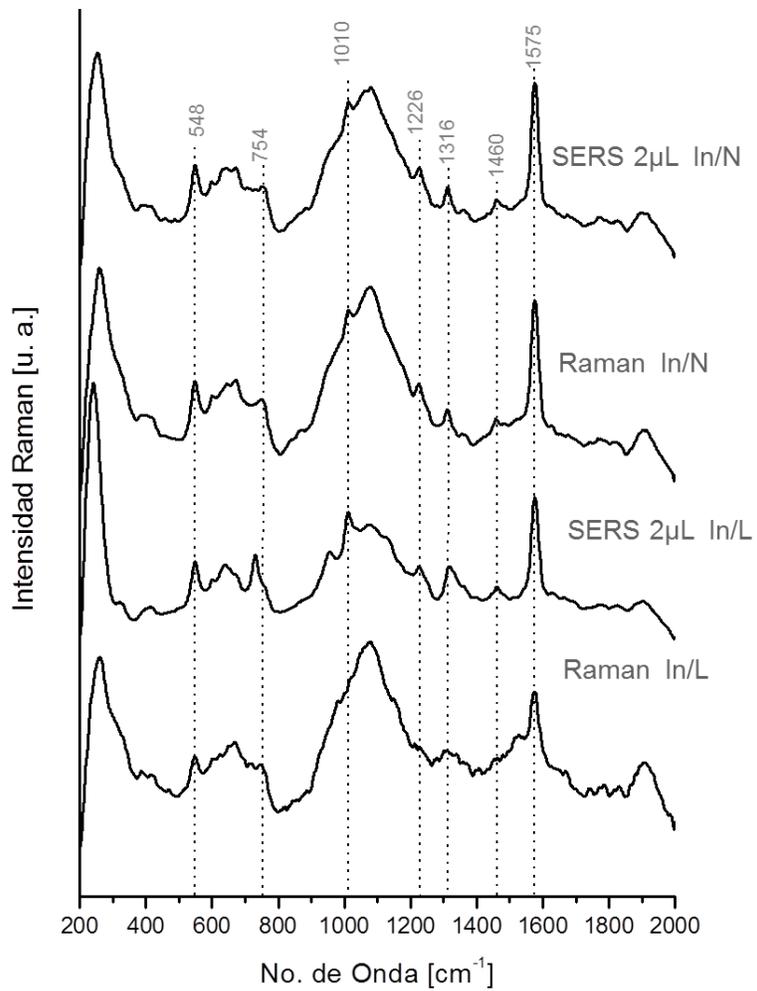
Los espectros Raman y SERS del lapislázuli están bien definidos independientemente del aglutinante que se empleó. Los obtenidos con SERS, muestran la amplificación de la intensidad de algunas de las bandas de lapislázuli como es el caso del espectro del mismo aglutinado con cola de conejo, en donde las bandas de  $1386\text{ cm}^{-1}$ ,  $1574\text{ cm}^{-1}$  y  $1701\text{ cm}^{-1}$  que son propios del pigmento pero no se han podido identificar (fig. 5.26)



**FIGURA 5.26.** Espectros Raman y SERS con 5 µL de KNO<sub>3</sub> de lapislázuli aglutinado con cola de conejo (La/Co) Y6.

### Índigo

El espectro de índigo aglutinado con aceite de nuez está definido tanto con Raman como con SERS, mientras que las bandas de 548 cm<sup>-1</sup>, 754 cm<sup>-1</sup> y 1575 cm<sup>-1</sup> en el espectro SERS de índigo aglutinado con aceite de linaza son más intensas así como la banda de 1010 cm<sup>-1</sup> del yeso de la base de preparación en este mismo espectro (fig. 5.27).



**FIGURA 5.27.** Espectros Raman y SERS con 2  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  de  $\text{indigo}$  aglutinado con aceite de linaza (In/L) y aceite de nuez (In/N). Tabla Y6.

La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos al analizar los pigmentos de la tabla Y6 con Raman y SERS.

**TABLA 5.6.** Resultados obtenidos (tabla Y6) con las técnicas Raman, y SERS.

Pigmento / Aglutinante	Raman	SERS	Intensidad de láser	Condiciones óptimas de adquisición
A1. Rejalgar / Aceite de linaza	Muy bien	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A2. Rejalgar / Aceite de nuez	Bien	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A3. Rejalgar / Yema de huevo	Bien	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A4. Rejalgar / Cola de conejo	Muy bien	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 1s
A5. Rejalgar / Almaciga y aceite de linaza	Mal	Mal	---	---
Las filas B y C no se hicieron				
D1. Lapislázuli / Aceite de linaza	Bien	Bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 1s
D2. Lapislázuli / Aceite de nuez	Bien	Bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 1s
D3. Lapislázuli / Yema de huevo	Mal	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 1s
D4. Lapislázuli / Cola de conejo	Bien	Muy bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 1s
E1. Índigo / Aceite de linaza	Mal	Muy bien con 2µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 3s
E2. Índigo / Aceite de nuez	Bien	Muy bien con 2µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 1s
E3. Índigo / Yema de huevo	Bien	Muy bien con 2µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 1s
E4. Índigo / Cola de conejo	Bien	Bien con 2µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 1s
E5. Índigo / Almaciga y aceite de linaza	Bien	Bien con 2µL de KNO <sub>3</sub>	Baja	4 adquisiciones de 1s
00. Fondo (sellado con aceite de linaza)	Bien	Bien con 5µL de KNO <sub>3</sub>	Alta	4 adquisiciones de 5s

El uso de la técnica SERS en general presentó buenos resultados y sin embargo esta técnica deja un remanente de coloide y KNO<sub>3</sub> sobre la superficie pictórica. La plata no es detectable con el equipo de fluorescencia de rayos X aunque podría implicar una lectura confusa en alguna otra medición sobre esta zona debido al KNO<sub>3</sub>. Si se tratara de una pintura original, se necesitaría entonces un proceso de limpieza.



**FIGURA 5.28.** Residuos de KNO<sub>3</sub> y de coloide presentes en los cuadros como consecuencia del análisis con SERS de los mismos.

En la siguiente tabla (tabla 5.7) se muestran los resultados generales obtenidos de la aplicación de la espectroscopia Raman, SERS y Raman con He a los pigmentos de los materiales pictóricos de referencia. La caracterización de los pigmentos de los materiales pictóricos de referencia fue difícil o en ocasiones imposible utilizando Raman convencional. Al aplicar SERS mejoró la calidad de los espectros (ver apéndice A) de algunos de los pigmentos así como con He, sin embargo, la calidad obtenida con SERS fue siempre superior que al utilizar Raman con He.

**Tabla 5.7.** Resultados generales del estudio con espectroscopia Raman sobre materiales pictóricos de referencia.

PIGMENTO	RAMAN	SERS	HELIO
Ocre de mina inglés†	✗	✓ ✓ 5	✓ 5
Oropimente	✓	✓	---
Amarillo de Pb-Sn tipo II	✓	✓ ✓ 10	---
Gualda	✗	✗	---
Arzica	✗	✗	---
Pardo antílope†	✗	✓ ✓ 2	✓ 7
Sombra tostada de chipre†	✗	✗	---
Ocre alemán oscuro†	✗	✗	---
Tierra de Siena tostada†	✗	✓ ✓ 2	✗
Betún de judea†	✗	✗	---
Bermellón	✓ ✓	✓ ✓	---
Hematita natural†	✗	✓ ✓ 2	✓ 7
Azarcón o minio	✓ ✓	✓ ✓	---
Cochinilla	✗	✗	---
Carmín de alizarina	✓	✓ ✓ 5	---
Laca rubia	✗	✗	---
Azurita†	✗	✗	---
Esmalte	✗	✗	---
Lapislázuli	✓	✓ ✓ 5	✓ 7
Índigo†	✗	✓ ✓ 2	✓ 7
Resinato de Cu†	✗	✗	---
Malaquita†	✗	✗	---
Tierra verde de Verona†	✗	✓ ✓ 5	✓ ✓ 5
Negro de huesos†	✗	✓ ✓ 10	✓ 7
Negro de Vid†	✗	✗	---
Rejalgar	✓	✓ ✓ 5	---
Amarillo de Pb-Sn tipo I	✓	✓ ✓ 10	---
Blanco de plomo	✓ ✓	✓ ✓ 5	---

† Deterioro debido al láser

✗ Espectro fluorescente, difícil caracterización

✓ Espectro nítido

✓ ✓ Espectro muy nítido

● Cantidad de KNO<sub>3</sub> [μL]

○ Flujo de He [SLPM]

--- La medida no se realizó o no brindó información distinta a Raman convencional

### 5.3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS CON ESPECTROSCOPIA RAMAN DE LOS PIGMENTOS DE LAS TABLAS DE SAN FRANCISCO TEPEYANCO

Dos de las tres tablas encontradas en el ex convento de San Francisco Tepeyanco en Tlaxcala fueron analizadas para obtener información sobre los pigmentos con los que fueron elaboradas; dicho análisis consistió en aplicar las técnicas espectroscópicas de fluorescencia de rayos X y Raman (con sus variantes SERS y Raman con He) el cual se realizó en un día. Se realizó SERS de estas tablas debido a que el barniz fue retirado durante el proceso de conservación.

La metodología seguida en este estudio se basó en los resultados obtenidos en el análisis con Raman, Raman con He y SERS en los materiales pictóricos de referencia. En todos los casos se usó la intensidad del láser más baja para evitar dañar la superficie de la pintura (20 mW).

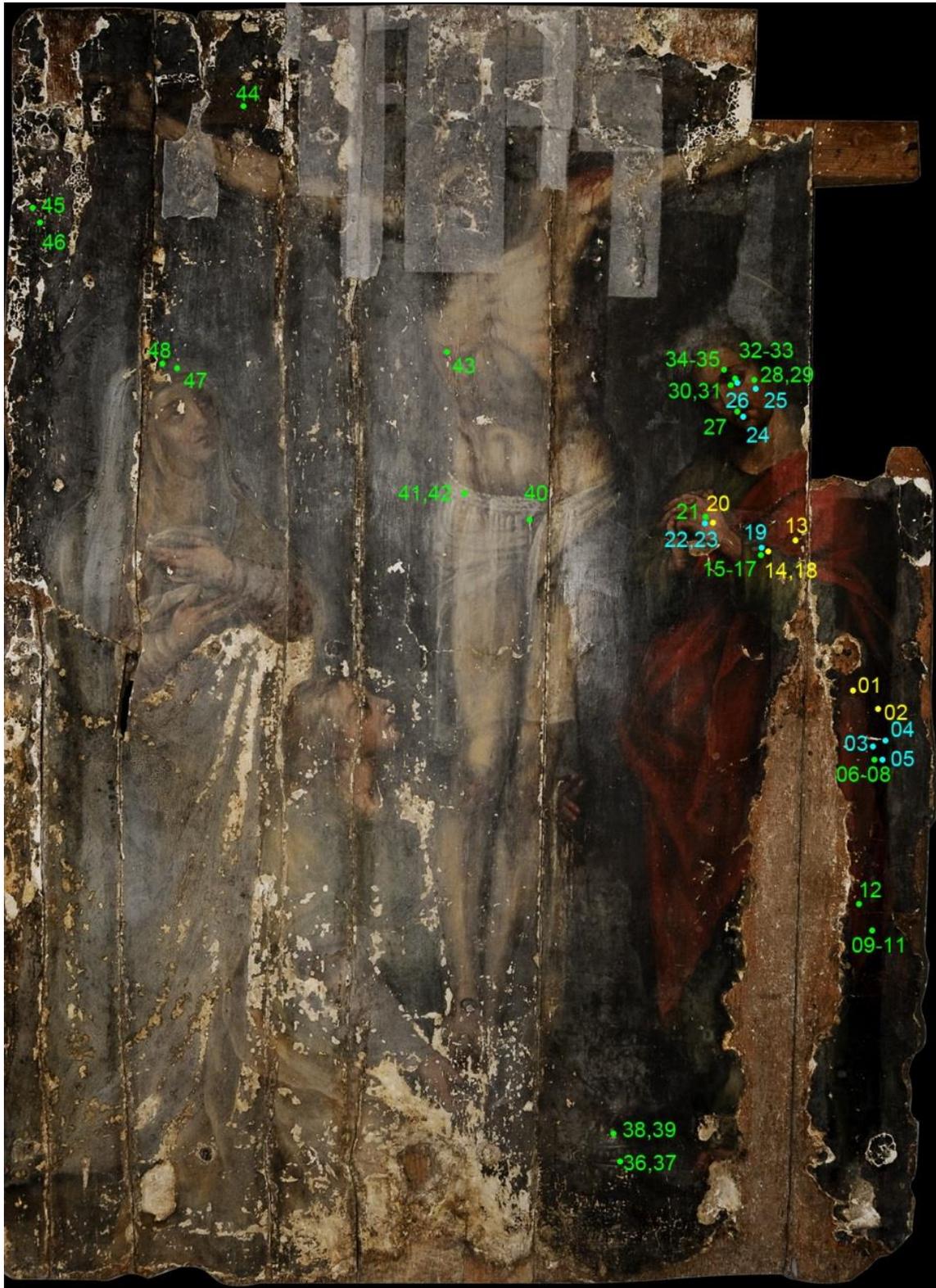
Primeramente se analizó con Raman, SERS y Raman con He la pintura sobre tabla *La crucifixión*. La figura 5.29 muestra las zonas analizadas. El análisis con Raman dio como resultado espectros muy fluorescentes (fig. 5.30) con lo que la identificación de los pigmentos presentes en la tabla no fue posible con ésta técnica además de que se dañó la capa pictórica con el láser.

