



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE FÍSICA

ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA ESTUDIO NO DESTRUCTIVO DE PIGMENTOS  
Y COLORANTES

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

FÍS. MARÍA ANGÉLICA GARCÍA BUCIO

TUTOR PRINCIPAL

DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. ROBERTO YSACC SATO BERRÚ  
CCADET, UNAM

DR. LAURO BUCIO GALINDO  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

MÉXICO D. F., JUNIO, 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

# AGRADECIMIENTOS

A mi tutor el Dr. José Luis Ruvalcaba Sil por asesorarme y apoyarme durante el desarrollo del presente trabajo y por contribuir en mi formación científica.

A los miembros de mi comité tutor: el Dr. Roberto Y. Sato Berrú y el Dr. Lauro Bucio Galindo quienes me apoyaron durante estos dos años en la maestría.

A la Mtra. Tatiana Falcón por proporcionarnos las lacas de materiales colorantes que elaboró a partir de su investigación documental durante su tesis de maestría.

Al Dr. Edgar Casanova por la elaboración del coloide utilizado como sustrato en este trabajo.

A las autoridades del museo Amparo en Puebla por todas las facilidades otorgadas para la realización del estudio sobre el códice de Cuauhtinchan número 2. En particular, esta investigación fue realizada con apoyo de los proyectos CONACyT 131944 MOVIL II y PAPIIT UNAM IN402813 ANDREAH II. Se agradece a la Dra. Diana Magaloni quien dirigió la investigación sobre este mapa y al Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte del Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM. En este sentido, quiero agradecer a mis compañeros Pieterjan Claes, Dulce M. Aguilar, Mayra D. Manrique, Miguel Ángel Maynez, Alejandro Mitrani y Alma A. Delgado por el trabajo realizado en la adquisición de datos en el códice de Cuauhtinchan 2, en especial un agradecimiento a Dulce M. Aguilar quien realizó y procesó las fotografías de falso color utilizadas en este trabajo.

A los técnicos del IF-UNAM Roberto Hernández, Diego Quiterio, Cristina Zorrilla, Karim López, Francisco Jaimes y Mauricio Escobar.

A Miguel Ángel Maynez y Soledad San Germán por la ayuda proporcionada en la caracterización del coloide de nanopartículas.

Los materiales pictóricos de referencia sobre tabla del siglo XVI fueron elaborados en el Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte del IIE-UNAM, a partir de la investigación con el proyecto PAPIIT UNAM IN402007.

Para concluir, quiero agradecer al CONACyT quien me brindó una beca durante mis estudios de maestría.

# DEDICATORIA

A mis padres Oralia y Victor, quienes siempre me han apoyado en todos mis proyectos, les dedico de manera especial este trabajo, porque desde niña siempre han sido mi orgullo y mi ejemplo a seguir.

A mis hermanos Rodrigo y Lalo, por ser mis primeros compañeros y amigos, y por siempre estar ahí, encendiendo la chispa de esta bonita familia.

A Marduk por todos los consejos y el apoyo en la elaboración de este trabajo, por los años que hemos estado juntos y por los que nos faltan.

A mi familia, en especial a mi abuelito Chava por enseñarnos todos los días que en la vida siempre hay que tener proyectos y metas por cumplir. A mis abuelitos Tolla, Tana y Manuel que desde donde están siguen llenando de bendiciones a nuestras familias. A mis tías y tíos, en especial a mis padrinos: Javier y Ofelia, así como a mis tíos Guille y David que siempre han estado al pendiente de mi formación profesional.

A mi otra familia, es decir, a los amigos que compartieron y sé que compartirán momentos gratos a lo largo de mi vida, en especial a Rosita y a Richi quienes hicieron del CCH-Sur una experiencia maravillosa. A mis amigos de la facultad: Endy, Asael, Gustavo y Sergio, a mis amigos del instituto: Mayra, Valentina, Malinalli, Edgar, Pieter, Dulce, Miguel, Alma, Alejandro, Isaac, Xareni, Griselda, Mayte, Octavio y Ceci. A los amigos de la prepa 2: Araceli, Héctor, Ricardo, Isaac, Surya y Elihu.

## RESUMEN

La investigación de los materiales que conforman obras del patrimonio cultural, permite obtener información sobre su procedencia, procesos de manufactura, posibles restauraciones y en ocasiones, la ubicación temporal de los objetos estudiados.

Las técnicas espectroscópicas resultan ideales en el estudio del patrimonio cultural, esencialmente en situaciones en donde el muestreo del objeto está restringido o no está permitido. En particular, la espectroscopia Raman es una técnica que se ha utilizado ampliamente en el estudio de obras de arte, debido a su alta especificidad y a la posibilidad de hacer un análisis *in situ* del objeto. Sin embargo, esta técnica posee diversas desventajas tales como la fluorescencia de los materiales, además de que en ocasiones es una técnica micro destructiva debido a la energía del láser empleado. El desarrollo de nuevas tecnologías ha permitido la disminución de la fluorescencia en un análisis con espectroscopia Raman mediante nanopartículas metálicas SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) y el uso de espectrómetros portátiles con un láser cercano al infrarrojo.

En este trabajo se utilizó la técnica SERS con nanopartículas de Ag así como un equipo Raman portátil de 1064 nm, para la caracterización de materiales de referencia, específicamente en colorantes prehispánicos y pintura novohispana, con el objetivo de contar con espectros de referencia que puedan ser utilizados en el análisis de obras originales. Algunos de estos materiales no han sido estudiados, tal es el caso del matlalli, un colorante prehispánico azul, del cual se presenta por primera ocasión un espectro Raman.

Si bien la espectroscopia Raman es una técnica útil en la caracterización de los materiales en objetos de interés cultural, un estudio completo requiere de la implementación de una metodología no destructiva, no invasiva e *in situ* con varias técnicas espectroscópicas puntuales y de imágenes que se complementen entre sí. Se presenta la metodología propuesta para el estudio de documentos coloniales tipo códice y en particular, se presenta como caso de estudio el mapa de Cuauhtinchan 2, perteneciente a la colección del museo Amparo (Puebla).

# CONTENIDO

Introducción .....	1
Hipótesis.....	3
Objetivos .....	3
CAPÍTULO 1. ASPECTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	4
1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	4
1.1.1 Efecto Raman .....	4
1.1.2 Aproximación clásica de la dispersión Raman.....	5
1.1.3 Reglas de selección .....	6
1.1.4 Intensidad de las bandas Raman.....	7
1.1.5 Relación de despolarización.....	7
1.1.6 Instrumentación.....	8
1.2 INTERFERENCIAS .....	10
1.2.1 Absorción y fluorescencia .....	10
1.2.2 Técnicas para la disminución de la fluorescencia .....	11
1.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA EN SUPERFICIE (SERS).....	13
1.3.1 Mecanismo electromagnético.....	14
1.3.2 Mecanismo químico .....	17
1.4 Sustratos SERS.....	19
1.4.1 Coloides.....	19
1.4.2 Ablación .....	19
1.4.3 Depósito electroquímico .....	19
1.5 EFECTOS TÉRMICOS DEBIDO AL LÁSER .....	19
CAPÍTULO 2. PIGMENTOS Y COLORANTES COMO COLORES Y EN OBJETOS DE ESTUDIO.....	21
2.1 COLORANTES MEXICANOS.....	21
2.1.1 Quinonas .....	21
2.1.2 Carotenoides.....	22
2.1.3 Flavonoides .....	23
2.1.4 Antocianinas.....	26
2.1.5 Taninos.....	26
2.1.6 Indigoides.....	28

2.2 CÓDICE DE CUAUHTINCHAN 2 .....	29
2.3 PINTURA NOVOHISPANA.....	31
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE PIGMENTOS, COLORANTES Y DE OBJETOS .....	33
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO SERS UTILIZADO.....	33
3.1.1 Espectroscopia de absorción UV-Vis.....	34
3.1.2 Microscopia Electrónica de transmisión .....	34
3.1.3 Tamaño de nanopartícula .....	35
3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN Y SERS EN COLORANTES DE REFERENCIA.....	35
3.2.1 SERS .....	35
3.2.2 Espectroscopia Raman de 1064 nm.....	36
3.3 ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DEL MAPA DE CUAUHTINCHAN 2 .....	37
3.3.1 Fotografía Infrarroja de falso color .....	38
3.3.2 Fluorescencia de rayos X (XRF).....	39
3.3.3 Espectroscopia Raman enfriada con Helio (HERAS).....	39
3.3.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	40
3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN EN PINTURA NOVOHISPANA .....	41
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ESTUDIO DE PIGMENTOS. CASO DE ESTUDIO.....	43
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL COLOIDE DE NANOPARTÍCULAS .....	43
4.2 RESULTADOS ESPECTROSCOPIA RAMAN Y SERS EN COLORANTES DE REFERENCIA .....	45
4.2.1 Colorantes del grupo de las quinonas.....	46
4.2.2 Colorantes del grupo de los carotenoides.....	47
4.2.3 Colorantes del grupo de los flavonoides .....	48
4.2.4. Colorantes pertenecientes al grupo de las antocianinas .....	53
4.2.5. Colorantes pertenecientes al grupo de los taninos.....	54
4.2.6. Colorantes pertenecientes al grupo de los indigoides.....	56
4.3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DEL CÓDICE DE CUAUHTINCHAN 2.....	58
4.3.1 Infrarrojo de falso color.....	58
4.3.2 Fluorescencia de Rayos X.....	60

4.3.3. Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman enfriada con helio (HERAS) .....	62
4.3.4. Resumen de los resultados obtenidos del análisis no destructivo por técnicas espectroscópicas del código de Cuauhtinchan 2 .....	66
4.4. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA RAMAN DE PINTURA NOVOHISPANA .....	69
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....	74
5.1 SERS: Caracterización del sustrato .....	74
5.2. Raman y SERS en colorantes .....	74
5.3. Estudio del código de Cuauhtinchan 2 .....	75
5.4. Raman de 1064 nm en pintura novohispana .....	76
5.5. Perspectivas .....	77
APÉNDICE A .....	78
APÉNDICE B .....	84
BIBLIOGRAFÍA .....	101

## Introducción

La espectroscopia Raman es una técnica de análisis vibracional molecular que se basa en la dispersión de un haz láser al interactuar con las moléculas, por lo que es posible obtener espectros característicos de diversos materiales. Gracias a su alta especificidad y a que es factible en muchos casos el análisis directo de objetos, esta técnica resulta ideal en la identificación de los materiales que conforman obras de arte, en donde el muestreo no siempre está permitido o es necesario justificarlo con base en un análisis previo, *in situ* y no invasivo, por lo que resulta imprescindible la elaboración de metodologías *in situ* con equipos portátiles. El desarrollo de nuevos detectores, ha permitido la producción de equipos Raman portátiles, facilitando el estudio de colecciones dentro de museos y sitios de interés cultural. Actualmente la espectroscopia Raman ha sido empleada como una herramienta muy útil en la caracterización de pigmentos [1, 2], colorantes orgánicos, medios y barnices [3]. El acoplamiento de un microscopio óptico con el espectrómetro (micro-Raman) permite el análisis de áreas microscópicas, lo cual resulta útil en el análisis de zonas específicas de materiales heterogéneos como lo son las pinturas.

En conjunto con otras técnicas espectroscópicas portátiles no destructivas y no invasivas como lo son infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia UV-Vis, fluorescencia de rayos X (XRF), y difracción de rayos X (XRD), la espectroscopia Raman brinda un análisis complementario y apropiado del objeto a estudiar, sin que esto implique un daño sobre el mismo. Este tipo de análisis es muy útil en procesos de conservación del patrimonio cultural.

En ocasiones, debido a la estructura molecular de algunos de los productos utilizados en la elaboración de obras de arte (colorantes de origen orgánico, resinas o algún otro vehículo o barniz), los espectros Raman presentan un fuerte fondo debido a la fluorescencia intrínseca de estos compuestos [4, 5]. Además existe una baja intensidad en las bandas vibracionales características debido principalmente a la baja probabilidad de ocurrencia que tiene el efecto Raman, con lo que esta técnica presenta limitaciones en su aplicación, sobre todo para el análisis *in situ*.

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

Existen diferentes sustratos metálicos utilizados para SERS, en donde su elaboración constituye un tema amplio de investigación. Los métodos más utilizados incluyen la elaboración de coloides de oro, plata o cobre, a partir de la reducción química de los iones del metal (método de Lee-Meisel) [6].

Además del fondo de fluorescencia en los espectros Raman y la baja intensidad de las bandas vibracionales Raman-activas, el uso de esta técnica tiene la desventaja de producir en ocasiones daños debido al láser empleado sobre la muestra estudiada. Actualmente se ha desarrollado en nuestro grupo de investigación, un sistema de enfriamiento y aislamiento con Helio (HERAS: Helium Raman System) que ha dado buenos resultados al minimizar e incluso evitar algún deterioro de la muestra debido a la energía depositada con el láser [7].

Por otra parte, algunos colorantes mexicanos que se han utilizado desde épocas prehispánicas para la elaboración de códices, documentos, textiles y pinturas no han sido estudiados ampliamente, por lo que no existen espectros característicos que se puedan utilizar como referencia en el momento del estudio de una obra original. La técnica SERS se ha empleado con éxito en el estudio de algunos colorantes orgánicos, con lo que los espectros Raman de cempazuchitl, muiltle y zacatlaxcalli son los primeros en ser reportados en la literatura [8], no obstante aún es necesario estudiar un número importante de otros colorantes empleados en época prehispánica como lo es el matlalli y otros colores amarillos.

En este sentido también resulta importante tener una base de datos de espectros Raman característicos de pintura novohispana que puedan ser utilizados como referencia. La pintura novohispana del siglo XVI, es relevante para la comprensión del proceso de adaptación de la pintura Europea en el México colonial.

Este tipo de bases de datos de espectros Raman son de gran utilidad en la identificación de materiales en obras originales, sin embargo, como anteriormente se mencionó, el análisis completo de un objeto no solo requiere de espectroscopia Raman, sino de la implementación de una metodología complementaria no destructiva y no invasiva con técnicas de imágenes, técnicas puntuales de análisis atómico y molecular. En este trabajo se propone una metodología completa de estudio de documentos coloniales tipo códice y se ejemplifica su aplicación en el códice de Cuauhtinchan número 2 perteneciente a la colección del museo Amparo (Puebla).

## Hipótesis

Es posible disminuir la fluorescencia de los materiales orgánicos, específicamente de colorantes y pigmentos, utilizados en obras de arte mexicanas, mediante el uso de un equipo Raman de longitud de onda de 1064 nm y complementar con la espectroscopia Raman amplificada en superficie SERS.

Es factible establecer una metodología no destructiva *in situ* para la identificación de pigmentos y colorantes presentes en obras originales, basada en el uso de Raman *in situ*.

## Objetivos

- Establecer una metodología de estudio con espectroscopia Raman de pigmentos y colorantes utilizados en México en época prehispánica y periodo novohispano.
- Elaborar una base de datos de espectros Raman para la identificación de pigmentos y colorantes presentes en códices, documentos, textiles y pinturas prehispánicas, así como también en pintura novohispana, en particular haciendo énfasis en aquellos que no han sido estudiados.
- Aplicar esta metodología para el estudio técnico de materiales, así como de técnicas pictóricas de obras originales mexicanas.

# CAPÍTULO 1. ASPECTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

## 1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

### 1.1.1 Efecto Raman

El efecto Raman se origina en la polarización electrónica de las moléculas debido a la luz ultravioleta, visible e IR cercano [9]. Fue reportado por primera vez por los físicos hindúes Chandrasekhara V. Raman y Kariamanickam S. Krishnan en 1928, al demostrar la dispersión inelástica de la luz por un fluido [10].

Al irradiar una molécula con luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$ , debido a la polarización electrónica inducida por el haz, ocurre una dispersión de la luz de frecuencia  $\nu_0$  denominada dispersión Rayleigh y una de frecuencia  $\nu_0 \pm \nu_1$  llamada dispersión Raman. Este tipo de desplazamientos dan origen al espectro Raman característico de las moléculas. La dispersión Raman es mucho más débil que la dispersión Rayleigh por un factor de  $10^{-3}$ - $10^{-5}$ . Por este motivo, es necesario utilizar una fuente intensa de excitación que usualmente es un láser (radiación coherente) [9].

Si en la dispersión Raman ocurre una transición vibracional desde el estado base a uno mayor, la energía del fotón dispersado es  $h(\nu_0 - \nu_1)$ , a este proceso se le conoce como efecto Raman Stokes. Si por el contrario la transición es de un estado energéticamente mayor a uno menor en donde la energía del fotón dispersado es  $h(\nu_0 + \nu_1)$  ocurre el efecto Raman anti-Stokes (Figura 1.1).

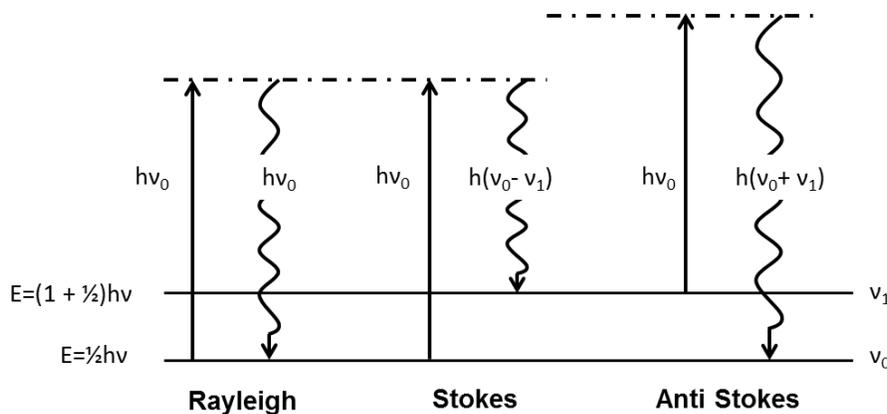


Figura 1.1. Dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes

La ley de distribución de Maxwell-Boltzmann indica que la relación de la población de los estados  $\nu_0$  y  $\nu_1$  viene dada por

$$R = \frac{P(\nu_1)}{P(\nu_0)} = e^{-\Delta E/kT} \quad (1.1)$$

en donde  $\Delta E$  es la diferencia de energía entre dos estados vibracionales y  $kT$  [9] es la energía térmica ( $k$  constante de Boltzmann), por lo que a temperatura ambiente, gran parte de las moléculas se encuentran en un estado base  $\nu_0$ , siendo más probable de observar el efecto Raman Stokes.

### 1.1.2 Aproximación clásica de la dispersión Raman

Cuando una molécula es colocada en un campo eléctrico externo  $E$ , un momento dipolar eléctrico  $p$  es inducido

$$p = \alpha E \quad (1.2)$$

en donde  $\alpha$  es la polarizabilidad del enlace, que es una medida de la deformación de la nube electrónica de la molécula debido a la radiación incidente. Se asume que el campo eléctrico para algún momento  $t$  viene dado como

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ext}t) \quad (1.3)$$

donde  $\nu_{ext}$  es la frecuencia vibracional de la radiación incidente.

El enlace es Raman activo cuando la polarizabilidad  $\alpha$  varía en función de la distancia internuclear, por lo que puede ser desarrollada en series de Taylor como

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial q^2}\right)_0 q^2 + \dots \quad (1.4)$$

La distancia internuclear varía periódicamente con la frecuencia de vibración  $\nu_V$  de la molécula, como

$$q = (r - r_{eq}) = r_m \cos(2\pi\nu_V t) \quad (1.5)$$

Con  $r_m$  la separación internuclear máxima. Sustituyendo 1.5 en 1.4 se tiene que a primer orden

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 r_m \cos(2\pi\nu_V t) \quad (1.6)$$

(los términos de orden superior se han despreciado). Sustituyendo 1.6 y 1.3 en 1.2, se obtiene una expresión para el momento dipolar inducido de la forma

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ext}t) + \frac{E_0 r_m}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ext} - \nu_V)t] + \frac{E_0 r_m}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ext} + \nu_V)t] \quad (1.7)$$

Considerando que  $p$  es una función de las frecuencias vibracionales de la molécula ( $\nu_V$ ) y de la radiación incidente ( $\nu_{ext}$ ), la ecuación 1.7 puede ser reescrita como

$$p = p(\nu_{ext}) + p(\nu_{ext} - \nu_V) + p(\nu_{ext} + \nu_V) \quad (1.8)$$

Se observa del primer término que el momento dipolar inducido es de la misma frecuencia que la radiación externa, por lo que hay una dispersión elástica o dispersión de Rayleigh. El segundo y tercer término corresponden a una dispersión inelástica. En el segundo término la frecuencia resultante es menor que la incidente, por lo que se tiene la dispersión Raman Stokes. El último término está en función de una frecuencia mayor a la incidente, lo que corresponde a la radiación Raman anti-Stokes [11, 12].

### 1.1.3 Reglas de selección

Una molécula activa en infrarrojo debe presentar un cambio en el momento dipolar. Contrario a esto, el cambio de polarizabilidad en la molécula es la parte fundamental para moléculas Raman-activas.

En efecto, durante una vibración debe ocurrir que el cambio de la polarizabilidad sea distinto de cero, es decir [12 ]

$$\alpha'_v = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \neq 0 \quad (1.9)$$

La amplitud del momento de la transición viene dada como

$$R_v = \int \Psi_v'^* \alpha \Psi_v'' dq = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 A \int \Psi_v'^* q \Psi_v'' dq + \dots \quad (1.10)$$

En donde el primer término es distinto de cero solo si  $\Delta v = \pm 1$  [13].

Las reglas de selección nos permiten tener transiciones correspondientes a  $\Delta v = \pm 1$  de tal forma que la molécula se asume como un oscilador armónico, con lo que se tiene un número

reducido de transiciones de moléculas poliatómicas (transiciones fundamentales). Se usa la aproximación del oscilador anarmónico para dar una justificación de las bandas débiles observadas en el espectro Raman que corresponden a sobretonos y combinaciones de las transiciones fundamentales [9].

#### 1.1.4 Intensidad de las bandas Raman

Por lo general, las intensidades Raman son directamente proporcionales a la concentración de la especie activa y depende de la forma compleja de la polarizabilidad de la molécula y la intensidad de la fuente, además de otros factores que pueden depender del instrumento como la eficiencia del detector [9].

Si se desprecian los factores dependientes del instrumento, una buena aproximación es considerar que la intensidad de la luz dispersada es equivalente al cambio en el flujo electromagnético respecto a un ángulo sólido, es decir:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} \quad (1.11)$$

La intensidad de la luz que es dispersada en cierta dirección por un dipolo con orientación específica, está dada como:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\pi^2 c \bar{\nu}^4 p_0^2 \sin^2 \theta}{2\epsilon_0} \quad (1.12)$$

Donde  $\bar{\nu}$  es el número de onda absoluto,  $p_0$  es la amplitud del dipolo inducido y  $\theta$  es el ángulo entre la dirección del momento dipolar y la medición realizada. La intensidad de la luz dispersada es entonces proporcional a  $\bar{\nu}^4$ , por lo que a una longitud de onda más corta se tiene una mayor intensidad, además, se tiene una fuerte dependencia con la orientación ( $\sin^2 \theta$ ) del efecto Raman medido. La polarizabilidad  $\alpha$  también depende de la dirección [12].

Las vibraciones que originan bandas en IR muy intensas son regularmente dispersoras Raman muy débiles, pues la polarizabilidad con respecto a la distancia internuclear es más pequeña que la variación del momento dipolar con respecto a la misma [13].

#### 1.1.5 Relación de despolarización

Si la radiación proveniente del láser se encuentra polarizada, entonces la radiación dispersada de las moléculas estará polarizada en distintos grados dependiendo del tipo de vibración responsable de la dispersión. La relación de despolarización se define como:

$$p = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (1.13)$$

En donde  $I_{\parallel}$  es la intensidad de la parte de la radiación dispersada que es paralela al haz original y  $I_{\perp}$  la perpendicular al haz original. Conocer la despolarización permite correlacionar las líneas Raman con los modos de vibración. Si bien para una relación de despolarización mínima, se puede inferir que la banda está polarizada y que proviene de una vibración simétrica [11].

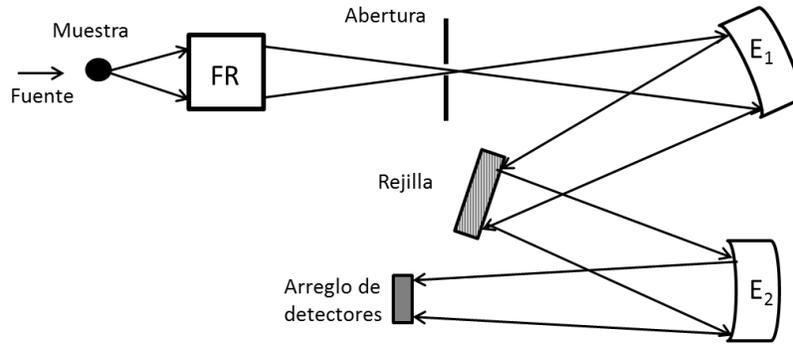
### 1.1.6 Instrumentación

Un espectrómetro Raman consiste básicamente en una fuente láser, un sistema de iluminación de la muestra y un espectrómetro o analizador espectral adecuado. Todos los espectrómetros deben de ser capaces de dispersar la luz en función de su longitud de onda. La luz debe ser separada ya sea en función del espacio o en función del tiempo. El primer tipo de espectrómetros se conocen como instrumentos dispersivos, los cuales utilizan una rejilla para separar la luz en sus componentes, mientras que los segundos son de transformada de Fourier, en donde se utiliza un interferómetro de Michelson.

Un instrumento dispersivo típico (figura 1.2) está conformado de un colector óptico, un monocromador y un detector. El colector óptico debe ser capaz de recolectar la luz de la dispersión Raman de la muestra y de transferirla al monocromador. Debido a la variación periódica de la rejilla de difracción, se obtiene una resolución espacial de la luz en función de su longitud de onda [12]. El sistema de detección se encuentra orientado a  $90^{\circ}$  referente a la muestra en donde la radiación Rayleigh es menor. Un filtro es colocado para eliminar la radiación Rayleigh y comúnmente se utilizan los filtros notch y los filtros de banda dieléctrica.

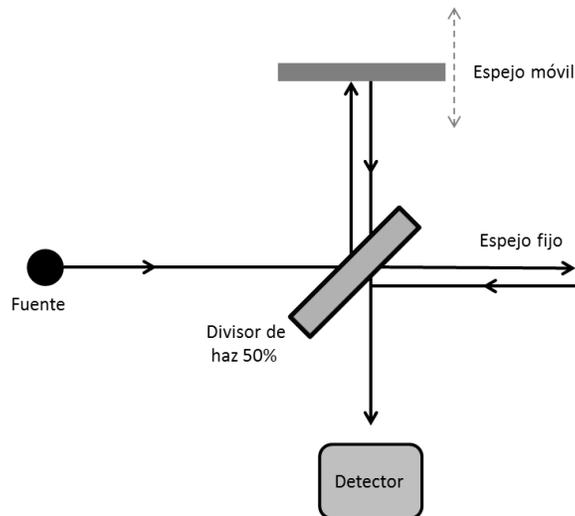
El arreglo de detectores se conforma principalmente de arreglos de fotodiodos o CCD's (charge coupled devices) en donde cada pixel registra una distinta banda espectral.

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.



**Figura 1.2.** Espectrómetro Raman dispersivo. La luz dispersada por la muestra pasa por el filtro Rayleigh (FR) para ser enfocada sobre la rejilla de difracción. La luz dispersada es reflejada sobre el CCD.

Los espectrómetros comerciales FT-Raman usan mayoritariamente un láser de 1064 nm Nd/YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet), filtros notch e interferómetros de Michelson (figura 1.3) de alta calidad, así como detectores sensibles en la región del infrarrojo. Durante las medidas Raman, la luz de diferentes longitudes de onda es enviada al interferómetro. Cada patrón de bandas (generada por cada longitud de onda), se encuentra superpuesto (interferograma en función del tiempo) y es detectado por el detector. Una transformada inversa de Fourier es aplicada al interferograma para obtener un espectro Raman convencional [12].



**Figura 1.3.** Interferómetro de Michelson consistente en un divisor de haz, dos espejos (uno fijo y el otro móvil).

Se utiliza típicamente una geometría de adquisición de 180° para espectrómetros FT-Raman y microscopios Raman para que la banda de auto absorción sea menor en la región del infrarrojo cercano [14, 11]. Los detectores utilizados son de estado sólido (en su mayoría Si, InGaAs o Ge).

## 1.2 INTERFERENCIAS

En la interacción de la radiación con la materia, además de la dispersión, pueden ocurrir distintos fenómenos como la absorción y transmisión de radiación electromagnética. El efecto Raman en realidad, es un fenómeno muy débil el cual compite con otros efectos como la fluorescencia intrínseca del material o de sus alrededores, la cual es varios órdenes de magnitud más intensa que el efecto Raman, causando una fuerte interferencia. Además, debido a la elevada intensidad del láser, la muestra puede calentarse y eventualmente sufrir de una descomposición térmica, una foto descomposición o incluso una ablación [12]. Existen diferentes estudios que se han desarrollado con el objetivo de minimizar los problemas de interferencia en los análisis con espectroscopia Raman [8, 16-26, 34-36], así como para evitar el daño al material estudiado, algunos de ellos se presentarán en las siguientes secciones.

### 1.2.1 Absorción y fluorescencia

Si la longitud de onda del láser se corresponde con una banda de absorción del espectro de una molécula, la radiación será absorbida, provocando que ésta sea llevada a un estado vibracional excitado (absorción infrarroja) o electrónico excitado (absorción UV-Vis). La energía extra es liberada mediante dos procesos, el primero es la fluorescencia, en donde la molécula es excitada hacia un estado electrónico. Durante el proceso de relajación, ocurren una serie de transiciones no radiativas con lo que la molécula decae en un nivel de menor energía. Desde este nivel, la molécula tiende a decaer a su estado electrónico basal emitiendo radiación. El segundo proceso es conocido como relajación no radiativa, en donde la energía extra es liberada en forma de calor, el cual es transmitido al medio [12].

Tanto la absorción como la fluorescencia son dos procesos que conllevan una fuerte interferencia en el espectro Raman, pues la intensidad de la luz dispersada es proporcional al número de fotones que no son absorbidos y llegan al analito, obteniendo una baja probabilidad de ocurrencia del efecto Raman. Así mismo, un espectro Raman característico puede quedar inmerso en el fondo debido a la fluorescencia, con lo que experimentalmente resulta imposible caracterizar las moléculas estudiadas.

Como especies fluorescentes en principio deberían ser todas aquellas moléculas que sean capaces de absorber radiación, sin embargo esto no siempre ocurre, pues en algunos casos su estructura molecular permite seguir caminos no radiativos 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 presentan una mayor fluorescencia pues en estas moléculas la posibilidad de relajación por vías vibracionales es mucho menos probable, por lo que el único medio es la fluorescencia [15].

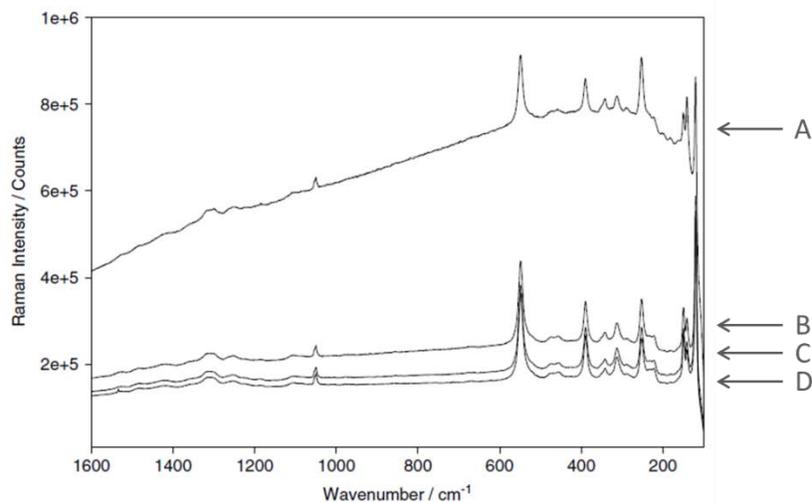
### **1.2.2 Técnicas para la disminución de la fluorescencia**

Se han reportado diversos trabajos enfocados a la disminución del fondo debido a la fluorescencia en los análisis con espectroscopia Raman. En principio, lo más utilizado es cambiar a una longitud de onda diferente a la que la molécula usualmente absorbe. En efecto, cuando se utiliza una longitud de onda más grande, la energía de los fotones no es suficiente para llevar a la molécula a un estado electrónico excitado. Sin embargo, la intensidad Raman es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia del láser como se muestra en la ecuación 1.12, con lo que la intensidad de la señal Raman disminuye conforme el láser se acerca al infrarrojo. Un láser de 532 nm producirá bandas aproximadamente 5 veces más intensas que si se utiliza un láser de 785 nm y 16 veces más intensas si se compara con las bandas producidas por un láser de 1064 nm.

Entre los trabajos más importantes enfocados en la disminución de la fluorescencia, destacan el uso de técnicas como fotoblanqueo [17-19], espectroscopia Raman con láser pulsado [20-22], eliminación del fondo de fluorescencia con herramientas matemáticas [23], espectroscopia Raman de Resonancia [24, 25], técnicas de espectroscopia Raman no lineal [26] y espectroscopia Raman amplificada en superficie (SERS) [8, 35-37] de la que se hablará en más detalle.

#### **1.2.2.a Fotoblanqueo**

Fotoblanqueo mejor conocido como *photobleaching*, consiste en la descomposición térmica del grupo fluoróforo y se utiliza cuando el responsable de la fluorescencia es el medio adyacente de la molécula estudiada. Esta técnica consiste en irradiar la muestra por un tiempo prolongado con el láser antes de correr el espectro [12]. Existen diversos trabajos reportados en donde esta técnica se ha aplicado, como por ejemplo, en el estudio del tejido óseo [16], en el estudio de Rodamina 6G [17], así como en la identificación de drogas en huellas dactilares latentes en donde el periodo de irradiación del láser varió desde 5 a 30 minutos [18]. En otro trabajo se ha reportado el estudio con la técnica de fotoblanqueo la disminución de la fluorescencia e identificación del pigmento rojo de plomo en un textil (figura 1.4) [19].



**Figura 1.4.** Espectro Raman del pigmento rojo de plomo. A: espectro con ruido de fluorescencia. Espectros con fotoblanqueo a distintos intervalos de tiempo de irradiación B: 1 h, C: 1.5 h, D: 2 h. Imagen de la referencia [19].

### 1.2.2.b Raman con láser pulsado

El efecto Raman es un proceso relativamente rápido (aproximadamente  $10^{-14}$  s), respecto a la fluorescencia (aproximadamente  $10^{-9}$  s), ya que esta última se trata de un efecto que implica un número de transiciones no radiativas que involucran cierta cantidad de tiempo. Si se utiliza un láser pulsado y un detector con un obturador programable, se puede entonces seleccionar el tiempo de apertura, con lo que solamente la dispersión Raman es detectada inmediatamente después del pulso láser. El obturador debe ser capaz de cerrarse antes de que el detector sea alcanzado por la radiación proveniente de la fluorescencia [12]. Existen trabajos reportados sobre el uso de esta técnica para la reducción de la fluorescencia en Mn dopado con ZnSe en donde el tiempo de detección es del orden de  $\mu\text{s}$  [20]. En un estudio más reciente se ha usado como obturador una puerta óptica Kerr en donde el intervalo de detección es aproximadamente de 4 ps [21] y 100 fs [22].

### 1.2.2.c Herramientas matemáticas

En un espectro típico, las bandas características de la dispersión Raman son particularmente más estrechas que las bandas asociadas a la fluorescencia, por lo que es posible eliminar el ruido mediante procedimientos tales como sustraer la primera (o segunda) derivada del espectro Raman característico [12], o mediante la sustracción de dos espectros Raman ligeramente diferentes (SSRS subtracted shifted Raman Spectroscopy) bajo la restricción de que la diferencia entre los números de onda  $\Delta\nu$  sean lo suficientemente pequeños como para que las bandas de fluorescencia permanezcan en su sitio. Esto se logra ya sea mediante el uso de dos láseres (SERDS Shift Excitation Raman Difference Spectroscopy) o mediante la rotación de la rejilla de difracción del

espectrómetro, esta última técnica ha sido útil en la eliminación del fondo de fluorescencia de algunos pigmentos utilizados en obras de arte [23].