Con un flujo de He que varió de 5 SLPM a 6 SLPM se obtuvieron espectros menos fluorescentes que con Raman convencional además de que se minimizó y en ocasiones se evitó el daño debido al láser, con lo que se pudo apreciar la presencia de bermellón en los rojos (fig. 5.30) y encarnaciones de la pintura, así como blanco de plomo y algunos óxidos de hierro que quizá podrían tratarse de impurezas o estar en capas subyacentes de la pintura debido a la poca intensidad de sus bandas características.

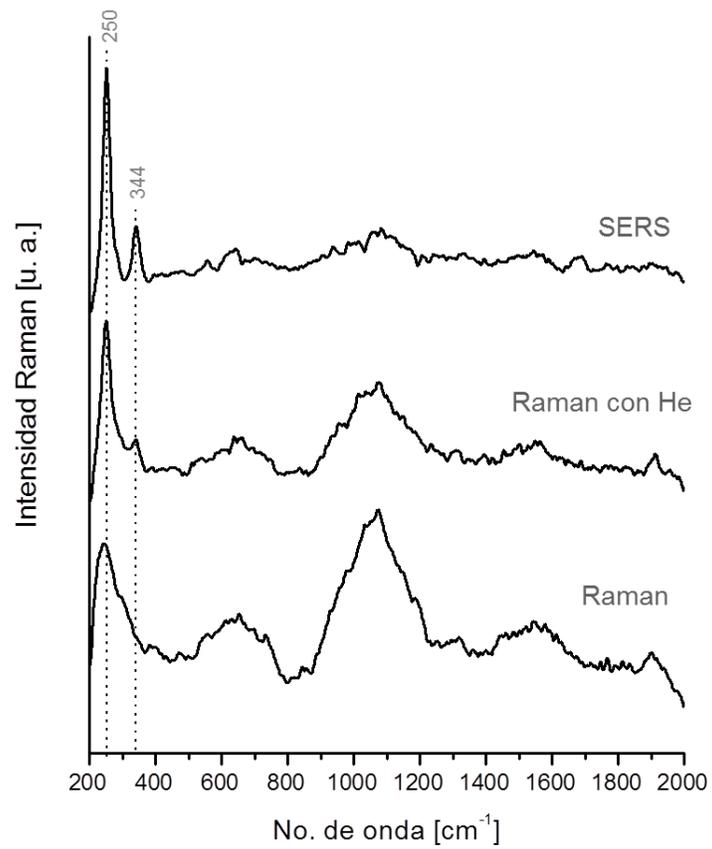
Al analizar con SERS (5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ ) *La crucifixión* se obtuvieron espectros más definidos y menos fluorescentes que con Raman convencional y Raman con He (fig. 5.31) por lo que el espectro de bermellón fue más claro y mejor definido. Con ésta técnica los espectros de las zonas verdes en la vestimenta de San Juan muestran la presencia de un material orgánico que aún no es posible identificar pero que podría tratarse de una resina sintética (ya que ninguna de las bandas características de las resinas naturales usualmente utilizadas en este periodo coincide con las encontradas) junto con las bandas de  $233\text{ cm}^{-1}$ ,  $1037\text{ cm}^{-1}$  y  $1609\text{ cm}^{-1}$  que pertenecen al coloide con  $\text{KNO}_3$ ; sin embargo, el pigmento verde podría tratarse de un verde de cobre por los resultados obtenidos con fluorescencia de rayos X en donde se encontró mayoritariamente cobre y plomo en esta zona<sup>ix</sup>.

---

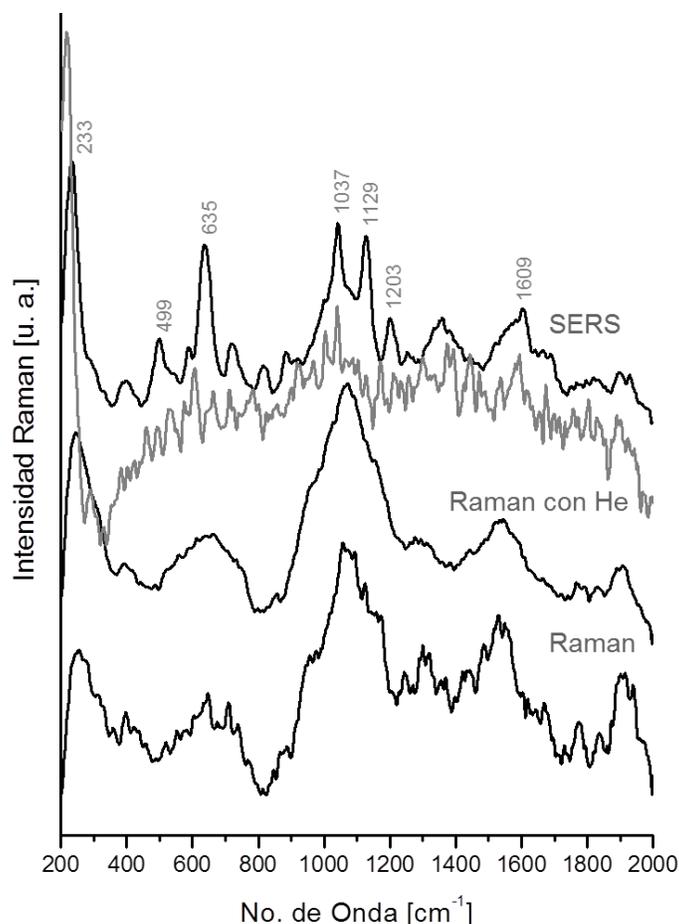
<sup>ix</sup> Resultados sin publicar Wong Rueda Malinalli, José Luis Ruvalcaba Sil.



**FIGURA 5.29.** Zonas de análisis con espectroscopia Raman (en amarillo), Raman con He (en azul) y SERS (en verde) de la tabla de *La crucifixión*. Regiones de análisis elaborados sobre la fotografía tomada por Eumelia Hernández Vázquez, 2012 DR © Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte, IIE-UNAM.



**FIGURA 5.30.** Espectros Raman, Raman con He (flujo de 5 SLPM) y SERS (5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ ) del pigmento rojo del manto de San Juan en la pintura “la crucifixión”. Se observa que el pigmento bermellón está definido utilizando la técnica SERS.



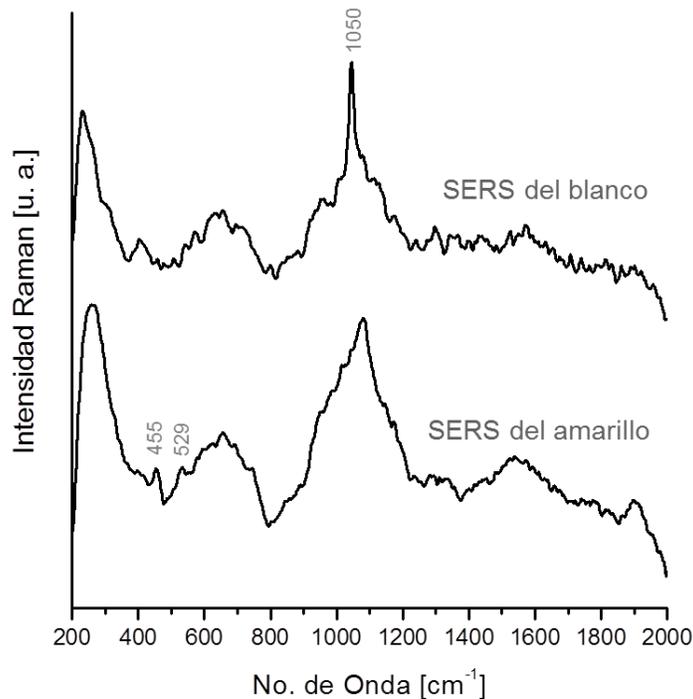
**FIGURA 5.31.** Espectros Raman, Raman con He (flujo de 6 SLPM) y SERS (5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ ) del pigmento verde en la vestimenta de San Juan en la pintura “la crucifixión”; en gris se presenta el espectro del coloide con  $\text{KNO}_3$  en donde se observan algunas de las bandas de este conjunto.

Por otro lado, la pintura de *Santa Catalina* (fig. 5.32) se analizó solamente con SERS debido al tiempo del que se disponía (el análisis se realizó en un día). Se identificó la presencia de bermellón en los rojos y encarnaciones, blanco de plomo en algunos azules, y muy posiblemente amarillo de plomo-estaño tipo I en el amarillo de la joya del pecho, pues se encontraron dos de las bandas más intensas de este pigmento ( $455\text{ cm}^{-1}$  y  $529\text{ cm}^{-1}$ ) (fig. 5.33), lo cual es confirmado con el análisis de fluorescencia de rayos X el cual muestra la contribución de pequeñas cantidades de estaño<sup>ix</sup>, con lo que este pigmento se encuentra en una concentración muy reducida.

Cabe señalar que en ambas pinturas se encontraron bandas asociadas a algún tipo de aceite, aunque no hay forma de identificar qué tipo de aceite, pues las bandas más intensas correspondientes a  $1440\text{ cm}^{-1}$  y  $1301\text{ cm}^{-1}$  son características de los ácidos oleicos [74].



**FIGURA 5.32.** Zonas de análisis con SERS en la pintura sobre tabla *Santa Catalina*. Puntos colocados sobre el detalle de la fotografía tomada por Eumelia Hernández Vázquez, 2012 DR © Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte, IIE-UNAM.



**FIGURA 5.33.** Espectros SERS (5MI de  $\text{KNO}_3$ ) del amarillo de Pb-Sn tipo II encontrado en los amarillos de las joyas y el blanco de Pb encontrados en la pintura “Santa Catalina”.

Las tablas 5.8 y 5.9 muestran los resultados específicos obtenidos en el análisis con Raman, Raman con He y SERS de las pinturas de *La crucifixión* y del análisis con SERS de la pintura de *Santa Catalina*, la marca “---” quiere decir que los pigmentos no se pudieron identificar por el fondo de fluorescencia presente en el espectro.

En este estudio la espectroscopia Raman se complementó con algunos resultados obtenidos en la fluorescencia de rayos X. Cabe mencionar que se eligieron estas tablas por la ausencia de barniz en algunas zonas, pues se han reportado trabajos en otros grupos de investigación en donde realizan el estudio con espectroscopia Raman de pintura en zonas donde no hay barniz para evitar la fluorescencia intrínseca del mismo [75]. Otro tipo de análisis que pudo haber sido muy útil es la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier la cual podría ayudar a distinguir aquellos materiales orgánicos que con Raman no se pudieron identificar y con fluorescencia no se pudieron apreciar.

**TABLA 5.8.** Resultados obtenidos en el análisis con Raman, Raman con He y SERS de la tabla de “la crucifixión”

No. de punto	Descripción de la zona	Técnica utilizada	Pigmentos encontrados
01	Rojo manto San Juan	Raman	Tierras
02	Rojo oscuro manto San Juan	Raman	---
03	Rojo manto San Juan	Raman con He 5SLPM	Bermellón y Tierras
04	Rojo oscuro manto Sn Juan	Raman con He 5SLPM	---
05	"	Raman con He 5SLPM	---
06	"	SERS	---
07	"	SERS	Tierras
08	"	SERS	Tierras
09	"	SERS	---
10	"	SERS	Bermellón y Tierras
11	Rojo claro manto San Juan	SERS	Bermellón y Tierras
12	"	SERS	Bermellón
13	Rojo manto San Juan	Raman	---
14	Verde de la manga de San Juan	Raman	---
15	"	SERS	---
16	"	SERS	Material sin identificar
17	"	SERS	Material sin identificar
18	"	Raman	---
19	"	Raman con He 6SLPM	---
20	Encarnación mano	Raman	Bermellón
21	"	SERS	Bermellón
22	"	Raman con He 6SLPM	Bermellón, Tierras, Blanco de Pb
23	"	Raman con He 6SLPM	Bermellón y Blanco de Pb
24	Labios	Raman con He 6SLPM	---
25	Mejilla	Raman con He 6SLPM	Bermellón y Tierras
26	Rojo párpado inferior	Raman con He 6SLPM	Bermellón
27	Rojo labios	SERS	Bermellón
28	Mejilla	SERS	Bermellón
29	"	SERS	Bermellón
30	Rojo en el ojo	SERS	---
31	"	SERS	Bermellón y Tierras
32	Blanco ojo	SERS	Blanco de Pb
33	"	SERS	Blanco de Pb
34	Ceja	SERS	---
35	"	SERS	---
36	Blanco florero	SERS	---
37	"	SERS	---
38	Mancha amarillenta	SERS	---
39	"	SERS	---
40	Blanco del pliegue	SERS	Blanco de Pb
41	Blanco falda	SERS	Blanco de Pb
42	"	SERS	Blanco de Pb
43	Rojo sangre	SERS	Bermellón
44	Fondo café	SERS	---
45	Azul	SERS	---
46	"	SERS	---
47	Azul del velo de virgen	SERS	---
48	"	SERS	---

**TABLA 5.9.** Resultados obtenidos en el análisis con SERS de la tabla de "Santa Catalina"

No. de punto	Descripción de la zona	Pigmentos encontrados
1	Labio	Bermellón
2	Mejilla	Bermellón
3	Rojo manga	Bermellón
4	Rojo oscuro de la manga	---
5	"	---
6	Amarillo de la Joya	Amarillo de Pb-Sn tipo I
7	"	Amarillo de Pb-Sn tipo I
8	"	Amarillo de Pb-Sn tipo I
9	"	Amarillo de Pb-Sn tipo I
10	Rojo del centro de la joya	Bermellón
11	Azul de la ropa	Blanco de Pb y aceite
12	"	---
13	Joya de la cintura (azuloso)	---
14	Azul verdoso	---
15	"	Pimento sin identificar
16	Amarillo oscuro	---
17	Amarillo claro	---
18	"	---
19	Verde oscuro de la falda	---
20	"	---
21	Verde claro de la falda	---

# Conclusiones

En general el uso de técnicas espectroscópicas en la caracterización de los materiales utilizados en obras de arte ha permitido una identificación de sus componentes así como también ha brindado la posibilidad de un análisis no destructivo y no invasivo.

La espectroscopia Raman es una herramienta poderosa en la caracterización de patrimonio cultural e histórico debido a su alta especificidad y a que no requiere de toma de muestra alguna. Sin embargo, existen desventajas importantes alrededor de esta técnica, principalmente debidas a la fluorescencia del material y al deterioro inducido por el láser sobre algunos materiales.

El presente trabajo forma parte de un estudio interdisciplinario entre instituciones para el estudio de la técnica pictórica desarrollada en el siglo XVI en la Nueva España. La contribución de esta Tesis fue desarrollar una metodología para el estudio no destructivo de pintura novohispana del siglo XVI con la Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie "SERS", técnica que permite amplificar la intensidad de la señal Raman y disminuir la fluorescencia intrínseca del material o del medio adyacente utilizando nanoestructuras metálicas. En este sentido, se analizó con SERS una gran cantidad de pigmentos sobre materiales pictóricos de referencia elaborados con técnicas del siglo XVI para encontrar las mejores condiciones de adquisición de dichos espectros y así elaborar una base de datos que facilitara el estudio con esta técnica en pinturas originales. Además del estudio con SERS, se implementó el análisis con espectroscopia Raman acoplada a un flujo de He, el cual tuvo como objetivo el minimizar el daño provocado por el láser en los pigmentos estudiados.

Se utilizó como sustrato SERS nanopartículas de plata en una suspensión coloidal. La caracterización con espectroscopia UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión demostraron que dichas nanopartículas se encontraban en condiciones para su uso como sustrato SERS.

El empleo de distintos volúmenes de  $\text{KNO}_3$  (2  $\mu\text{L}$ , 5  $\mu\text{L}$  y 10  $\mu\text{L}$ ) para formar agregados de nanopartículas combinado con el coloide de plata sobre las capas pictóricas de los materiales de referencia, demostró tener variaciones en la intensidad de las bandas características de los pigmentos (y el medio), así como una clara disminución del ruido de fluorescencia del material en (algunos casos), lo cual constituye una enorme ventaja sobre el uso de la espectroscopia Raman convencional.

Más de la mitad de los pigmentos estudiados con Raman mostraron espectros fluorescentes con lo que la caracterización de la capa pictórica fue difícil e incluso imposible (ver tabla 5.7). Si bien con la técnica SERS se logró aumentar el número de espectros caracterizable, algunos espectros no mostraron mejoría alguna.

Algunos de los pigmentos analizados con SERS presentaron bandas vibracionales diferentes a las reportadas usualmente, como lo fue el pigmento de laca de alizarina, el cual resultó ser un pigmento sintético, la tierra verde de Verona que incluye bandas en la zona orgánica que no se han podido identificar, lo mismo que el amarillo de plomo-estaño tipo II y el lapislázuli.

El resultado de aplicar SERS a los pigmentos con capas de barniz evidenció la poca amplificación de las bandas vibracionales debido quizá al grosor de la misma, que en un principio pudo haber dificultado la adsorción directa de las nanopartículas sobre el pigmento estudiado. En ninguno de los casos se pudo identificar alguna de las bandas asociadas a las resinas utilizadas como barniz. Parte de la complejidad de aplicar la espectroscopia Raman sobre una pintura radica en el grosor del barniz; se puede obtener información sobre las primeras capas de pigmento siempre y cuando el barniz sea lo suficientemente delgado, lo cual no siempre sucede.

La aplicación de SERS sobre los pigmentos con distintos aglutinantes demostró la reducción del ruido de fluorescencia que en algunos casos se tuvo, siendo más evidente cuando se trató de la yema de huevo, con lo que un estudio con Raman convencional de una pintura al temple tendría muchas dificultades de fluorescencia. Tampoco en este caso se pudieron encontrar bandas para los distintos aglutinantes (excepto para el aceite de linaza) utilizados en los materiales pictóricos de referencia.

La espectroscopia Raman y en particular SERS fueron muy útiles para comparar las distintas cantidades de pigmento en función del aglutinante empleado, pues para el amarillo de plomo-estaño tipo II se observó una clara disminución de las intensidades de sus bandas características cuando se aglutinó con cola de conejo con lo que se puede concluir que esta mezcla posee un gran poder cubriente.

El dispositivo de flujo de He adaptado al espectrómetro Raman, permitió utilizar el microscopio del espectrómetro, con lo que el trabajo se facilitó bastante, ya que con otros dispositivos era imposible enfocar la zona de análisis. El empleo de un flujo de He en el análisis con Raman, pudo minimizar o en algunos casos evitar el deterioro de la zona de estudio, además de que los espectros obtenidos con esta técnica fueron en general menos fluorescentes.

En este trabajo se demostró experimentalmente que existe una clara relación entre los espectros fluorescentes y el cambio de coloración debida al láser, es decir, los pigmentos que cambiaron de coloración con el láser tuvieron en su mayoría espectros fluorescentes, sin embargo, el mecanismo por el cual esto sucede, no está del todo claro, aunque se podría pensar que pudiera ser debido a la existencia de un proceso de combustión en el pigmento por la energía del láser, lo que provocaría una emisión de luz percibida por el CCD, o, podría ser también que el producto de la degradación de algún elemento de la capa pictórica resultara ser fluorescente.

Los resultados obtenidos con SERS y Raman con He fueron útiles en el estudio de los pigmentos sobre tabla pertenecientes a un retablo del ex convento de San Francisco Tepeyanco en Tlaxcala. Se pudo hacer un análisis de la composición de dichos pigmentos utilizando ambas técnicas, empleando para el caso de SERS un volumen de 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  (pues fue en su mayoría el que

mejores resultados proporcionó), lo cual resultó en una clara identificación del bermellón en los rojos y encarnaciones de la pintura, así como el blanco de plomo, y amarillo de plomo-estaño tipo I; se encontró un material orgánico (aún sin identificar) presente en los verdes.

Se pudo elaborar una base de datos SERS de pintura novohispana (ver apéndice A) con las mejores condiciones de adquisición de espectros; sin embargo, es necesario tener más pigmentos originales pues en este trabajo se encontraron bandas que no correspondieron a algunos de los pigmentos antiguos (laca de alizarina, tierra verde de Verona, amarillo de plomo estaño tipo II).

Entre las dificultades que se pudieron encontrar en el empleo de coloides de plata como sustrato de SERS, fue que en los espectros adquiridos se encontraron bandas asociadas con las componentes del coloide y el  $\text{KNO}_3$ , como por ejemplo, en algunos casos la interpretación de la presencia de blanco de plomo fue difícil debido a que la banda más intensa en este pigmento se solapó con la banda del  $\text{KNO}_3$ , esto podría representar una enorme desventaja en la identificación correcta de las bandas asociadas a los materiales bajo estudio, por lo que hay que tener un claro conocimiento de las limitaciones que ésta técnica podría presentar.

La Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie SERS resultó ser una herramienta útil para el estudio de pintura novohispana pues se obtuvieron espectros más claros y menos fluorescente que con Raman convencional, sin embargo, es importante resaltar que es muy difícil de aplicar. Aunque los espectros obtenidos con SERS siempre fueron más claros que los obtenidos con Raman y He, hay que considerar que no siempre será factible utilizar la técnica SERS en patrimonio cultural, por lo que se deberá desarrollar una técnica SERS no invasiva alterna al empleo de coloides.

El análisis de materiales con esta técnica debe de realizarse en conjunto con otras técnicas espectroscópicas atómicas y moleculares como lo son fluorescencia de rayos X (XRF), Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y complementarla con técnicas de fotografía UV e Infrarrojo, para lograr un análisis completo de la composición material de patrimonio cultural e histórico.

### **Perspectivas**

Una manera de obtener mejores resultados al aplicar la técnica SERS es el empleo de un láser de 532 nm pues está más cercano al plasmón de superficie de la plata, más sin embargo, se podría esperar que al tener mayor energía es más probable que la zona de análisis sufra algún daño. Si se tuviera otro láser de longitud de onda más larga (1025 nm) la fluorescencia podría disminuir pues con menos energía no se estaría excitando estados electrónicos, lo cual podría ser una solución alterna a SERS.

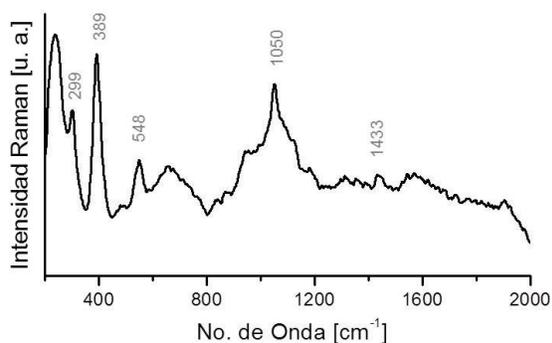
Como continuación de esta investigación se propone el uso de filtros con distintas densidades ópticas para cambiar la intensidad del láser y minimizar los daños sobre los pigmentos.