#### ***1.2.2.d Espectroscopia Raman de resonancia***

Se refiere al aumento en las intensidades de las líneas Raman debido a la excitación con longitudes de onda cercanas al pico de absorción electrónico de un analito, aumentando un factor de  $10^2$  a  $10^6$ . Una vez promocionado un electrón a un estado electrónico excitado, éste es relajado a un nivel vibracional del estado electrónico fundamental. Los espectros Raman se pueden obtener de manera selectiva, dirigiéndose la excitación a una banda de absorción específica [11]. Esta técnica tiene la desventaja de que está enfocada solamente en una molécula en particular, con lo que las dispersiones débiles en una mezcla no son detectables [12]. Mediante esta técnica se han estudiado clusters de CdSe [24], ha sido útil en el estudio de la rodopsina en los discos de la membrana de la retina [25], por mencionar solo algunas aplicaciones.

#### ***2.1.e Espectroscopia Raman no lineal***

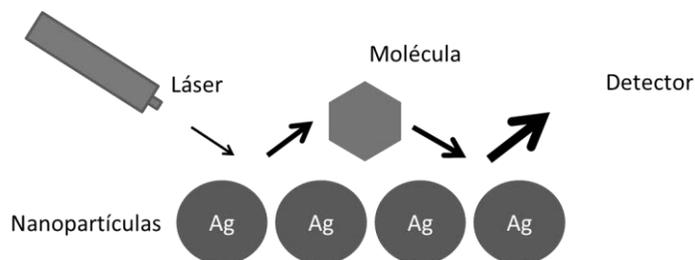
Las técnicas Raman no lineales dependen de la polarización inducida por intensidades de campo de segundo o más órdenes. Como ejemplo de este tipo de técnica se tiene la dispersión Raman estimulada, efecto hiper Raman, ganancia Raman estimulada, espectroscopia Raman inversa, espectroscopia Raman Stokes coherente y espectroscopia Raman anti-Stokes coherente (CARS) que es la más utilizada. La gran desventaja de las técnicas no lineales es que suelen ser específicas para el analito, con lo que se requiere de varios láseres sintonizables que en ocasiones resulta poco práctico [11]. Esta técnica ha sido útil en el estudio de liposomas en la región específica de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C-H})$  [26].

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

La espectroscopia Raman amplificada en superficie (SERS<sup>i</sup>), es una técnica en la que la señal de la dispersión Raman de una molécula específica es amplificada por las nanoestructuras metálicas que se encuentran en su cercanía (figura 1.5), con lo que ocurre una disminución del fondo debido a la fluorescencia. Se ha reportado que la distancia óptima para la observación del efecto SERS debe ser como máximo algunos nanómetros [27].

---

<sup>i</sup> Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

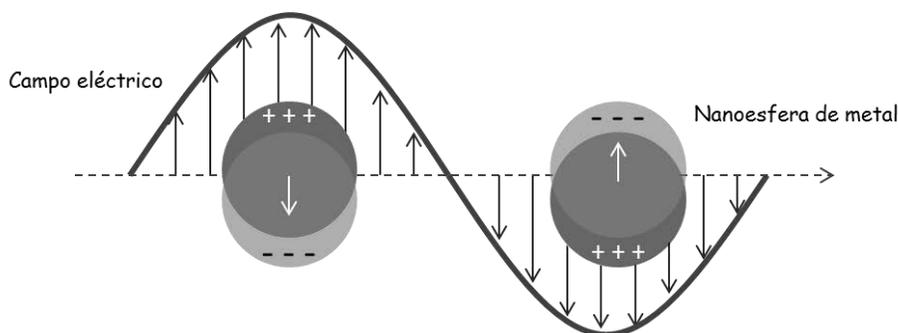


**Figura 1.5.** Mecanismo de amplificación del campo electromagnético debido a nanoestructuras metálicas

Este efecto fue reportado por primera vez por M. Fleischman *et al.* en 1974 [28], al observar el espectro Raman de la piridina adsorbida en un electrodo de plata. La amplificación de las bandas vibracionales (que usualmente es del orden de  $10^6$  veces) se puede explicar mediante dos mecanismos: el mecanismo electromagnético y el mecanismo químico de los que se hablará a continuación.

### 1.3.1 Mecanismo electromagnético

Cuando una nanopartícula metálica es irradiada con luz de una cierta longitud de onda, los electrones en su superficie comienzan a oscilar colectivamente en fase con la radiación electromagnética, formando así lo que se conoce como un plasmón de superficie dipolar (figura 1.6). De esta forma, los movimientos electrónicos generan un campo electromagnético. Como consecuencia, la molécula en la cercanía de la nanoestructura no solo experimenta el campo debido al láser incidente, sino que también el campo electromagnético proveniente del plasmón [12].



**Figura 1.6.** Esquema del plasmón de superficie en nanoesferas metálicas

Algunos metales como oro, plata, cobre o aluminio, presentan propiedades ópticas tales como la eficiente reflexión de la luz en el visible debido a la presencia de electrones libres de conducción.

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 de frecuencia  $\omega$ . El modelo de Drude de gas de electrones libres relativo a la función dieléctrica de un metal se puede obtener del modelo de Lorentz considerando que no hay fuerzas restitutivas ( $\omega_0=0$ )

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \omega_p^2 \frac{1}{\omega^2 - i\omega\tau^{-1}} \quad (1.14)$$

en donde  $\omega_p^2$  es la frecuencia de plasma definida como  $\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_0$ , y no es más que la frecuencia natural de oscilación del plasma de electrones libres,  $\tau = 1/\gamma$  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. El modelo de Drude describe pues, la respuesta óptica de los electrones libres, es decir, el plasma. Tomando las partes real e imaginaria de (1.14) se tiene que:

$$Re[\varepsilon(\omega)] = 1 - \omega_p^2 \frac{1}{\omega^2 + \tau^{-2}} \quad (1.15)$$

$$Im[\varepsilon(\omega)] = \omega_p^2 \frac{\tau^{-1}}{\omega(\omega^2 + \tau^{-2})} \quad (1.16)$$

Las resonancias plasmónicas son observables si la parte imaginaria  $Im[\varepsilon(\omega)]$  es pequeña (esta parte está asociada con la absorción de la luz) y si la parte real es tal que  $Re[\varepsilon(\omega)] < 0$ , siendo ésta última muy común en los metales para un intervalo UV-IR, y es justo esta característica, la que está asociada a los efectos del plasmon.

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 [29]. 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 [30]. 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. El problema de una pequeña esfera de metal interactuando con un campo oscilante es equivalente al problema electrostático de una esfera inmersa en un medio dieléctrico con constante dieléctrica  $\varepsilon_m$ , y un campo eléctrico externo uniforme. Entonces, se puede demostrar que el campo eléctrico (complejo) dentro de la esfera es constante y proporcional al campo eléctrico incidente  $E_0$ :

$$E_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_0 \quad (1.17)$$

El campo eléctrico tiende entonces a infinito cuando el denominador tiene a cero, es decir, cuando  $\varepsilon(\omega) = -2\varepsilon_m$ . Esta condición no es posible que se cumpla para materiales dieléctricos (donde  $1 < \varepsilon(\omega) < 10$ ), sin embargo, para los metales esta condición se puede aproximar cuando la absorción es pequeña  $\text{Im}[\varepsilon(\omega)] \approx 0$  a una longitud de onda tal que  $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] \approx -2\varepsilon_m$ . Esto es conocido como la condición de resonancia, en donde la respuesta óptica de la esfera metálica es bastante grande. En la práctica, dado que la constante dieléctrica del aire es cercana a uno, se tiene que  $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] \approx -2$ . Aunque la condición de resonancia depende de la parte real de la función dieléctrica, es la parte imaginaria la encargada de modular qué tan grande puede ser dicha resonancia [31].

Por otro lado, sea  $g$  el promedio de la amplificación del campo electromagnético sobre la superficie de la nanopartícula. El promedio de la magnitud del campo radiado por la nanopartícula metálica  $E_s$ , es  $E_s = gE_0$  donde  $E_0$  es la magnitud del campo incidente. Una molécula lo bastante cercana a la superficie de la nanoestructura, será excitada por el campo cuya magnitud es  $E_s$  por lo que la luz de la dispersión Raman producida por la molécula tendrá una intensidad de  $E_R \approx \alpha_R E_s \approx \alpha_R g E_0$  con  $\alpha_R$  el tensor Raman. De la misma manera, el campo de la dispersión Raman es amplificado por la nanopartícula por un factor  $g'$ , por lo que la amplitud del campo SERS viene dado como  $E_{SERS} \approx \alpha_R g g' E_0$  y la intensidad SERS es proporcional al módulo al cuadrado del campo de  $E_{SERS}$ , es decir,  $I_{SERS} = |\alpha_R|^2 |g g'|^2 I_0$ . Para bandas con números de onda relativamente pequeños, ocurre que  $g \sim g'$  con lo que la intensidad SERS será amplificada por un factor proporcional a la cuarta potencia de la amplificación del campo local incidente. Para números de onda más grandes, se tiene que la amplificación SERS se define como la proporción entre la intensidad de la dispersión Raman en presencia de una nanoestructura de metal y su valor en ausencia de dicha partícula, es decir

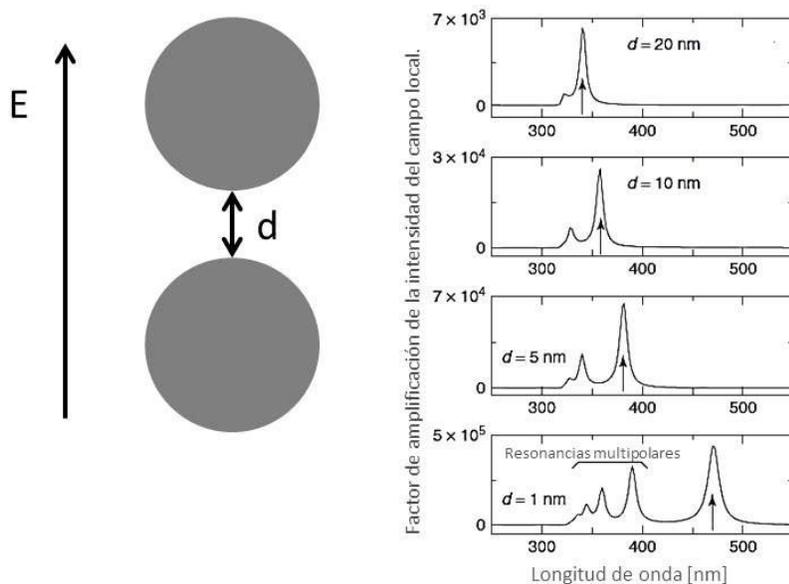
$$G = \left| \frac{\alpha_R}{\alpha_{R0}} \right| |g g'|^2 \quad (1.18)$$

Donde  $\alpha_{R0}$  es la polarizabilidad Raman de la molécula aislada. Por ejemplo, para plata a 400 nm  $g \sim 30$  y produce una amplificación Raman de  $G \sim 8 \times 10^5$  [32].

Este tipo de amplificación del campo se observa solo para nanopartículas lo suficientemente pequeñas en comparación con la longitud de onda del láser (típicamente  $r < \lambda/10$ ) [12], y sin embargo, cuando la nanopartícula es demasiado pequeña, la conductividad efectiva del metal disminuye por lo que no se observa el efecto SERS. La mayoría de los metales de transición muestran un pobre efecto SERS, debido principalmente a la poca conductividad eléctrica que presentan y a una gran contribución de interbandas a su función dieléctrica. En la práctica, las amplificaciones SERS para la plata son mayores comparadas con el oro, éste a su vez excede a las

amplificaciones del cobre. Los sustratos SERS activos deben estar en un rango dimensional entre 10 nm y 100 nm [32].

La intensidad SERS de una molécula puede ser amplificada del orden de  $10^{11}$  veces cuando ésta es colocada en el intersticio formado entre dos o más nanopartículas (figura 1.7) lo suficientemente cerca ( $\sim 1$  nm) debido a 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 esta brecha la cual es conocida como “hot spot” [33]. Al aglomerar las nanopartículas se tienen más posibilidades de crear sitios intersticiales o “hot spots”, cada uno con sus propias características de polarización y amplificación [32]. La agregación de las nanopartículas puede ser inducida por el analito mismo o mediante la agregación de sales o ácidos.



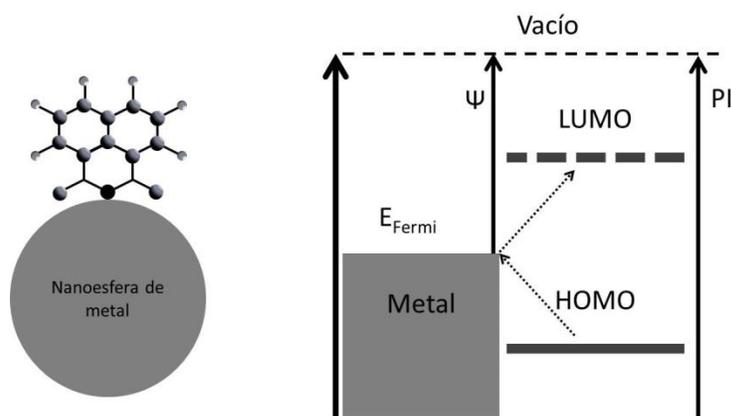
**Figura 1.7.** Cambio en la intensidad y posición del pico de resonancia acoplada para diferentes distancias entre dos cilindros metálicos de Ag de 50nm de radio. Fig. de la referencia [31].

### 1.3.2 Mecanismo químico

La amplificación química consiste en la adsorción de la molécula sobre la superficie de la nanopartícula metálica provocando un incremento de la señal Raman. Existen dos tipos de interacciones que se pueden llevar a cabo. Si la entalpía de la adsorción es más grande que  $-25 \text{ kJmol}^{-1}$ , la interacción lleva el nombre de fisiorción o adsorción física, en donde el potencial decae como  $\frac{1}{d^3}$  con respecto a la distancia de la superficie de la nanopartícula a la molécula. La fisiorción se refiere a interacciones entre la molécula y la nanopartícula relativamente débiles

como lo son interacciones electrostáticas, dipolo-dipolo y fuerzas de Van der Waals por ejemplo. Sin embargo, si la entalpía de la adsorción es más negativa (por ejemplo  $-40 \text{ kJmol}^{-1}$ ) y comparable con la energía de un enlace químico, ocurre una quimisorción, lo que implica una transferencia de carga, y una reorientación molecular. Como consecuencia se observan en el espectro Raman bandas asociadas con la formación de dicho enlace o desplazamiento de las bandas características del analito. Al existir una transferencia de carga, la nube electrónica se distorsiona y los niveles de energía de la molécula cambian de tal forma que se alcanzan las condiciones de resonancia, resultando en un aumento de las intensidades Raman. Una reorientación molecular favorecerá el efecto Raman de moléculas anisotrópicas.

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 (figura 1.8).



**Figura 1.8.** 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.

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 de  $100 \text{ cm}^{-1}$ - $300 \text{ cm}^{-1}$  [34]. Las moléculas que poseen electrones deslocalizados, como por ejemplo los sistemas conjugados o aromáticos, son más susceptibles a las interacciones de transferencia de carga, además de que pueden interactuar más eficientemente con la superficie de la nanopartícula, amplificando así la dispersión Raman debido a una fisisorción [12].

## 1.4 Sustratos SERS

### 1.4.1 Coloides

Los coloides de nanopartículas metálicas son el tipo de sustratos para SERS más utilizados, debido a la relativa facilidad con la que son elaborados y al eficiente control del tamaño de partícula. El proceso de producción de los coloides comienza típicamente con la reducción de sales metálicas bajo circunstancias controladas. La calidad del coloide puede ser evaluada mediante espectroscopia de absorción UV-Vis [12]. El método de preparación de coloides propuesto por Lee-Meisel [35], es quizá el más socorrido en la literatura. Los coloides de nanopartículas han sido ampliamente utilizados en la identificación de colorantes en obras de arte [36, 37]. En particular en un trabajo de Roldan et al. se reporta el uso de SERS para la identificación del color sepia, (compuesto esencialmente de eumelanina) en tres referencias, un pigmento comercial, el extraído del calamar y el elaborado sintéticamente mediante la oxidación de la dopamina, así como en una pintura de Robert Frederick, en donde el coloide de nanopartículas utilizado se elaboró mediante la reducción de nitrato de plata con hidroxilamina. La muestra se mezcla con NaOH y se prepara una solución con el coloide y  $\text{KNO}_3$ , el espectro Raman fue adquirido con un láser de 514 nm [38]. Recientemente en nuestro grupo de trabajo se ha podido identificar mediante esta técnica, colorantes naturales como el campazuchitl, muiltle y zacatlaxcalli [8] en donde el coloide fue elaborado mediante la reducción de nitrato de plata con citrato de sodio y activado con  $\text{KNO}_3$ .

### 1.4.2 Ablación

En una atmósfera inerte una placa metálica es bombardeada con iones (sputtering) o fotones (ablación láser), con lo que las partículas metálicas son evaporadas y precipitadas sobre una superficie en donde los átomos forman pequeños agregados [12].

### 1.4.3 Depósito electroquímico

Consiste en crear una rugosidad sobre un electrodo de plata (pulido) colocado dentro de una celda electroquímica con cloruro de potasio (KCl) en donde el electrodo de plata se somete varios ciclos de óxido-reducción [12].

## 1.5 EFECTOS TÉRMICOS DEBIDO AL LÁSER

Cuando la energía del láser es lo suficientemente grande, la muestra estudiada puede calentarse debido a la absorción de la radiación, provocando un daño sobre su superficie. Si el láser utilizado posee una longitud de onda muy corta, la energía podría corresponder a la energía de enlace de una molécula ocurriendo una fotodescomposición [12] o una degradación, con lo que se podría presentar una interpretación incorrecta de los resultados obtenidos en el análisis. Como

ejemplo, se ha reportado la degradación térmica del pigmento de azul de Prusia en hematita, así como el índigo en leucoíndigo y eventualmente en carbono amorfo si la potencia del láser es incrementada [39]. Así mismo, 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  $300^\circ\text{C}$  [40].

Con base en el análisis con haz de iones en los aceleradores de partículas en donde se utiliza un flujo de un gas ligero (helio o hidrógeno) para reducir la energía perdida y dispersada por los protones del haz incidente y para reducir la divergencia del haz, la atenuación de los rayos X de baja energía y además evitar el daño por calentamiento en las muestras [41, 42], en nuestro equipo de trabajo se ha implementado el uso de un flujo de helio gaseoso para impedir algún tipo de efecto térmico sobre la muestra y realizar las mediciones Raman directamente sobre la superficie de la muestra.

## CAPÍTULO 2. PIGMENTOS Y COLORANTES COMO COLORES Y EN OBJETOS DE ESTUDIO

### 2.1 COLORANTES MEXICANOS

Los colorantes han sido ampliamente utilizados para la tinción mediante la fijación de éstos sobre diferentes sustratos. Durante siglos, los colorantes han sido extraídos de las plantas locales, insectos y moluscos [43] para la tinción de textiles, códices, documentos, pintura mural y otros objetos de patrimonio cultural. Particularmente en México se ha utilizado una gran variedad de colorantes de origen prehispánico, algunos de ellos descritos en el capítulo XI del código Florentino, de los que es importante mencionar el nocheztlí o cochinilla (*Dactylopius coccus*), achiote (*Bixa orellana*), el xochipalli (*Cosmos sulphureus*), el huitzquáhuil o Brasil (*Haematoxylum brasiletto*), el zacatluxcalli (*Cuscuta tinctoria*), el nacazcólótl (*Caesalpinia coriarea*), el añil o xiuhquilitl (*Indigofera suffruticosa*), así como el matlalli (*Commelina coelestis*) [44, 45], el cempazuchitl (*Tagetes erecta*), el liquen (*Usnea florida* o *subflorida*), la caoba (*Swietenia macrophylla*), el palo de mora (*Machura tinctoria*), y el mangle (*Riophora mangle*).

En términos químicos, un colorante se define por su capacidad para teñir fibras vegetales y animales (poder de tinción). Debido a su estructura química, estos materiales son particularmente fluorescentes, lo que representa una dificultad adicional para su estudio mediante espectroscopia Raman, por lo que en la implementación de esta técnica, se requiere la optimización de los parámetros en el análisis para las futuras aplicaciones, en particular, para el patrimonio cultural.

Los colorantes se pueden dividir en seis grupos según su afinidad estructural: quinonas (colorantes púrpura, escarlata, anaranjado y rojo siena), carotenoides y flavonoides (colorantes amarillos y anaranjados), antocianinas (colorantes azules y rojos), tanninos (colores oscuros) e indigoides (colorantes azul y púrpura) [46].

#### 2.1.1 Quinonas

De colores anaranjados, rojo-siena o púrpura, las quinonas poseen una buena resistencia a la luz [46], es decir, estos colorantes son poco sensibles a los rayos UV.

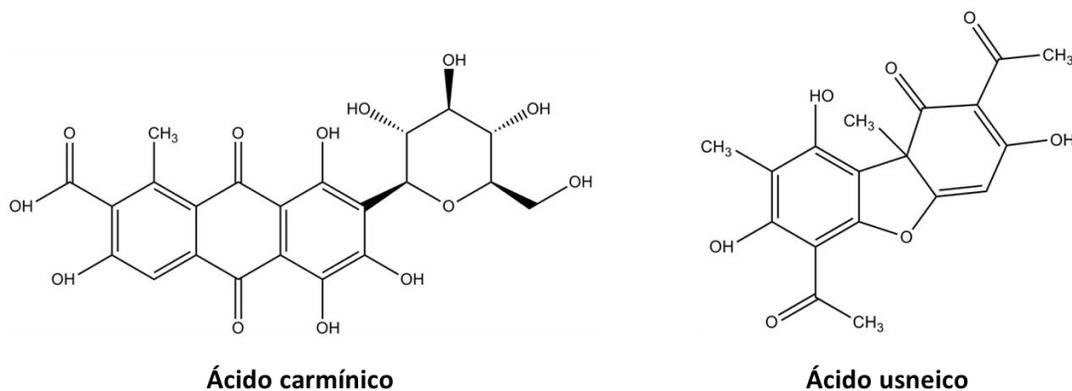
La cochinilla después de la plata, fue uno de los productos más valiosos que la Nueva España exportó; se obtiene a partir de la trituration de los cadáveres secos de las hembras del insecto *Dactylopius coccus* (figura 2.1) que vive en las hojas del nopal [47]. El mayor componente

que se puede extraer de la cochinilla es el ácido carmínico, cuya estructura se muestra en la figura 2.2 [48].



**Figura 2.1.** Izquierda: *Dactylopius coccus*. Recuperado de <http://www.elaineduncan.com/wp-content/uploads/2009/06/dyeing-with-bugs-cochineal1.jpg>. Derecha: Fibras teñidas con cochinilla. Recuperado de [http://www.desertexposure.com/201110/201110\\_bugs.php](http://www.desertexposure.com/201110/201110_bugs.php).

Los líquenes son organismos compuestos entre un hongo y un organismo fotosintético ya sea un alga verde o una cianobacteria. En todos los líquenes, el responsable de la fuente de sustancia colorante es el hongo, cuya componente principal pueden ser antraquinonas [43]. El colorante cuapaxtle o quappchtic se obtiene a partir de la *Usnea florida o subflorida*, que es un tipo de líquen, el cual era utilizado en México desde épocas antiguas para teñir de un color amarillo oscuro las piezas de lana [49]. La componente colorante principal es el ácido usneico (figura 2.2).



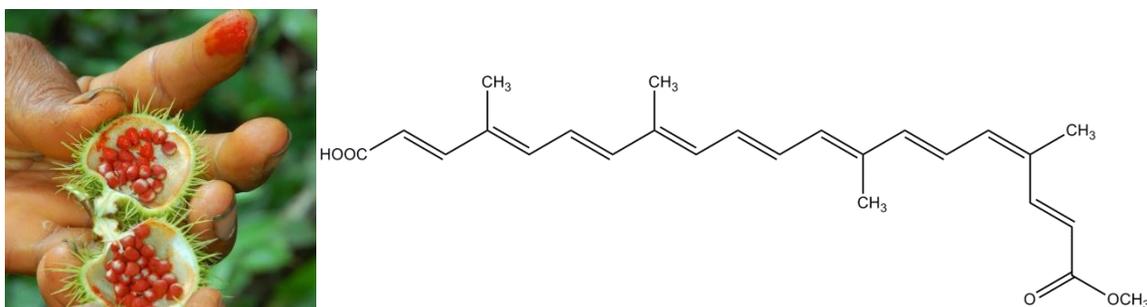
**Figura 2.2.** Estructuras moleculares del ácido carmínico, componente principal de la grana cochinilla y del ácido usneico, componente principal del líquen.

### 2.1.2 Carotenoides

Los carotenoides son moléculas insaturadas que consisten en largos cromóforos de varios dobles enlaces conjugados, los cuales son solubles en aceites [43]. Si bien se caracterizan por sus

tonos rojos, anaranjados o amarillos, los colorantes de este grupo poseen la particularidad de ser colorantes directos, es decir, que se pueden fijar en fibras textiles sin la necesidad de un mordiente<sup>ii</sup> [43].

El achiote<sup>iii</sup> tiene como componente principal a la bixina (figura 2.3) y proviene de la *Bixa orellana*, una planta que crece en la parte tropical de América, así como en algunas partes de África. El achiote es usado en la industria de los alimentos como una fuente de color rojo-anaranjado en mantequilla, queso, margarina, entre otras [50], así como en la industria de los cosméticos. El método de extracción del colorante se logra a partir de las semillas del achiote (figura 2.3), las cuales se dejan en agua [45].



**Figura 2.3.** Izquierda: semillas rojas de la Bixa Orellana. Recuperado de <https://amazonecology.files.wordpress.com/2011/07/achiote-red-seeds.jpg> Estructura molecular de la bixina, componente principal del achiote. Derecha: estructura molecular de la bixina.

### 2.1.3 Flavonoides

Los flavonoides son parcialmente responsables del color amarillo de las flores por lo que resultan una fuente importante para obtener colorantes amarillos [43].

El xochipalli es extraído del *Cosmos sulphureus*, una planta que se encuentra en México y en la parte norte de Sudamérica. Está conformada principalmente de luteolina, quercetina [51] buteina y sulfuretina [52] (figura 2.5). Su color amarillo o anaranjado-brillante, era utilizado principalmente como recurso para la tinción de textiles. Las flores deben de ser hervidas aproximadamente una hora para después introducir las fibras y agregar un mordiente [51].

El zacatlaxcalli proviene de la planta parásita *Cuscuta tinctoria* (figura 2.4), la cual tiene una variación de color pasando desde verde, amarilla brillante hasta rojo según la etapa en la que se encuentre. Mediante un proceso de maceración con agua, el zacatlaxcalli era utilizado

<sup>ii</sup> Sustancias con las cuales se fijan las moléculas en las fibras, cuyo mecanismo de interacción es desconocido

<sup>iii</sup> Conocido también como Annatto

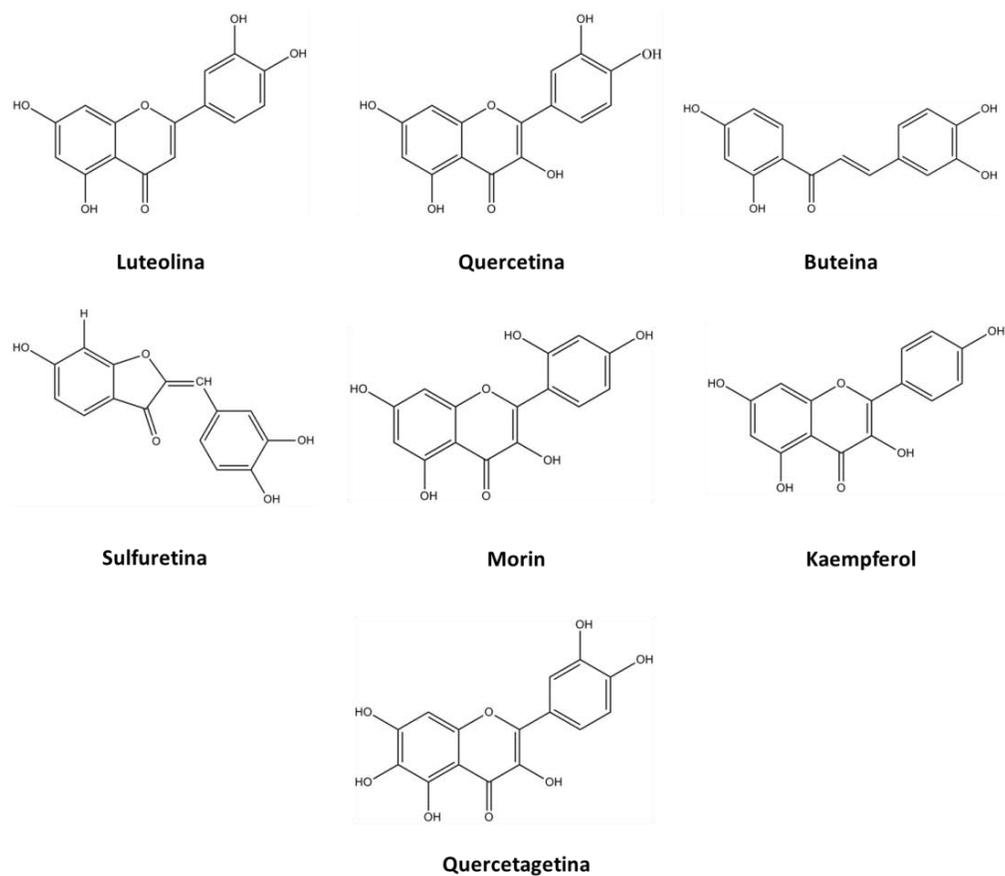
principalmente para la tinción de fibras textiles [45]. En un estudio reciente, se ha reportado que la molécula principal del zacatlaxcalli es la quercetina y algunos de sus glucósidos [53] (figura 2.5).

De la madera del palo de mora (*Maclura tinctoria*) se produce un colorante amarillo que es utilizado especialmente en la tinción de pieles, madera y fibras. El colorante está compuesto principalmente de morin y kaempferol (figura 2.5) ambos pertenecientes al grupo de los flavonoles. La *Maclura tinctoria* crece comúnmente en Centroamérica, particularmente en México. También se puede encontrar en Sudamérica tropical y el caribe en países como Colombia, Venezuela y Brasil [43].

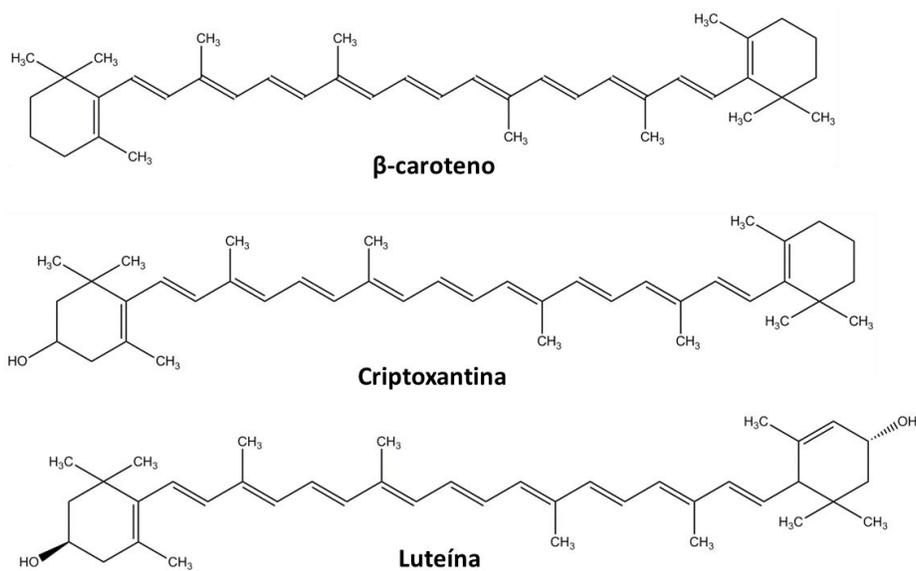
El cempazuchitl o flor de muerto, proviene de la especie *Tagetes erecta* (figura 2.4) la cual crece en Europa, Norteamérica y Asia. El pigmento amarillo-anaranjado obtenido de la *Tagetes erecta* contiene principalmente flavonoides y carotenoides, siendo la quercetagina,  $\beta$ -caroteno, criptoxantina y luteína los componentes principales (figuras 2.5 y 2.6) [54, 55].



**Figura 2.4.** Izquierda: *Cuscuta tinctoria*. Recuperado de [http://phytoimages.siu.edu/imgs/Cusman1/r/Convolvulaceae\\_Cuscuta\\_tinctoria\\_76897.html](http://phytoimages.siu.edu/imgs/Cusman1/r/Convolvulaceae_Cuscuta_tinctoria_76897.html). Derecha: *Tagetes erecta*. Recuperado de [http://i00.i.aliimg.com/photo/v0/532634168/marigold\\_extract\\_Tagetes\\_erecta\\_L\\_lutein\\_.jpg](http://i00.i.aliimg.com/photo/v0/532634168/marigold_extract_Tagetes_erecta_L_lutein_.jpg)

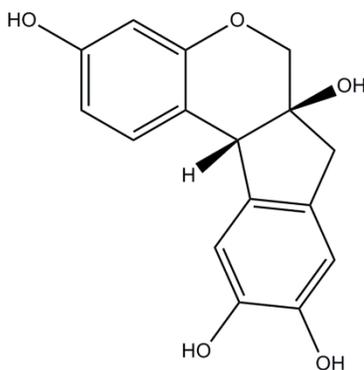


**Figura 2.5.** Estructuras moleculares pertenecientes al grupo flavonoide de algunos colorantes amarillos-anaranjados



**Figura 2.6.** Moléculas pertenecientes al grupo de los carotenoides presentes en el colorante de la *Tagetes erecta*.

La brazilina y la brazileina (forma oxidada de la brazilina) son las componentes principales del pigmento de Brasil proveniente del árbol *Haematoxylum brasiletto*, el cual es encontrado mayoritariamente en épocas de sequía en las planicies y colinas de América central. El colorante se obtiene a partir de la pulverización del palo de Brasil, el cual es hervido durante un lapso promedio de tres horas [43].



**Figura 2.7.** Brazilina, componente principal del colorante de Brasil.

#### 2.1.4 Antocianinas

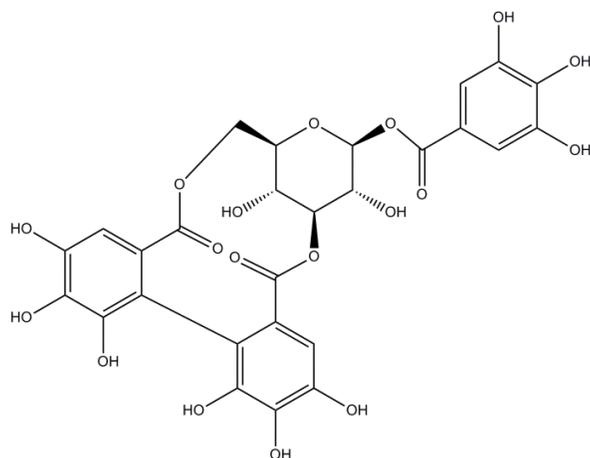
Las antocianinas son colorantes que pertenecen a la familia de los flavonoides, encontrándose mayoritariamente en frutas, flores y vegetales [56]. Dentro del grupo de los flavonoides, las antocianinas tienen coloraciones purpúreas [46].

El matlalli es una flor de la cual se obtiene (según las fuentes históricas) un colorante azul del cual no se tiene más información al respecto, pero se piensa que el colorante principal podrían ser antocianinas. Proviene de la *Commelina coelestis* la cual es originaria de México.