También se propone realizar investigaciones más controladas y con muestras puras para identificar los procesos de degradación con el láser sobre la superficie estudiada y así conocer la dependencia del cambio de coloración con la fluorescencia en los espectros adquiridos con Raman.

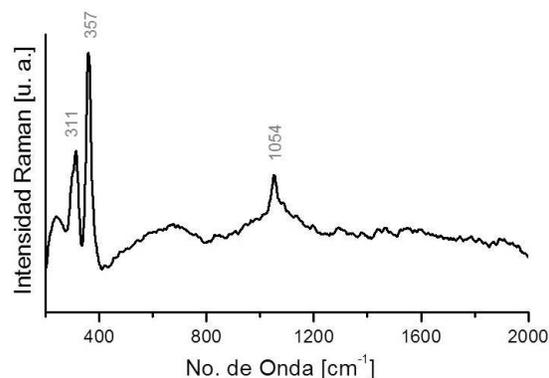
# APENDICE A

## Base de datos SERS de Pintura novohispana del siglo XVI

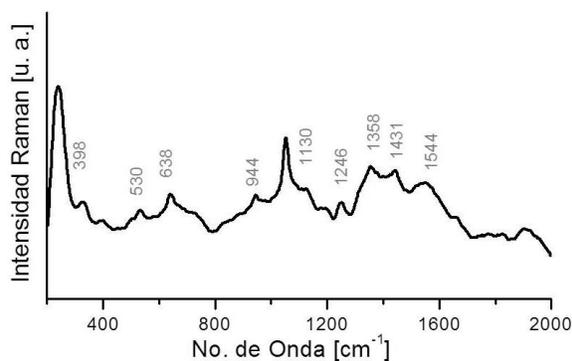
A continuación se presenta la base de datos de espectros SERS para pigmentos y barnices en pintura novohispana.



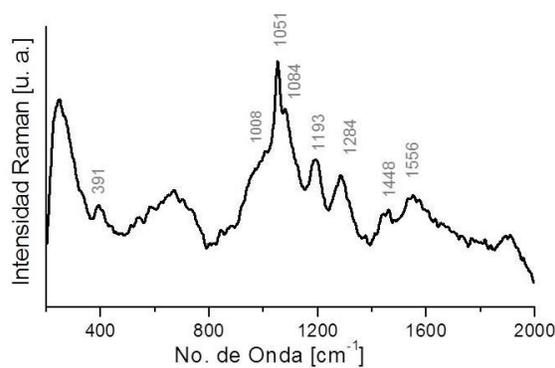
**Ocre de mina inglés** aglutinado con aceite de linaza SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



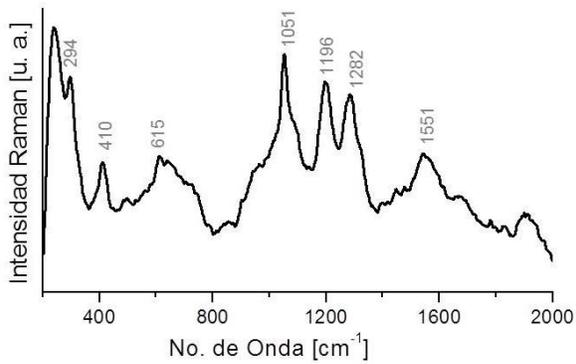
**Oropimente** aglutinado con aceite de linaza SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



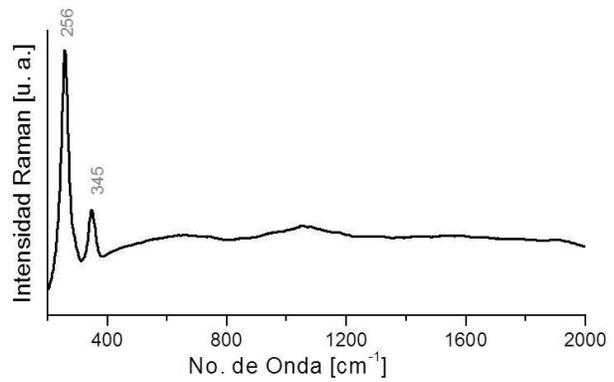
**Amarillo de Pb-Sn tipo II** aglutinado con aceite de linaza SERS 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



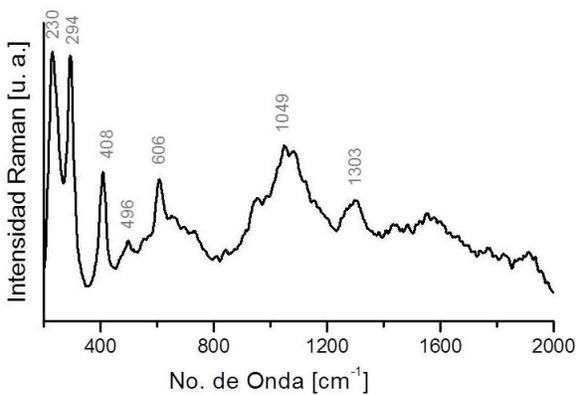
**Pardo antilope** (sombra natural) aglutinado con aceite de linaza SERS 2  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



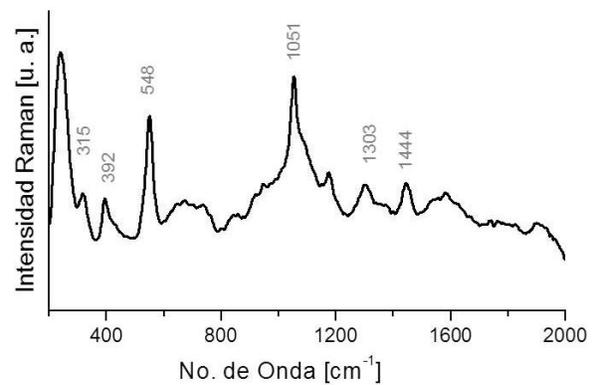
**Tierra de siena tostada** aglutinado con aceite de linaza SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



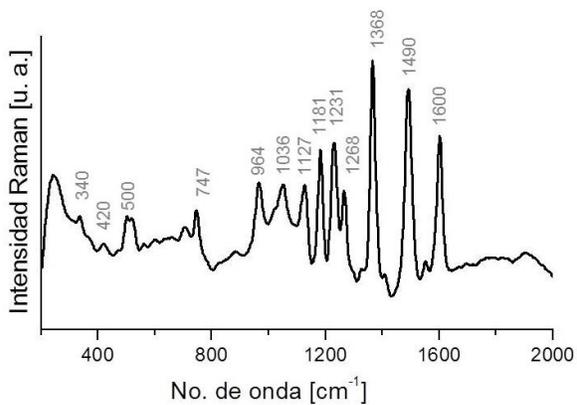
**Bermellón** aglutinado con aceite de linaza SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



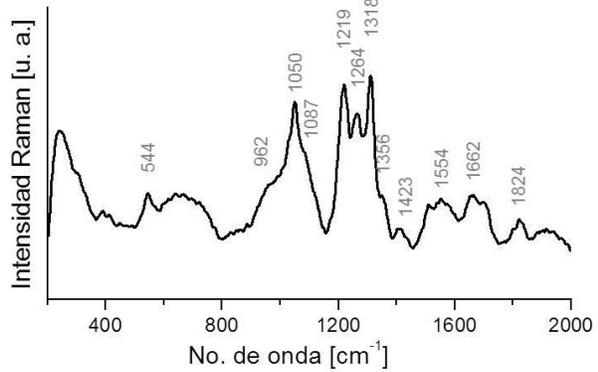
**Hematita natural** aglutinada con aceite de linaza SERS 2  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



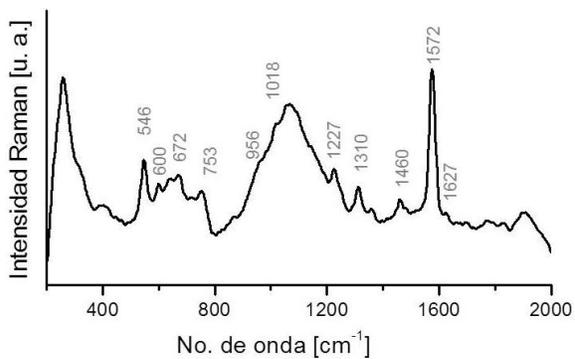
**Azarcón o minio** aglutinado con aceite de linaza SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



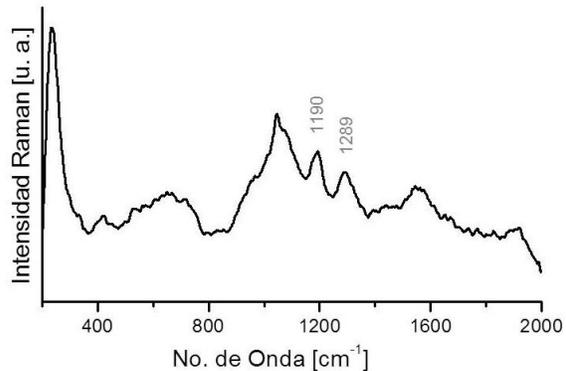
**Carmín de alizarina** aglutinada con aceite de linaza SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



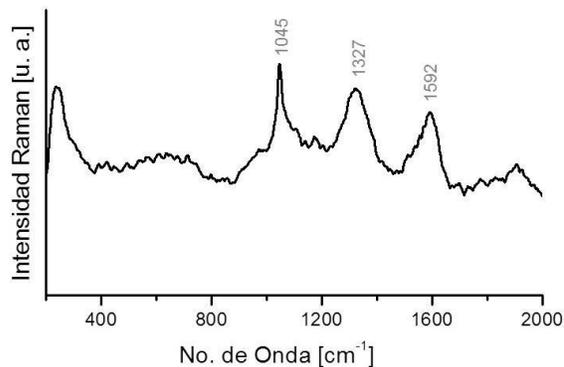
**Lapislázuli** aglutinado con aceite de linaza SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



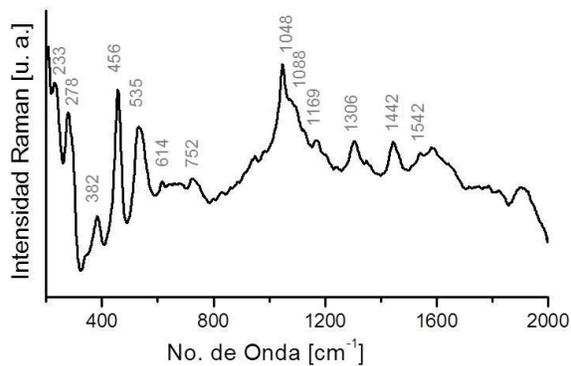
**Índigo** aglutinado con aceite de linaza  
SERS 2  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



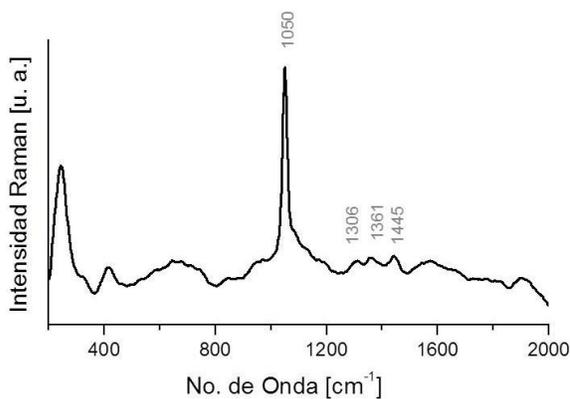
**Tierra verde de Verona** aglutinado con aceite de linaza  
SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



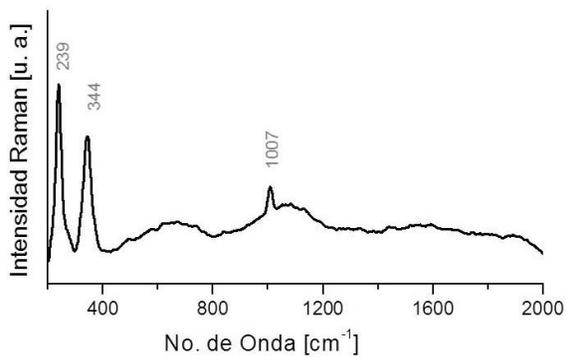
**Negro de huesos** aglutinado con aceite de linaza  
SERS 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



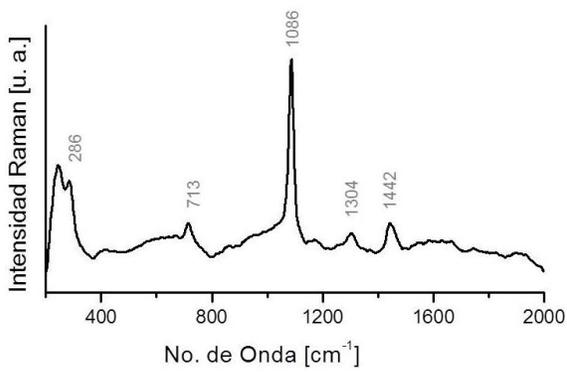
**Amarillo de Pb-Sn tipo I** aglutinado con aceite de linaza  
SERS 10  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



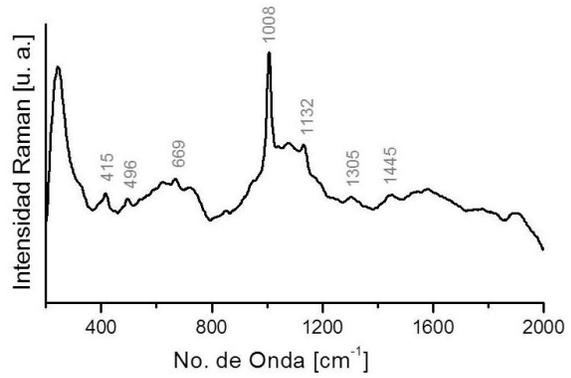
**Blanco de Pb** aglutinado con aceite de linaza  
SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .



**Rejalgar** aglutinado con aceite de linaza SERS 5  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$ .

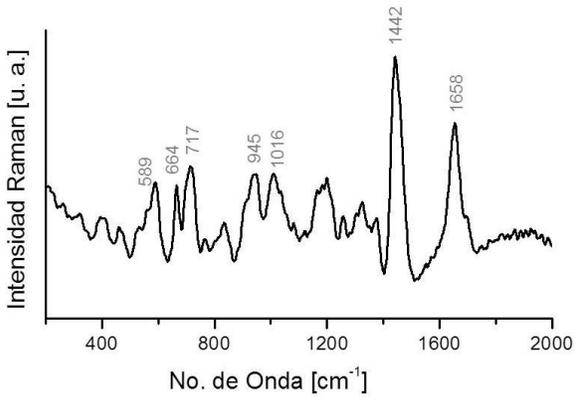


**Panel de carbonato de Ca** (fondo de la tabla C6) sellado con aceite de linaza SERS 10 µL de  $\text{KNO}_3$ .

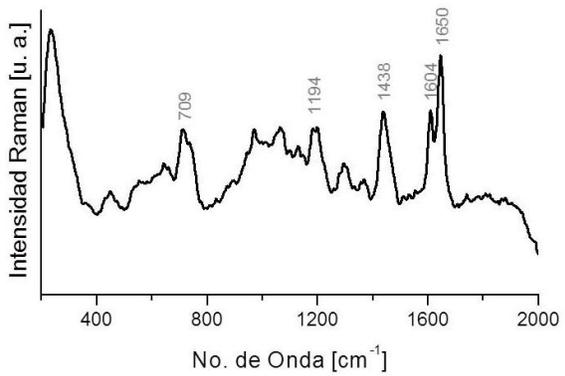


**Panel de yeso** (fondo de la tabla Y6) SERS 5 µL de  $\text{KNO}_3$ .

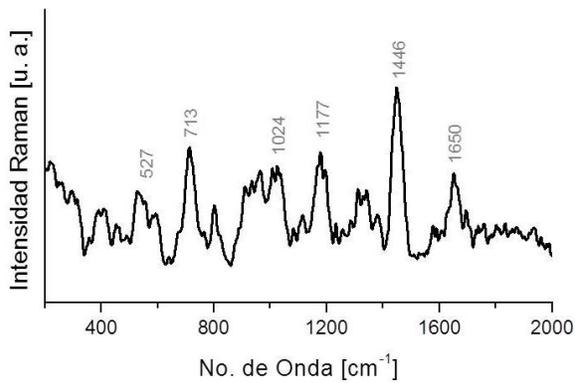
Espectroscopia Raman de diferentes resinas tomadas como referencia sin utilizar SERS



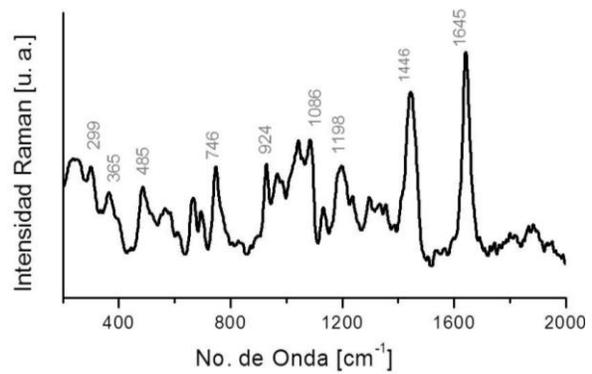
**Almáciga**



**Colofonia**



**Dammar**



**Sandárac**

# APENDICE B

## Asignación de bandas

### ASIGNACIÓN DE BANDAS PARA LA TABLA Y4

	<b>Pigmento</b>	<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>
Y401. Ocre de mina inglés	Óxidos de Fe [76]	299, 389, 548, 492
	Blanco de Pb [77]	1050 <sup>x</sup>
	Aceite de Linaza[74]	1433
	Coloide	1180, 1124, 240
	Sin identificar	950
Y402. Oropimente	Oropimente[72]	357, 311
Y403. Amarillo de Pb Estaño tipo II	Amarillo de Pb Estaño tipo II [77]	327
	Sin identificar	398, 530, 638, 944, 1130, 1246, 1358, 1431, 1544
	Blanco de Pb	1052 <sup>1</sup>
	Coloide:	1171
Y404. Gualda (reseda)	---	---
Y405. Arzica	---	---
Y406. Pardo antílope	Óxidos de Fe [77]	391
	Blanco de Pb	1051 <sup>1</sup>
	Sin identificar	1556, 1284, 1193
	Aceite de Linaza	1448
	Yeso [77]	1008
	Coloide	844
	Carbonato de Ca [77]	1084
Y407. Sombra tostada de Chipre	---	---
Y408. Ocre alemán oscuro	---	---
Y409. Tierra de siena tostada oscura	Óxidos de Fe [76]	294, 410, 615
	Sin identificar	1282, 1196, 1551

<sup>x</sup> Superposición de Blanco de Pb y un pico de KNO<sub>3</sub>.

	Blanco de Pb	1051 <sup>1</sup>
	Carbonato de Ca	1090
	Coloide	236 <sup>xi</sup>
Y410. Betún de Judea	---	---
Y411. Bermellón	Cinabrio [77]	345, 256
Y412. Hematita natural	Hematita [76]	230, 294, 408, 496, 606
	Sin identificar	1303
	Blanco de Pb	1049 <sup>1</sup>
	Coloide	956
Y413. Minio	Minio [76]	315, 392, 548,
	Blanco de Pb	1051 <sup>1</sup>
	Aceite de Linaza	1444, 1303
	Coloide	945, 1174, 237
Y414. Cochinilla	Ácido carmínico [72]	1314
Y415. Carmín de alizarina.	Alizarina pastilla sin identificar Rojo Hansa [72]	<u>340,420, 500, 522, 565, 597, 706,</u> <u>747, 964, 1016, 1036, 1127, 1181,</u> <u>1231, 1268, 1324, 1368, 1409, 1490,</u> <u>1550, 1600</u>
Y416. Laca rubia	---	---
Y417. Azurita	---	---
Y418. Esmalte	---	---
Y419. Lapislázuli Mineral lazurita	Pastilla lapislázuli sin identificar	544, 1219, 1413, 1662,
	Mineral lapislázuli	, 1264, 1356, 15541824
	Blanco de Pb	1050 <sup>1</sup>
	Carbonato de Ca	1087
Y420. Anil o índigo	Indigo [78]	546, 600, 672, 753, 956, 1018, 1227, 1310, 1362, 1462, 1484, 1572, 1627
Y421. Resinato de Cu	---	---
Y422. Malaquita	---	---
Y423. Tierra verde de Verona	Sin identificar	1190, 1289, 1546, 954
	Blanco de Pb	1044
Y424. Negro de huesos o marfil	Negro de Marfil [77]	1327, 1592

<sup>xi</sup> Puede deberse a la superposición de un pico de Hematita y el pico de coloide.

	Blanco de Pb	1045
	Coloide	974
Y425. Negro de vid francés	---	---
Y400. Fondo blanco Imprimatura verde	Blanco de Pb [77]	1055, 672
	Aceite de linaza	1442, 1301
	Carbonato de Ca	1087
	Verde de Verona	1196
	Coloide	227, 855, 1375
	Sin identificar	960

#### ASIGNACIÓN DE BANDAS PARA LA TABLA C6

	Pigmentos	Bandas [cm <sup>-1</sup> ]
A1. Bermellón barnizado con Copal	Cinabrio	254, 349
A2. Bermellón barnizado con Almaciga.	Cinabrio	254, 345
A3. Bermellón barnizado con Colofonia.	Cinabrio	254, 345
A4. Bermellón barnizado con Sandárac.	Cinabrio	256, 347
A5. Bermellón sin barniz	Cinabrio	254, 345
B1. Cochinilla barnizada con Copal	Ácido carmínico [72]	1315, 1443, 1530 <sup>xii</sup>
B2. Cochinilla barnizada con Almaciga.	Ácido carmínico	1315
B3. Cochinilla barnizada con Colofonia.	Ácido carmínico	1315

<sup>xii</sup> Superpuesto a la fluorescencia.

B4. Cochinilla barnizada con Sandaraca.	Ácido carmínico	1315, 1443
B5. Cochinilla Sin barniz.	Ácido carmínico	1315, 1443, 1530
C1. Azurita barnizada con Copal	---	---
C2. Azurita barnizada con Almaciga	---	---
C3. Azurita barnizada con Colofonia	---	---
C4. Azurita barnizada con sandaraca	---	---
C5. Azurita sin barniz	---	---
D1. Amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con Copal.	Amarillo de Pb-Sn tipo I [79]	282, 382, 456, 535, 614
	Sin identificar	336, 1173, 945
	Blanco de Pb	1048
	Aceite de linaza	1306, 1442
	Carbonato de Ca	1082
	Coloide	236
D2. Amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con Almaciga	Amarillo de Pb-Sn tipo I	278, 382, 456, 535, 614
	Sin identificar	340, 752, 1169, 995
	Blanco de Pb	1048
	Aceite de linaza	1306, 1442, 1542
	Carbonato de Ca	1088
	Coloide	233, 1583
D3. Amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con Colofonia	Amarillo de Pb-Sn tipo I	279, 382, 457, 531
	Sin identificar	341, 1172, 1584
	Blanco de Pb	1050
	Aceite de linaza	1306, 1445
	Carbonato de Ca	1088
	Coloide	230
D4. Amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con Sandaraca.	Amarillo de Pb-Sn tipo I	276, 382, 458, 533,
	Sin identificar	334, 1175
	Blanco de Pb	1051
	Aceite de linaza	1306, 1446

	Coloide	243
D5. Amarillo de Pb-Sn tipo I Sin barniz	Amarillo de Pb-Sn tipo I	279, 384, 457, 533
	Sin identificar	341, 1172, 1588
	Blanco de Pb	1047
	Carbonato de Ca	1088
	Aceite de linaza	1304, 1445
	Coloide	227, 627, 726, 811, 944, 1130, 1348
E1. Blanco de Pb	Pastilla sin identificar	328, 1364
	Blanco de Pb	1050
	Sin identificar	420, 640, 960, 1199
	Carbonato de Ca	1087
	Aceite de linaza	1308, 1442
	Coloide	245
E2. Blanco de Pb barnizado con Almáciga	Sin identificar	1366, 417, 1204, 1664, 641
	Blanco de Pb	1049
	Carbonato de Ca	1088
	Aceite de linaza	1306, 1442
	Coloide	247, 1132
E3. Blanco de Pb barnizado con Colofonia	Sin identificar	330, 1362, 415
	Blanco de Pb	1050
	Carbonato de Ca	1085
	Aceite de linaza	1306, 1445
	Coloide	243
E4. Blanco de Pb barnizado con Sandárac	Blanco de Pb	810, 1046
	Sin identificar	420, 1195
	Carbonato de Ca	1088
	Aceite de linaza	1307, 1441