#### 2.1.5 Taninos

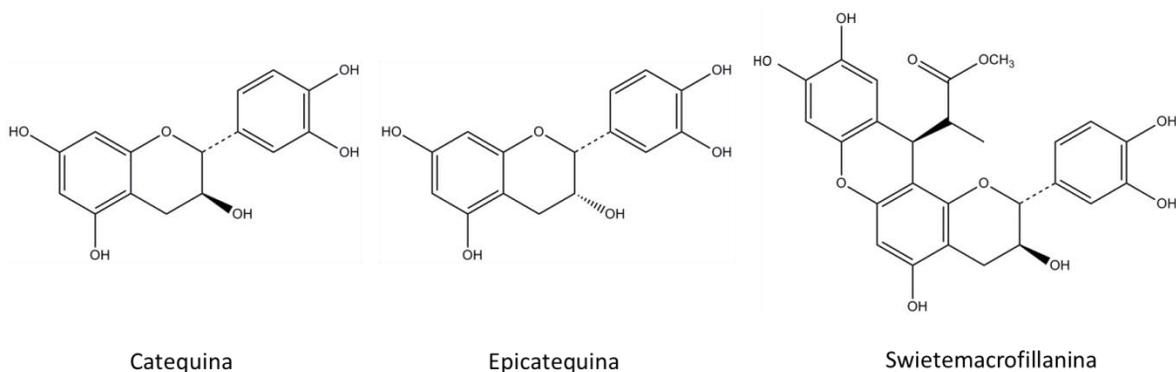
Los taninos son polifenoles que se dividen en hidrolizables y condensados, de los cuales se obtienen coloraciones grises y negras cuando son combinados con sales de Fe. Un color rojo-café se obtiene a partir su oxidación [43]. En algunos casos, los taninos contienen materias colorantes naranjas y rojo-siena pertenecientes al grupo de las quinonas [46].

El nacazolotl o cascalote proviene de la *Caesalpinia coriaria*, un árbol originario de América tropical y las indias occidentales, de donde el colorante es elaborado a partir de sus vainas maduras [43]. La componente principal del nacazolotl es la corilagina (figura 2.8).



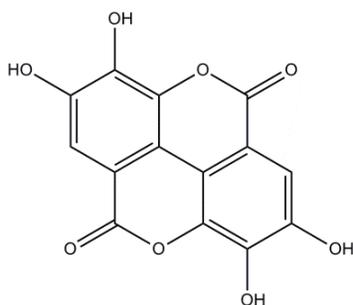
**Figura 2.8.** Corilagina, componenete principal del nacazolótl.

La caoba se obtiene de la madera de la *Swietenia macrophylla*, un árbol tropical que crece desde el sureste de México hasta Brasil [57] de donde se extrae un colorante pardo. Mediante un estudio del sustrato de la corteza de la caoba con RMN, Falah et al. reportaron la presencia de catequina y su isómero epicatequina además de la molécula swietemacrofillanina (figura 2.9) como las componentes principales del colorante de la caoba [58].



**Figura 2.9.** Componentes principales de la corteza de la caoba.

La corteza del mangle (*Rizophora mangle*) es utilizada para la elaboración de un colorante verde oliva, azul pizarra o negro [46]. En México, el mangle crece en las costas del océano Pacífico [59]. El mangle contiene taninos condensados del tipo de las procianidinas, los cuales, en condiciones alcalinas forman tintas rojas. La mayoría de las especies de *Rizophora* contienen ácido elágico (figura 2.10) como componente principal [43].



**Figura 2.10.** Ácido elágico, componente principal del mangle

### 2.1.6 Indigoides

Se refiere al colorante azul-púrpura obtenido a partir de las plantas y algunos moluscos, cuya componente principal es la indigotina (figura 2.11), que es la sustancia química mayoritariamente responsable del teñido.

El añil o índigo, es un colorante azul que ha sido ampliamente utilizado desde épocas antiguas, ejemplo de ello es su uso como fuente de color en textiles, así como en el pigmento “Azul maya” en las pinturas murales precolombinas, el cual es una combinación del colorante con la arcilla palygorskita. En este sentido, el índigo proviene de la planta *Indigofera suffruticosa* la cual es nativa de América [43].



**Figura 2.11.** Izquierda: Colorante índigo y fibras teñidas. Recuperado de <https://closetofindigo.wordpress.com/tag/pantone/>. Derecha: Molécula de indigotina, componente principal del colorante.

## 2.2 CÓDICE DE CUAUHTINCHAN 2

El estudio de los colorantes anteriormente mencionados es necesario para entender su uso en documentos relevantes, tal es el caso de los códices prehispánicos y coloniales, resultando útil para la comprensión de su técnica de manufactura y escritura, además de establecer estrategias de conservación.

El mapa de Cuauhtinchan<sup>iv</sup> no. 2 pertenece a un conjunto de documentos pictográficos<sup>v</sup> de contenido histórico-cartográfico, el cual fue elaborado en Puebla en el siglo XVI. Los mapas de Cuauhtinchan son registros temporales y geográficos en donde se atribuyen territorios a distintos señoríos, además del registro de las rutas de las migraciones.

En particular en el mapa de Cuauhtinchan 2, narra la migración y el asentamiento de los ancestros chichimecas. En este documento se encuentran representados lugares como Chapultepec, Tenochtitlan, Cholula, Tlaxcala, así como los volcanes Popocatepetl e Iztaccíhuatl y el pico de Orizaba, además del río Atoyac [60]. Elaborado en papel amate, el mapa mide aproximadamente 109 cm de alto y 204 cm de ancho (figura 2.12).

Debido a que los hechos históricos registrados en el mapa abarcan los siglos XII-XV existen dos teorías sobre su elaboración. La primera, que en el siglo XV ya existía una versión original de contenido similar, y la segunda es que su producción tuvo como objetivo fundamentar los derechos sobre un determinado territorio con base en los antecedentes históricos ocurridos durante los siglos XII-XV, con lo que puede ser que su ejecución haya sido por un *tlacuilo* o varios *tlacuiloque* [61] a principios de la época colonial.

Keiko Yoneda divide el mapa de Cuauhtinchan no. 2 en dos mitades. La mitad izquierda registra el camino que tomaron los chichimecas desde su salida de Chicomoztoc hasta Cholollan (hoy Cholula Puebla) en donde se describe la cosmovisión indígena y las relaciones entre la naturaleza y el hombre. En la mitad derecha se describen algunos hechos históricos. Además, Yoneda divide el mapa en 16 secciones de glifos [62], lo que resultó muy útil en el proceso de análisis de los datos obtenidos del mapa (figura 2.13).

Una característica importante en el mapa, son las huellas de pies, las cuales representan los traslados con significados sociopolíticos específicos. Varios de los linderos señalados con líneas sencillas (rojas o negras) corresponden a linderos que eran vigentes en la época colonial temprana.

---

<sup>iv</sup> “Lugar del nido del águila”

<sup>v</sup> Mapas de Cuauhtinchan 1, 2 y 3 y el “mapa pintado en papel Europeo y aforrado en el indiano”



**Figura 2.12.** Mapa de Cuauhtinchan 2. Fotografía: J. L. Ruvalcaba.

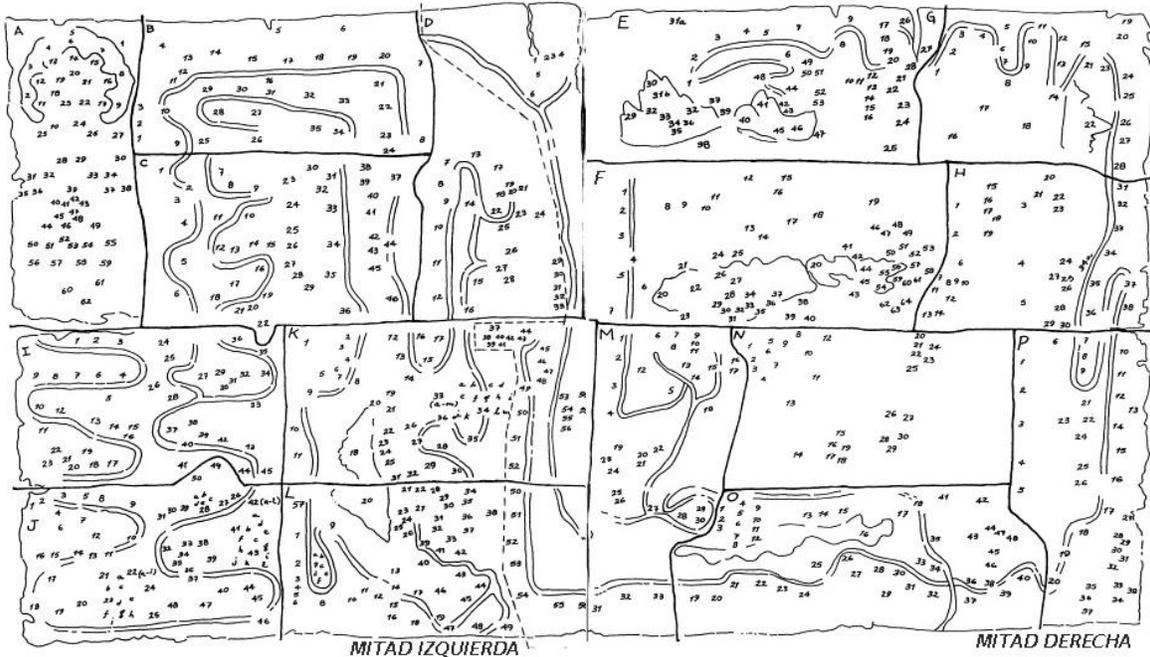


Figura 2.13. Esquema de las secciones del mapa de Cuauhtinchan 2. Imagen de la referencia [62].

### 2.3 PINTURA NOVOHISPANA

Después de la conquista en 1521, monasterios franciscanos, agustinos y dominicos fueron erigidos con el propósito de evangelizar a los nuevos súbditos de la corona Española. Así pues, el retablo se convirtió en la herramienta más eficaz para mostrar la religión a través del arte. Los retablos eran elaborados principalmente por artistas peninsulares: diseñadores o tracistas que los ideaban, ensambladores, entalladores, escultores, doradores, estofadores, policromadores y pintores.

Los primeros pintores que llegaron a la Nueva España de 1535 a 1560 tuvieron el objetivo de elaborar pinturas para la iglesia y la elite colonial, además de vigilar el cumplimiento de las ordenanzas que regulaban la producción de obras de arte.

Los años inmediatos a 1560 se caracterizan por el arribo a la Nueva España de dos de los pintores más destacados de la pintura novohispana del siglo XVI, el sevillano Andrés de Concha y el flamenco Simón Pereyñs.

De Andrés de Concha se conocen diversos trabajos en Oaxaca como los retablos de las iglesias dominicanas de Yanhuítlán, Coixtlahuaca, Tamazulapan y Achiutla. 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.

Andrés de Concha 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.

Originario de Amberes, Simón Pereyngs llegó a la Nueva España en 1566. En conjunto con el pintor toledano Francisco Morales, realizó retablos en Tepeaca, Ocuila y Malinalco, los cuales ya han desaparecido. En 1568 pintó el retablo de *Nuestra Señora de la Merced* como pago de la condena impuesta por la inquisición en México. Se conoce su participación en la elaboración de diversos retablos, entre ellos, el perteneciente a la iglesia vieja de San Agustín, la iglesia de Tula, etc. Muere en 1589 sin terminar el retablo mayor de la catedral de Puebla.

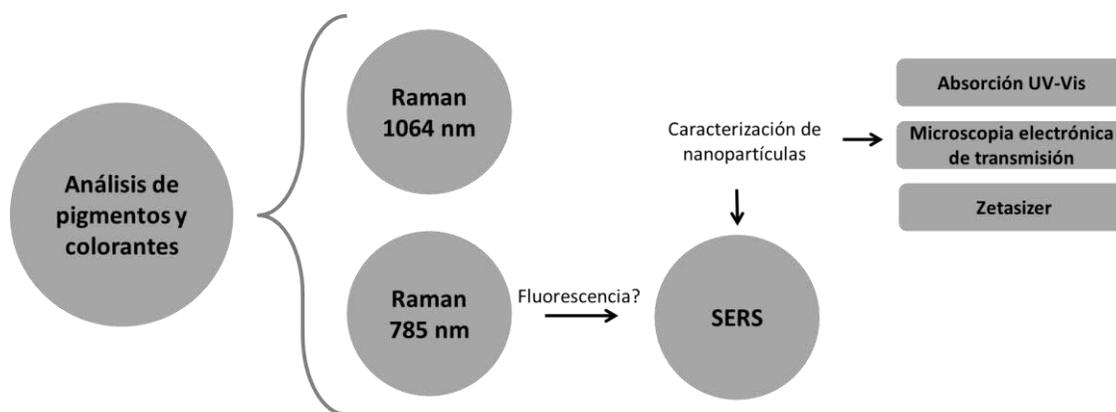
Además de ser parientes políticos y socios, Andrés de Concha y Simón Pereyngs elaboraron el retablo de Teposcolula en 1580 así como el retablo mayor de la vieja catedral de México entre 1584 y 1585 del cual sólo se conservaba la *Virgen del Perdón* hasta que en 1967 fue destruida por un incendio. También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

Muchas obras pertenecientes al siglo XVI se encuentran descontextualizadas y sin alguna atribución de autoría, debido a la falta de documentación con la que se cuenta [63], por lo que resulta importante tener una base de referencia de los materiales y las técnicas de ejecución que eran utilizados por estos autores del siglo XVI para entender con mayor certeza el desarrollo de la pintura novohispana [64].

## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE PIGMENTOS, COLORANTES Y DE OBJETOS

La metodología propuesta para el estudio de los pigmentos y colorantes mediante espectroscopia Raman consiste en el análisis de las muestras con distintas longitudes de onda. Por el momento, se propone el uso de los dos equipos portátiles con los que cuenta el laboratorio, cuyos láseres de excitación son de 785 nm y 1064 nm.

En particular, durante el estudio de colorantes con el láser de 785 nm existe una mayor posibilidad de observar fluorescencia respecto al láser de 1064 nm, con lo que en la metodología se propone el uso de la técnica SERS. Previo a cualquier análisis con SERS, el sustrato utilizado debe ser caracterizado para su evaluación. Esta caracterización consiste en un análisis de absorción UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión y un análisis adicional de la distribución del tamaño de nanopartícula como puede ser el análisis con el equipo Zetasizer (del que se hablará en la más adelante).



**Figura 3.1.** Esquema de la metodología propuesta para el estudio de pigmentos y colorantes mediante espectroscopia Raman.

### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO SERS UTILIZADO

Se utilizaron nanopartículas de plata en suspensión coloidal como sustrato para SERS, las cuales fueron elaboradas en el Instituto de Estructura de la Materia del CSIC en Madrid por el Dr. Edgar Casanova como parte de sus tesis doctoral [65].

Las nanopartículas se elaboraron bajo el procedimiento propuesto por Lee y Meisel [6], a través de la reducción de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) con citrato de sodio. Se preparó una solución de  $\text{AgNO}_3$   $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  añadiendo 50 mL de agua tipo 1 a 8.5 mg de la sal, en donde se calentó a reflujo y con agitación constante para después verter 1 mL de una solución de citrato de sodio al 1% (114 mg de la sal en 10 mL de agua). La solución se mantuvo en reflujo mediante un periodo de 60 minutos [65].

### 3.1.1 Espectroscopia de absorción UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación absorbida o transmitida por una muestra induciéndose una transición entre los niveles energéticos moleculares. Esta técnica es útil para la caracterización del sustrato debido a que el máximo de la absorción en el intervalo UV-Vis está relacionado con el plasmón de superficie de nanopartículas metálicas.

Se utilizó una fuente de luz UV-Vis de la compañía Analytical Instrument Systems y un espectrofotómetro UV-Vis USB-200 de Ocean Optics con un rango de 200 nm a 900 nm. Para la adquisición del espectro se utilizó el Software Spectral Suite de Ocean Optics.

El coloide fue diluido con una alícuota de agua destilada. La muestra fue adquirida con 10 ms de adquisición y 200 barridos.

### 3.1.2 Microscopia Electrónica de transmisión

La fuente de iluminación de un microscopio electrónico de transmisión, es un haz de electrones que es generado por un filamento (ya sea por efecto termoiónico o emisión de campo). El haz de electrones se enfoca hacia la muestra a través de lentes electromagnéticas bajo condiciones de vacío. Mediante esta técnica es factible la observación de nanopartículas en suspensión coloidal, lo que permite medir su tamaño y forma.

Las nanopartículas de plata en suspensión coloidal fueron observadas con el microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010 FASTEM de FEG (cañón de electrones de emisión de campo) con un voltaje de aceleración de 200 keV y una resolución punto a punto de 0.19 nm.

Las imágenes fueron adquiridas en campo claro para su posterior análisis con el programa IMAG-J. Se analizaron un total de 168 imágenes y para la estadística, se midió la longitud de un total de 3800 nanopartículas las cuales fueron seleccionadas de tal forma que en la imagen estuvieran bien definidas y que no formaran cúmulos o estuvieran superpuestas.

### 3.1.3 Tamaño de nanopartícula

El tamaño de partícula fue medido con el sistema Zetasizer Nano series de Malvern, el cual trabaja mediante la dispersión dinámica de la luz, en donde se mide la difusión de las nanopartículas moviéndose bajo un movimiento browniano. El tamaño de las partículas se encuentra a partir de la relación Stokes-Einstein.

El rango de medición de tamaño de partícula es de 0.8 nm a 1  $\mu\text{m}$  para este sistema. Se utilizó un índice de refracción de 1.337 el cual fue medido con el refractómetro Hand-Held de la marca ATAGO, así como un tiempo de equilibrio del aparato de 20 s.

## 3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN Y SERS EN COLORANTES DE REFERENCIA

Los colorantes de referencia utilizados en este trabajo, fueron algunas de las 46 lacas elaboradas por la Mtra. Tatiana Falcón del Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM, las cuales fueron preparadas con base en documentos como el código florentino y la historia natural de Nueva España de fray Bernardino de Sahagún y Francisco Hernández respectivamente, así como en la investigación realizada a tintoreros y tejedores indígenas actuales de la región de Oaxaca [66]. Las muestras fueron preparadas siguiendo recetas tradicionales. Éstas servirán para comparar con obras originales de época, para así sentar las bases para la recuperación de este conocimiento. Los colorantes utilizados en la preparación de las lacas fueron: grana cochinilla, xochipalli, matlalli, zacatlaxcalli, achiote, palo de Brasil, Nacazcolotl, azul maya, cempazúchitl, palo mora, liquen, caoba y mangle.

### 3.2.1 SERS

En un portaobjetos de vidrio cubierto con papel aluminio se colocó una muestra de laca. Se preparó una solución de 20  $\mu\text{L}$  de coloide de nanopartículas con 5  $\mu\text{L}$  de nitrato de potasio con el objetivo de que las nanopartículas se aglomerasen induciendo la formación de los llamados “hot-spots”. Con ayuda de una micropipeta se colocaron 3  $\mu\text{L}$  de la solución sobre la muestra de laca y se obtuvieron los espectros SERS.

Se utilizó el espectrómetro Raman portátil de la compañía Delta Nu, el cual tiene un láser de excitación de 785 nm (fuente de diodos), una potencia que puede ser utilizada en alta (100 mW), media (60 mW) y baja (20 mW), un rango espectral de 200  $\text{cm}^{-1}$ -2000  $\text{cm}^{-1}$ , una resolución alta (10  $\text{cm}^{-1}$  y una baja señal respecto al ruido), media (12  $\text{cm}^{-1}$  y una señal moderada respecto al ruido) y baja (15  $\text{cm}^{-1}$  y una óptima señal respecto al ruido) y un arreglo de dispositivos acoplados de carga (CCD) en la detección. El equipo cuenta con un microscopio integrado con el que se pueden

hacer análisis de 50  $\mu\text{m}$ . Los espectros fueron adquiridos con el software Inspector Raman, con corrección de línea base, así como con una potencia de 20 mW y una resolución baja. Se utilizó un tiempo de integración de 1 s y se promediaron tres adquisiciones con el objetivo de no calentar demasiado la muestra. Los espectros se observaron con el programa OMNIC de Thermo Scientific y fueron graficados con el programa de Origin.



**Figura 3.2.** Equipo Raman portátil de la compañía Delta-Nu durante la medición de una muestra de cochinilla. La imagen inferior derecha fue obtenida mediante el microscopio del equipo durante un análisis con SERS. Fotografía: Angélica García.

### 3.2.2 Espectroscopia Raman de 1064 nm

Las muestras estudiadas no requirieron de algún tipo de preparación. Los espectros Raman se adquirieron con el espectrómetro portátil i-Raman EX de la compañía BW-TEK, el cual cuenta con un láser de excitación de 1064 nm (láser de Nd-YAG), potencia máxima medida de 376 mW en la salida, la cual puede ser modulable desde cero a 100%. Cuenta con un rango espectral de  $175\text{ cm}^{-1}$ - $2500\text{ cm}^{-1}$  y una resolución típica de  $9.5\text{ cm}^{-1}$ , así como con un arreglo InGaAs para la detección.



**Figura 3.3.** Espectrómetro portátil de la compañía BW-TEK durante la medición de una muestra de cochinilla. Fotografía: Angélica García

Los espectros de cada muestra fueron adquiridos con distintos tiempos de integración y promedios, como se muestra en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Condiciones de potencia, tiempo de integración y número de adquisiciones para cada muestra específica con el equipo i-Raman EX con un láser de 1064 nm.

Muestra	Potencia [mW]	Tiempo de integración [s]	Promedio [adquisiciones]
02-Cochinilla	11.28	5	20
13- Cochinilla	11.28	5, 10, 20	10
21- Xochipalli	11.28, 26.32	5	10, 20, 50
22- Matlalli	11.28, 26.32, 56.4, 75.2, 188	5	10, 20, 50
23-Zacatlaxcalli	11.28, 26.32, 37.6	5, 10	10, 20, 35, 50
24- Achiote	11.28, 26.32, 37.6	5	10, 20
26-Palo de Brasil	11.28, 26.32	5	10, 20
28-Nacazcolotl	11.28, 26.32	3, 5, 10	5, 10, 20
33-Azul maya	11.28, 18.8, 30.08, 37.6	5, 15	10
36-Azul maya	11.28, 18.8, 37.6, 75.2	5, 10	5, 10
41-Cempazúchitl	11.28, 26.32	5	10, 20
42-Palo mora	11.28, 18.8	5, 15	10
43- Líquen	11.28	5	10
44-Caoba	11.28, 37.6	5, 15, 25	10
45-Caoba	11.28	5, 15	10
46-Mangle	7.52, 11.28	5, 10	10

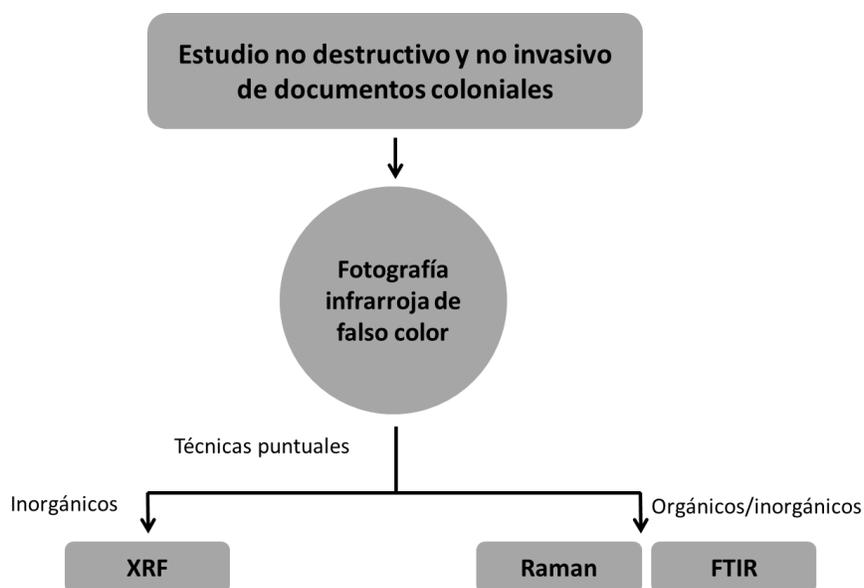
Los espectros se adquirieron con el software de BW-TEK y se les aplicó la corrección de línea base en el programa ORIGIN.

### 3.3 ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DEL MAPA DE CUAUHTINCHAN 2

Aunque la espectroscopia Raman es una herramienta muy útil en la caracterización de los pigmentos y colorantes empleados en el estudio de patrimonio cultural, un análisis completo del objeto requiere del uso de varias técnicas que se complementen entre sí, por lo que es necesario el desarrollo de una metodología no destructiva y no invasiva.

La metodología propuesta en este trabajo consiste inicialmente en una prospección con fotografía infrarroja de falso color, la cual permite ubicar zonas de interés en el objeto para su posterior análisis puntual. La fluorescencia de rayos X es útil en la identificación de materiales

inorgánicos en el objeto. Este análisis se complementa con el estudio mediante espectroscopias vibracionales como lo son espectroscopia Raman y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier que proporcionan información sobre materiales orgánicos e inorgánicos.



**Figura 3.4.** Esquema de la metodología propuesta para estudio no destructivo y no invasivo de documentos coloniales.

Se realizó una análisis *in situ* con técnicas no destructivas y no invasivas del códice de Cuauhtinchan 2 (del cual ya se ha hablado en el capítulo 2) para conocer los materiales empleados en su elaboración, con el fin de comprender detalles sobre su proceso de manufactura. Los espectrómetros portátiles fueron llevados al museo Amparo en Puebla, en donde se trabajó por un lapso de una semana.

### 3.3.1 Fotografía Infrarroja de falso color

Con el objetivo de encontrar zonas específicas de interés en el códice, y el de tener una primera aproximación de los materiales presentes en el documento, se utilizó la técnica de fotografía infrarroja de falso color.

Las fotografías IR muestran la respuesta de los materiales a la radiación infrarroja. La fotografía de falso color es una técnica en donde se asignan nuevos colores a los tonos grises de la imagen de IR considerando la reflectividad de la luz en el espectro visible [67].

El equipo utilizado fue la cámara Sony Handy cam HDR-PJ760V10, la cual utiliza un sensor CMOS Exmor R. Las imágenes infrarrojas fueron tomadas en modo *Nightshot* de la cámara y el filtro Hoya IR72. El códice se iluminó con lámparas de tungsteno (caracterizadas por una alta

emisión de radiación infrarroja). Las imágenes fueron procesadas en el software de Photoshop, en donde el falso color se obtuvo mediante la superposición de las imágenes visibles (RGB) con las imágenes IR.

Esta técnica ya ha sido aplicada en el grupo de investigación sobre muestras de referencia de pintura novohispana, mural prehispánica, cerámicas y documentos [67].

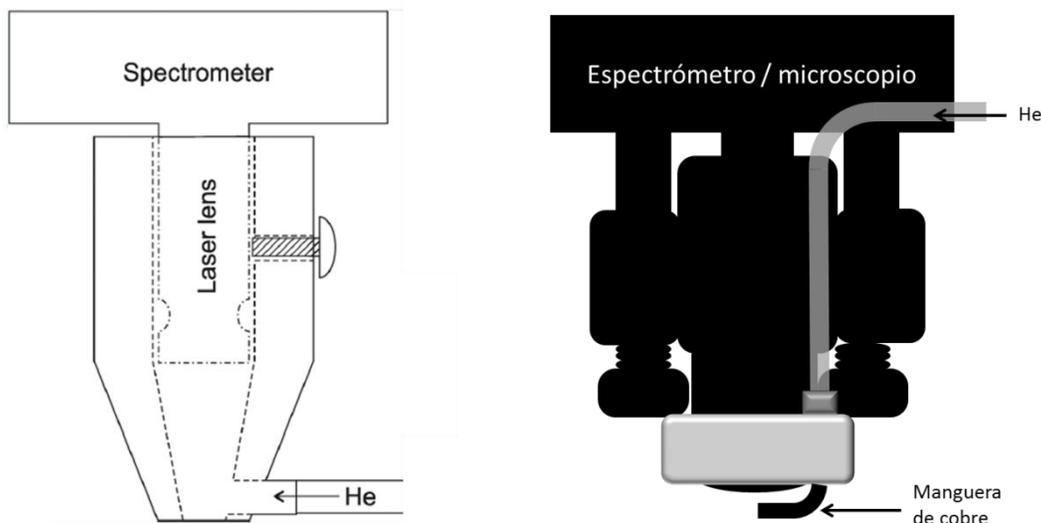
### **3.3.2 Fluorescencia de rayos X (XRF)**

La fluorescencia de rayos X (XRF por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis elemental en donde los átomos de una muestra se excitan como consecuencia de la absorción del haz primario de rayos X con el que se irradia, emitiendo sus propios rayos X fluorescentes característicos. Por este método, es posible identificar elementos con números atómicos mayores que el sodio debido a la estructura de los detectores de rayos X. Los espectros de líneas de rayos X, son el resultado de transiciones electrónicas que involucran a los orbitales más internos del átomo [11].

El código de Cuauhtinchan 2 se analizó con el equipo portátil SANDRA desarrollado en el Instituto de Física de la UNAM [68], el cual cuenta con un tubo de rayos X de molibdeno operado a 400 mA de corriente y un voltaje de 30 kV, con un tiempo de adquisición de 90 s por cada punto. En total se adquirieron un total de 540 espectros los cuales se analizaron con el programa Axil para obtener las intensidades de rayos X de cada uno.

### **3.3.3 Espectroscopia Raman enfriada con Helio (HERAS)**

Se colocó un dispositivo de flujo de helio gaseoso en el espectrómetro portátil Delta Nu (ver sección 3.2.1) con el objetivo de evitar o minimizar algún daño debido al láser durante el estudio del código de Cuauhtinchan 2. El dispositivo (figura 3.5) consiste en un cilindro de cobre de 1.5 mm de diámetro que permite la llegada del flujo de gas a la superficie de análisis de la región, el cual se encuentra 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%. Este dispositivo representa una optimización del sistema empleado anteriormente en nuestro grupo de trabajo.



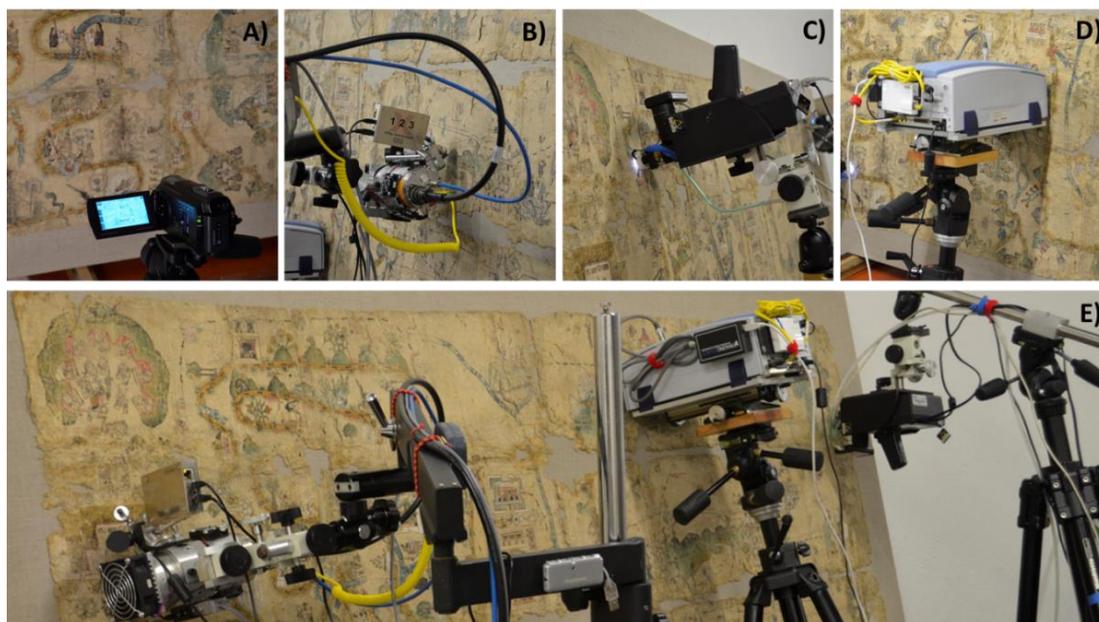
**Figura 3.5.** Izquierda: adaptador de flujo de helio para el espectrómetro Raman, figura de la referencia [7]. Derecha: optimización del dispositivo del flujo de helio en donde se facilita el estudio con el microscopio del espectrómetro Raman.

Se utilizó un flujo de helio de 7SLPM, y en total se adquirieron 365 espectros. Se trabajó con una potencia del láser baja (20mW) y una resolución baja en el equipo. Se utilizó la corrección de la línea base.

### 3.3.4 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica de análisis molecular en la que una muestra absorbe radiación infrarroja como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Este efecto se logra cuando las moléculas (polares) estudiadas poseen un cambio neto en su momento dipolar [11].

El código de Cuauhtinchan 2 se estudió con el espectrómetro infrarrojo portátil de Alpha Bruker en modo de reflectancia y con un rango espectral de  $350$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , con el software de adquisición de OPUS. En total se adquirieron 285 espectros.



**Figura 3.6.** Análisis del códice de Cuauhtinchan 2. A) Fotografía de falso color, B) Fluorescencia de rayos X (XRF), C) Espectroscopia Raman enfriada con helio (HERAS), D) Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y E) las técnicas puntuales se aplicaron al mismo tiempo durante todo el estudio del códice.

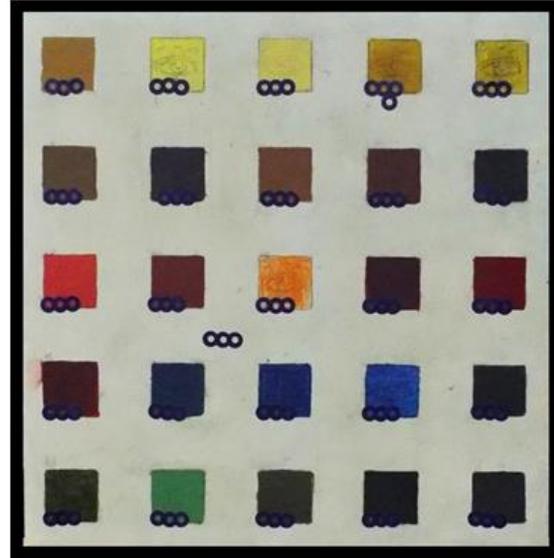
### 3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN EN PINTURA NOVOHISPANA

Como parte complementaria al trabajo desarrollado anteriormente sobre la elaboración de una base de referencia de espectros Raman de pintura novohispana [69] se analizó con el espectrómetro portátil i-Raman EX de la compañía BW-TEK, láser de 1064 nm (ver sección 3.2.2) una de las 16 tablas elaboradas en el Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM, las cuales han sido utilizadas por nuestro equipo de trabajo como materiales pictóricos de referencia.

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*, las 16 tablas fueron elaboradas con tabloncillos de pino como soporte y dos distintas bases de preparación, una con carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y otra con yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Los materiales pictóricos de referencia fueron elaborados con base en lo descrito en documentos, como lo son tratados de arte europeo, contratos, ordenanzas, etc., así como también en la información adquirida en el análisis de las pinturas de *María Magdalena* (Huejotzingo, Puebla) de Simón Pereyts y las atribuidas a Andrés de Concha *La sagrada familia con San Juan niño* y *El martirio de San Lorenzo* [70].

En particular la tabla Y4, que fue utilizada en este trabajo, 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 cuadros coloreados con distintos pigmentos (figura 3.7).

Ocre de mina inglés	Oropimente	Amarillo de Pb-Sn tipo II	Gualda	Arzica
Pardo antilope	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



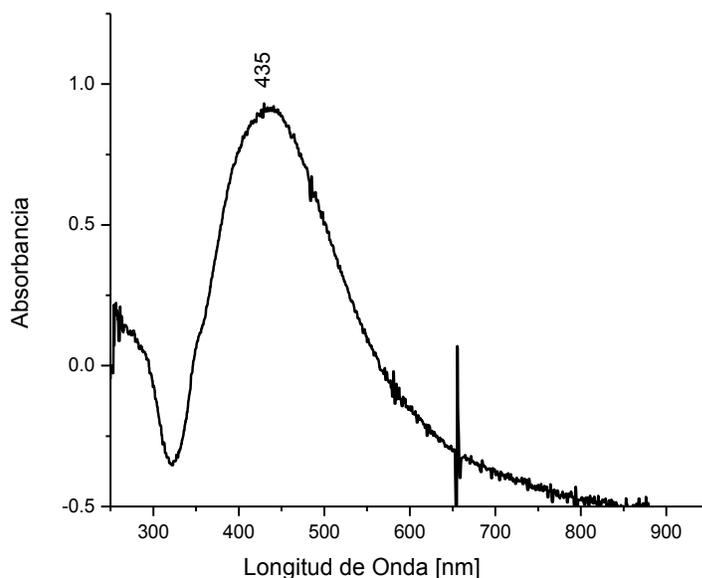
**Figura 3.7.** Tabla Y4. Distribución de los 25 pigmentos.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE ESTUDIO DE PIGMENTOS. CASO DE ESTUDIO

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL COLOIDE DE NANOPARTÍCULAS

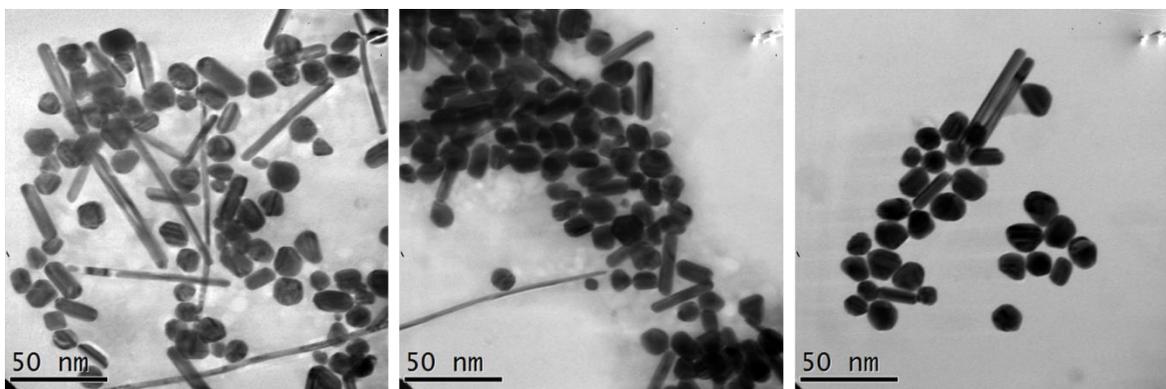
El coloide de nanopartículas de Ag fue elaborado en el 2011, con lo que su caracterización mediante espectroscopia UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión fue de gran importancia para validar su uso como sustrato SERS. Por una parte, la absorción de UV-Vis se encuentra altamente relacionado con el plasmón de superficie [29], lo que resulta ideal para la evaluación del estado en el que se encuentra el coloide.

El espectro de UV-Vis del coloide de nanopartículas, mostró un pico de absorción relativamente ancho alrededor de 435 nm, el cual está relacionado con el plasmón de superficie de nanopartículas aisladas de Ag.



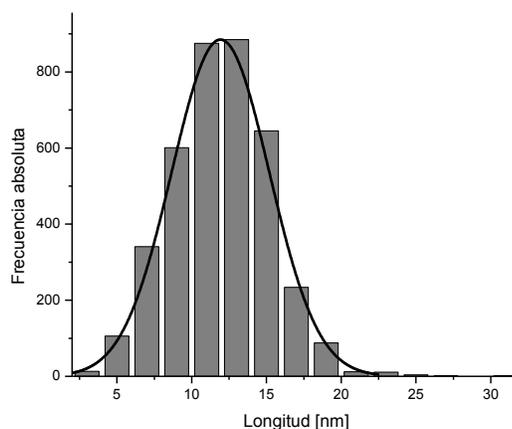
**Figura 4.1.** Espectro de absorción UV-Vis del coloide de nanopartículas.

Por otro lado, la microscopía electrónica de transmisión resultó ideal para la observación y medición del tamaño de las nanopartículas de Ag. Se pudo observar nanopartículas esféricas, elipsoides y cilindros largos y delgados (figura 4.2).



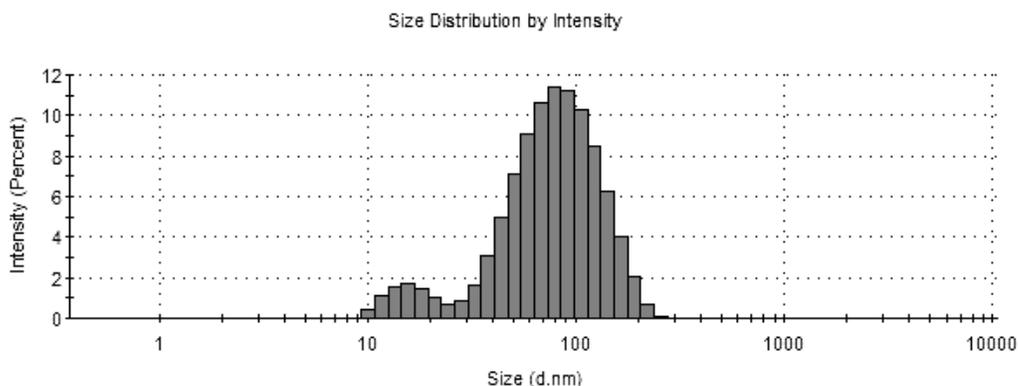
**Figura 4.2.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del coloide de nanopartículas de Ag.

La medición del tamaño de nanopartícula mediante el programa Image-J, resultó en el histograma de frecuencia de la figura 4.3, en donde se observa que la mayoría de las nanopartículas tienen una longitud preferencial de 11.97 nm con una desviación estándar de 3.26 nm, en un intervalo de 2.56 nm a 31.02 nm, lo que resulta útil si se considera que el radio de nanopartícula debe ser típicamente menor que  $\lambda/10$  (78nm) para observar el efecto SERS.



**Figura 4.3.** Histograma de frecuencias de la distribución de los tamaños de nanopartícula. Estadística realizada a partir de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión.

Adicionalmente, el análisis con el equipo Zetasizer mostró una distribución con dos máximos. El primero en 16 nm está relacionado con el tamaño de nanopartícula aislada, el cual se corresponde con lo obtenido mediante microscopía electrónica. El segundo máximo está relacionado con la formación de agregados de nanopartículas, es decir, las nanopartículas formaron aglomerados de alrededor de 88 nm, consecuencia del fenómeno de coalescencia en nanopartículas de Ag (figura 4.4).



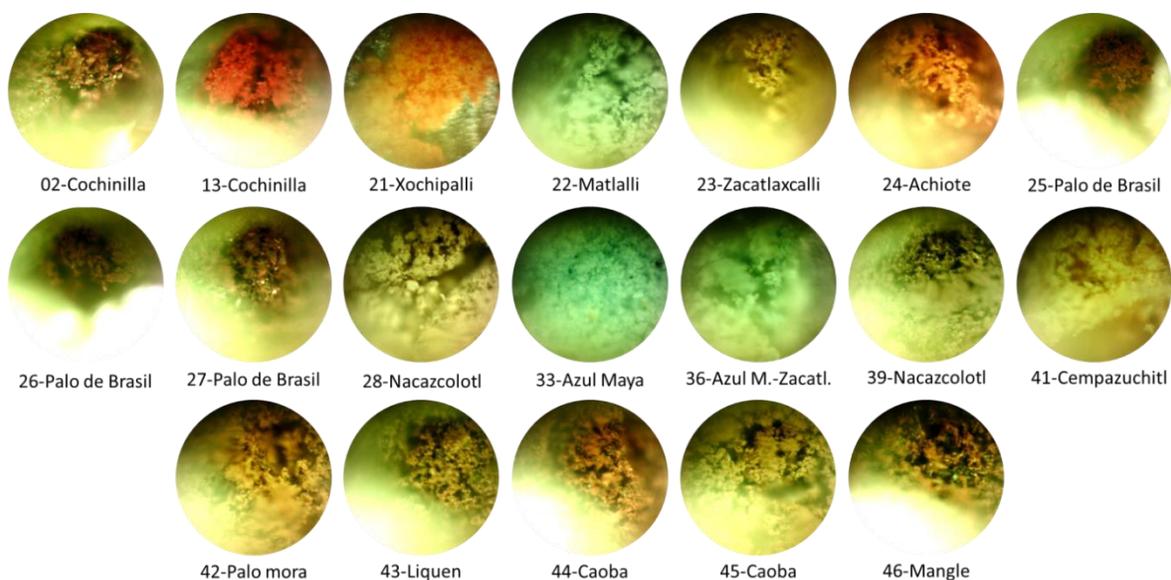
**Figura 4.4.** Histograma adquirido mediante la medición del tamaño de nanopartícula en el equipo Zetasizer.

Por todo lo anterior, las nanopartículas resultaron muy apropiadas para ser utilizadas como sustrato SERS.

## 4.2 RESULTADOS ESPECTROSCOPIA RAMAN Y SERS EN COLORANTES DE REFERENCIA

Los espectros obtenidos de manera convencional de las lacas con el equipo Raman portátil Delta Nu (láser de 785 nm) no se presentan en las siguientes secciones dado que no se obtuvo ninguna información relevante debido al fuerte fondo de fluorescencia con este láser.

En los siguientes apartados se presentan los espectros obtenidos con la técnica SERS y con el espectrómetro portátil de BW-TEK cuyo láser es de 1064 nm.



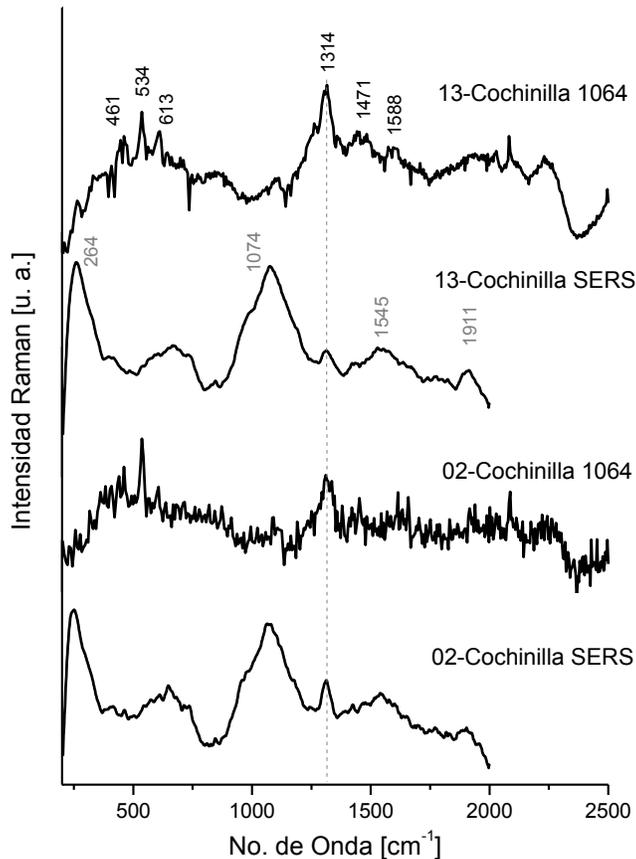
**Figura 4.5.** Imágenes tomadas con el microscopio del equipo Raman (Delta Nu) de las muestras estudiadas con SERS.

#### 4.2.1 Colorantes del grupo de las quinonas

El espectro de la laca 13 de cochinilla se muestra en la figura 4.6. Como se puede observar en ambos espectros, es posible distinguir la banda de  $1314\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde al modo de vibración de flexión  $\delta(\text{C-OH})$  en el plano de los grupos carboxílico de la molécula del ácido carmínico. A pesar de haber utilizado la técnica SERS, el correspondiente espectro posee ruido de fluorescencia, el cual está caracterizado por las bandas alrededor de 264, 1074, 1545 y  $1911\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son muy anchas como se indica en la figura 4.6. Estas bandas serán recurrentes durante todo el estudio.

El espectro de la laca cochinilla obtenido con Raman de 1064 nm, mostró algunas bandas en  $461\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de vibración del anillo aromático, así como las bandas en  $1470\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de los enlaces  $\nu(\text{C=C})$  en los anillos y los modos vibracionales de flexión en el plano  $\delta(\text{C-OH})$ , y la banda de  $1596\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al modo de vibración de tensión correspondiente al enlace  $\nu(\text{C=O})$  en el anillo de antraquinona [71]. Se debe hacer notar, que aunque la fluorescencia de la laca cochinilla disminuye con Raman de 1064 nm, la intensidad de las bandas también lo hace.

En la figura 4.6 se observan también los espectros SERS y Raman de 1064 nm de la laca cochinilla número 2, la cual presentaba un aspecto menos rojizo respecto a la laca 13-cochinilla. Los tonos rojizos en la laca de cochinilla se logran variando el tipo de planta de tezuatl y sin la adición del sulfato ferroso en el proceso de elaboración [66]. En el espectro Raman de 1064 nm se puede observar una señal bastante débil de la muestra respecto a la laca 13. En ambos espectros se puede observar solamente la banda más intensa correspondiente al ácido carmínico. La reducción de la calidad de los espectros en la laca más oscura (02-cochinilla) posiblemente se deba a una concentración menor de ácido carmínico en la laca, o quizá a que los productos formados de la interacción del sulfato ferroso con el ácido carmínico son fluorescentes, por lo que en el espectro de la laca 02, la banda en  $1314\text{ cm}^{-1}$  es menos intensa. En cualquiera de los dos casos (para las lacas 02 y 13 cochinilla) solamente se obtuvo información de la molécula colorante de la laca, es decir, del ácido carmínico.



**Figura 4.6.** Espectros de las lacas 13 y 02 de la grana cochinilla obtenidos mediante SERS y con el equipo con láser de 1064 nm.

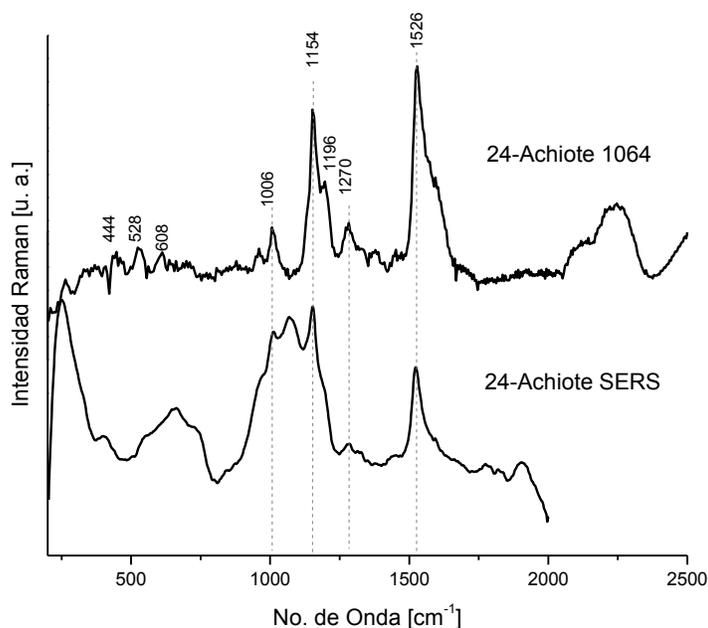
Desafortunadamente, el espectro Raman de la laca de 43-liquen no mostró ninguna señal frente al láser de 1064 nm, y SERS no fue suficiente para disminuir el fondo debido a la fluorescencia.

#### 4.2.2 Colorantes del grupo de los carotenoides

El espectro del colorante de achiote<sup>vi</sup> (figura 4.7) obtenido por ambas técnicas, muestra dos bandas intensas en 1154 y 1526  $\text{cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones de tensión de la bixina  $\nu(\text{C-C})$  y  $\nu(\text{C=C})$  respectivamente, así como dos de mediana intensidad una en 1006  $\text{cm}^{-1}$  la cual es debida a las vibraciones de flexión en el plano  $\delta(\text{CH}_3)$  [72] y la otra en 1270  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro de achiote obtenido con Raman de 1064 nm presenta un menor fondo de fluorescencia que el obtenido con SERS, con lo que se pueden identificar bandas adicionales a las anteriores, como la banda en

<sup>vi</sup> En el método de preparación no se menciona el uso de alguna sal metálica

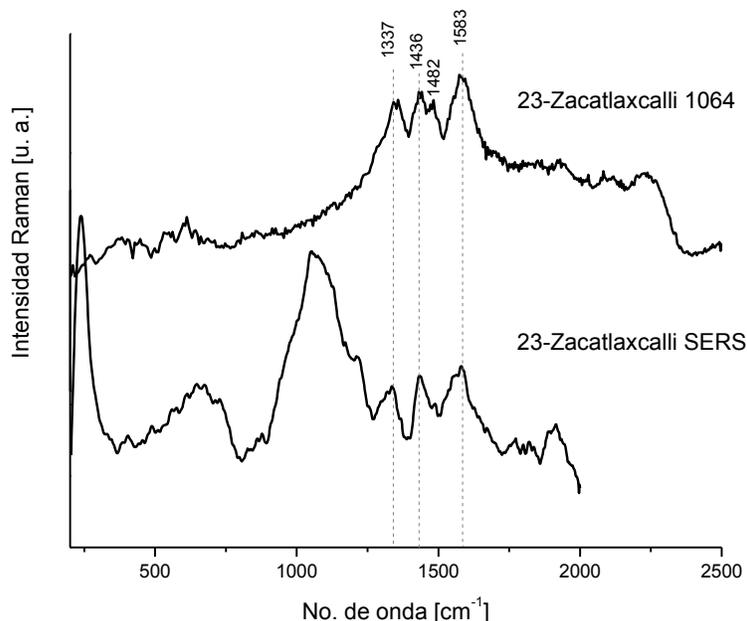
$1196\text{ cm}^{-1}$ , la cual es atribuida a la vibración de flexión de la bixina  $\delta(\text{C-H})$  [73]. Las bandas encontradas en  $444$ ,  $528$  y  $608\text{ cm}^{-1}$  aparecen reportados en el espectro SERS obtenido del colorante del achiote [8], sin embargo, estas bandas no están asociadas a la bixina y podrían estar relacionadas a otras componentes presentes en la elaboración del colorante.



**Figura 4.7.** Espectros Raman de 1064 nm y SERS de la muestra 24-Achiote.

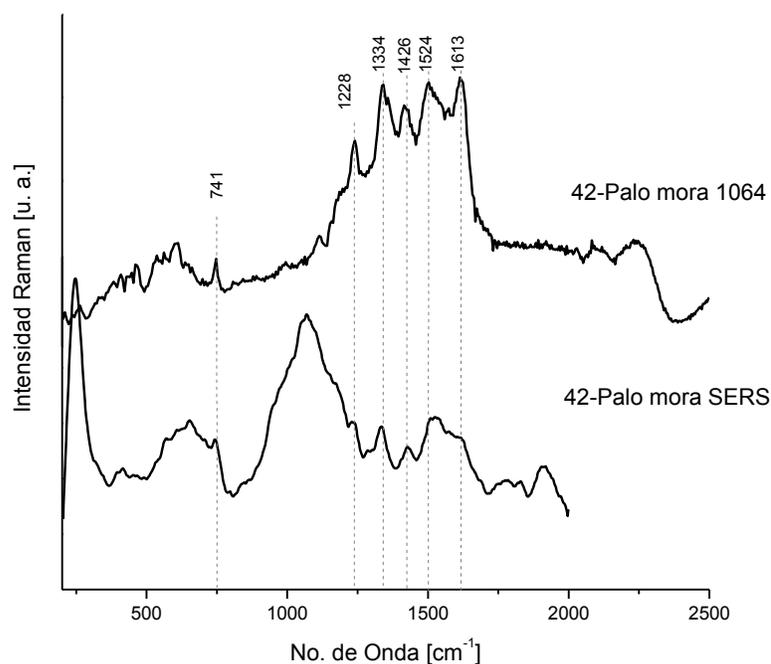
#### 4.2.3 Colorantes del grupo de los flavonoides

La figura 4.8 muestra el espectro de la laca 23-zacatlaxcalli, en el que se observan bandas características de la quercetina. La banda más intensa en  $1583\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los modos vibacionales de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$  en el anillo. Adicionalmente, las bandas en  $1337$  y  $1436\text{ cm}^{-1}$  podrían corresponder al modo de vibración de tensión  $\nu(\text{C}-\text{O})$  y al de flexión  $\delta(\text{O}-\text{H})$ . El espectro obtenido con SERS presentó un ruido mayor y una banda adicional alrededor de  $246\text{ cm}^{-1}$ , la cual es característica de nuestro coloide de nanopartículas.



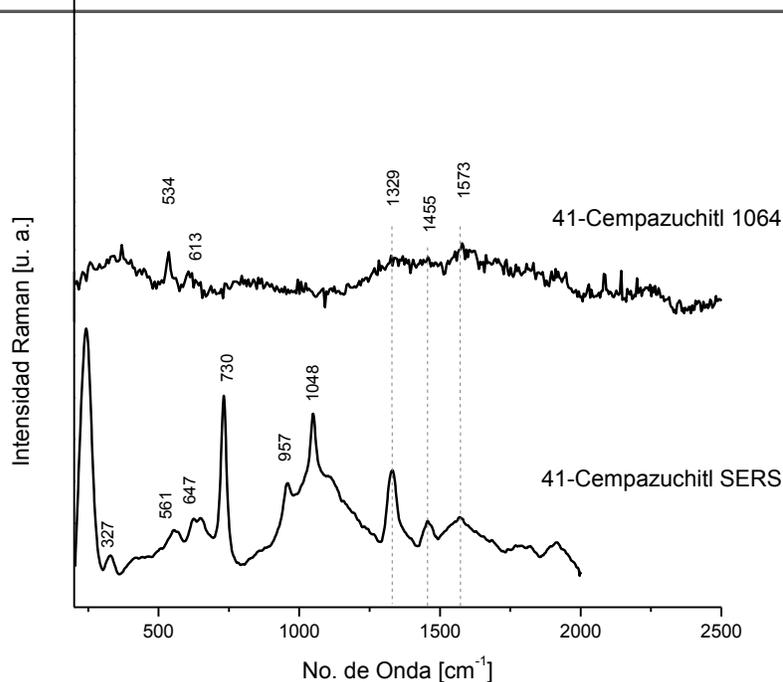
**Figura 4.8.** Espectros Raman de 1064 nm y SERS de la laca 23 correspondiente al zacatlaxcalli.

De la laca de palo mora se obtuvieron los espectros que se muestran en la figura 4.9, ambos espectros muestran algunas bandas que son muy similares a la quercetina. Las bandas en 1334 y 1426  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a al modo de vibración  $\nu(\text{C-O})$  y  $\delta(\text{O-H})$  descritas anteriormente para el zacatlaxcalli, lo que era de esperarse debido a que la estructura del morin (componente principal del palo mora) y el kaempferol son similares a la estructura de la quercetina. La característica de la molécula de kaempferol es que la banda en 1613  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al modo de tensión  $\nu(\text{C=C})$  debería, en principio, ser más intensa que en la quercetina [74], aunque es difícil notar esta característica en los espectros obtenidos, debido principalmente a la superposición de bandas en el espectro de la laca de palo mora.



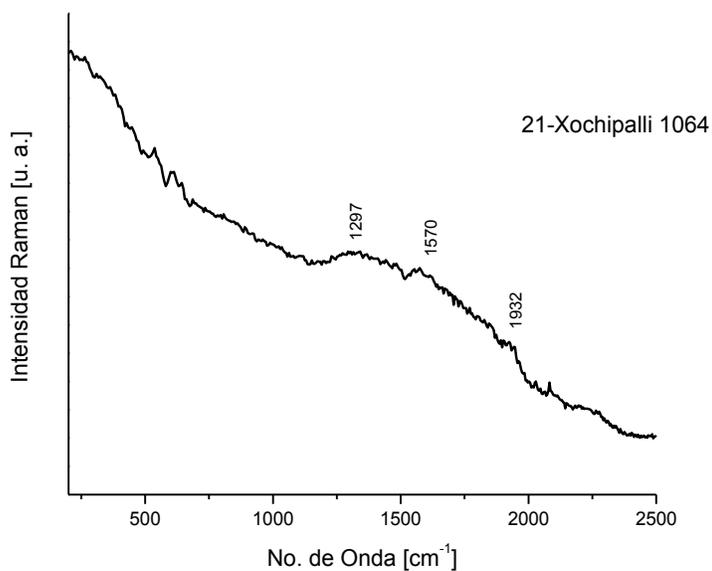
**Figura 4.9.** Espectros Raman de 1064 nm y SERS de la laca 42 correspondiente al Palo mora.

El espectro de la laca 41-Cempazuchitl se muestra en la figura 4.10. Contrario a los casos anteriores, el espectro Raman de 1064 nm es muy poco intenso a diferencia del espectro SERS, en donde las bandas 1573, 1455, 1329, 1048, 957 y 647  $\text{cm}^{-1}$  coinciden con lo reportado por Casanova *et al.* en 2012 [8]. Aunque hasta el momento no se ha reportado un estudio con espectroscopia Raman del extracto puro de quercetagina (componente principal del colorante de cempazuchitl), se puede hacer una asignación de las bandas vibracionales muy similar a la quercetina, pues la única variación que presenta con este flavonoide, es una sustitución del grupo hidroxilo en el C6. Sin embargo, se puede observar que las bandas presentan un corrimiento hacia el rojo, el cual ya ha sido reportado anteriormente como la interacción de las moléculas con las nanopartículas metálicas. Las bandas en 1573 y 1455  $\text{cm}^{-1}$ , podrían deberse a la vibración de tensión en el anillo  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . Las bandas en 1329 y 1048  $\text{cm}^{-1}$  podrían ser el resultado de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}-\text{O})$  y  $\delta(\text{O}-\text{H})$ . En particular, la banda en 957  $\text{cm}^{-1}$  podría ser debida vibración del ión  $\text{SO}_4^{2-}$  en el alumbre utilizado en la preparación de las lacas. Las bandas en 730, 623, 553 y 327  $\text{cm}^{-1}$  podrían estar asociadas a otros materiales presentes en la laca.



**Figura 4.10.** Espectros Raman 1064 nm y SERS de la laca 41 correspondiente a la laca cempazuchitl.

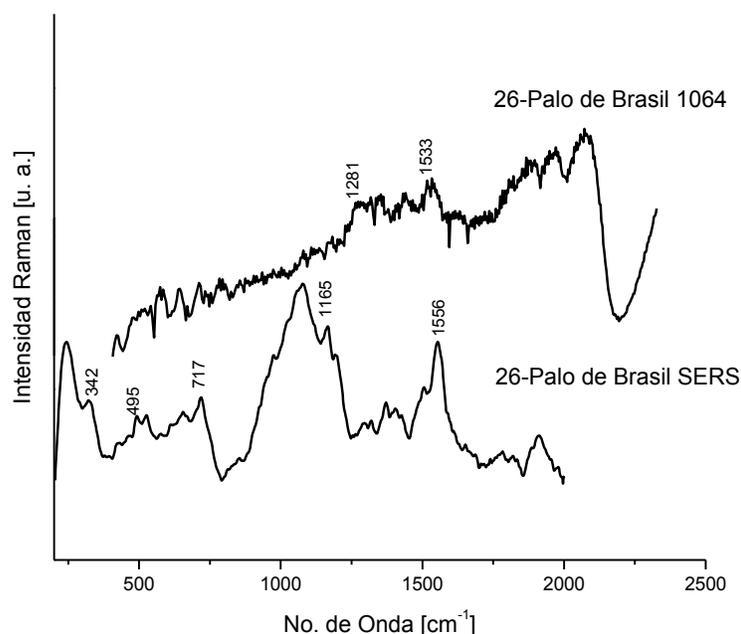
Debido a la mínima cantidad de muestra disponible de la laca 21 de Xochipalli, no fue posible utilizar la técnica SERS. La figura 4.11 muestra el espectro de la muestra obtenido mediante espectroscopia Raman de 1064 nm.



**Figura 4.11.** Espectro de la laca 21 de Xochipalli con espectroscopia Raman de 1064 nm.

Se decidió no utilizar la línea base en este caso, con el objetivo de no perder la información en el proceso de corrección, en donde se intuyen algunas señales en 1297, 1570, y 1932  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas observadas no corresponden a las de la estructura de la luteolina, cuyas bandas más intensas deberían observarse alrededor de 1600, 1501, 1219 y 595  $\text{cm}^{-1}$  [74], ni tampoco con las asociadas a la quercetina. Hasta el momento, no hay reportado un estudio Raman de extractos puros de sulfuretina y buteina con lo que se pueda comparar el espectro de la laca.

La figura 4.12 muestra los espectros Raman de 1064 nm y SERS de la laca 26 correspondiente al Palo de Brasil. El espectro SERS tiene una mayor intensidad en las bandas respecto al espectro Raman de la laca 26. Por lo que en la siguiente parte se describirá solo el espectro SERS.



**Figura 4.12.** Espectro Raman 1064 nm y SERS de la laca 26 correspondiente del palo de Brasil.

Los espectros de las lacas 25, 26 y 27 correspondientes al Palo de Brasil se presentan en la figura 4.13. El espectro de la laca 25 está mejor definido que el de las lacas 26 y 27. La laca 25 presentaba un color más claro y fue preparada utilizando solo alumbre. De coloración más oscura, las lacas 26 y 27 fueron preparadas con alumbre y tequesquite (laca 26) y alumbre y sulfato ferroso (laca 27). Al igual que con las lacas de grana cochinilla, el espectro de la laca a la cual se le agregó el sulfato ferroso es muy fluorescente. Algunas de las bandas encontradas en el espectro de las lacas de Palo de Brasil, han sido reportadas por Oliveira et al. [75]. La banda en 495 $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la

vibración de flexión del anillo, en  $717\text{ cm}^{-1}$  se encuentra las vibraciones de flexión fuera del plano para  $\gamma(\text{CO})$  y  $\gamma(\text{CH})$ . La banda en  $1165\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\delta(\text{CCH})$  y  $\nu(\text{CO})$  y la banda en  $1321\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\nu(\text{C-O})$ ,  $\delta(\text{OCC})$  y  $\delta(\text{CH}_2)$ , en donde todas las anteriores son posibles para la brazilina y brazilina. Se encontraron modos vibracionales de tensión para los enlaces  $\nu(\text{C=C})$  y  $\nu[\text{C=C(=O)-C=C}]$  exclusivos de la brazilina en  $1556$  y  $1365\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. La identificación de las bandas restantes no fue posible.

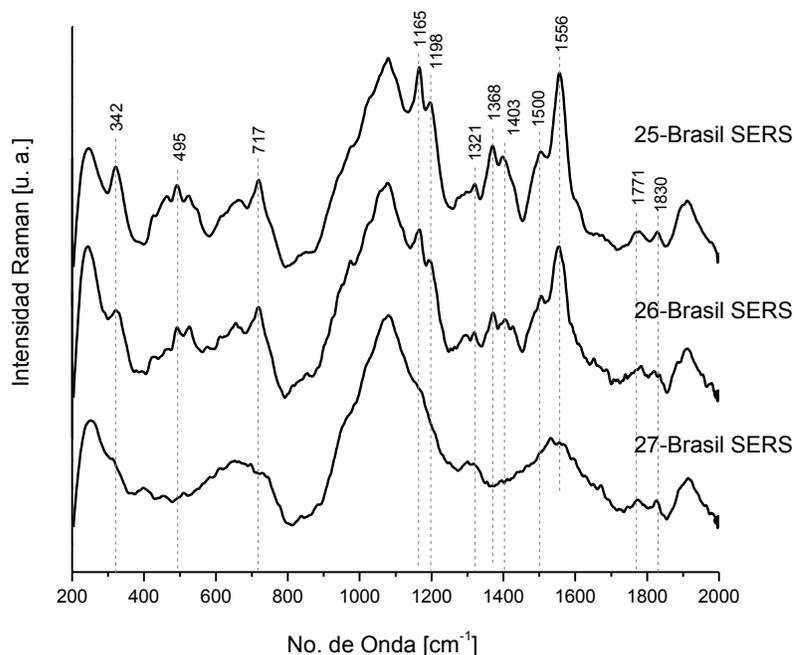
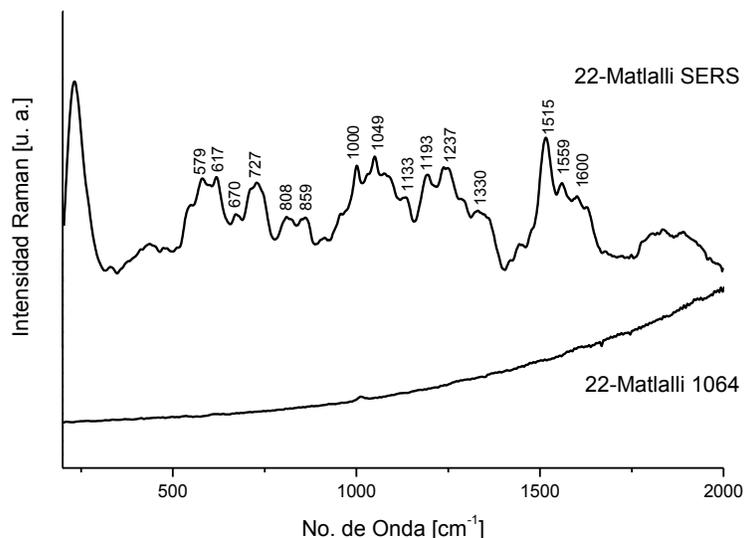


Figura 4.13. Espectros SERS de las lacas 25, 26 y 27 de Palo de Brasil.

#### 4.2.4. Colorantes pertenecientes al grupo de las antocianinas

La muestra 22 de matlalli fue elaborada mediante la trituración de los pétalos de la flor con yeso [66]. El espectro Raman de  $1064\text{ nm}$  (figura 4.14) no aportó ningún tipo de información puesto que no se obtuvo ninguna señal proveniente de la muestra. Por el contrario, el espectro SERS muestra diversas bandas definidas en la región de  $500$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$ . De este conjunto de bandas es posible identificar las provenientes del coloide (en  $229$  y  $1049\text{ cm}^{-1}$ ) y la banda más intensa del yeso (sulfato de calcio dihidratado) en  $1000\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Merlin et al. reportan las bandas más intensas de la cianidina y malvidina en  $1575$ ,  $1600$ ,  $1645$ ,  $1344$  y  $628\text{ cm}^{-1}$  [76], mientras que en un trabajo más reciente Gamsjaeger et al. reportan las bandas de keracyanina, peonidina, malvidina y pelargonidina características entre  $1200$ - $1400\text{ cm}^{-1}$ , siendo la banda en  $1350\text{ cm}^{-1}$  la de mayor intensidad [77]. Si bien las bandas encontradas en la muestra de matlalli podrían estar asociadas a las anteriormente reportadas, se debe tener en cuenta que la muestra podría

contener sustancias adicionales a los cromóforos, con lo que sería imposible discernir sobre el tipo de antocianina mayoritaria en el matlalli. Aunque es necesario hacer una extracción pura del colorante del matlalli, para su futura caracterización, es importante hacer notar que el espectro SERS obtenido de la muestra, es una primera y única referencia de este colorante prehispánico que podría ser utilizada para futuras investigaciones en objetos originales.