	Coloide	246, 639,1131
E5. Blanco de Pb sin barniz.	Sin identificar	320, 1358, 419
	Blanco de Pb	1049
	Aceite de linaza	1302, 1440
	Coloide	234, 616, 941
Fondo	Carbonato de Ca	286, 1086, 713
	Aceite de linaza (del sellado)	1304, 1442

### ASIGNACIÓN DE BANDAS PARA LA TABLA Y8

	Pigmento	Bandas [ $\text{cm}^{-1}$ ]
A1. Bermellón barnizado con Copal	Cinabrio	256, 345
A2. Bermellón barnizado con Almaciga	Cinabrio	256, 345
A3. Bermellón barnizado con Colofonia	Cinabrio	254, 345
A4. Bermellón barnizado con Sandárac	Cinabrio	252, 343
A5. Bermellón sin barniz	Cinabrio	253, 345
B1. Cocinilla barnizada con copal	Ácido carmínico	1310
	Yeso	1010
B2. Cochinilla barnizada con almaciga	Ácido carmínico	1310
	Yeso	1010
B3. Cochinilla barnizada con Colofonia	Ácido carmínico	1312
	Yeso	1010
B4. Cochinilla barnizada con Sandaraca.	Aceite de linaza	1303, 1443
	Yeso	1007
B5. Cochinilla Sin barniz	Ácido carmínico	1315
	Yeso	1008
D1. Amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con Copal	Yeso	1010, 1138

	Aceite de linaza	1306, 1448
	Coloide	243
D2. Amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con Almaciga	Amarillo de Pb-Sn tipo I	457, 539
	Blanco de Pb	1051
	Aceite de linaza	1306, 1448
	Yeso	1012
	Coloide	245
D3. Amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con Colofonia	Amarillo de Pb-Sn tipo I	457, 532
	Yeso	1010
	Aceite de linaza	1301, 1447
	Coloide	245, 1179
D4. Amarillo de Pb-Sn tipo I barnizado con Sandaraca	Amarillo de Pb-Sn tipo I	457, 534
	Blanco de Pb	1053
	No sé	1193
	Aceite de linaza	1305, 1447
	Coloide	247
D5. Amarillo de Pb-Sn tipo I Sin barniz	Amarillo de Pb-Sn tipo I	457, 529
	Yeso	1008
	Aceite de linaza	1307, 1448
	Coloide	252
E1. Blanco de Pb barnizado con copal	Blanco de Pb	1050
	Pastilla sin identificar	1363
	Sin identificar	424, 1175
	Aceite de linaza	1300, 1448
	Coloide	243
E2. Blanco de Pb barnizado con Almaciga	Sin identificar	1356, 421, 641
	Blanco de Pb	1050
	Aceite de linaza	1305, 1444
	Coloide	245, 732, 1132, 1178

E3. Blanco de Pb barnizado con Colofonia	Sin identificar	332, 1360, 424, 643
	Blanco de Pb	1054
	Aceite de linaza	1302, 1443
	Coloide	245, 726, 1132, 1178
E4. Blanco de Pb barnizado con Sandárac	Sin identificar	1369, 415, 622
	Blanco de Pb	1049
	Aceite de linaza	1306, 1443
	Coloide	229, 726
E5. Blanco de Pb sin barniz	Sin identificar	1362, 415, 644, 1203
	Blanco de Pb	1047
	Aceite de linaza	1308, 1440
	Coloide	243, 1130
Fondo	Yeso	417, 497, 624, 672, 1010, 1136
	Aceite de linaza	1302, 1444
	Coloide	249, 1050

#### ASIGNACIÓN DE BANDAS PARA LA TABLA C1

	Pigmentos	Bandas [cm <sup>-1</sup> ]
A1. Ocre de mina inglés aglutinado con aceite de linaza	Óxidos de Fe	298, 397, 480, 546
A2. Ocre de mina inglés aglutinado con yema de huevo	Óxidos de Fe	295, 397, 479, 544
	Carbonato de Ca	1083
	Coloide	1047
A3. Ocre de mina inglés aglutinado con yema de huevo y aceite de linaza	Óxidos de Fe	302, 392, 484, 550
A4. Ocre de mina inglés aglutinado con cola de conejo	Óxidos de Fe	245, 303, 390, 481, 550
	Coloide	214

A5. Ocre de mina inglés aglutinado con almáciga y aceite de linaza	Óxidos de Fe	299, 395, 478, 550
	Aceite de linaza	1307, 1444
B1. Oropimente aglutinado con aceite de linaza.	Oropimente	210, 300, 312, 360
	Carbonato de Ca	1087
	Coloide	1052
B2. Oropimente aglutinado con yema de huevo	Oropimente	212, 302, 312, 360
B3. Oropimente aglutinado con yema de huevo y aceite de linaza	Oropimente	210, 297, 312, 359
B4. Oropimente aglutinado con cola de conejo	Oropimente	297, 312, 361
	Carbonato de Ca	250, 1087
	Sin identificar	710
B5. Oropimente aglutinado con almáciga y aceite de linaza	---	---
C1. Amarillo de Pb-Sn tipo II aglutinado con aceite de linaza	Amarillo de Pb-Sn tipo II	320
	Sin identificar	648, 944 , 1250, 1362, 1439, 1536
	Blanco de Pb	1050 <sup>1</sup>
	Carbonato de Ca	1088
C2. Amarillo de Pb-Sn tipo II aglutinado con yema de huevo.	Sin identificar	939, 1250, 1350, 1428, 1534
	Blanco de Pb	1047 <sup>1</sup>
	Carbonato de Ca	1085
	Coloide	1124
C3. Amarillo de Pb-Sn tipo II aglutinado con yema de huevo y aceite de linaza	Amarillo de Pb-Sn tipo II	328
	Sin identificar	655, 1248, 1352, 1424, 1535, 498
	Blanco de Pb	1050 <sup>1</sup>
C4. Amarillo de Pb-Sn tipo II aglutinado con cola de conejo.	Amarillo de Pb-Sn tipo II	327
	Sin identificar	1254, 1356, 1443, 1545, 715, 950
	Carbonato de Ca	284, 1087
	Coloide	1055, 1171
C5. Amarillo de Pb-Sn tipo II aglutinado con almáciga y aceite de	Amarillo de Pb-Sn tipo II	332

linaza.	Sin identificar Carbonato de Ca	1251, 1337, 1444, 420, 714, 952 283, 1087
D1. Ancorca (Sennelier) aglutinado con aceite de linaza	---	---
D2. Ancorca (Sennelier) aglutinada con yema de huevo.	---	---
D3. Ancorca (Sennelier) aglutinada con yema de huevo y acetite de linaza.	---	---
D4. Ancorca (Sennelier) aglutinada con cola de conejo.	---	---
D5. Ancorca (Sennelier) aglutinada con almáciga y aceite de linaza.	---	---
E1. Ancorca (Zecchi) aglutinado con aceite de linaza	Aceite de linaza. Carbonato de Ca	1306, 1439 1087
E2. Ancorca (Zecchi) aglutinada con yema de huevo	Aceite de linaza Carbonato de Ca Coloide	1302, 1443 1083 1050
E3. Ancorca (Zecchi) aglutinada con yema de huevo y acetite de linaza	---	---
E4. Ancorca (Zecchi) aglutinada con cola de conejo	---	---
E5. Ancorca (Zecchi) aglutinada con almáciga y aceite de linaza	Carbonato de Ca Aceite de linaza	1088 1306, 1443
Fondo	Carbonato de Ca Sin identificar Aceite de linaza Coloide	285, 1085 409, 714, 1172 1306, 1443 1045

### ASIGNACIÓN DE BANDAS PARA LA TABLA YI

	Pigmento	Bandas [ $\text{cm}^{-1}$ ]
A1. Ocre de mina inglés aglutinado con aceite de linaza	Óxidos de Fe	308, 396, 481, 544
	Sin identificar	945
	Yeso	1008
	Aceite de linaza	1306
A2. Ocre de mina inglés aglutinado con yema de huevo	Óxidos de Fe	299, 392, 481, 552
	Yema de huevo	1306
A3. Ocre de mina inglés aglutinado con yema de huevo y aceite de linaza.	Óxidos de Fe	302, 395, 478, 548
	Sin identificar	650
	Aceite de linaza y yema de huevo	1311, 1443
	Coloide	1048
A4. Ocre de mina inglés aglutinado con cola de conejo	Óxidos de Fe	241, 303, 390, 475, 545
A5. Ocre de mina inglés aglutinado con almáciga y aceite de linaza	Óxidos de Fe	299, 394, 483, 547
	Aceite de linaza	1306, 1442
	Coloide	1051
B1. Oropimente aglutinado con aceite de linaza	Oropimente	213, 300, 312, 360
	Yeso	1010
	Coloide	243
B2. Oropimente aglutinado con yema de huevo	Oropimente	212, 303, 314, 361
B3. Oropimente aglutinado con yema de huevo y aceite de linaza	Oropimente	209, 301, 312, 356
B4. Oropimente aglutinado con cola de conejo	Oropimente	302, 312, 359
B5. Oropimente aglutinado con almáciga y aceite de linaza	----	---
C1. Amarillo de Pb-Sn tipo II	Amarillo de Pb-Sn tipo II	324

aglutinado con aceite de linaza	Sin identificar	502, 643, 947, 1251, 1347, 1442, 1548
	Blanco de Pb	1049 <sup>1</sup>
	Yeso	419, 1010, 1136
	No sé	1659
C2. Amarillo de Pb-Sn tipo II aglutinado con yema de huevo	Amarillo de Pb-Sn tipo II	326
	Sin identificar	637, 944, 1246, 1359, 1429, 1535, 407
	Blanco de Pb	1050 <sup>1</sup>
	Yeso	1012
C3. Amarillo de Pn-Sn tipo II aglutinado con yema de huevo y aceite de linaza	Amarillo de Pb-Sn tipo II	326
	Sin identificar	455, 515, 942, 1250, 1358, 1429, 1541
	Blanco de Pb	672, 1051 <sup>1</sup>
	Yeso	1010
C4. Amarillo de Pb-Sn tipo II aglutinado con cola de conejo	Amarillo de Pb-Sn tipo II	322
	Sin identificar	505, 1250, 1343, 1442, 1546, 415, 623, 944
	Blanco de Pb	668, 1046 <sup>1</sup>
	Yeso	1008, 1136
C5. Amarillo de Pb-Sn aglutinado con almáciga y aceite de linaza	Amarillo de Pb-Sn tipo II	324, 498
	Sin identificar	1247, 1346, 1447, 1544, 946
	Yeso	417, 618, 674, 1010, 1134
Fondo	Yeso	417, 498, 621, 671, 1009, 1135
	Carbonato de Ca	1088
	Aceite de linaza de la base	1318, 1444
	Coloide	1050

**ASIGNACIÓN DE BANDAS PARA LA TABLA Y6.**

	<b>Pigmento</b>	<b>Bandas [cm<sup>-1</sup>]</b>
A1. Rejalgar aglutinado con aceite de linaza	Rejalgar [77]	239, 344
	Yeso	1007
A2. Rejalgar aglutinado con aceite de nuez	Rejalgar	236, 340
	Sin identificar	274
A3. Rejalgar aglutinado con yema de huevo	Rejalgar	231, 341
	Sin identificar	274
A4. Rejalgar aglutinado con cola de conejo	Rejalgar	235, 345
A5. Rejalgar aglutinado con almáciga y aceite de linaza	---	---
D1. Lapislázuli aglutinado con aceite de linaza	Mineral lapislázuli	953, 1256, 1314, 1559, 1823
	Sin identificar	1672
	Yeso	1009
D2. Lapislázuli aglutinado con aceite de nuez	Mineral lapislázuli	547, 1316, 1821
	Sin identificar	1223, 1354, 1408, 1514, 1568, 1665
	Yeso	412, 1009
D3. Lapislázuli aglutinado con yema de huevo	Mineral lapislázuli	1267, 1314, 1826
	Sin identificar	557, 1234, 1355, 1544, 503
	Yeso	422, 1010
D4. Lapislázuli aglutinado con cola de conejo	Mineral lapislázuli	965, 1267, 1316, 1825
	Sin identificar	554, 730, 1049, 1233, 1386, 1517, 1574, 1603, 1701, 848
	Yeso	410