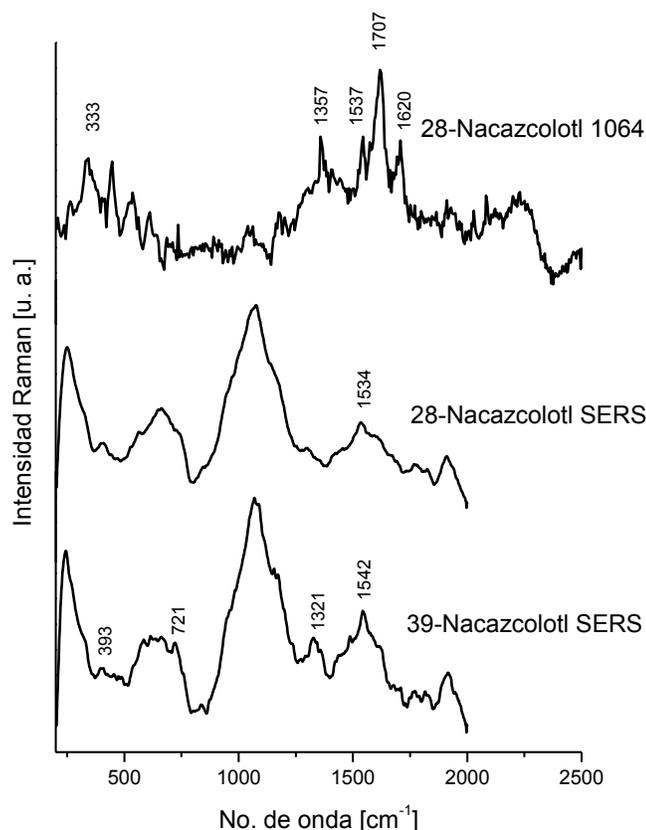


**Figura 4.14.** Espectros SERS y Raman de 1064 nm del colorante 22-Matlalli.

#### 4.2.5. Colorantes pertenecientes al grupo de los taninos

La figura 4.15 muestra los espectros Raman de la laca de color dorado número 28 elaborada con nacazolotl. Como se puede observar, el espectro SERS resultante presenta un fuerte fondo de fluorescencia. El espectro Raman de 1064 nm muestra algunas bandas bien definidas en 1620 y 1707  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales podrían deberse a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . Sin embargo, no es posible verificar si efectivamente estas bandas corresponden a la corilagina pues hasta el momento no se ha realizado algún estudio con espectroscopia Raman del extracto puro con el que se pueda comparar el presente estudio.

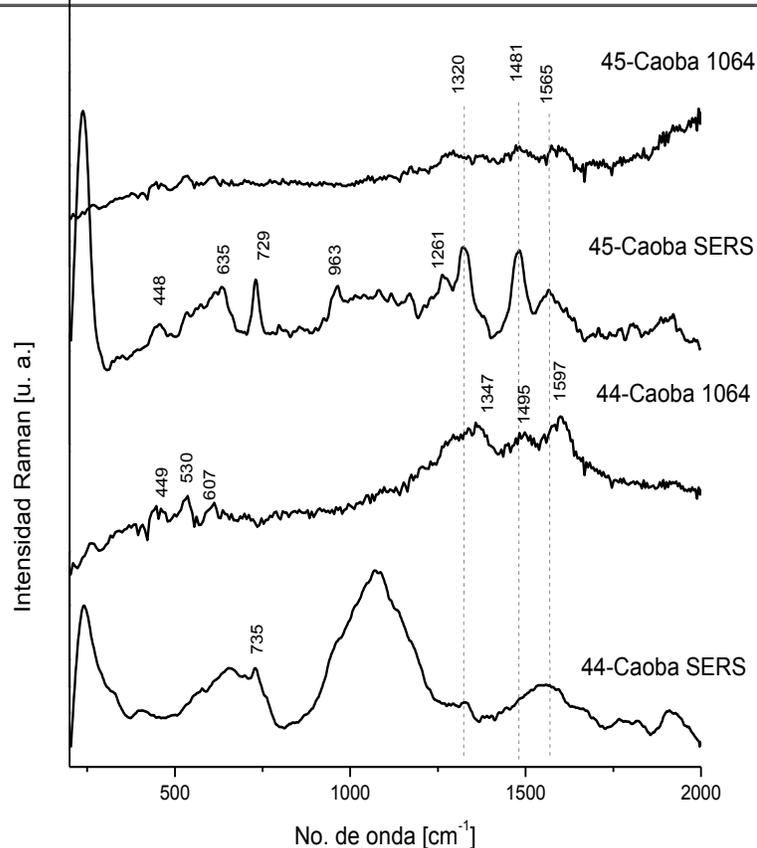
Contrario a la laca 28 de nacazolotl, la muestra 39 presentó un color oscuro. Esta muestra fue elaborada con nacazolotl, palo de Brasil y Fe con lo que se obtuvo una tinta para escribir [66]. En el espectro SERS de la muestra se observan solamente bandas en 393, 721, 1321, 1542  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al palo de Brasil (figura 4.15).



**Figura 4.15.** Espectros Raman 1064 nm y SERS de las lacas 28 y 39 de Nacazcolotl.

La figura 4.16 muestra los espectros Raman de 1064 nm y SERS de la laca 44 elaborada con caoba. En el espectro Raman de 1064 nm, el cual está mejor definido que el espectro SERS, se pudieron observar bandas en 1495 y 1597  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , además de la banda en 1347  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al modo vibracional  $\nu(\text{C}-\text{O})$ . Las bandas anteriores coinciden con lo reportado por Bruni et al. para la catequina [72], que es una de las componentes principales de la corteza de la caoba.

A diferencia de la laca 44 de caoba, al espectro Raman de 1064 nm de la laca 45 de caoba le corresponden señales muy débiles, mientras que el espectro SERS muestra algunas bandas muy bien definidas (figura 4.16). En la laca 44 se utilizó alumbre y tequesquite en su elaboración. La laca 45 fue elaborada con alumbre y sulfato ferroso. Si bien el espectro SERS de la laca 45 muestra algunas similitudes con el espectro Raman 1064 nm de la laca 44 anteriormente descrito (bandas alrededor de 1330, 1490 y 1570  $\text{cm}^{-1}$ ), se pueden observar bandas adicionales entre 440 y 1270  $\text{cm}^{-1}$  que podrían ser debidas a componentes adicionales a la caoba utilizadas en su elaboración.



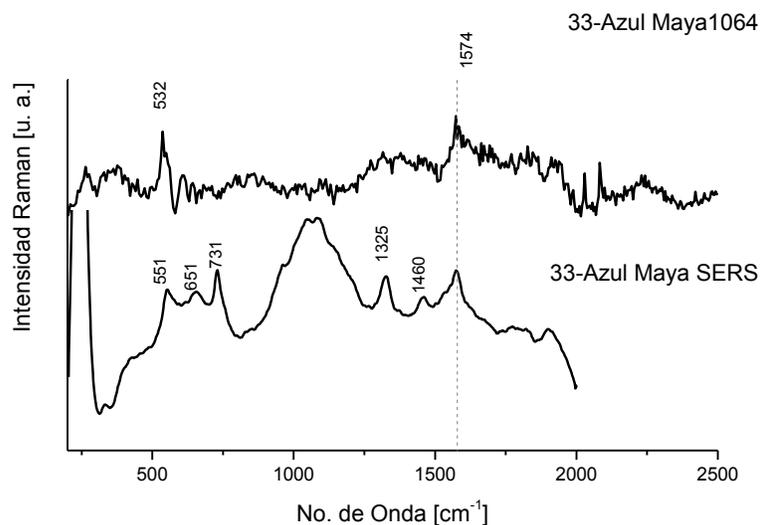
**Figura 4.16.** Espectros Raman 1064 nm y SERS de las lacas 44 y 45 de Caoba.

La laca preparada con mangle correspondiente al número 46 no mostró ninguna señal con Raman de 1064 nm ni con SERS.

#### 4.2.6. Colorantes pertenecientes al grupo de los indigoides

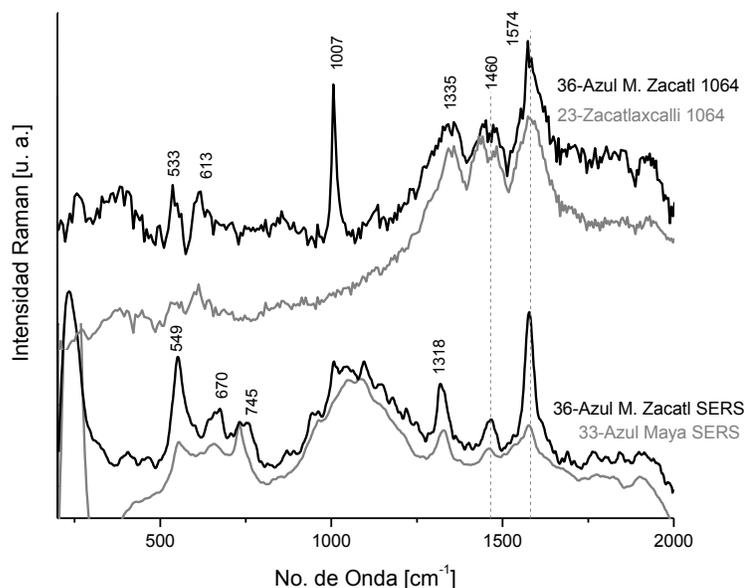
El espectro SERS de la muestra 33 que corresponde al azul maya (figura 4.17) posee bandas más intensas y mejor definidas que el espectro de la misma muestra adquirido con el equipo de 1064 nm. El espectro SERS del azul maya muestra las bandas características del índigo, en donde la banda en  $1574\text{ cm}^{-1}$  es la banda más intensa que corresponde al modo de tensión  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , las bandas en  $1460$  y  $1325\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos  $\rho(\text{C}-\text{H})$  con  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . La banda en  $731\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , mientras que la banda en  $551\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los modos de flexión  $\delta(\text{C}=\text{O})$ ,  $\delta(\text{C}-\text{H})$  Y  $\delta(\text{C}-\text{NH}-\text{C})$  encontradas para la indigotina [78, 79]. El espectro de 1064 nm muestra dos señales de intensidad moderada en  $532$  y  $1574\text{ cm}^{-1}$ .

Aunque mediante espectroscopia Raman no fue posible determinar el tipo de arcilla utilizada, los análisis con espectroscopia infrarroja sugieren que la arcilla empleada fue paligorskita.



**Figura 4.17.** Espectros Raman de 1064nm y SERS del pigmento azul maya.

El pigmento verde correspondiente a la muestra 36 elaborado con azul maya y zacatlaxcalli correspondientes a los espectros Raman de 1064 nm y SERS (figura 4.18) presenta bandas en la región entre 1300 y 1574  $\text{cm}^{-1}$  que coinciden con las bandas de zacatlaxcalli e índigo por separado, por lo que podría tratarse de la superposición de sus bandas características. Sin embargo, es posible detectar con SERS las bandas características del azul maya en la región entre 549 y 745  $\text{cm}^{-1}$  que no fueron detectadas para el zacatlaxcalli. La identificación de las bandas correspondientes al índigo en el azul maya resultó muy difícil con espectroscopia Raman de 1064 nm. Como observación, en el complejo formado por azul maya y zacatlaxcalli, el equipo Raman de 1064 nm resultó ideal para la detección del zacatlaxcalli, mientras que SERS resultó ser la técnica adecuada para la identificación del azul maya. La banda en 1007  $\text{cm}^{-1}$  es característica del yeso utilizado en la elaboración de este pigmento. Esto implica que el uso de varios equipos con distintos láseres es necesario para identificar de manera complementaria diversos componentes de un mismo color.



**Figura 4.18.** Espectros Raman de 1064 nm y SERS del pigmento 36 elaborado con azul maya y zacatlaxcalli. En gris se muestran los espectros SERS del Azul Maya y Raman de 1064 nm del zacatlaxcalli, esto con fines comparativos.

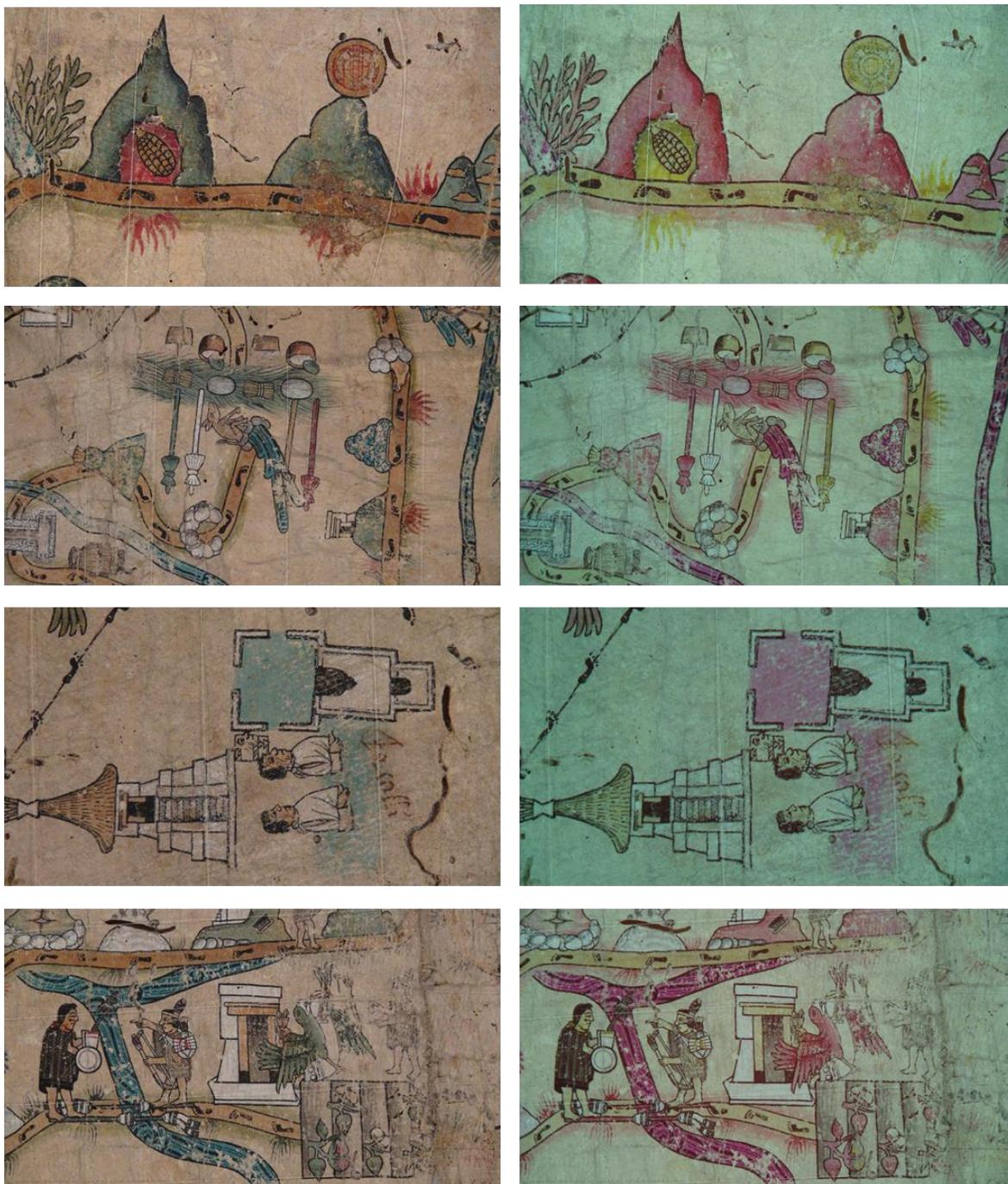
### 4.3. RESULTADOS DEL ANÁLISIS NO DESTRUCTIVO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DEL CÓDICE DE CUAUHTINCHAN 2

#### 4.3.1 Infrarrojo de falso color

La técnica de infrarrojo de falso color permitió tener una primera aproximación de los materiales empleados como pigmentos en el códice de Cuauhtinchan 2. En principio, la respuesta de algunos colores bajo esta técnica en zonas específicas del mapa resultó ser la misma en todo el códice, es decir, el documento es muy homogéneo.

En la figura 4.19 se muestran algunas imágenes obtenidas con esta técnica, en donde se puede apreciar que en el visible, los colores azules y verdes (en sus diferentes tonalidades) aparecen como colores rosados en las imágenes de infrarrojo de falso color. Después de comparar con pigmentos de referencia, la respuesta que presentan estos tonos azules y verdes, corresponde con la respuesta típica para el índigo. Se puede suponer que debido a las diferencias encontradas entre los colores azules brillantes y verdes en las imágenes de infrarrojo de falso color, los verdes pudieran ser una mezcla del pigmento azul brillante con algún otro material.

Los colores rojos en el visible se transforman en un color amarillo brillante en las imágenes de falso color. Esta respuesta es similar a algunos de los pigmentos de referencia como los son el cinabrio y la hematita.



**Figura 4.19.** Izquierda: Imágenes en el visible de algunos detalles del códice de Cuauhtinchan 2 y sus correspondientes imágenes en infrarrojo de falso color (derecha). Fotografías: Dulce Aguilar.

Los colores amarillos-anaranjados y encarnaciones en el visible, se convierten en colores amarillo brillante, cuya respuesta es bastante parecida a la referencia de gualda con la que cuenta el laboratorio.

Los colores blancos, ocre y negro no presentan ningún cambio representativo en la técnica de falso color. A excepción del color negro, cuya respuesta es muy similar al negro de carbón, los colores blancos y ocre podrían corresponder a un gran número de opciones, por lo que por esta técnica es difícil tener una primera caracterización.

#### 4.3.2 Fluorescencia de Rayos X

En principio la técnica de fluorescencia de rayos X fue muy útil en la diferenciación entre los materiales orgánicos e inorgánicos con los que fue elaborado el código, debido a que los átomos ligeros no pueden ser detectados mediante esta técnica.

La figura 4.20 muestra la gráfica de elementos encontrados vs número de cuentas en escala logarítmica correspondiente a cada color en el código. En el fondo (papel y quizá una capa de preparación) se encontró Ca, Fe y K como elementos principales, así como Pb (en algunas partes del código), Sr, Cl, S, Si, Mn y Al, Ba, As como elementos traza.

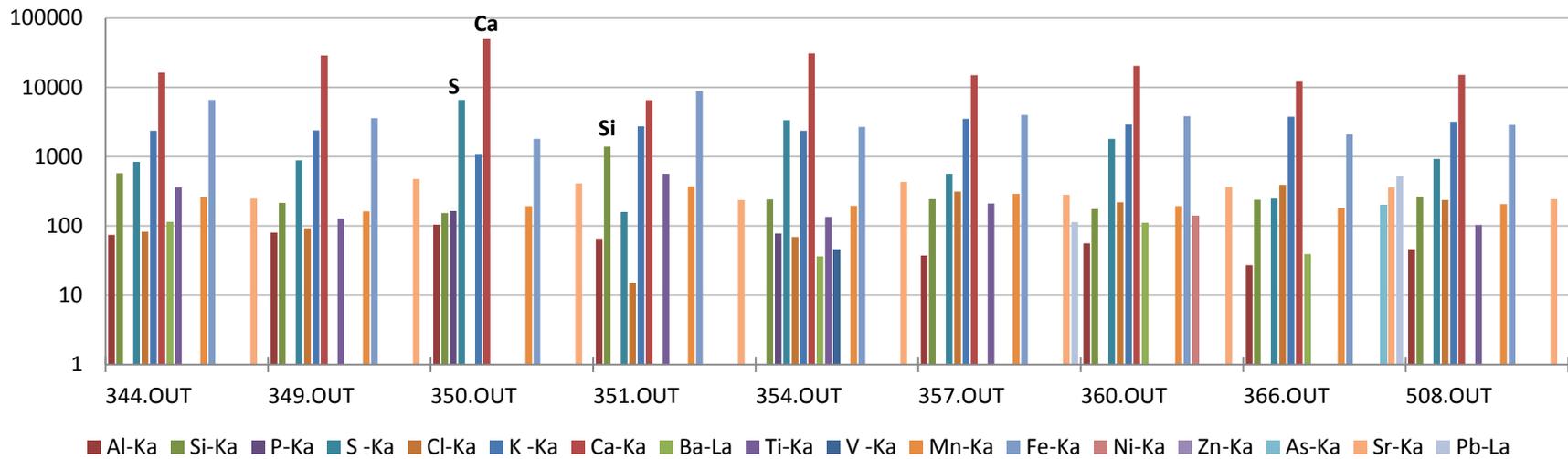
A excepción de los azules-verdes y blancos, la mayoría de los colores no mostraron ninguna variación considerable de los elementos presentes en comparación con el fondo, por lo que los colores rojos, amarillos-naranjas, negro, ocre, así como las encarnaciones, son de naturaleza orgánica, por lo que se descarta que el rojo sea cinabrio (por la ausencia de Hg) o hematita (no hay una cantidad considerable de Fe) que se habían sugerido en el apartado anterior.

En el caso de los colores azules y verdes es posible identificar una mayor cantidad de Si respecto al fondo, con lo que se puede suponer que se trata de alguna arcilla. Para los colores blancos, hay un incremento de Ca y S con respecto al fondo, cuya proporción nos indica que se trata de un blanco de yeso.

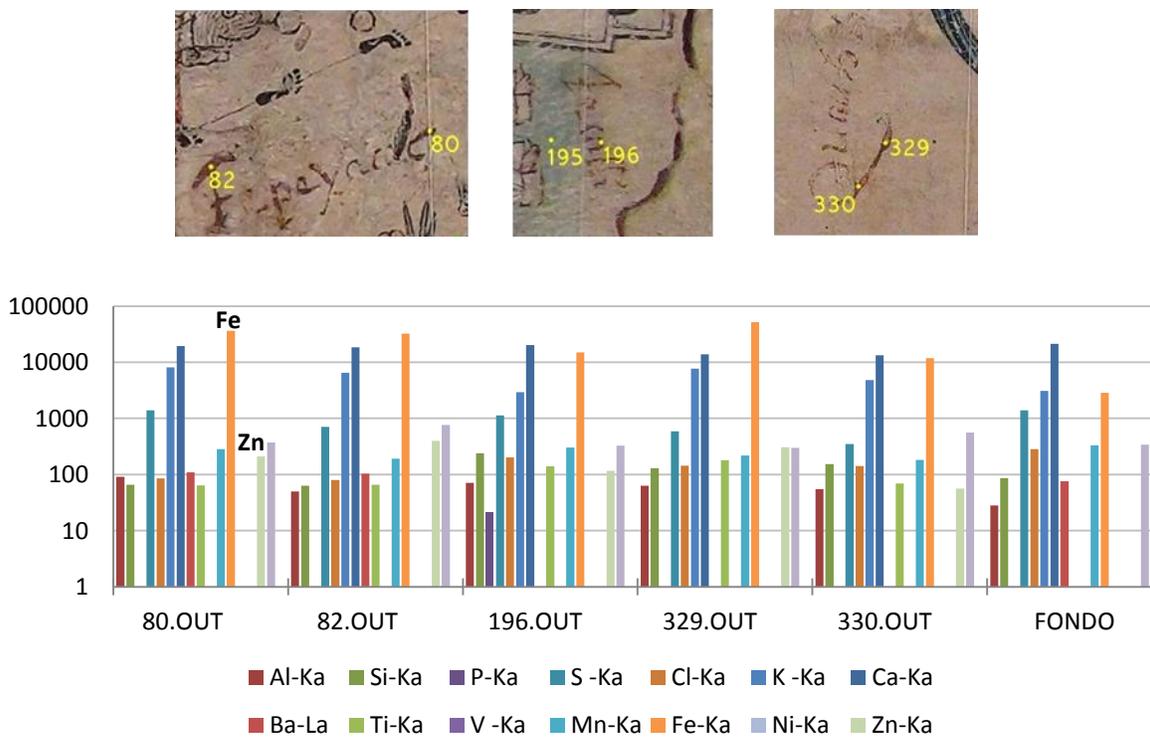
La composición de los linderos caracterizados por líneas pintadas de rojo o negro, es en principio la misma que se encontró para las partes iluminadas con estos colores, es decir, fueron elaboradas con los mismos colorantes.

En general las manchas encontradas en el código tuvieron una cantidad considerable de Pb y en ocasiones Cu.

Las anotaciones correspondientes a lugares (figura 4.21), fueron elaboradas posiblemente con la misma tinta ferrogálica, pues su composición elemental es esencialmente la misma: Fe como elemento mayoritario y una cantidad considerable de Zinc, además de los elementos encontrados en el fondo. Los pigmentos orgánicos encontrados en el mapa se discutirán en la siguiente sección.



**Figura 4.20.** Histograma de fluorescencia de rayos X por colores, en donde se puede observar un incremento de Ca y S para el color blanco y de Si para el azul. El eje “y” se encuentra en escala logarítmica.



**Figura 4.21.** Histograma de número de cuentas en escala logarítmica del análisis con fluorescencia de rayos X de las anotaciones.

#### 4.3.3. Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman enfriada con helio (HERAS)

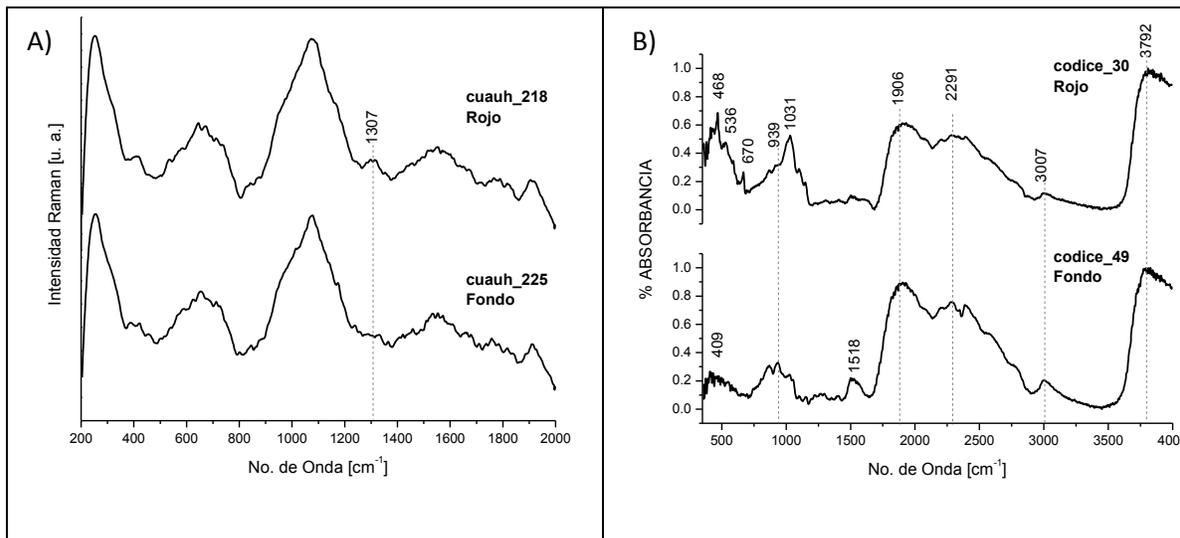
Debido a su carácter vibracional molecular, las técnicas espectroscópicas de FTIR y Raman resultan ideales en la identificación de materiales orgánicos, específicamente colorantes.

En particular con la espectroscopia Raman enfriada con helio (HERAS) se consiguió minimizar el daño debido al láser consiguiendo el estudio del documento entero. Los espectros Raman adquiridos del códice, presentaron un fuerte fondo de fluorescencia, con lo que la caracterización *in situ* de algunos de los colorantes fue imposible mediante esta técnica.

Los espectros adquiridos con espectroscopia infrarroja presentaron un aspecto muy similar. Las principales diferencias en los espectros se encuentran en un rango de  $400\text{ cm}^{-1}$ - $1400\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas en  $3792\text{ cm}^{-1}$  y  $1598\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión simétricas  $\nu(\text{OH})$ , y deformación en el plano  $\delta(\text{OH})$  respectivamente, las cuales corresponden al agua. La banda  $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones  $\nu(\text{CH})$  de en la cadena de glucosa [80]. Las bandas en  $1906\text{ cm}^{-1}$  y  $2291\text{ cm}^{-1}$  no se han podido identificar (figura 4.22, B).

Del espectro Raman del fondo no se pudo obtener información alguna (figura 4.22, A). El espectro infrarrojo del fondo (figura 4.22, B) muestra algunas bandas (adicionales a las anteriormente mencionadas) en 939, 1031 y 1022  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales podrían corresponder a modos vibracionales de celulosa.

En el espectro Raman del color rojo utilizado en el mapa (figura 4.22, A), además de un fondo de fluorescencia, se puede observar una banda adicional en 1307  $\text{cm}^{-1}$  que podría corresponder a la vibración de flexión  $\delta(\text{C-OH})$  del ácido carmínico, sin embargo, este análisis no es concluyente debido a la fuerte interferencia de fluorescencia. El espectro de FTIR del color rojo muestra bandas características en 1031  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al modo  $\nu(\text{CO})$  y 468  $\text{cm}^{-1}$ , de las cuales no se pudo identificar su procedencia (coincide con una de las bandas reportadas para ácido carmínico aunque no es de las más intensas).



**Figura 4.22.** A) Espectros Raman del fondo (abajo), Raman del rojo (arriba). B) Espectros de FTIR del fondo (abajo), FTIR del rojo (arriba).

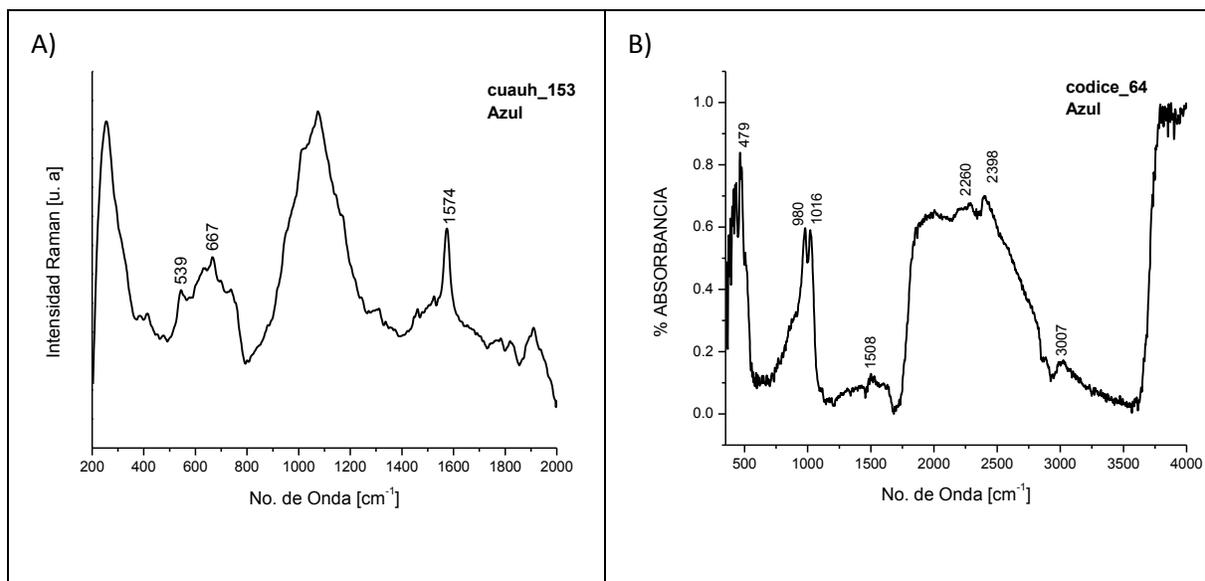
Los espectros Raman y FTIR de las zonas azules mostraron las mismas bandas que los correspondientes en las zonas verdes.

El espectro Raman (figura 4.23, A) muestra las bandas en 539, 667, y 1574  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al índigo, cuyos modos vibracionales ya han sido asignados previamente en la sección 4.2.6, por lo que mediante esta técnica se pudo confirmar lo propuesto con infrarrojo de falso color.

El espectro FTIR (figura 4.23, B), muestra algunas bandas características de la arcilla de paligorskita, en donde la banda en 479  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los modos vibracionales de la red

crystalina, las bandas en 980 y 1016  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al modo de vibración de tensión  $\nu(\text{SiO}_3)$  [81].

Por todo lo anterior se puede concluir que en los colores verdes y azules se utilizó “azul maya”, un pigmento elaborado por las culturas prehispánicas mesoamericanas en donde se utiliza esencialmente índigo y paligroskita.



**Figura 4.23.** Espectros de la zona azul: A) espectro Raman, B) espectro FTIR

En el espectro Raman de las zonas blancas se muestra en la figura 4.24, A, en donde se pueden observar las vibraciones del ión  $\text{SO}_4^{2-}$  en 407 y 1008  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al sulfato de calcio.

Las bandas en 589, 671 y 1118  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro FTIR de la zona blanca del código (figura 4.24, B) corresponden a bandas de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) (y no de yeso) de la base del RRUFF. La diferencia entre el yeso y la anhidrita, es la presencia de agua en el yeso, por lo que esencialmente el espectro FTIR de referencia del yeso posee algunas bandas adicionales a las de anhidrita.

Por lo tanto, los blancos encontrados en el código corresponden a blancos de sulfato de calcio, particularmente anhidrita.

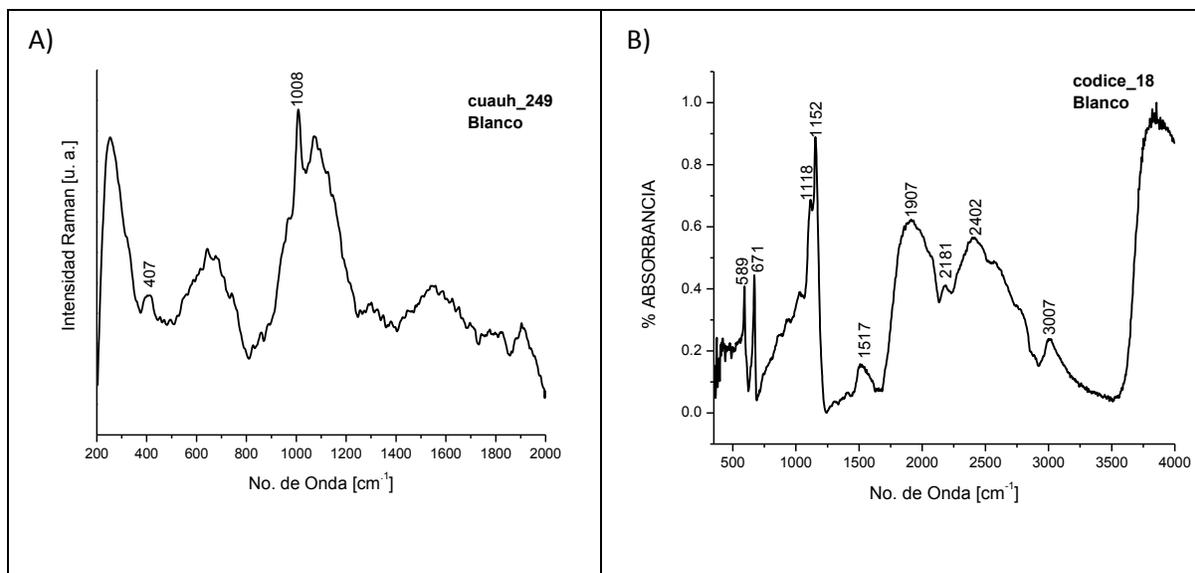


Figura 4.24. Espectros de la zona blanca: A) espectro Raman, B) espectro FTIR

Se identificó negro de carbón en los colores negros mediante espectroscopia Raman, pues el espectro correspondiente de estas zonas (figura 4.25) muestra las bandas D en 1291 cm<sup>-1</sup> y G en 1532 cm<sup>-1</sup> del carbono amorfo.

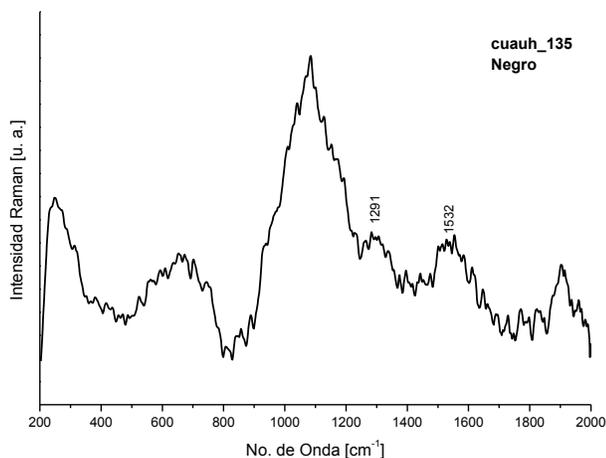
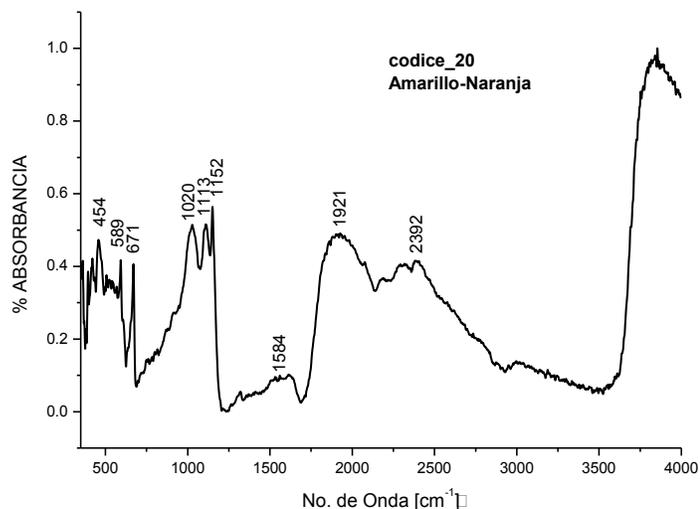


Figura 4.25. Espectro Raman del color negro

El espectro FTIR de las zonas amarillo-naranja se muestra en la figura 4.26, en donde se pueden encontrar las bandas de anhidrita anteriormente descritas y una banda adicional en 1020 cm<sup>-1</sup>, la cual no se ha podido identificar.



**Figura 4.26.** Espectro FTIR de la zona amarillo-naranja

La caracterización de los colores ocres y amarillos, así como los utilizados para las encarnaciones fue imposible mediante espectroscopia Raman, debido al fuerte fondo de fluorescencia.

Los espectros FTIR de las zonas ocres tuvieron bandas similares a las obtenidas en el caso de los amarillos-naranjas. No se obtuvieron espectros FTIR de las encarnaciones.

#### **4.3.4. Resumen de los resultados obtenidos del análisis no destructivo por técnicas espectroscópicas del código de Cuauhtinchan 2**

La tabla 4.1 muestra los resultados generales obtenidos con la metodología propuesta de la caracterización del código de Cuauhtinchan 2.

Es importante observar que aunque mediante esta metodología no fue posible la identificación de algunos de los colorantes empleados en la elaboración del código, los colores y por consiguiente las zonas que deberán ser micromuestreadas se ha reducido considerablemente. Por lo tanto, mediante este estudio no destructivo y no invasivo, la necesidad de micromuestreo de algunas zonas mínimas y específicas debería en principio quedar justificada.

Mediante un análisis micro-Raman en laboratorio o bien *in situ* de los colores rojo, amarillo-naranja y ocre, se podría esperar una caracterización mediante esta técnica, ya que una zona más pequeña implicaría una menor interferencia del fondo adyacente al colorante. Se propone un segundo análisis no destructivo y no invasivo con el equipo cuyo láser es de 1064 nm.

	Infrarrojo de falso color	XRF	FTIR	HERAS
 <b>Azul brillante</b>	Índigo	Ca, Fe, K, Si	Paligorskita	Índigo
 <b>Verde</b>	Índigo. Posible mezcla entre el color azul brillante y otro material.	Ca, Fe, K, Si	Paligorskita	Índigo
 <b>Blanco</b>	No se pudo identificar mediante esta técnica	Ca, S, Fe, K	Anhidrita	Yeso
 <b>Negro</b>	Negro de carbón	Ca, Fe, K, S La intensidad es correspondiente al fondo	No se pudo identificar mediante esta técnica	Negro de carbón
 <b>Rojo</b>	No se pudo identificar mediante esta técnica	Ca, Fe, K, S La intensidad es correspondiente al fondo	No se pudo identificar mediante esta técnica	No se pudo identificar mediante esta técnica
 <b>Amarillo-Naranja</b>	No se pudo identificar mediante esta técnica	Ca, Fe, K, S La intensidad es correspondiente al fondo	No se pudo identificar mediante esta técnica	No se pudo identificar mediante esta técnica
 <b>Ocre</b>	No se pudo identificar mediante esta técnica	Ca, Fe, K, S La intensidad es correspondiente al fondo	No se pudo identificar mediante esta técnica	No se pudo identificar mediante esta técnica

**Tabla 4.1.** Resultados generales del análisis del códice de Cuauhtinchan 2 mediante técnicas espectroscópicas no destructivas y no invasivas. Los resultados de XRF muestran los elementos encontrados de mayor intensidad.

Un estudio anterior del código de Cuauhtinchan 2 fue publicado en 2010 [61] en donde por medio de análisis químicos<sup>vii</sup> se identificaron algunos materiales. La tabla 4.2 muestra una comparación entre los resultados publicados en 2010 y los obtenidos con la metodología propuesta en este trabajo.

**Tabla 4.2.** Comparación entre los estudios realizados al mapa de Cuauhtinchan 2.

	<b>Estudio 2010 [61]</b>	<b>Metodología no destructiva</b>
<b>Base de preparación</b>	Cristales de Cal (microscopia y análisis químico)	Ca, K, Fe y S como elementos mayoritarios (XRF)
<b>Azul</b>	Riebeckita (análisis químico)	Azul maya. Indigo (Raman y falso color), paligorskita (FTIR)
<b>Amarillo</b>	Colorante de origen vegetal, probablemente zacapale o zacatlaxcalli (análisis químico)	Colorante orgánico no identificado
<b>Verde</b>	Mezcla entre el pigmento azul y el amarillo	Azul maya mezclado con otro material (Raman, FTIR y falso color)
<b>Rojos</b>	Hematita, cinabrio y grana cochinilla (análisis químico)	Colorante orgánico no identificado
<b>Negro</b>	Negro de humo mezclado ocasionalmente con riebeckita (análisis químico)	Negro de carbón (Raman y falso color)

En ambos estudios se pudo identificar en el fondo Ca proveniente de una posible base de preparación y el negro de carbón en los negros.

Las principales diferencias se encuentran en el color azul como se puede observar en la tabla 4.2. La riebeckita es un mineral perteneciente al grupo de los silicatos; el espectro Raman característico de este mineral (datos del RRUFF) cuenta con bandas de moderada intensidad que coinciden con el espectro obtenido en este trabajo, sin embargo, la banda más intensa en  $1574\text{ cm}^{-1}$  (la cual se corresponde con el índigo) está ausente en el espectro de la riebeckita. Derivado de estos estudios científicos, se puede afirmar que la componente principal del color azul es índigo mediante

<sup>vii</sup> Los cuales no se encuentran descritos

espectroscopia Raman. Adicionalmente, Las bandas encontradas en 980 y 1016  $\text{cm}^{-1}$  del espectro de FTIR, coinciden con lo reportado para la paligorskita y no para la riebeckita.

La presencia de hematita y cinabrio en los rojos encontrada en 2010, fue descartada en este trabajo mediante el análisis con XRF, en donde no se encontró una cantidad considerable de Fe ni tampoco se encontró Hg, elementos característicos de los pigmentos de cinabrio y hematita. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de tener cochinilla en los rojos.

Los amarillos no fueron identificados en este trabajo, por lo que no se descarta la posibilidad de encontrar zacatlaxcalli en estos colores.

Adicionalmente en el estudio de 2010, se encontró una mezcla de parafina y un polímero sintético del tipo metilmetacrilato el cual posiblemente fue empleado como consolidante en un proceso de conservación anterior, sin embargo, las bandas no identificadas en FTIR no coinciden con el espectro de parafina de las bases de datos ni tampoco con el PMMA ni con los espectros característicos de distintos polímeros utilizados comúnmente como consolidantes.

#### **4.4. RESULTADOS ESPECTROSCOPIA RAMAN DE PINTURA NOVOHISPANA**

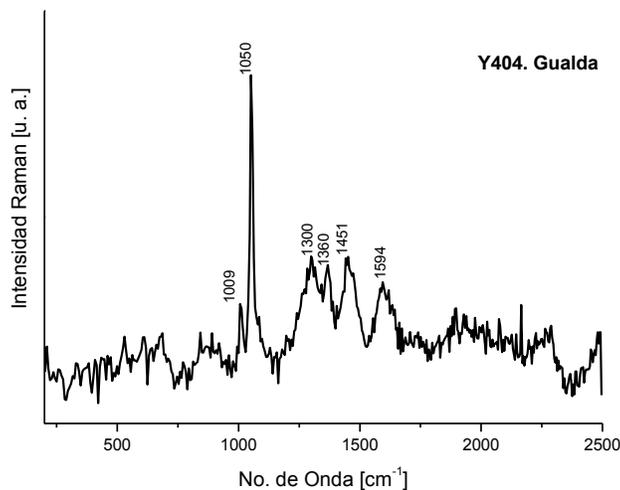
Los espectros Raman obtenidos con el equipo de 1064 nm de la tabla Y4 (figura 3.7), son en general muy poco intensos debido a la energía del láser, solo 13 de 25 colores presentaron un espectro en donde se encontró información sobre el pigmento utilizado. Los 12 colores restantes presentaron bandas características de la base de preparación y (o) aglutinante, o en su defecto no mostraron ninguna banda. La identificación de las bandas se realizó según lo reportado previamente en la base de datos de espectros Raman de pigmentos, aglutinantes y barnices [82, 83].

La gualda y la arzica de la tabla Y4 (Y404<sup>viii</sup> y Y405) son dos referencias de las cuales no se había podido obtener un espectro Raman característico, ya fuese empleando Raman convencional de 785 nm o SERS. Sin embargo, con Raman de 1064 nm, se obtuvo para la gualda el espectro mostrado en la figura 4.27, en donde se observa la banda más intensa en 1050  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al blanco de Pb utilizado en la preparación de la imprimatura, la banda en 1009  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al yeso de la base de preparación. Las bandas en 1300 y 1451  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al aceite de linaza utilizado como aglutinante. Las bandas en 1594 y 1360  $\text{cm}^{-1}$  coinciden con las bandas del

---

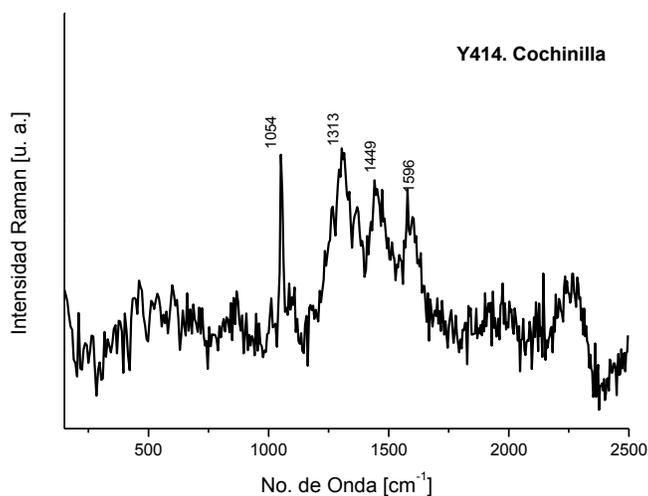
viii Y404 “Tabla Y4 posición 04”

pigmento<sup>ix</sup> y corresponden a bandas reportadas para la luteolina, componente principal de la gualda. El espectro de la arzica mostró un espectro similar al de la gualda.



**Figura 4.27.** Espectro Raman de 1064 nm de Y404 correspondiente a la gualda. El espectro de la arzica es muy similar.

En la figura 4.28 se puede observar el espectro de Y414, en donde se observa la banda correspondiente a la cochinilla (que es la más intensa del ácido carmínico) en  $1313\text{ cm}^{-1}$ , así como bandas de blanco de Pb de la imprimatura en  $1054\text{ cm}^{-1}$  y aceite de linaza en  $1449\text{ cm}^{-1}$ .



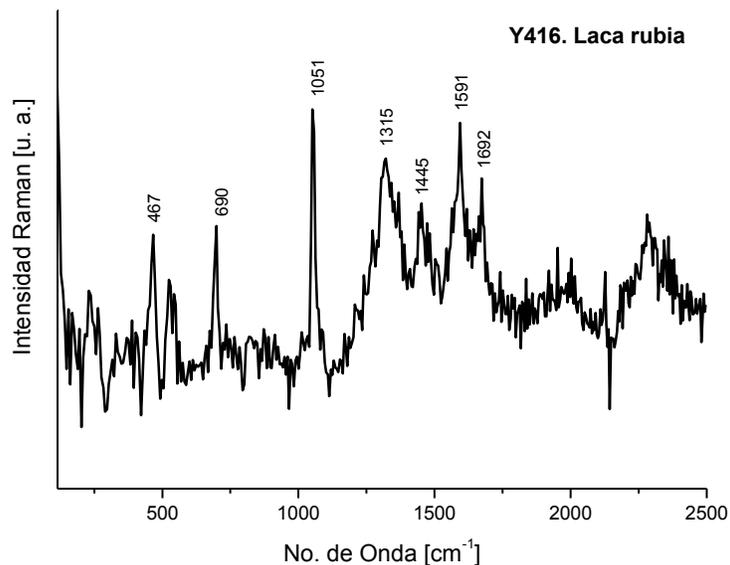
**Figura 4.28.** Espectro Raman de 1064 nm de Y414 correspondiente a la cochinilla.

<sup>ix</sup> Se adquirió el espectro Raman del pigmento en pastilla

Cabe mencionar que el espectro Raman de la referencia Y414 no se había podido obtener mediante Raman de 785 nm ni mediante SERS.

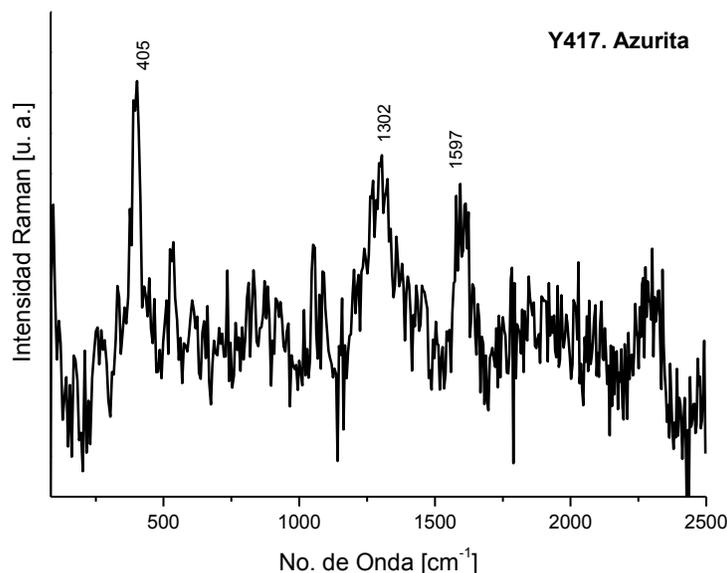
Los espectros Raman de la referencia Y416 y Y417 correspondientes a los pigmentos de laca rubia y azurita natural respectivamente, no se había podido identificar mediante espectroscopia Raman convencional ni SERS.

La figura 4.29 muestra el espectro Raman 1064 nm de la referencia Y416, en donde las bandas en 467, 1315 y 1692  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden al extracto de la planta *rubia tinctorium*. En 1051  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda más intensa del blanco de Pb, mientras en 1445  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda atribuida al aceite de linaza.



**Figura 4.29.** Espectro de Y416 correspondiente a la laca rubia obtenido con el equipo Raman de 1064 nm

El espectro Raman de 1064 nm de la referencia Y417 (figura 4.30), se puede observar la banda más intensa de la azurita en 405  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente se observan bandas en 1302  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al aceite de linaza y en 1597  $\text{cm}^{-1}$  que no se ha podido identificar.



**Figura 4.30.** Espectro Raman de 1064 nm de Y417 correspondiente a la referencia de azurita.

En el apéndice B se encuentran los espectros Raman de 1064 nm de la tabla Y4 con sus respectivas asignaciones.

La tabla 4.3 muestra de manera general en qué casos las mediciones con espectroscopia Raman de 785 nm, SERS y Raman de 1064 nm fueron exitosas para la tabla Y4. Cabe mencionar que el espectro SERS siempre fue de mejor calidad que los obtenidos con espectroscopia Raman de 785 nm, en donde fue necesario un flujo de helio para evitar del daño provocado por la energía depositada por el láser [69].

En particular, con el láser de 785 nm y con SERS es posible obtener espectros de los colores ocres, debido a que se necesita una energía mayor para poder observar el efecto Raman.

Por otro lado, el equipo Raman cuyo láser es de 1064 nm resultó ideal en la caracterización de pigmentos orgánicos que no pudieron ser obtenidos mediante Raman de 785 nm y SERS.

Ninguno de los diferentes láseres ni SERS fueron exitosos en la medición de los pigmentos de sombra tostada, ocre alemán, betún de judea, esmalte, resinato de Cu, malaquita y negro de vid francés.

**Tabla 4.3.** Mediciones realizadas con espectroscopia Raman de la tabla Y4.

Ocre de mina inglés ○ ● ●	Oropimente ○ ● ●	Amarillo de Pb-Sn II ○ ● ●	Gualda ●	Arzica ●
Pardo antilope ○ ●	Sombra tostada	Ocre alemán	Tierra de siena ●	Betún de judea
Bermellón ○ ● ●	Hematita natural ○ ● ●	Minio ○ ● ●	Cochinilla ●	Alizarina ○ ● ●
Laca rubia ●	Azurita natural ●	Esmalte	Lapislázuli ○ ●	Índigo ○ ● ●
Resinato de Cu	Malaquita	Tierra verde de Verona ○ ●	Negro de huesos o marfil ○ ● ●	Negro de Vid francés

**Notacion.** Medicion exitosa con: ○ Raman 785 nm, ● SERS, ● Raman 1064 nm

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En años recientes, la espectroscopia Raman ha emergido como una técnica atractiva en el estudio de los materiales, particularmente aquellos pertenecientes al patrimonio cultural, debido a su alta especificidad y a su carácter no destructivo y no invasivo.

Algunos materiales utilizados en obras de arte, en particular aquellos de origen orgánico, presentan fluorescencia, fenómeno que compite con el efecto Raman, por lo que en la actualidad, el mayor reto de esta técnica consiste en disminuir el fondo de fluorescencia haciendo posible la lectura de un espectro característico. La espectroscopia Raman Amplificada en Superficie (SERS), y el uso de un láser de longitud de onda de 1064 nm, fueron una parte fundamental en la adquisición de espectros Raman característicos de pigmentos y colorantes de referencia en este trabajo, los cuales servirán para futuras investigaciones en obras originales.

La espectroscopia Raman debe ser complementada con otras técnicas no destructivas y no invasivas para un estudio complementario. En particular se estableció la metodología de estudio de documentos coloniales tipo códice con infrarrojo de falso color, fluorescencia de rayos X, espectroscopia Raman y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier.

En las siguientes secciones se muestran las conclusiones particulares de cada apartado estudiado en este trabajo.

### 5.1 SERS: Caracterización del sustrato

Mediante la evaluación con espectroscopia UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión y con el equipo zetasizer se encontró que las nanopartículas en suspensión coloidal fueron aptas para su uso como sustrato de SERS, pues el diámetro promedio de nanopartícula fue de 12-16 nm, además de que el plasmón de superficie estuvo alrededor de 435 nm, que es cercano a nanopartículas aisladas de Ag. Debido al tiempo que ha pasado desde que el coloide fue elaborado, se pudo observar la formación de agregados de nanopartículas de alrededor de 88 nm de diámetro, lo que resultó conveniente, debido a que es más probable la formación de los “hot-spots” en los intersticios de los agregados de nanopartículas.

### 5.2. Raman y SERS en colorantes

La caracterización de colorantes de referencia mediante espectroscopia Raman convencional de 785 nm fue imposible debido a la fluorescencia de estos materiales. El conjunto de

las técnicas SERS y el equipo Raman portátil con un láser de 1064 nm demostraron ser muy eficaces en la caracterización de los colorantes de referencia.

Mediante espectroscopia Raman de 1064 nm se pudieron obtener espectros de cochinilla, achiote, zacatlaxcalli, palo mora, laca de nacazolotl y caoba, mientras que con SERS se obtuvieron espectros de cochinilla (aunque de menor calidad), achiote, zacatlaxcalli, cempazuchitl, Palo de Brasil, matlalli, tinta de nacazolotl (aunque solo se observaron bandas correspondientes al palo de Brasil), caoba y azul Maya.

Aunque las lacas de zacatlaxcalli, palo mora y cempazuchitl poseen cromóforos cuya estructura es similar, los espectros Raman tienen la característica de ser una huella digital para cada tipo de laca, es decir, aunque tienen algunas bandas similares, sus intensidades varían, con lo que en principio mediante esta técnica se podría identificar la presencia de estos materiales en una obra original.

El matlalli resultó importante debido a que en la época prehispánica, son pocas las fuentes de color azul. Se logró obtener el espectro SERS de matlalli. Debido a que no se ha reportado algún tipo de análisis sobre el cromóforo de matlalli, en este estudio no se pudo identificar el tipo de compuesto mayoritario. Sin embargo, este espectro servirá como referencia en la identificación de una obra original.

Por todo lo anterior, se pudo elaborar una base de espectros Raman de colorantes orgánicos de referencia que fueron utilizados en épocas prehispánicas.

### **5.3. Estudio del códice de Cuauhtinchan 2**

La técnica de infrarrojo de falso color es una técnica sustantiva que debe ser aplicada en el estudio de documentos coloniales tipo códice como una primera caracterización de los materiales presentes. Mediante las imágenes se pudo observar que el mapa presenta una composición muy homogénea. Mediante esta técnica se pudo identificar índigo en los azules y verdes, así como negro de carbón en los colores negros. Debido a que las imágenes de referencia con las que se cuenta en laboratorio son básicamente de pintura del siglo XVI-XIX, es difícil comparar los materiales presentes en el códice con estas imágenes, por lo que es necesario hacer un estudio complementario de infrarrojo de falso color de los colorantes utilizados en época prehispánica.

La fluorescencia de rayos X debido a su eficacia permitió diferenciar los pigmentos orgánicos de los inorgánicos, en donde los materiales orgánicos tuvieron como elementos mayoritarios al Ca, Fe y K que corresponden al fondo (papel amate y una posible capa de

preparación). Mediante esta técnica se encontró yeso en los blancos, así como un incremento de Si en los azules y verdes, correspondiente a la arcilla de paligorskita, además de mostrar que algunas anotaciones fueron elaboradas con la misma tinta ferrogálica.

El análisis con las técnicas vibracionales moleculares permitió la identificación de azul maya en los colores azules y verdes, en donde el índigo fue identificado con espectroscopia Raman (confirmando el análisis de infrarrojo de falso color) y la paligorskita con FTIR, con lo que se demuestra la complementariedad de ambas técnicas. Los blancos fueron esencialmente de anhidrita y se identificó negro de carbón con espectroscopia Raman. Los resultados del análisis de los colores rojos, amarillos-naranjas, ocre y encarnaciones no fueron concluyentes debido principalmente al fuerte fondo de fluorescencia en la espectroscopia Raman y a la falta de información proveniente de los colorantes utilizados en los espectros de FTIR, pero en principio, con base en estos análisis se supone la presencia de colorantes orgánicos en su elaboración.

El uso de un flujo de helio durante el análisis Raman impidió algún tipo de daño en la superficie del códice debido al láser incidente. Se logró el análisis del documento entero.

La metodología propuesta para el estudio de documentos coloniales, en particular del códice de Cuauhtinchan 2, permitió identificar los colores azules, verdes, blancos y negros. Para la identificación de los colores faltantes se propone un nuevo análisis con espectroscopia Raman de 1064 nm, el cual ha dado resultados favorables en el análisis de materiales colorantes orgánicos. En particular esta metodología no destructiva ha reducido la necesidad de zonas de muestreo o zonas que requieran análisis con SERS con el objetivo de caracterizar los colorantes faltantes.

#### **5.4. Raman de 1064 nm en pintura novohispana**

Los espectros de la tabla Y4 (preparada con técnicas y materiales propios del siglo XVI) fueron en general muy poco intensos debido a la energía del láser. En particular se obtuvieron espectros Raman de Gualda y Arzica, los cuales no se habían podido obtener mediante Raman convencional de 785 nm y SERS. Así mismo, se obtuvieron espectros de cochinilla, laca rubia y azurita de los que tampoco se había obtenido su espectro Raman.

Algunos pigmentos que no se pudieron caracterizar con el equipo Raman con un láser de 1064 nm como es el caso de los colores ocre, presentaron un espectro SERS bien definido [69], demostrando que estas técnicas son complementarias. Además proporcionaron información adicional a la ya existente de la base de datos SERS de pintura novohispana.

Hasta el momento no se ha podido adquirir un espectro de Raman de Y407 (sombra tostada), Y408 (ocre alemán), Y410 (betún de judea), Y418 (esmalte), Y421 (resinato de Cu), Y422 (Malaquita) y Y425 (negro de vid francés) de la tabla Y4, por lo que se propone hacer SERS sobre esta tabla utilizando un Raman de 532 nm, el cual es más cercano al plasmón de superficie de las nanopartículas de Ag.

### **5.5. Perspectivas**

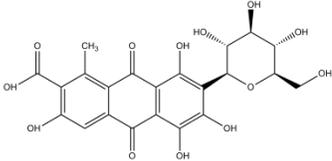
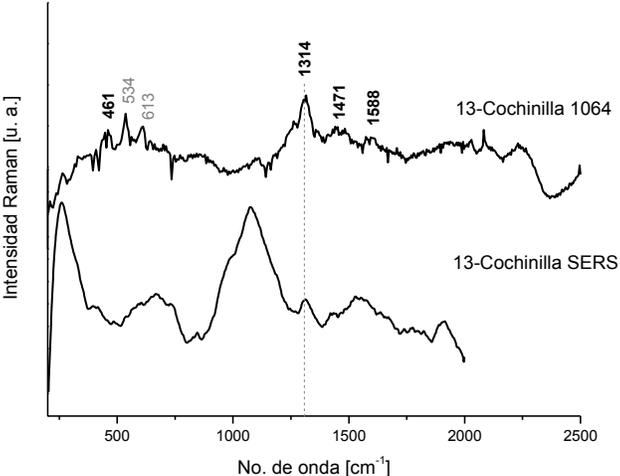
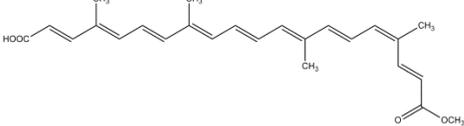
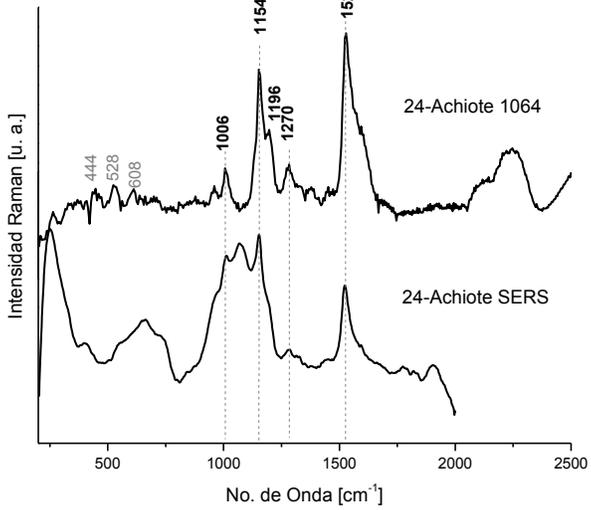
Con el objetivo de complementar las bases de datos de colorantes y pigmentos prehispánicos y novohispanos, se propone un análisis con la metodología propuesta después del envejecimiento de estas referencias, con el fin de observar la información que se podría llegar a obtener en una obra antigua.

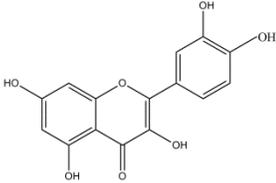
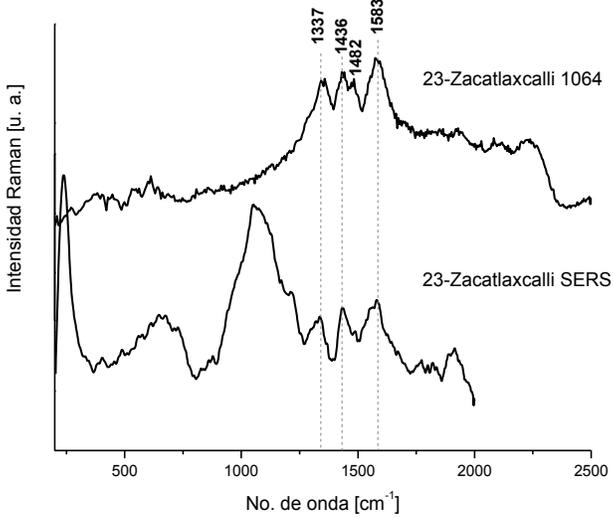
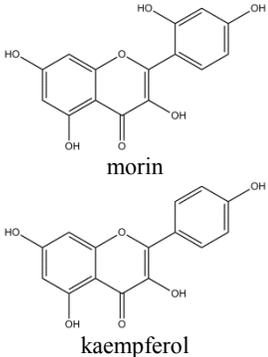
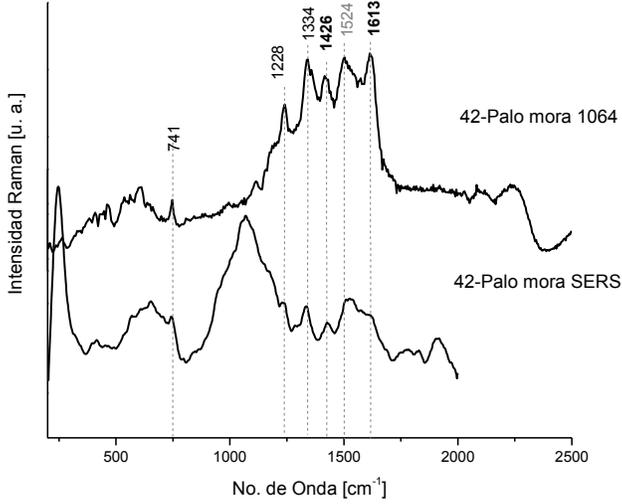
Realizar investigaciones de colorantes s través de la técnica micro-Raman, que permitirá obtener una mejor calidad de los espectros Raman en materiales heterogéneos, debido a la selección de un área menor de análisis de hasta 1  $\mu\text{m}$ .

Es necesario desarrollar una metodología de estudio con SERS de tal forma que las nanopartículas utilizadas puedan ser retiradas del objeto de estudio (bien cultural).

## APÉNDICE A

La siguiente tabla muestra los espectros Raman obtenidos de los colorantes de referencia, los cuales servirán como referencia en el estudio de obras originales.