D5. Lapislázuli aglutinado con almáciga y aceite de linaza	Mineral lapislázuli	973, 1317, 1826
	Sin identificar	557, 1234, 1414, 1517, 1562, 1675, 490
	Yeso	407
E1. Índigo aglutinado con aceite de linaza	Índigo	548, 602, 678, 758, 958, 1226, 1316, 1460, 1575
	Sin identificar	635, 324
	Yeso	1010
	Coloide	241, 730, 1127
E2. Índigo aglutinado con aceite de nuez	Índigo	547, 597, 672, 754, 1225, 1311, 1361, 1462, 1577
	Yeso	1010
E3. Índigo aglutinado con yema de huevo	Índigo	548, 602, 672, 751, 1226, 1310, 1362, 1464, 1576, 1626
	Sin identificar	641
	Yeso	1016
E4. Índigo aglutinado con Cola de conejo	Índigo	547, 755, 1226, 1311, 1460, 1575
	Yeso	1007, 1131
E5. Índigo aglutinado con Almáciga y aceite de linaza	Índigo	546, 600, 674, 751, 1226, 1308, 1460, 1574
	Yeso	1010
Fondo	Yeso	415, 496, 669, 1008, 1132
	Aceite de linaza del sellado	1305, 1445

# APÉNDICE C

## Modos vibracionales asignados

En las siguientes tablas se muestran los modos vibracionales asignados encontrados en la literatura de algunos de los pigmentos estudiados, así como de aglutinantes y barnices, en donde  $\nu$  son las vibraciones del tipo “stretching”,  $\omega$ : “wagging”,  $\rho$ : “rocking”,  $\delta$ : “scissoring”,  $\tau$ : “Twisting”.

PIGMENTOS	No. De Onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Modo vibracional asignado
Alizarina [71]	1657	$\nu(\text{C}=\text{O})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\nu(\text{anillo})$
	1629	$\nu(\text{C}=\text{O})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\nu(\text{anillo})$
	1588	$\nu(\text{anillo})$ , $\delta(\text{OH})$
	1569	$\nu(\text{C}=\text{O})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\nu(\text{anillo})$
	1479	$\nu(\text{C}=\text{O})$ , $\delta(\text{OH})$ , $\nu(\text{anillo})$
	1443	$\nu_{\text{sim}}(\text{OH})$ , $\delta(\text{H}_{\text{anillo}})$
	1389	$\delta(\text{OH})$ , $\nu(\text{anillo})$
	1335	$\delta(\text{OH})$ , $\nu(\text{anillo})$
	1315	$\delta(\text{OH})$
	1292	$\delta(\text{H}_{\text{anillo}})$
	1273	$\nu(\text{anillo})$
	1184	$\nu_{\text{sim}}(\text{anillo})$
	1143	$\nu(\text{H}_{\text{anillo}})$
	1090	$\nu(\text{H}_{\text{anillo}})$
	1044	$\nu(\text{H}_{\text{anillo}})$
	1027	$\nu(\text{H}_{\text{anillo}})$
	1004	$\nu_{\text{asim}}(\text{anillo})$
	823	$\omega(\text{H}_{\text{anillo}})$
	679	$\rho(\text{anillo})$
	654	$\nu(\text{anillo})$
615	$\rho(\text{OH})$	
464	$\nu_{\text{sim}}(\text{anillo})$	
319	$\nu(\text{anillo})$ , $\delta(\text{OH})$	
Cochinilla [80]	1726	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	1641	$\nu(\text{C}=\text{O})$ , $\nu(\text{CC})$
	1578	$\nu(\text{CC})$ , $\delta(\text{C}_5\text{OH})$ , $\delta(\text{CH})$
	1466	$\delta(\text{CH}_3)$ , $\delta(\text{COH})$ , $\nu(\text{CC})$
	1360	$\delta(\text{C}_8\text{OH})$ , $\nu(\text{CC})$
	1298	$\delta(\text{C}_5\text{OH})$ , $\delta(\text{C}_8\text{OH})$ , $\delta(\text{C}_3\text{OH})$ , $\nu(\text{CC})$
	1121	$\delta(\text{C}_5\text{OH})$ , $\delta(\text{C}_4\text{H})$ , $\nu(\text{CC})$ , $\delta(\text{CH})$
	1138	$\nu(\text{CC})$ , $\delta(\text{COH})$ , $\delta(\text{CH})$

	1090 1075 955 891 685 553	$\nu(\text{C}=\text{O})$ , $\delta(\text{COH})$ $\nu(\text{C}-\text{C})$ , $\delta(\text{COH})$ $\rho(\text{CH}_3)$ , $\delta(\text{CCC})$ $\rho(\text{CH}_3)$ , $\delta(\text{CCC})$ $\Upsilon(\text{CCC})$ , $\Upsilon(\text{CH})$ , $\Upsilon(\text{COH})$ Vibraciones del esqueleto
Índigo [78]	1628 1573 1462 1364 1310 1224 1013 940 762 674 599 545	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\nu(\text{C}=\text{C})$ $\delta(\text{NH})$ , $\delta(\text{CH})$ $\delta(\text{NH})$ , $\delta(\text{CH})$ $\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{CH})$ $\delta(\text{CH})$ $\Upsilon(\text{CH})$ , $\delta(\text{CC})$ anillo $\delta(\text{CH})$ , $\delta(\text{NCC})$ $\delta(\text{CC})$ $\delta(\text{C}=\text{O})$ , $\delta(\text{CNHC})$ $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{C})$

AGLUTINANTE	No. De Onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Modo vibracional
Aceite de linaza [74]	1784 1656 1440 1301 1263	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu(\text{C}=\text{C})$ $\delta(\text{CH}_2)$ $\tau(\text{CH}_2)$ $\delta(=\text{CH})_{\text{en el plano}}$

RESINA [4]	No. De Onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Modo vibracional
Sandáracaa	1643 1446 1191 1092 930 747 481 364	$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugado con $\text{C}=\text{C}$ ó $\text{C}=\text{O}$ $\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$ $\delta(\text{CH}=\text{CH})$ anillo $\nu(\text{C}-\text{C})$ $\rho(\text{C}-\text{H})$ anillo $\nu(\text{C}-\text{C})$ $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$ $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$
Almáciga	1650 935	$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugado con $\text{C}=\text{C}$ ó $\text{C}=\text{O}$ $\rho(\text{C}-\text{H})$
Colofonia	1604 1196	$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugado con $\text{C}=\text{C}$ ó $\text{C}=\text{O}$ $\delta(\text{CH}=\text{CH})$
Damar	1650 1443 1178 1025 528	$\nu(\text{C}=\text{C})$ conjugado con $\text{C}=\text{C}$ ó $\text{C}=\text{O}$ $\delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH}_3)$ anillo $\nu(\text{C}-\text{C})$ anillo $\nu(\text{C}-\text{C})$ $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$

# Referencias

---

1. ALBELLA J. M., A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratosa. *Introducción a la ciencia de materiales*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 1993, pp. 662.
2. BELL Ian M., Robin J. H. Clark, Peter J. Gibbs. "Raman spectroscopy library of natural and synthetic pigments (pre ~ 1850 AD)". *Spectrochimica Acta Part A*, 1997, 53; 2159-2179.
3. CHEN Kui, Marco Leona, Tuan Vo-Dinh. "Surface-enhanced Raman scattering for identification of organic pigments and dyes in works of art and cultural heritage material". *Sensor Review*, 2007, 27; 109-129.
4. LAU Deborah, Michelle Livett, Steven Praver. "Application of Surface-Enhanced Raman spectroscopy (SERS) to the analysis of natural resins in artworks". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, 39; 545-552.
5. FLEISCHMANN Martin, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode". *Chemical Physics Letters*, 1964, 26; 163-166.
6. XIAOLING Li, Junhu Zhang, Weiqing Xu, Huiying Jia, Xu Wang, Bai Yang, Bing Zhao, Bofu Li, Yukihiro Ozaki. "Mercaptoacetic Acid-Capped Silver Nanoparticles Colloid: Formation, Morphology, and SERS activity". *Langmuir*, 2003, 19; 4285-4290.
7. Espectroscopia vibracional. [http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema\\_2.pdf](http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/DECI/tema_2.pdf). Última fecha de acceso: 22-Mayo-2013.
8. STUART Barbara. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. Ed. Wiley. Chichester 2004, pp. 6
9. SCHRADER Bernhar. *Infrared and Raman spectroscopy*. Ed. VCH. Weinheim, 1995, pp. 12.
10. LARKIN Peter. J. IR and Raman spectroscopy. *Principles and spectral interpretation*. Ed. Elsevier. San Diego. 2011, pp. 2-30.
11. AROCA Ricardo. *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*. Ed. Wiley. Ontario. 2006, pp. 9-183
12. NAKAMOTO Kazuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds*. Ed. Wiley, 6ª edición, 2009. N. Y, pp. 5-15.
13. NAFIE Laurence. A. "Theory of Raman Scattering". En: Howell G. M. Edwards. *Handbook of Raman Spectroscopy*. Ed. Marcel Dekker. N. Y., 2001, pp. 1

- 
14. HOLLAS J. Michael. *Modern Spectroscopy*. Cuarta edición. Ed Wiley, Chichester. 2004, pp. 138-141.
  15. CAVA Allinger. *Química orgánica*. Segunda edición. Ed. Reverté. Barcelona. 1984, pp. 97.
  16. RAMAN C. V., .K. S. Krishnan. "A new of type of secondary radiation". *Nature*, 1928, 121; 365.
  17. CARIATI F. S. Bruni. "Raman Spectroscopy". En: E. Ciliberto, G. Spoto. *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. Ed. Wiley. N. Y. 2000, pp. 255.
  18. BARROW Gordon. M. *Química Física*. Cuarta edición. Ed. Reverté. Barcelona. 2002, pp. 118-119
  19. SKOOD Douglas A., F. James. Holler, T.A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición. Ed. Mc Graw Hill. Madrid. 2001, pp. 468-467
  20. SKOOG Douglas, Donald West, F. Jamnes Holler. *Fundamentos de Química analítica*. Volumen dos. Ed. Reverté. Barcelona. 2001, pp. 604-607.
  21. MOSKOVITS Martin." Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36; 485-496.
  22. SÁNCHEZ-CORTÉZ Santiago. *SERS en coloides. Óptica pura y aplicada*, 2006, 37; 32-42.
  23. SÁNCHEZ-CORTÉZ Santiago, L. Guerrini. "Espectroscopia Raman Intensificada por superficies nanoestructuradas de la naturaleza plasmónica (SERS)". En: *Plasmónica: Detección sobre nanoestructuras metálicas*. Ed. Comité de espectroscopia sociedad española de óptica. Madrid 2010, pp. 99.
  24. ETCHEGOIN P. G., LE RU E. C." Basic electromagnetic theory of SERS". En: *Principles of Surface Enhanced Raman spectroscopy*. Ed. Wiley. Ámsterdam. 2009, pp. 1-34.
  25. La fisisorción del nitrógeno. Fundamentos físicos normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. [http://es.scribd.com/doc/86917380/8/Fisisorcion-y-quimisorcion#outer\\_page\\_16](http://es.scribd.com/doc/86917380/8/Fisisorcion-y-quimisorcion#outer_page_16) . Última fecha de acceso: 22-Mayo de 2013.
  26. CLARK, Robin J. H. "Raman microscopy as a structural and analytical tool in the fields of art and archeology". *Journal of molecular structure*, 2007, 834-836; 74-80.
  27. OAKLEY, Lindsay H, David M. Fabian, Hannah E. Mayhew, Shelley A. Svoboda, Kristin L. Wustholz. "Pretreatment strategies for SERS analysis for indigo and Prussian blue in aged painted surfaces". *Analytical Chemistry*, 2012, 84; 8006-8012.
  28. BROWN Katherine L., Robin J. H. Clark. "The Lindisfarne Gospels and two others 8<sup>th</sup> century Anglo-Saxon/Insular manuscripts: pigment identification by Raman microscopy". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004, 35; 4-12 .