<p><b>GRANA COCHINILLA</b></p> <p>Color: Rojo</p> <p>Fuente: Insecto <i>Dactylopius coccus</i></p> <p>Molécula principal: Ácido carmínico</p> 	 <p><b>-Bandas de ácido carmínico</b> -No identificadas</p>
<p><b>ACHIOTE</b></p> <p>Color: Rojo</p> <p>Fuente: Semillas de <i>Bixa Orellana</i></p> <p>Molécula principal: Bixina</p> 	 <p><b>-Bandas de bixina</b> -No identificadas</p>

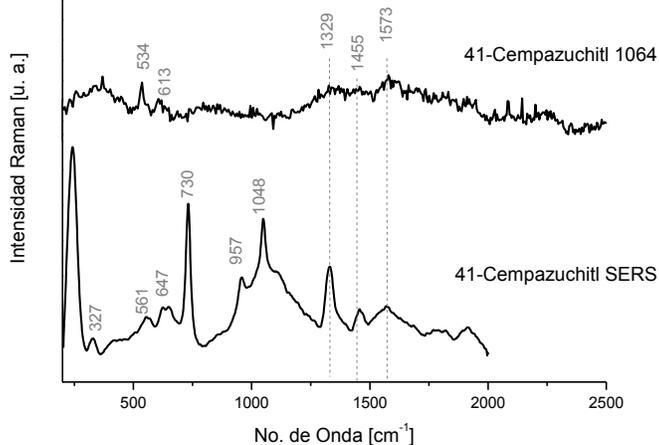
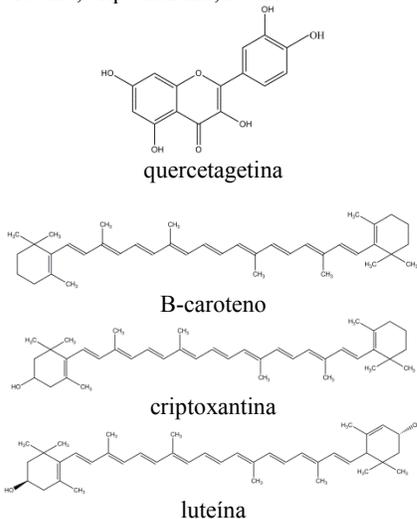
<p>ZACATLAXCALLI</p> <p>Color: amarillo</p> <p>Fuente: planta parásita <i>Cuscuta tinctoria</i></p> <p>Molécula principal: quercetina</p> 	 <p><b>-Bandas de quercetina</b></p>
<p>PALO MORA</p> <p>Color: Amarillo</p> <p>Fuente: <i>Maclura tinctoria</i></p> <p>Molécula principal: morin, kaempferol</p>  <p>morin</p> <p>kaempferol</p>	 <p><b>-Bandas de morin y kaempferol</b></p> <p>-Bandas de morin</p> <p>-No identificadas</p>

**CEMPAZUCHITL**

Color: Amarillo-naranja

Fuente: *Tagetes erecta*

Molécula principal: quercetagetina,  $\beta$ -caroteno, criptoxantina, luteína



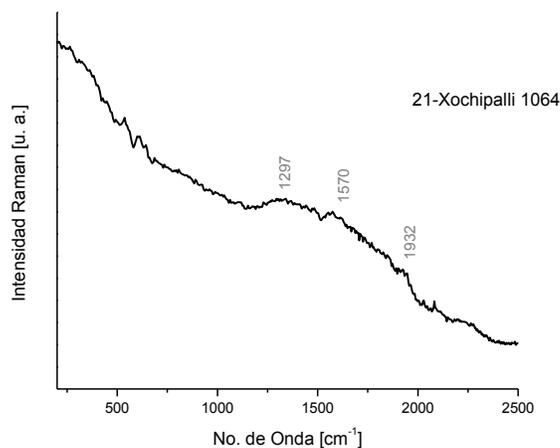
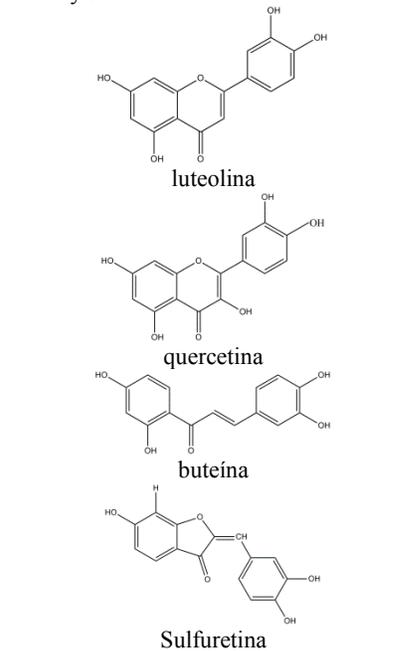
-No identificadas

**XOCHIPALLI**

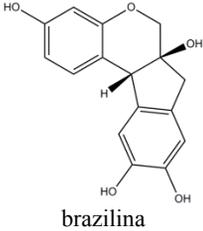
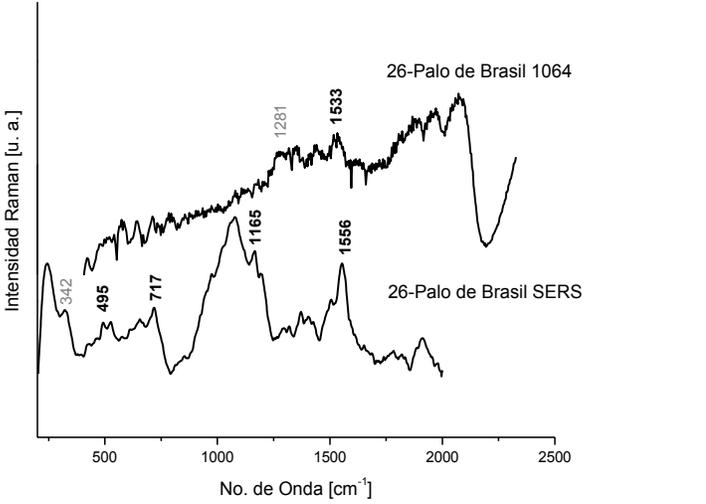
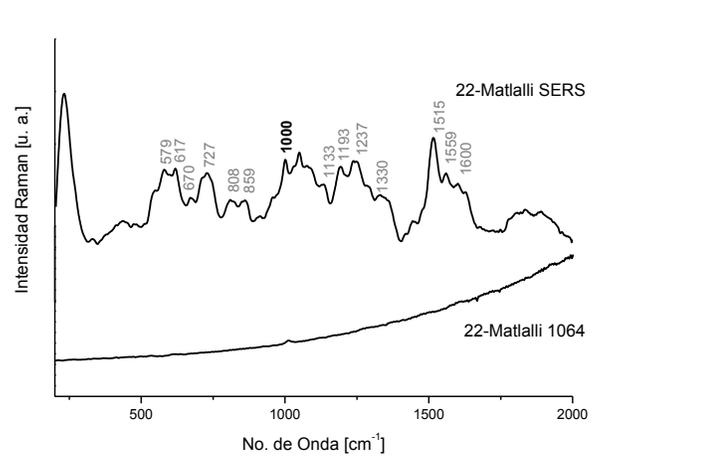
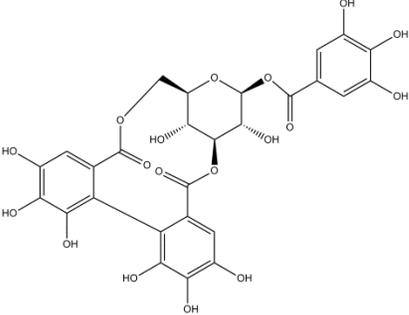
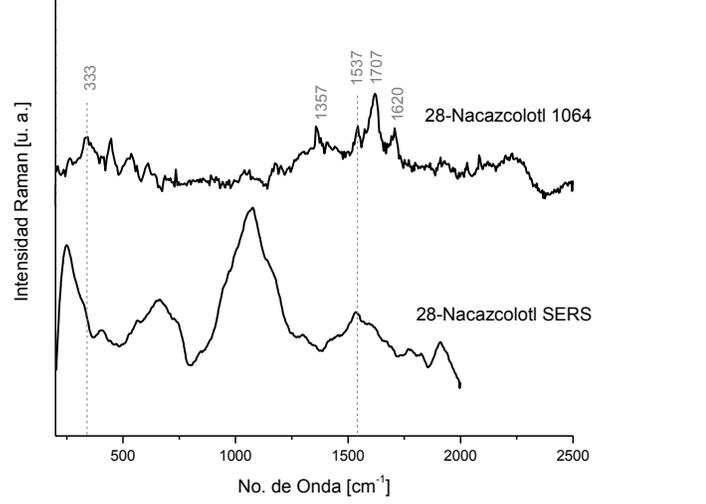
Color: Amarillo-naranja

Fuente: *Cosmos sulphureus*

Molécula principal: Luteolina, quercetina, buteína y sulfuretina



-No identificadas

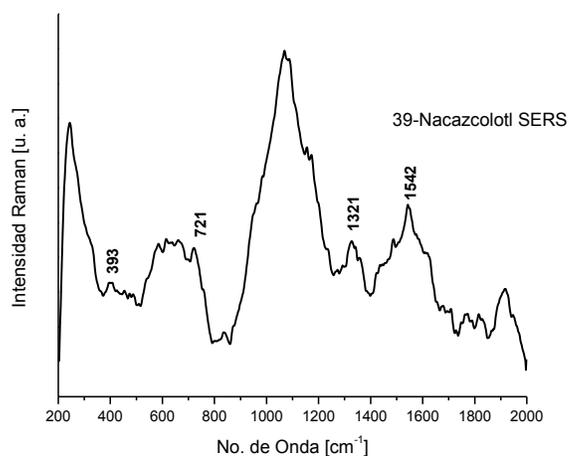
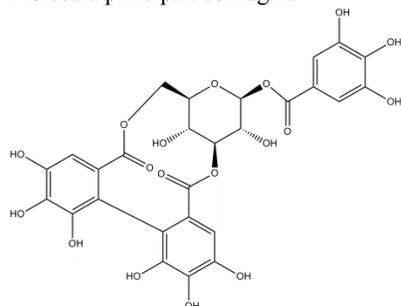
<p><b>PALO DE BRASIL</b></p> <p>Color: Rojo</p> <p>Fuente: <i>Haematoxylum brasiletto</i></p> <p>Molécula principal: Brazilina y brazileina</p>  <p>brazilina</p>	 <p>Intensidad Raman [u. a.]</p> <p>No. de Onda [cm<sup>-1</sup>]</p> <p>26-Palo de Brasil 1064</p> <p>26-Palo de Brasil SERS</p> <p>342, 495, 717, 1165, 1281, 1533, 1556</p> <p><b>-Bandas de brazilina y brazileina</b> -No identificadas</p>
<p><b>MATLALLI</b></p> <p>Color: Azul</p> <p>Fuente: <i>Commelina coelestis</i></p> <p>Molécula principal: Antocianinas</p>	 <p>Intensidad Raman [u. a.]</p> <p>No. de Onda [cm<sup>-1</sup>]</p> <p>22-Matlalli SERS</p> <p>22-Matlalli 1064</p> <p>579, 617, 670, 727, 808, 859, 1000, 1133, 1193, 1237, 1330, 1515, 1559, 1600</p> <p><b>-Yeso</b> -No identificadas</p>
<p><b>NACAZCOLOTL</b></p> <p>Color: Dorado</p> <p>Fuente: <i>Caesalpinia coriaria</i></p> <p>Molécula principal: corilagina</p> 	 <p>Intensidad Raman [u. a.]</p> <p>No. de Onda [cm<sup>-1</sup>]</p> <p>28-Nacazcolotl 1064</p> <p>28-Nacazcolotl SERS</p> <p>333, 1357, 1537, 1707, 1620</p> <p><b>-No identificadas</b></p>

NACAZCOLOTL (TINTA)

Color: Ocre

Fuente: *Caesalpinia coriaria*

Molécula principal: corilagina



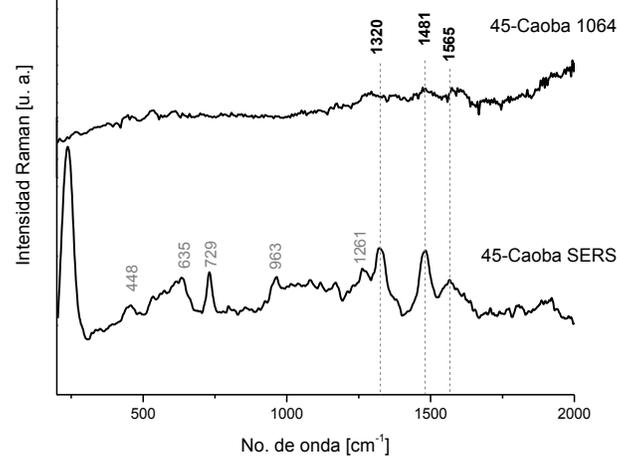
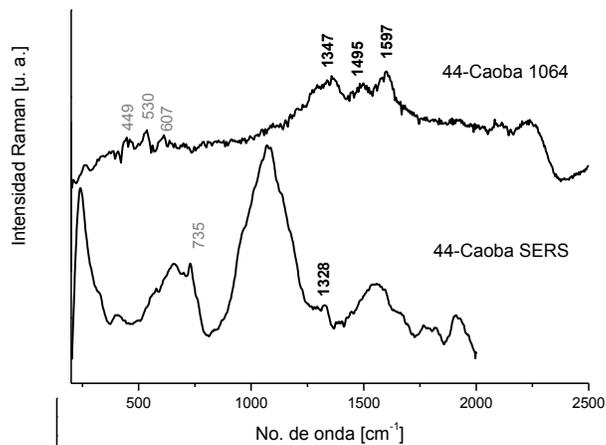
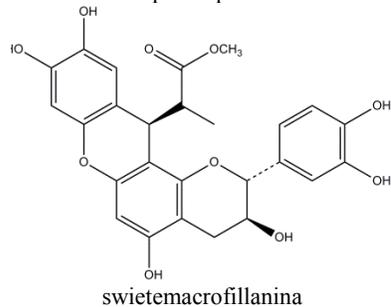
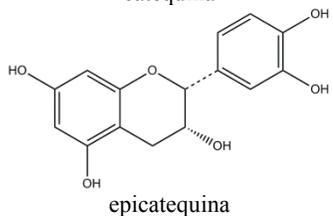
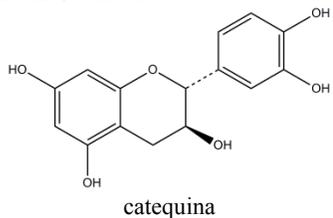
-Bandas de Palo de Brasil

CAOBA

Color: Pardo

Fuente: *Swietenia macrophylla*

Molécula principal: Catequina, epicatequina, swietemacrofillanina



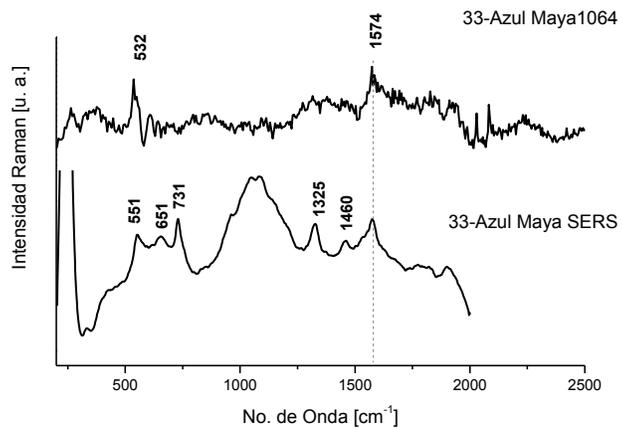
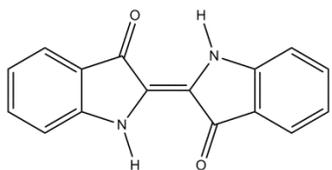
-Catequina  
-No identificadas

ÍNDIGO

Color: Azul

Fuente: *Indigofera suffruticosa*

Molécula principal: Indigotina



**-Bandas de índigo**

## APÉNDICE B

En el siguiente apartado se encuentran los resultados específicos del análisis del mapa de Cuauhtinchan 2 por infrarrojo de falso color, fluorescencia de rayos X, espectroscopia Raman e infrarrojo con transformada de Fourier de algunas secciones del mapa de Cuauhtinchan 2, las cuales se encuentran marcadas en color gris.

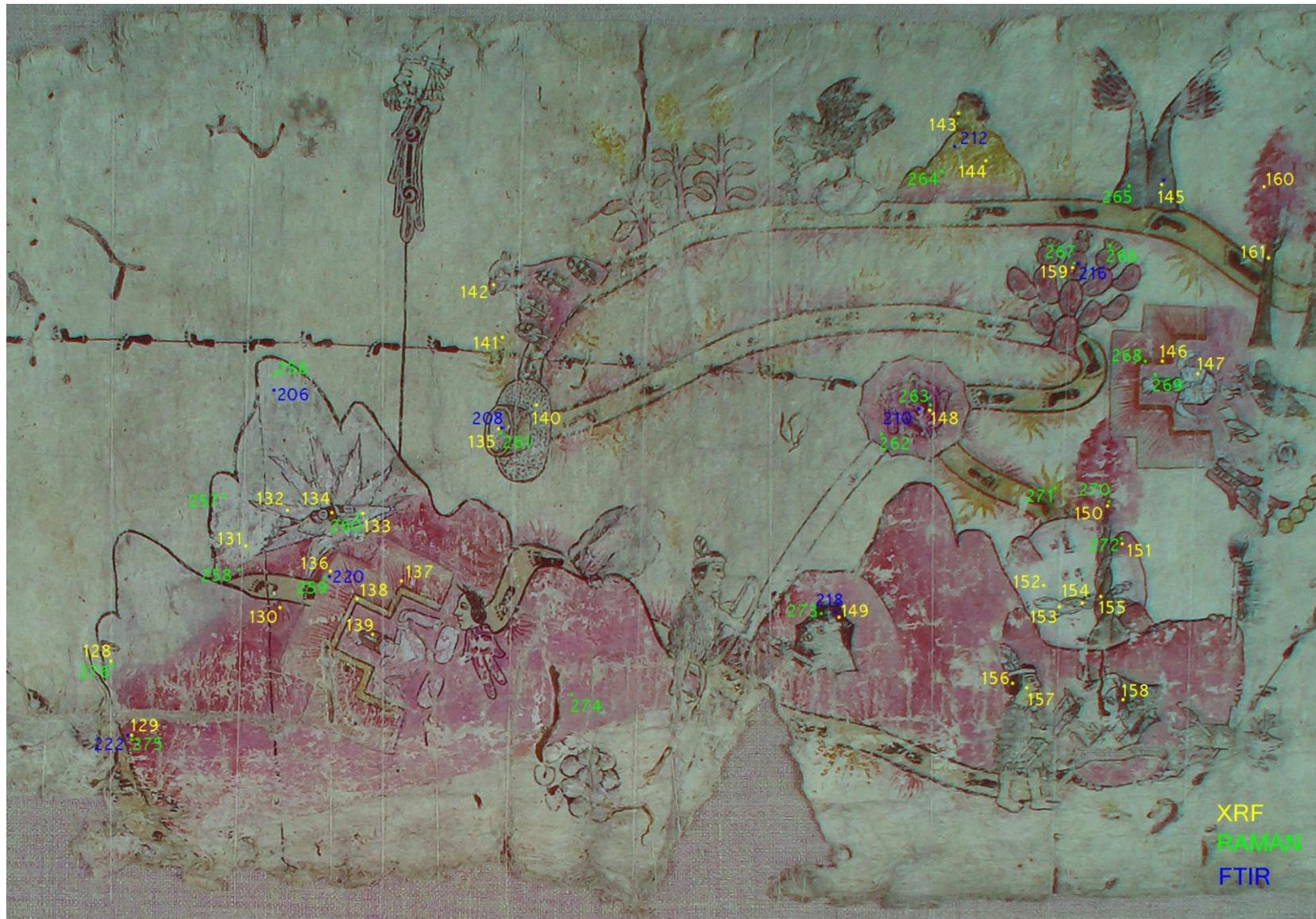


**Figura B1.** Secciones del mapa de Cuauhtinchan 2 que fueron seleccionadas para la presentación de resultados específicos.

Se presentan los resultados de las secciones E, K y O, primeramente se muestra los puntos de análisis en la imagen visible y falso color, después los resultados de XRF, Raman e infrarrojo. Las líneas discontinuas en las tablas de Raman significan que el espectro fue muy fluorescente y ninguna información se obtuvo del mismo.



Figura B2. Puntos de análisis con fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopias Raman e infrarrojo de la sección E del mapa de Cuauhtinchan 2.



**Figura B3.** Infrarrojo de falso color. Puntos de análisis con fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopias Raman e infrarrojo de la **sección E** del mapa de Cuauhtinchan 2.

		Al-Ka	Si-Ka	P-Ka	S -Ka	Cl-Ka	K -Ka	Ca-Ka	Ba-La	Ti-Ka	V -Ka	Cr-Ka	Mn-Ka	Fe-Ka	Cu-Ka	Zn-Ka	As-Ka	Sr-Ka
<b>Color</b>	<b>Punto</b>	<b>1.487</b>	<b>1.74</b>	<b>2.03</b>	<b>2.307</b>	<b>2.622</b>	<b>3.313</b>	<b>3.691</b>	<b>4.47</b>	<b>4.509</b>	<b>4.95</b>	<b>5.412</b>	<b>5.895</b>	<b>6.399</b>	<b>8.048</b>	<b>8.639</b>	<b>10.54</b>	<b>14.165</b>
BLANCO	128.OUT	0.0018	0.0037	0.0018	0.0878	0.0070	0.0524	0.7551	0.0000	0.0017	0.0000	0.0000	0.0046	0.0718	0.0000	0.0000	0.0000	0.0120
AZUL	129.OUT	0.0032	0.0237	0.0009	0.0424	0.0083	0.0874	0.6204	0.0000	0.0056	0.0000	0.0000	0.0103	0.1823	0.0000	0.0000	0.0063	0.0092
VERDE	130.OUT	0.0015	0.0166	0.0000	0.0411	0.0081	0.0919	0.6355	0.0000	0.0088	0.0000	0.0000	0.0091	0.1698	0.0000	0.0000	0.0059	0.0116
BLANCO	131.OUT	0.0012	0.0034	0.0012	0.0782	0.0057	0.0499	0.7664	0.0000	0.0023	0.0000	0.0000	0.0050	0.0771	0.0030	0.0000	0.0000	0.0065
BLANCO	132.OUT	0.0014	0.0052	0.0000	0.0894	0.0042	0.0673	0.7446	0.0016	0.0000	0.0000	0.0000	0.0069	0.0645	0.0000	0.0066	0.0000	0.0083
BLANCO	133.OUT	0.0020	0.0021	0.0018	0.1081	0.0011	0.0372	0.7998	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0049	0.0368	0.0000	0.0000	0.0000	0.0058
ROJO	134.OUT	0.0000	0.0107	0.0000	0.0285	0.0079	0.1750	0.6263	0.0059	0.0000	0.0024	0.0000	0.0070	0.1208	0.0000	0.0000	0.0000	0.0155
BLANCO	135.OUT	0.0000	0.0070	0.0009	0.0576	0.0049	0.0843	0.7084	0.0000	0.0040	0.0000	0.0000	0.0078	0.1177	0.0000	0.0000	0.0000	0.0074
VERDE	136.OUT	0.0022	0.0087	0.0016	0.0847	0.0011	0.0417	0.7746	0.0000	0.0022	0.0000	0.0000	0.0063	0.0712	0.0000	0.0000	0.0000	0.0058
VERDE-OSC.	137.OUT	0.0025	0.0184	0.0027	0.0615	0.0032	0.0643	0.7413	0.0000	0.0043	0.0010	0.0000	0.0047	0.0887	0.0000	0.0000	0.0000	0.0074
ROJO	138.OUT	0.0014	0.0065	0.0000	0.0473	0.0103	0.1043	0.7234	0.0000	0.0032	0.0016	0.0000	0.0070	0.0847	0.0000	0.0000	0.0000	0.0104
CAFÉ	139.OUT	0.0015	0.0130	0.0015	0.0769	0.0050	0.0736	0.7134	0.0000	0.0025	0.0018	0.0000	0.0073	0.0934	0.0000	0.0000	0.0000	0.0101
BLANCO	140.OUT	0.0021	0.0061	0.0000	0.0350	0.0070	0.0953	0.6692	0.0000	0.0055	0.0000	0.0000	0.0103	0.1544	0.0056	0.0000	0.0000	0.0094
ROJO	141.OUT	0.0030	0.0091	0.0015	0.0620	0.0027	0.0881	0.7209	0.0000	0.0030	0.0000	0.0000	0.0065	0.0942	0.0000	0.0000	0.0000	0.0090
AZUL	142.OUT	0.0014	0.0088	0.0000	0.0479	0.0090	0.1222	0.6624	0.0040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0110	0.1234	0.0000	0.0000	0.0000	0.0098
ROJO	143.OUT	0.0027	0.0122	0.0000	0.0166	0.0145	0.1327	0.6179	0.0090	0.0000	0.0000	0.0000	0.0096	0.1720	0.0000	0.0000	0.0000	0.0129
ROJO	144.OUT	0.0022	0.0107	0.0000	0.0299	0.0111	0.1249	0.6271	0.0000	0.0079	0.0000	0.0000	0.0111	0.1658	0.0000	0.0000	0.0000	0.0091
GRIS	145.OUT	0.0018	0.0046	0.0026	0.0769	0.0043	0.0694	0.7534	0.0000	0.0020	0.0000	0.0000	0.0056	0.0726	0.0000	0.0000	0.0000	0.0067
ROJO	146.OUT	0.0027	0.0083	0.0000	0.0326	0.0066	0.0989	0.6862	0.0000	0.0050	0.0000	0.0000	0.0086	0.1401	0.0000	0.0000	0.0000	0.0111
BLANCO	147.OUT	0.0016	0.0029	0.0024	0.0922	0.0019	0.0536	0.7908	0.0000	0.0004	0.0000	0.0000	0.0046	0.0440	0.0000	0.0000	0.0000	0.0057
AZUL	148.OUT	0.0035	0.0406	0.0000	0.0418	0.0022	0.0815	0.6489	0.0000	0.0072	0.0000	0.0000	0.0096	0.1466	0.0000	0.0057	0.0000	0.0124
NEGRO	149.OUT	0.0015	0.0093	0.0000	0.0537	0.0057	0.0953	0.7062	0.0000	0.0047	0.0025	0.0000	0.0107	0.1002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0102
AZUL	150.OUT	0.0019	0.0175	0.0031	0.0353	0.0027	0.0725	0.7228	0.0000	0.0047	0.0005	0.0000	0.0114	0.1156	0.0000	0.0000	0.0000	0.0120
GRIS	151.OUT	0.0030	0.0332	0.0000	0.0234	0.0020	0.1004	0.6072	0.0000	0.0085	0.0000	0.0000	0.0098	0.1865	0.0080	0.0000	0.0000	0.0128
BLANCO	152.OUT	0.0000	0.0023	0.0000	0.0776	0.0042	0.0575	0.7728	0.0000	0.0026	0.0000	0.0000	0.0076	0.0684	0.0000	0.0000	0.0000	0.0071
BLANCO	153.OUT	0.0018	0.0044	0.0012	0.0786	0.0014	0.0456	0.7348	0.0000	0.0033	0.0000	0.0000	0.0057	0.1180	0.0000	0.0000	0.0000	0.0051
BLANCO	154.OUT	0.0023	0.0042	0.0009	0.0902	0.0013	0.0530	0.7696	0.0000	0.0016	0.0000	0.0000	0.0048	0.0611	0.0000	0.0000	0.0000	0.0109
CAFÉ	155.OUT	0.0000	0.0084	0.0012	0.0509	0.0053	0.0864	0.7286	0.0021	0.0000	0.0000	0.0000	0.0074	0.0936	0.0000	0.0000	0.0000	0.0161
NEGRO	156.OUT	0.0020	0.0052	0.0000	0.0415	0.0067	0.0999	0.7006	0.0015	0.0000	0.0000	0.0000	0.0079	0.1179	0.0000	0.0000	0.0000	0.0168
ENCARNACION	157.OUT	0.0000	0.0046	0.0000	0.0388	0.0084	0.1184	0.6991	0.0023	0.0000	0.0000	0.0000	0.0077	0.1026	0.0000	0.0000	0.0000	0.0182
NEGRO	158.OUT	0.0000	0.0067	0.0000	0.0334	0.0110	0.1195	0.6732	0.0000	0.0041	0.0000	0.0000	0.0102	0.1188	0.0000	0.0000	0.0000	0.0232
VERDE	159.OUT	0.0000	0.0116	0.0016	0.0264	0.0070	0.0915	0.6113	0.0000	0.0103	0.0000	0.0000	0.0093	0.2196	0.0000	0.0000	0.0000	0.0114
VERDE	160.OUT	0.0028	0.0297	0.0000	0.0239	0.0089	0.1207	0.6355	0.0000	0.0080	0.0000	0.0000	0.0111	0.1479	0.0000	0.0000	0.0000	0.0115
CAFÉ	161.OUT	0.0026	0.0076	0.0008	0.0548	0.0059	0.0949	0.7230	0.0000	0.0033	0.0012	0.0045	0.0064	0.0874	0.0000	0.0000	0.0000	0.0076

Tabla B1. Intensidades normalizadas de los elementos presentes en los puntos analizados con XRF de la sección E.

**ESPECTROSCOPIA RAMAN, SECCION E**

Color	Punto	Asignación
blanco	cuahu_256	---
blanco	cuahu_257	---
azul	cuahu_258	---
amarillo	cuahu_259	---
blanco	cuahu_260	---
puntillismo	cuahu_261	---
azul	cuahu_262	---
azul	cuahu_263	---
gris	cuahu_264	---
gris	cuahu_265	---
amarillo	cuahu_266	---
verde	cuahu_267	Índigo
rojo	cuahu_268	Banda en 1314
azul	cuahu_269	---
verde	cuahu_270	Índigo
rojo	cuahu_271	---
verde	cuahu_272	---
negro	cuahu_273	Negro de carbón
azul	cuahu_274	---
azul	cuahu_275	índigo
blanco	cuahu_276	---

**ESPECTROSCOPIA FTIR, SECCION E**

Color	Punto	Asignación
blanco	206,207	Anhidrita
blanco-gris	208,209	Anhidrita
azul	210,211	Paligorskita
rojo	212,213	Papel
gris	214,215	Anhidrita
verde-azul	216,217	Paligorskita
negro	218,219	Fondo y una banda en 1031cm <sup>-1</sup>
verde-amarillo	220,221	Anhidrita
verde-azul	222,223	Fondo y una banda en 1031cm <sup>-1</sup>

**Tabla B2.** Resultados del análisis con espectroscopia Raman y FTIR de los puntos estudiados en la **sección E** del mapa de Cuauhtinchan 2.



Figura B4. Puntos de análisis con fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopias Raman e infrarrojo de la sección K del mapa de Cuauhtinchan 2.



**Figura B5.** Infrarrojo de falso color. Puntos de análisis con fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopias Raman e infrarrojo de la **sección K** del mapa de Cuahtinchan 2.

		Al-Ka	Si-Ka	P-Ka	S -Ka	Cl-Ka	K -Ka	Ca-Ka	Ba-La	Ti-Ka	V -Ka	Mn-Ka	Fe-Ka	Ni-Ka	Zn-Ka	As-Ka	Sr-Ka	Pb-La
<b>COLOR</b>	<b>PUNTO</b>	<b>1.487</b>	<b>1.74</b>	<b>2.013</b>	<b>2.307</b>	<b>2.622</b>	<b>3.313</b>	<b>3.691</b>	<b>4.47</b>	<b>4.509</b>	<b>4.95</b>	<b>5.895</b>	<b>6.399</b>	<b>0</b>	<b>8.639</b>	<b>10.54</b>	<b>14.165</b>	<b>10.55</b>
AZUL	332.OUT	0.0018	0.0153	0.0000	0.0086	0.0125	0.1345	0.5554	0.0000	0.0085	0.0000	0.0105	0.2265	0.0000	0.0129	0.0000	0.0136	0.0000
ROJO	333.OUT	0.0029	0.0086	0.0016	0.0715	0.0028	0.0919	0.7011	0.0000	0.0049	0.0000	0.0078	0.0965	0.0000	0.0000	0.0000	0.0105	0.0000
ROJO	334.OUT	0.0017	0.0035	0.0000	0.0733	0.0035	0.0725	0.7401	0.0019	0.0000	0.0000	0.0057	0.0886	0.0000	0.0000	0.0000	0.0092	0.0000
VERDE	335.OUT	0.0033	0.0216	0.0000	0.0387	0.0064	0.1119	0.6579	0.0000	0.0028	0.0000	0.0075	0.1393	0.0000	0.0000	0.0000	0.0106	0.0000
BLANCO	336.OUT	0.0019	0.0049	0.0030	0.1115	0.0003	0.0318	0.7943	0.0000	0.0006	0.0000	0.0041	0.0426	0.0000	0.0000	0.0000	0.0050	0.0000
AMARILLO	337.OUT	0.0022	0.0073	0.0019	0.0814	0.0014	0.0541	0.7753	0.0000	0.0017	0.0000	0.0040	0.0598	0.0000	0.0000	0.0000	0.0111	0.0000
AZUL	338.OUT	0.0029	0.0414	0.0000	0.0091	0.0036	0.0962	0.4127	0.0000	0.0174	0.0021	0.0173	0.3755	0.0000	0.0110	0.0000	0.0108	0.0000
BLANCO	339.OUT	0.0014	0.0028	0.0027	0.1185	0.0001	0.0220	0.8201	0.0000	0.0003	0.0000	0.0021	0.0245	0.0000	0.0000	0.0000	0.0055	0.0000
VERDE	340.OUT	0.0029	0.0407	0.0000	0.0126	0.0039	0.1318	0.5547	0.0067	0.0000	0.0000	0.0128	0.2229	0.0000	0.0000	0.0000	0.0110	0.0000
AZUL	341.OUT	0.0000	0.0252	0.0000	0.0258	0.0037	0.1138	0.5800	0.0000	0.0000	0.0000	0.0086	0.2429	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
AZUL	342.OUT	0.0033	0.0308	0.0000	0.0269	0.0026	0.1014	0.5707	0.0000	0.0112	0.0000	0.0108	0.2259	0.0000	0.0000	0.0000	0.0165	0.0000
AZUL	343.OUT	0.0028	0.0136	0.0000	0.0326	0.0102	0.1165	0.6568	0.0000	0.0036	0.0000	0.0106	0.1272	0.0000	0.0122	0.0000	0.0140	0.0000
VERDE	344.OUT	0.0027	0.0206	0.0000	0.0300	0.0030	0.0850	0.5876	0.0041	0.0129	0.0000	0.0093	0.2360	0.0000	0.0000	0.0000	0.0089	0.0000
MANCHA	345.OUT	0.0010	0.0036	0.0000	0.0133	0.0058	0.1832	0.6140	0.0000	0.0040	0.0000	0.0146	0.1374	0.0000	0.0000	0.0000	0.0231	0.0000
VERDE-OSC.	346.OUT	0.0023	0.0304	0.0000	0.0055	0.0055	0.1047	0.5490	0.0000	0.0125	0.0000	0.0139	0.2546	0.0000	0.0000	0.0000	0.0215	0.0000
BLANCO	347.OUT	0.0022	0.0067	0.0023	0.0846	0.0014	0.0378	0.7378	0.0000	0.0032	0.0000	0.0059	0.1105	0.0000	0.0000	0.0000	0.0075	0.0000
NEGRO	348.OUT	0.0000	0.0049	0.0000	0.0128	0.0039	0.0920	0.7415	0.0000	0.0040	0.0000	0.0094	0.1204	0.0000	0.0000	0.0000	0.0113	0.0000
ENCARNACION	349.OUT	0.0022	0.0058	0.0000	0.0239	0.0025	0.0645	0.7835	0.0000	0.0035	0.0000	0.0044	0.0970	0.0000	0.0000	0.0000	0.0129	0.0000
BLANCO	350.OUT	0.0017	0.0025	0.0027	0.1088	0.0000	0.0181	0.8264	0.0000	0.0000	0.0000	0.0032	0.0297	0.0000	0.0000	0.0000	0.0068	0.0000
AZUL	351.OUT	0.0031	0.0663	0.0000	0.0076	0.0007	0.1307	0.3123	0.0000	0.0271	0.0000	0.0179	0.4230	0.0000	0.0000	0.0000	0.0113	0.0000
ROJO	352.OUT	0.0000	0.0090	0.0000	0.0416	0.0087	0.1256	0.6899	0.0000	0.0033	0.0000	0.0080	0.1001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0137	0.0000
ROJO	353.OUT	0.0000	0.0045	0.0000	0.0613	0.0013	0.0764	0.7513	0.0050	0.0000	0.0000	0.0077	0.0825	0.0000	0.0000	0.0000	0.0098	0.0000
NEGRO	354.OUT	0.0000	0.0059	0.0019	0.0824	0.0017	0.0581	0.7632	0.0009	0.0033	0.0011	0.0048	0.0659	0.0000	0.0000	0.0000	0.0106	0.0000
BLANCO	355.OUT	0.0000	0.0000	0.0007	0.0811	0.0072	0.0767	0.7374	0.0009	0.0000	0.0000	0.0066	0.0835	0.0000	0.0000	0.0000	0.0058	0.0000
AZUL	356.OUT	0.0038	0.0370	0.0000	0.0214	0.0090	0.1596	0.5053	0.0000	0.0106	0.0000	0.0161	0.2264	0.0000	0.0000	0.0000	0.0107	0.0000
ROJO	357.OUT	0.0015	0.0100	0.0000	0.0231	0.0128	0.1438	0.6096	0.0000	0.0086	0.0000	0.0118	0.1626	0.0000	0.0000	0.0000	0.0115	0.0046
NEGRO	358.OUT	0.0013	0.0077	0.0000	0.0210	0.0161	0.1463	0.6158	0.0000	0.0072	0.0000	0.0087	0.1542	0.0052	0.0000	0.0000	0.0164	0.0000
BLANCO	359.OUT	0.0016	0.0021	0.0000	0.0830	0.0050	0.0657	0.7478	0.0016	0.0000	0.0000	0.0042	0.0725	0.0000	0.0000	0.0000	0.0081	0.0084
NARANJA	360.OUT	0.0019	0.0058	0.0000	0.0596	0.0072	0.0961	0.6755	0.0037	0.0000	0.0000	0.0064	0.1269	0.0047	0.0000	0.0000	0.0121	0.0000
VERDE	361.OUT	0.0031	0.0270	0.0000	0.0123	0.0071	0.1390	0.4727	0.0000	0.0094	0.0013	0.0116	0.2642	0.0000	0.0085	0.0017	0.0158	0.0263
AMARILLO	362.OUT	0.0016	0.0039	0.0017	0.0764	0.0022	0.0718	0.7130	0.0016	0.0000	0.0000	0.0040	0.0760	0.0000	0.0000	0.0000	0.0113	0.0366
VERDE	363.OUT	0.0038	0.0321	0.0000	0.0131	0.0050	0.1277	0.4626	0.0000	0.0077	0.0024	0.0110	0.1848	0.0000	0.0000	0.0000	0.0152	0.1345
AMARILLO	364.OUT	0.0019	0.0049	0.0000	0.0528	0.0037	0.0859	0.5779	0.0020	0.0000	0.0005	0.0070	0.0880	0.0000	0.0043	0.0000	0.0072	0.1638
VERDE-OSC.	365.OUT	0.0029	0.0246	0.0015	0.0179	0.0081	0.1255	0.5676	0.0000	0.0081	0.0012	0.0138	0.1818	0.0000	0.0000	0.0000	0.0128	0.0341
PAPEL	366.OUT	0.0013	0.0119	0.0000	0.0124	0.0195	0.1865	0.6004	0.0019	0.0000	0.0000	0.0089	0.1034	0.0000	0.0000	0.0101	0.0178	0.0258

Tabla B3. Intensidades normalizadas de los elementos presentes en los puntos analizados con XRF de la sección K.