- 
29. CHAPLIN Tracey D, Robert J. H. Clark, Alison McKay, Sabina Pugh. "Raman Spectroscopic analysis of selected astronomical and cartographic folios from the early 13<sup>th</sup> century Islamic *Book of curiosities of sciences and marvels for the Eyes*". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37; 865-877.
30. CASTRO K., M. Pérez-Alonzo, M. D. Rodríguez-Laso, J. M. Madariaga. "Raman fibre optic approach to artwork dating". *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, 60; 2919-2924.
31. BURGIO Lucia, Robin J. H. Clark. "Comparative pigment analysis of six modern Egyptian papyri and an authentic one of the 13<sup>th</sup> century BC by Raman microscopy and other techniques". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000, 31; 395-401.
32. AGULLÓ Rueda Fernando. Espectroscopía Raman. *La ciencia y el Arte: Ciencias experimentales y conservación del patrimonio Histórico*. Ministerio de Cultura. Madrid. 2008, pp. 117-124.
33. VANDENABEELE P., S. Bodé, A. Alonso, L. Moens. "Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek' Balam, Mexico". *Spectrochimica Acta part A*, 2005, 61; 2349-2356.
34. RUVALCABA J. L., M. Grediaga, C. González, E. Hernández, V. Aguilar, D. Ramirez, M. Espinoza. "Non-Destructive Study of the Independence Act of the Mexican Empire of 1821". *Materials Issues in Art and Archeology IX. Materials Research Society*. Vol. 1319. Cambridge University Press, N. Y. 2011, pp. 249-264.
35. AGUILAR V., O. Escamilla, L. Milan, M. Vaggi, D. Ramírez, J. L. Ruvalcaba. "Non-Destructive analysis of handwriting and colored drawings of the printed book *Divina Proportione* (1509)" in 2nd Latin-American Symposium of Physical and Chemical Methods in Archaeology . Art and Cultural Heritage Conservation (LASMAC 2009). México. 2010, pp. 89-94.
36. MANRIQUE Ortega Mayra D. *Análisis no Destructivo por Técnicas Espectroscópicas de las piedras verdes del Ajuar funerario del Rey Maya Pakal*. Tesis de Licenciatura en Física. México DF, Universidad Nacional Autónoma de México. 2012.
37. LEONA Marco. "Microanalysis of organic pigments and glazes in polychrome works of art by surface-enhanced resonance Raman scattering". *PNAS*, vol. 106, 2009, 35; 14757-14762.
38. GUINEAU B. Guichard. "Identification des colorants organiques naturels par microspectrometrie Raman de resonance et par effect Raman exalte de surface (SERS)". En: INCOM Committee for Conservation: 8<sup>th</sup> Triennial Meeting, Sidney, Australia Vol. 2, 1987, pp. 659-666.
39. CHEN Kui, Marco Leona, Kim-Chi Vo-Dinh, Fei Yan, Musundi B. Wabuyele, Tuan Vo-Dinh. "Application of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for the identification of antraquinone dyes used in Works of art". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37; 520-527.

- 
40. STOKES D. L., Chi Z. H., Vo-Dinh T. "SERS inducing nanoprobe for spectrochemical analysis". *Applied Spectroscopy*, 2004, 58; 292-298.
  41. JIA S. J. , S. P. Xu, X. L. Zheng, B. Zhao, W. Q. Xu. "Preparation of SERS optical fiber sensor via laser induced deposition of Ag film on the surface of fiber tip". *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2006, 27: 523-526.
  42. LAU Deborah, Michelle Livett, Steven Prawer. "Application of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) to the analysis of natural resins in artworks". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2008, 39; 545-552.
  43. ZENALLA, Roberto. "Metodologías para la síntesis de nanopartículas". *Mundo nano*, 2012, 5; 1.
  44. ECHEVERRÍA, Lorenzo, Alejandra Ortega, Luis Rodríguez, Jimmy Castillo. "Obtención y caracterización de nanopartículas coloidales empleando métodos ópticos". *Revista de la facultad de ciencias Básicas*, 2008, 6; 1.
  45. FANG Jinghuai, Yunxia Huang, Xia Li, Xiaoming Dou. "Aggregation and surface-enhanced Raman activity study of dye-coated mixed silver-gold colloids". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2004; 35; 914-920.
  46. LEE P. C., D. Meisel. "Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols". *J. Phys. Chem*, 1982; 86; 3391-3395.
  47. BRUNI Silvia, Vittoria Guglielmi, Federica Pozzi. "Surface-enhanced Raman Spectroscopy (SERS) on silver colloids for the identification of ancient textile dyes: Triant purple and madder". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010, 41; 175-180.
  48. BROSSEAU Christa L., Kari S. Rayner, Francesca Casadio, Cecily M. Grzywacz, Richard P. Van Duyne. "Surface-enhanced Raman spectroscopy: a direct method to identify colorants in various artist media". *Analytical Chemistry*, 2009, 81; 7443-7447.
  49. CASANOVA Edgar, Angélica García, José Luis Ruvalcaba, Victor Santos, Baldomero Esquivel, Tatiana Falcón, Elsa Arroyo, Sandra Zetina, María Lorena Roldán, Concepción Domingo. "Surface-enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43; 1551-1559.
  50. SMITH Gregory D., Lucia Burgio, Stever Firth, Robin J. H. Clark. "Laser induced-degradation of lead pigments with reference to Botticelli's *Trionfo d' amore*". *Analytica Chimica Acta*, 2001, 440; 185-188.
  51. DE SANTIS Alberto, Elisabetta Mattei, Claudia Pelosi. "Micro-Raman and stratigraphic studies of the paintings on the "Cembalo" model musical instrument (A. D. 1650) and laser-induced degradation of the detected pigments". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38; 1368-1378.

- 
52. DE FARIA. L. A., S. Venâncio Silva, M. T. Oliveira. "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides". *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, 28; 873-878.
53. WOROBIEC A., L. Darchuk, A. Brooker, H. Potgieter, R. Van Grieken. "Damage and molecular changes under a laser beam in SEM-EDX/MRS interface: a case of study on iron-rich particles". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, 42; 808-814.
54. SCHMIDT Bernd, Klaus Wetzig. "Special Ion Beam applications in materials analysis problems". En: *Ion Beams in materials processing and analysis*, 2013, pp. 387.
55. MANDÓ Pier Andrea. "Advantages and limitations of external beams in applications to arts & archeology, geology and environmental problems". *Nuclear Instruments And Methods in Physics Research*, 1994, B-85; 815-823.
56. ARROYO Elsa, Manuel E. Espinoza, Tatiana Falcón, Eumelia Hernández. "Variaciones celestes para pintar el manto de la Virgen". *Anales del Instituto de Investigaciones Estéticas*, 2012, 100; 85-117.
57. TOVAR de Teresa Guillermo. *Pintura y escultura en Nueva España (1557-1640)*. Ed. Grupo Azabache. México, 1992, pp. 21-107.
58. <http://artecolonial.files.wordpress.com/2011/04/andres-de-concha-sagrada-familia.jpg>. Última fecha de acceso 22-Mayo-2013
59. [http://2.bp.blogspot.com/\\_8POGNjX\\_ytw/S5sWb\\_KFLkl/AAAAAAAAAEs/n96CAnMV9B0/s400/SanCrist%C3%B3balConElNi%C3%B1oJes%C3%BA.jpg](http://2.bp.blogspot.com/_8POGNjX_ytw/S5sWb_KFLkl/AAAAAAAAAEs/n96CAnMV9B0/s400/SanCrist%C3%B3balConElNi%C3%B1oJes%C3%BA.jpg). Última fecha de acceso: 22-Mayo-2013.
60. <http://test.classconnection.s3.amazonaws.com/797/flashcards/309797/jpg/final4.jpg>. Última fecha de acceso 22-Mayo-2013.
61. <http://www.munal.mx/micrositios/Flamenco/imgs/Sliders/Nucleo4/Imgs/02.jpg>. Última fecha de acceso 22-Mayo-2013.
62. GÓMEZ Ma. Luisa. *La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Quinta edición. Ed Cátedra. Madrid, 2008, pp. 51-112.
63. DE LA CRUZ Cañizarez Juana, María Teresa Doménech Carbó, José Vicente Gimeno Adelantado, Rufino Mateo Castro, Francisco Bosch Reig. "Study of *Burseraceae* resins used in binding media and varnishes from artworks by gas chromatography-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry". *Journal of chromatography A*, 2005, 1093; 177-194.
64. ARROYO Elsa, S. Zetina, E. Hernández, T. Falcón, J. L. Ruvalcaba, L. Mancilla, A. Nieto. "XVI Century colonial panel paintings from New Spain: material reference standards and non-destructive analysis of Mexican retables". 9<sup>th</sup> *International conference on NDT of Art*,

---

Jerusalem-Israel. <http://www.ndt.net/search/docs.php3?MainSource=65>. Última fecha de acceso: 22-Mayo-2013.

65. FERNÁNDEZ Niño, María del Carmen Dionisia. *Los retablos de la parroquia de San Francisco Tepeyanco: el conflicto del clero regular y secular en imágenes*. Tesis de Maestría. Universidad Iberoamericana, México, 2004, pp. 23.
66. MARTÍNEZ Baracs, Andrea. *Un gobierno de indios: Tlaxcala, 1519-1750*. Ed. Fondo de Cultura económica. México, 2009, pp. 201.
67. Fray Antonio de Ciudad Real. *Tratado curioso y docto de las grandezas de la Nueva España*. UNAM-IIE, México, 1993, pp. 83.
68. CASANOVA Gonzalez Edgar. *Espectroscopias Raman y SERS en el estudio del patrimonio cultural mexicano*. Tesis de Doctor en ciencia e ingeniería de materiales. México. Universidad Nacional Autónoma de México, 2012, pp. 41.
69. RODRÍGUEZ Iglesias Vladimir. *Caracterización y propiedades ópticas de nanocúmulos elongados de oro y plata embebidos en sílice*. Tesis de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales. México. Universidad Nacional Autónoma de México. 2008, pp. 88-121.
70. OSPITALI F., D. Bersani, G. Di Lonardo, P. P. Lottici. "“Green earths’: vibrational an elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments” . *Journal of Raman Spectroscopy*,2008, 39; 1066-1073.
71. BARAN A., B. Wrzosek, J. Bukowska, L. M. Proniewicz, M. Baranska. "Analysis of alizarin by surface-enhanced and FT-Raman spectroscopy" . *Journal of Raman spectroscopy*, 2008, 40; 436-441.
72. BURGIO L., R. Clark. "Library of FT-Raman spectra for pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing of library of Raman spectra of pigments with visible excitation" . *Spectrochimica Acta*, 2001, 57; 1491-1521.
73. VANDENABEELE P., B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. De Reu, G. Van Hooydonk. "Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art" . *Analytica Chimica Acta*, 2000, 407; 261-264.
74. REITZENSTEIN Sebastian, P.Rösch, M. A. Strehle, D. Berg, M. Baranska, H. Schulz, E. Rudloff, J. Popp. "Nondestructive analysys of single rapeseeds by means of Raman spectroscopy" . *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 38; 301-308.
75. VANDENABEELE Peter, Francis Verport, Luc Moens. "Non-destructive analysis of paintings using Fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics" . *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, 32; 263-269.

- 
76. Crystal Sleuth, mineral Raman database of RRUFF.
77. Raman spectroscopy library UCL Chemistry <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman>
78. THANASIS K. et al. "Raman spectroscopic and structural studies of indigo and its four 6,6'-dihalogeno analogues". *The analyst*, 2004, 129; 613-618.
79. CLARK R. H. J., L. Cridland, B. M. Kariuki, K. D. M. Harris, R. Withnall. "Synthesis, structural characterization and raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yelBaja types I and II and lead antimonate yelBaja: their identification on medieval paintings and manuscripts". *Journal of Chemical Society*, 1995, 2577-2582.
80. CAÑAMARES M. V., J. V. García Ramos, C. Domingo, S. Sánchez Cortés. "Surface-enhanced Raman Sattering study of the antraquinone red pigment carminic acid". *Science direct. Vibrational spectroscopy*, 2006, 40; 161-167.