**ESPECTROSCOPIA RAMAN, SECCION K**

Color	Punto	Asignación
rojo	cuahu_128	---
rojo	cuahu_129	---
blanco	cuahu_130	---
rojo	cuahu_131	---
verde	cuahu_132	Índigo
blanco	cuahu_133	---
blanco	cuahu_134	Sulfato de calcio
negro	cuahu_135	Negro de carbón
azul	cuahu_136	---
azul	cuahu_137	Índigo
blanco	cuahu_138	Sulfato de calcio
azul	cuahu_139	Índigo
ocre	cuahu_140	---
rojo	cuahu_141	---
rojo	cuahu_142	---
azul	cuahu_143	---
negro	cuahu_144	---
azul	cuahu_145	Índigo

**ESPECTROSCOPIA FTIR, SECCION K**

Color	Punto	Asignación
blanco	0,1	Anhidrita
verde-azul	2,3	Palygorskuita
rojo	4,5	Fondo y banda en 1031 cm <sup>-1</sup>
papel	6,7	Fondo
verde claro	12,13	Paligorskita
verde oscuro	14,15	Paligorskita
amarillo	16,17	Anhidrita y banda en 1020 cm <sup>-1</sup>
blanco	18,19	Anhidrita
amarillo	20,21	Anhidrita y banda en 1020 cm <sup>-1</sup>
blanco	22,23	Anhidrita
verde	24,25	Fondo
negro	26,27	Fondo y banda en 1031 cm <sup>-1</sup>
papel	28,29	Fondo
rojo	30,31	Anhidrita, fondo y 1031 cm <sup>-1</sup>
ocre	32,33	Anhidrita y banda en 1020 cm <sup>-1</sup>
azul brillante	34,35	Paligorskita
verde	56,57	Paligorskita
blanco	58,59	Anhidrita
amarillo	60,61	Anhidrita y banda en 1020 cm <sup>-1</sup>
amarillo	62,63	Fondo
azul	64,65	Paligorskita
amarillo	66,67	Anhidrita y banda en 1020cm <sup>-1</sup>
rojo	68,69	Anhidrita y banda en 1020cm <sup>-1</sup>
azul-verde	70,71	Paligorskita

**Tabla B4.** Resultados del análisis con espectroscopia Raman y FTIR de los puntos estudiados en la **sección K** del mapa de Cuauhtinchan 2.

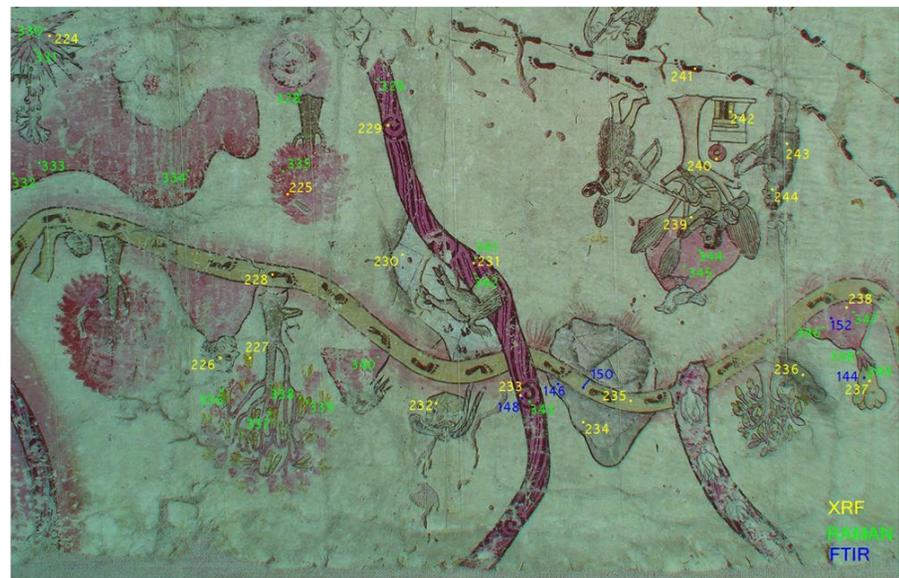
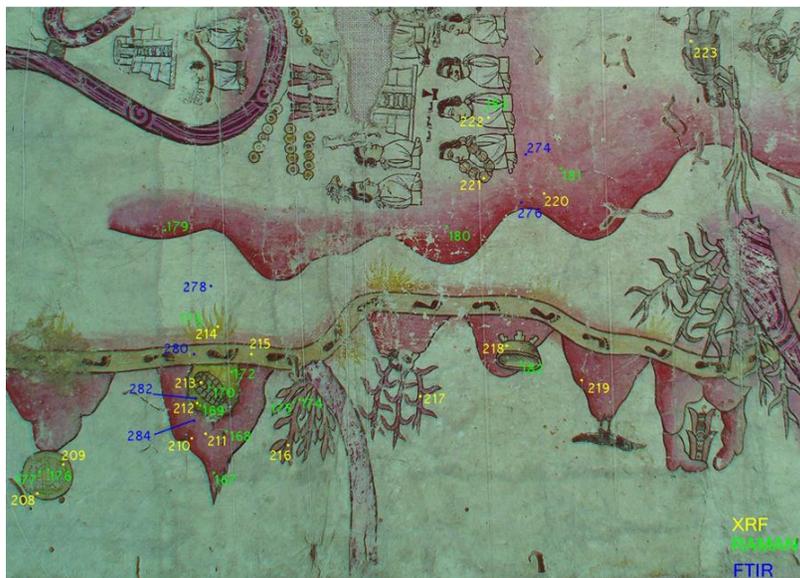
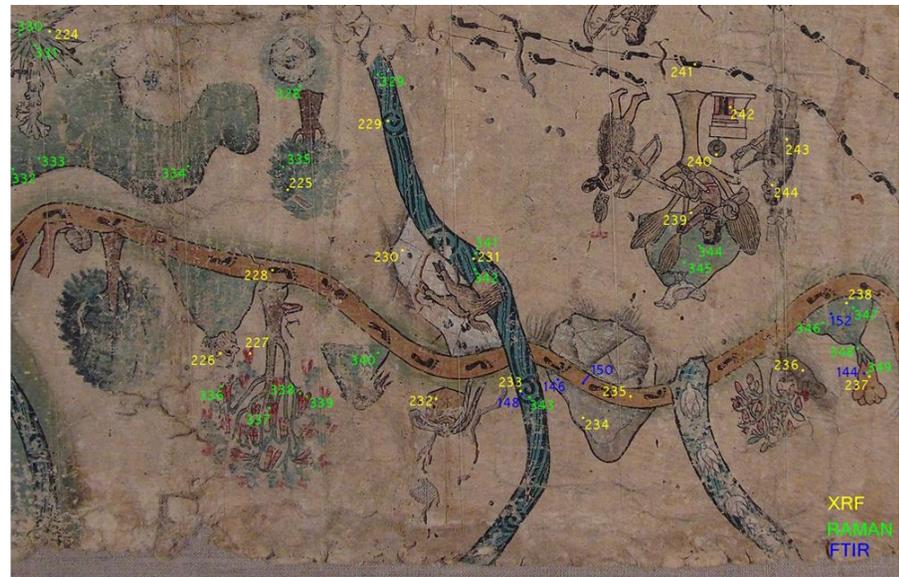
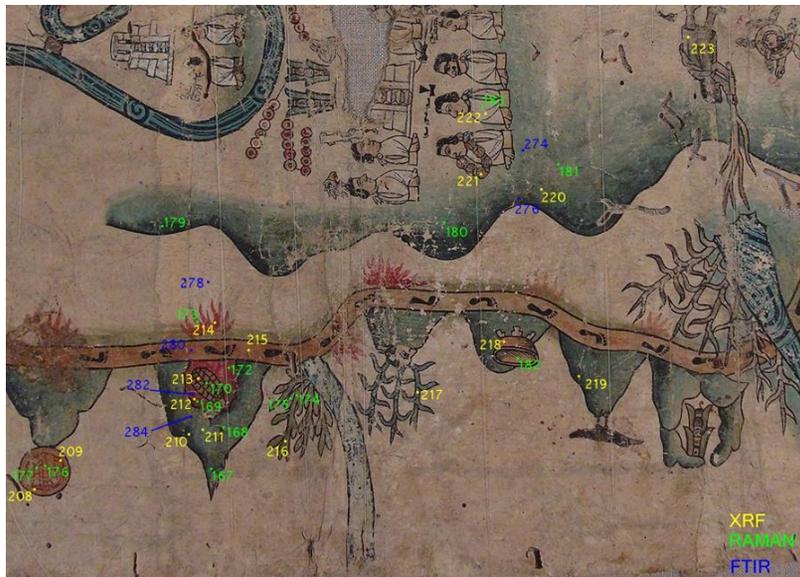


Figura B6. Imágenes visible e infrarrojo de falso color. Puntos de análisis con XRF, Raman y FTIR de la sección O del mapa de Cuauhtinchan 2.

		Al-Ka	Si-Ka	P-Ka	S -Ka	Cl-Ka	K -Ka	Ca-Ka	Ba-La	Ti-Ka	V -Ka	Mn-Ka	Fe-Ka	Zn-Ka	As-Ka	Sr-Ka	Pb-La
<b>Color</b>	<b>Energy</b>	<b>1.487</b>	<b>1.74</b>	<b>2.03</b>	<b>2.307</b>	<b>2.622</b>	<b>3.313</b>	<b>3.691</b>	<b>4.47</b>	<b>4.509</b>	<b>4.95</b>	<b>5.895</b>	<b>6.399</b>	<b>8.639</b>	<b>10.54</b>	<b>14.165</b>	<b>10.55</b>
NARANJA	208.OUT	0.0000	0.0059	0.0019	0.0673	0.0050	0.0946	0.7047	0.0000	0.0040	0.0000	0.0072	0.0959	0.0000	0.0000	0.0137	0.0000
ROJO	209.OUT	0.0018	0.0082	0.0013	0.0653	0.0024	0.0777	0.7310	0.0035	0.0000	0.0000	0.0047	0.0869	0.0051	0.0000	0.0122	0.0000
VERDE-OSC.	210.OUT	0.0023	0.0272	0.0010	0.0175	0.0057	0.1268	0.5796	0.0000	0.0090	0.0000	0.0138	0.1999	0.0000	0.0000	0.0172	0.0000
VERDE	211.OUT	0.0037	0.0398	0.0009	0.0134	0.0051	0.1591	0.4790	0.0000	0.0105	0.0000	0.0130	0.2595	0.0000	0.0000	0.0160	0.0000
ROJO	212.OUT	0.0015	0.0086	0.0000	0.0154	0.0117	0.1297	0.5797	0.0000	0.0098	0.0000	0.0107	0.2162	0.0000	0.0000	0.0166	0.0000
NARANJA	213.OUT	0.0016	0.0079	0.0028	0.0726	0.0032	0.0812	0.6913	0.0000	0.0044	0.0000	0.0057	0.1107	0.0074	0.0000	0.0112	0.0000
ROJO	214.OUT	0.0023	0.0061	0.0011	0.0652	0.0016	0.0655	0.7492	0.0000	0.0021	0.0006	0.0041	0.0889	0.0000	0.0000	0.0133	0.0000
NARANJA	215.OUT	0.0018	0.0071	0.0006	0.0718	0.0036	0.0915	0.7229	0.0019	0.0000	0.0007	0.0047	0.0847	0.0000	0.0000	0.0088	0.0000
VERDE	216.OUT	0.0036	0.0257	0.0010	0.0137	0.0078	0.1485	0.5578	0.0000	0.0093	0.0000	0.0120	0.2070	0.0000	0.0000	0.0137	0.0000
VERDE	217.OUT	0.0029	0.0234	0.0013	0.0451	0.0026	0.0809	0.7263	0.0000	0.0046	0.0000	0.0048	0.1005	0.0000	0.0000	0.0076	0.0000
NARANJA	218.OUT	0.0018	0.0072	0.0000	0.0405	0.0057	0.1081	0.6757	0.0000	0.0052	0.0000	0.0079	0.1376	0.0000	0.0000	0.0104	0.0000
VERDE-OSC.	219.OUT	0.0044	0.0329	0.0011	0.0126	0.0037	0.1404	0.5473	0.0000	0.0102	0.0000	0.0122	0.2245	0.0000	0.0000	0.0108	0.0000
VERDE	220.OUT	0.0031	0.0323	0.0000	0.0178	0.0042	0.1319	0.6090	0.0000	0.0078	0.0000	0.0115	0.1685	0.0000	0.0000	0.0139	0.0000
NARANA	221.OUT	0.0025	0.0077	0.0015	0.0679	0.0021	0.0795	0.7485	0.0000	0.0033	0.0000	0.0059	0.0696	0.0000	0.0000	0.0113	0.0000
BLANCO	222.OUT	0.0000	0.0048	0.0000	0.0516	0.0045	0.0761	0.7375	0.0000	0.0028	0.0000	0.0069	0.1047	0.0000	0.0000	0.0111	0.0000
GRIS	223.OUT	0.0000	0.0063	0.0000	0.0119	0.0122	0.1230	0.5660	0.0000	0.0125	0.0000	0.0121	0.2460	0.0000	0.0000	0.0099	0.0000
VERDE	224.OUT	0.0028	0.0263	0.0000	0.0350	0.0050	0.1018	0.6533	0.0000	0.0074	0.0007	0.0068	0.1492	0.0000	0.0000	0.0117	0.0000
AZUL	225.OUT	0.0026	0.0243	0.0009	0.0280	0.0039	0.0988	0.5958	0.0000	0.0070	0.0009	0.0115	0.2114	0.0068	0.0000	0.0081	0.0000
ENCARNACION	226.OUT	0.0010	0.0067	0.0000	0.0206	0.0091	0.1433	0.6034	0.0000	0.0085	0.0015	0.0092	0.1855	0.0000	0.0000	0.0111	0.0000
ROJO	227.OUT	0.0009	0.0084	0.0003	0.0225	0.0094	0.1274	0.6566	0.0000	0.0062	0.0000	0.0076	0.1493	0.0000	0.0000	0.0114	0.0000
NEGRO	228.OUT	0.0027	0.0059	0.0013	0.0693	0.0012	0.0889	0.7284	0.0000	0.0039	0.0000	0.0054	0.0846	0.0000	0.0000	0.0083	0.0000
AZUL	229.OUT	0.0033	0.0555	0.0016	0.0096	0.0006	0.0819	0.3230	0.0000	0.0202	0.0036	0.0182	0.4714	0.0000	0.0000	0.0111	0.0000
BLANCO	230.OUT	0.0021	0.0022	0.0031	0.1057	0.0000	0.0178	0.8208	0.0000	0.0010	0.0000	0.0021	0.0401	0.0000	0.0000	0.0051	0.0000
NEGRO	231.OUT	0.0034	0.0659	0.0000	0.0145	0.0011	0.1092	0.4489	0.0000	0.0158	0.0024	0.0133	0.3157	0.0000	0.0000	0.0097	0.0000
NARANJA	232.OUT	0.0025	0.0056	0.0018	0.0681	0.0023	0.0915	0.6971	0.0000	0.0022	0.0000	0.0067	0.1133	0.0000	0.0000	0.0090	0.0000
AZUL	233.OUT	0.0034	0.0702	0.0000	0.0102	0.0060	0.1402	0.4433	0.0127	0.0000	0.0000	0.0154	0.2858	0.0000	0.0000	0.0129	0.0000
GRIS	234.OUT	0.0015	0.0132	0.0000	0.0393	0.0118	0.1162	0.6252	0.0000	0.0087	0.0026	0.0104	0.1611	0.0000	0.0000	0.0100	0.0000
NARANJA	235.OUT	0.0024	0.0061	0.0012	0.0744	0.0040	0.0913	0.7248	0.0000	0.0030	0.0015	0.0058	0.0778	0.0000	0.0000	0.0078	0.0000
GRIS	236.OUT	0.0021	0.0074	0.0000	0.0307	0.0098	0.1030	0.6431	0.0000	0.0076	0.0016	0.0091	0.1758	0.0000	0.0000	0.0097	0.0000
NARANJA	237.OUT	0.0024	0.0052	0.0000	0.0557	0.0062	0.0874	0.7130	0.0040	0.0000	0.0000	0.0080	0.1049	0.0000	0.0000	0.0133	0.0000
AZUL	238.OUT	0.0045	0.0445	0.0000	0.0185	0.0052	0.1231	0.5169	0.0000	0.0066	0.0022	0.0141	0.2472	0.0000	0.0000	0.0171	0.0000
ENCARNACION	239.OUT	0.0024	0.0076	0.0000	0.0139	0.0101	0.1386	0.6380	0.0000	0.0088	0.0000	0.0115	0.1587	0.0000	0.0000	0.0103	0.0000
VERDE	240.OUT	0.0000	0.0248	0.0000	0.0130	0.0073	0.1282	0.5841	0.0000	0.0118	0.0033	0.0111	0.2094	0.0000	0.0000	0.0071	0.0000
NEGRO	241.OUT	0.0011	0.0068	0.0000	0.0189	0.0115	0.1507	0.6047	0.0000	0.0062	0.0000	0.0119	0.1802	0.0000	0.0000	0.0081	0.0000
ROJO	242.OUT	0.0015	0.0078	0.0000	0.0270	0.0138	0.1311	0.6710	0.0000	0.0065	0.0000	0.0123	0.1177	0.0000	0.0000	0.0111	0.0000
GRIS	243.OUT	0.0000	0.0043	0.0000	0.0484	0.0101	0.0932	0.6855	0.0000	0.0036	0.0030	0.0093	0.1327	0.0000	0.0000	0.0101	0.0000
ENCARNACION	244.OUT	0.0008	0.0034	0.0000	0.0308	0.0064	0.0759	0.6866	0.0000	0.0042	0.0000	0.0077	0.1588	0.0069	0.0019	0.0124	0.0042

Tabla B5. Intensidades normalizadas de los elementos presentes en los puntos analizados con XRF de la sección O

**ESPECTROSCOPIA RAMAN, SECCION O**

Color	Punto	Asignación
verde	cuahu_167	---
verde	cuahu_168	---
rojo	cuahu_169	---
rojo	cuahu_170	Banda en 1310 cm <sup>-1</sup>
rojo	cuahu_171	---
rojo	cuahu_172	---
rojo	cuahu_173	---
verde	cuahu_174	---
rojo	cuahu_175	---
naranja	cuahu_176	---
rojo	cuahu_177	---
azul	cuahu_179	---
azul	cuahu_180	índigo
azul	cuahu_181	---
ocre	cuahu_182	---
blanco	cuahu_183	---
azul	cuahu_328	---
azul	cuahu_329	índigo
azul	cuahu_330	---
azul	cuahu_331	índigo
azul	cuahu_332	índigo
azul	cuahu_333	---
azul	cuahu_334	índigo
azul	cuahu_335	---
rojo	cuahu_336	---
rojo	cuahu_337	---
rojo	cuahu_338	---
rojo	cuahu_339	---
azul	cuahu_340	---
azul	cuahu_341	índigo
azul	cuahu_342	índigo

azul	cuahu_343	índigo
azul	cuahu_344	---
azul	cuahu_345	---
azul	cuahu_346	---
azul	cuahu_347	índigo
azul	cuahu_348	---

**ESPECTROSCOPIA FTIR, SECCION O**

Color	Punto	Asignación
verde	274,275	Paligorskita
verde	276,277	Paligorskita
papel	278,279	Fondo y banda en 1031 cm <sup>-1</sup>
amarillo	280,281	Anhidrita y banda en 1020 cm <sup>-1</sup>
rojo	282,283	Fondo y banda en 1031cm <sup>-1</sup>
verde	284,285	Paligorskita
amarillo	144,145	Anhidrita y banda en 1020 cm <sup>-1</sup>
azul gris	146,147	Anhidrita
azul brillante	148,149	Paligorskita
ocre camino	150,151	Anhidrita y banda en 1020 cm <sup>-1</sup>
azul claro (azul verde)	152,153	Paligorskita

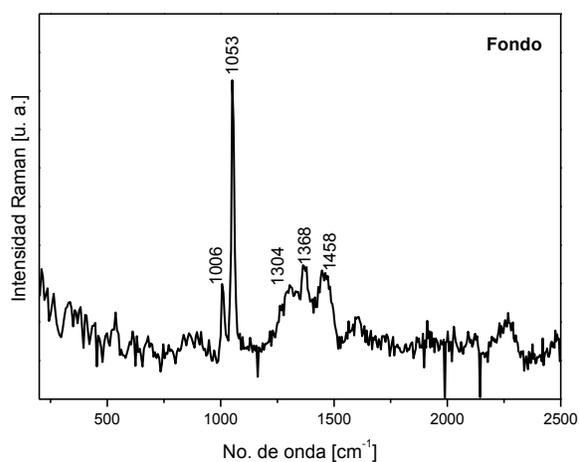
**Tabla B6.** Resultados del análisis con espectroscopia Raman y FTIR de los puntos estudiados en la **sección O** del mapa de Cuauhtinchan 2.

## APÉNDICE C

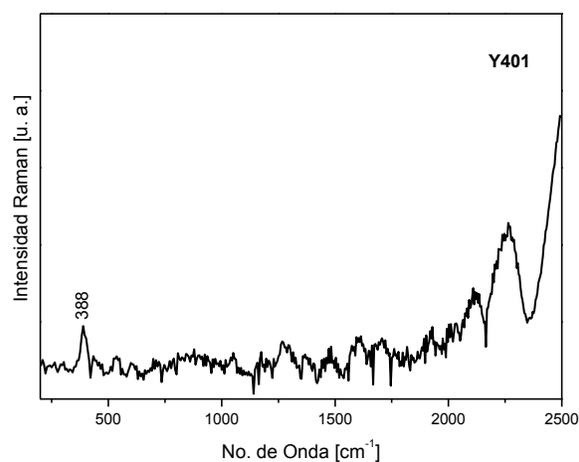
Los espectros Raman de 1064 nm que proporcionaron información del pigmento en la tabla Y4 están sombreados en la figura C1 y son los que se presentan a continuación con las condiciones de adquisición por pigmento.



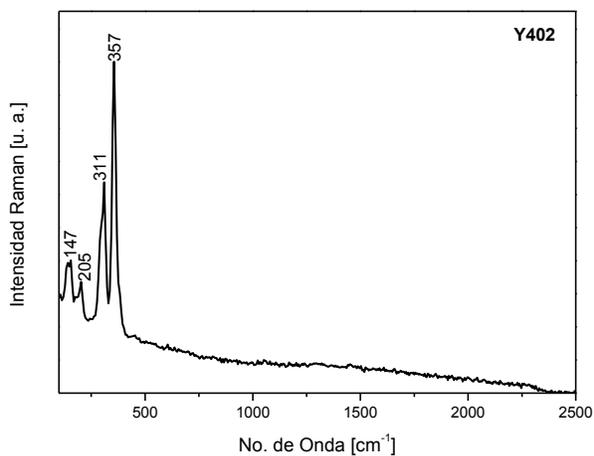
**Figura C1.** Distribución de los pigmentos en la tabla Y4. Los cuadros en gris representan los adquiridos con éxito mediante espectroscopia Raman de 1064 nm.



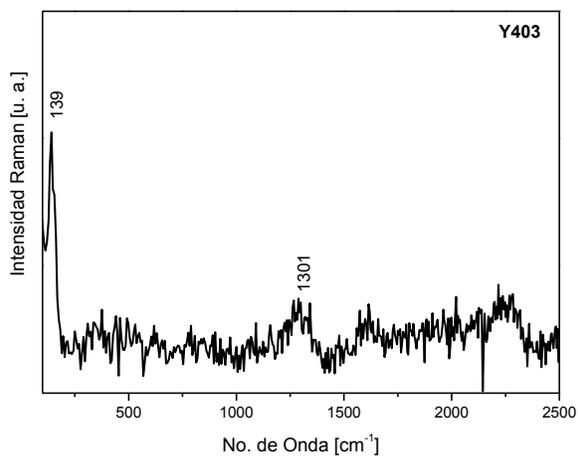
**Fondo.** 75.2 mW, 30 s, 5 average



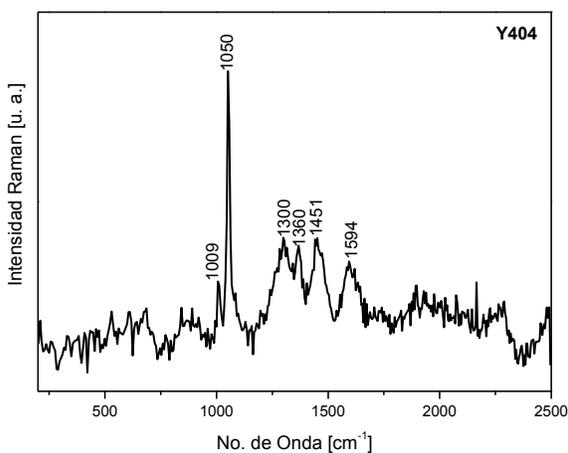
**Ocre de mina inglés.** 30.08 mW, 20 s, 5 average



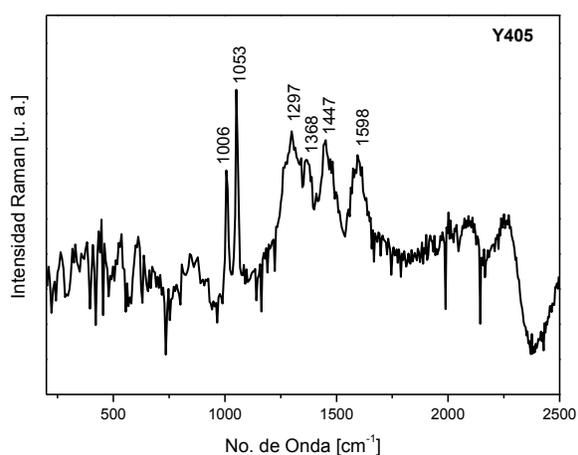
**Oropimente.** 37.2 mW, 3 s, 5 average



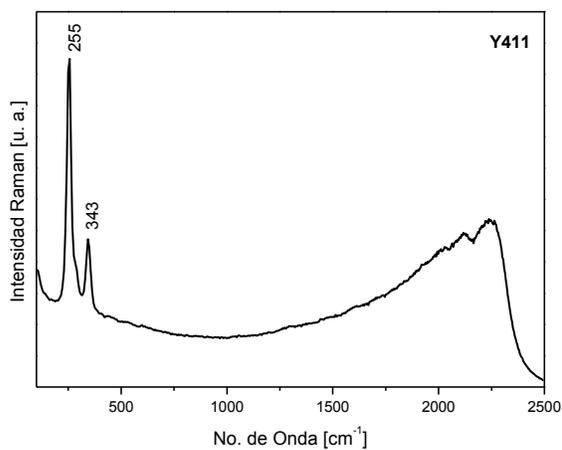
**Amarillo de Pb-Sn.** 75.2 mW, 10 s, 3 average



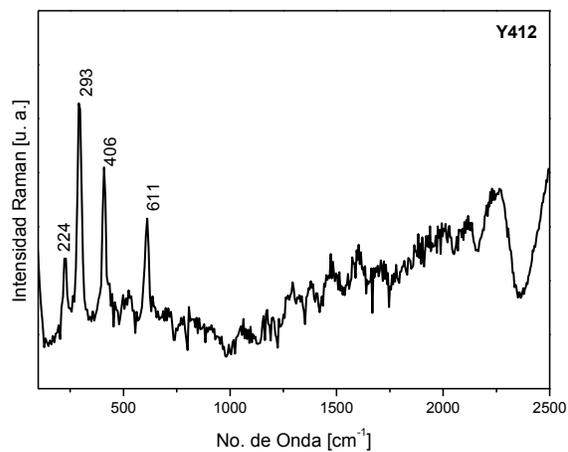
**Gualda.** 75.2 mW, 30 s, 5 average



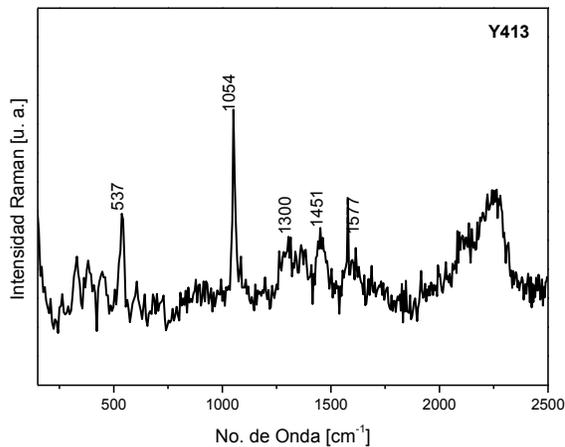
**Arzica.** 75.2 mW, 30 s, 5 average



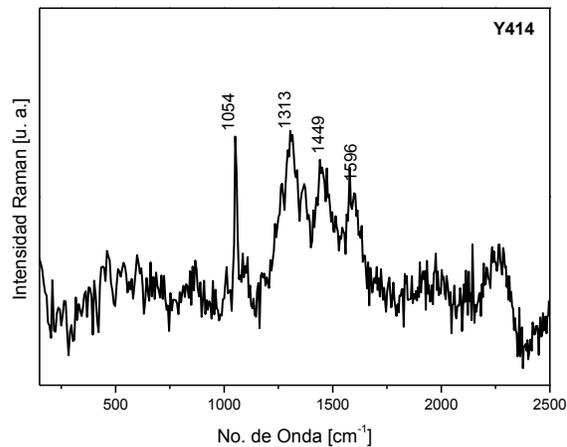
**Bermellón.** 75.2 mW, 10 s, 3 average



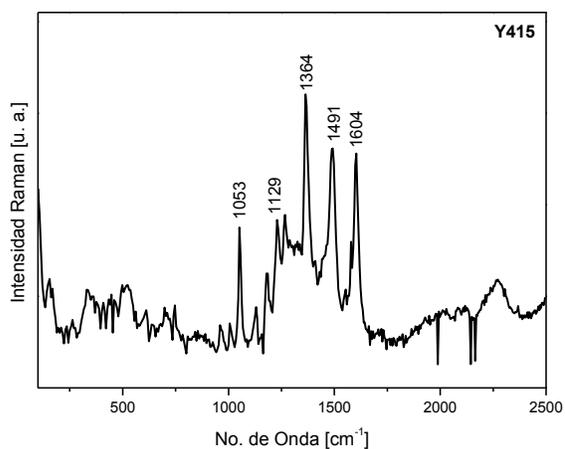
**Hematita.** 18.8 mW, 20 s, 10 average



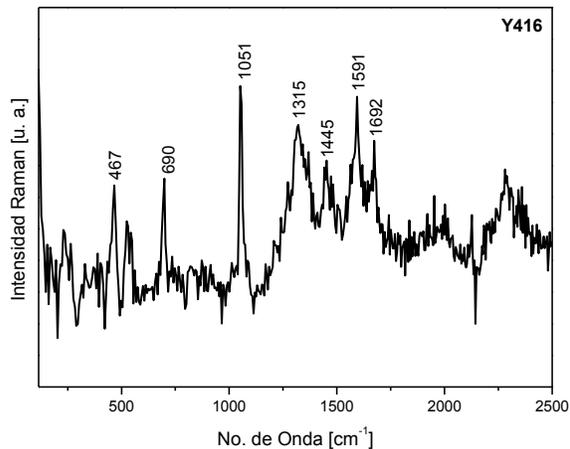
**Minio.** 75.2 mW, 10 s, 5 average



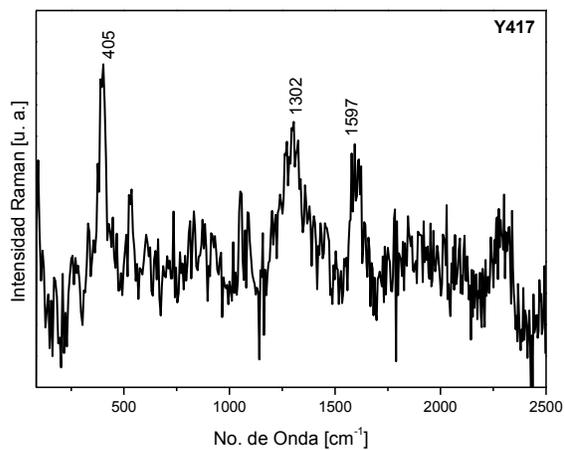
**Cochinilla.** 30.08 mW, 15 s, 10 average



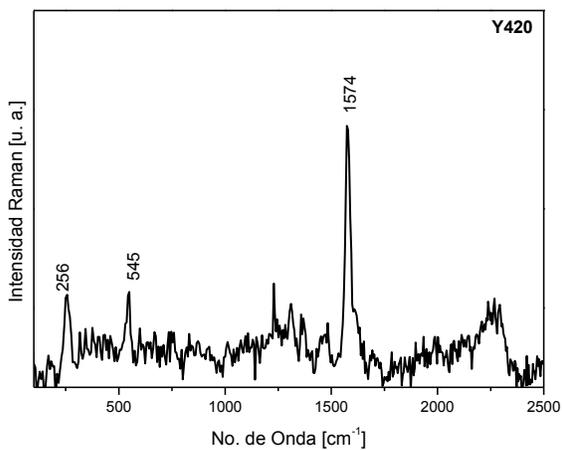
**Alizarina.** 37.6 mW, 30 s, 5 average



**Laca rubia.** 56.4 mW, 10 s, 1 average



**Azurita.** 37.6 mW, 10 s, 5 average



**Índigo.** 37.6 mW, 10 s, 1 average

**Tabla C1.** Caracterización de espectros Raman obtenidos de la tabla Y4 con el equipo de 1064 nm.

<b>Cuadrante</b>	<b>Bandas [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Material</b>
Fondo	1051 1304, 1458 1006	Blanco de Pb Aceite de linaza Yeso
Y401. Ocre de mina inglés	388	Ocre de mina inglés
Y402. Oropimente	147, 205, 311, 357	Oropimente
Y403. Amarillo de Pb-Sn	139 1301	Amarillo de Pb-Sn Aceite de linaza
Y404. Gualda	1009 1050 1300, 1451 1594	Yeso Blanco de Pb Aceite de linaza Luteolina
Y405. Arzica	1006 1053 1297, 1447 1598	Yeso Blanco de Pb Aceite de linaza Luteolina
Y406. Pardo antílope	---	---
Y407. Sombra tostada de chipre	---	---
Y408. Ocre alemán oscuro	---	---
Y409. Tierra de siena tostada	---	---
Y410. Betún de judea	---	---
Y411. Bermellón	255, 342	Cinabrio
Y412. Hematita	224, 293, 406, 611	Hematita
Y413. Minio	537 1054 1300, 1451	Minio Blanco de Pb Aceite de linaza
Y414. Cochinilla	1054 1313 1449	Blanco de Pb Cochinilla Aceite de linaza
Y415. Alizarina	1053, 1129, 1364, 1491, 1604	Las bandas no coinciden con las reportadas para alizarina
Y416. Laca rubia	467, 1315, 1692 1051 1445	Extracto de <i>Rubia Tinctorium</i> Blanco de Pb Aceite de linaza
Y417. Azurita	405 1302	Azurita Aceite de linaza
Y418. Esmalte	***	***
Y419. Lapislázuli	***	***
Y420. Índigo	256, 545, 1574	índigo

Cuadrante	Bandas [cm <sup>-1</sup> ]	Material
Y421. Resinato de Cu	***	***
Y422. Malaquita	---	---
Y423. Tierra verde de Verona	---	---
Y424. Negro de huesos	***	***
Y425. Negro de Vid	---	---

**Notación:** --- No se obtuvo ninguna señal en el espectro, \*\*\* Bandas correspondientes a blanco de Pb y aceite de linaza

# BIBLIOGRAFÍA

---

- <sup>1</sup> VANDENABEELE Peter, Francis Verpoort, Luc Moens. "Non-destructive analysis of paintings using transform Raman spectroscopy with fibre optics". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002, 32; 263-269.
- <sup>2</sup> LEONA Marco, Francesca Casadio, Mauro Bacci, Marcello Picollo. "Identification of the pre-columbian pigment Maya blue on Works of art by noninvasive UV-Vis and Raman Spectroscopic techniques". *Journal of the American Institute for Conservation*, 43, 2003; 39-54.
- <sup>3</sup> 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; 261-274.
- <sup>4</sup> 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.
- <sup>5</sup> 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.
- <sup>6</sup> LEE P. C., D. Meisel. "Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols". *J. Phys. Chem*, 1982; 86; 3391-3395.
- <sup>7</sup> RUVALCABA José Luis, Edgar Casanova, Nora Ariadna Pérez, María Angélica García. "HERAS: A helium jet to prevent damage on works of art in Raman experiments". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44; 1711-1717.
- <sup>8</sup> CASANOVA Edgar, Angélica García, José Luis Ruvalcaba, Víctor 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.
- <sup>9</sup> NAKAMOTO Kazuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds*. Sexta edición. Ed. Wiley, N. Y, 2009, pp. 5-468.
- <sup>10</sup> RAMAN C. V., .K. S. Krishnan. "A new of type of secondary radiation". *Nature*, 1928, 121; 365.
- <sup>11</sup> SKOOD Douglas A., F. James. Holler, T.A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición. Ed. Mc Graw Hill, Madrid, 2001, pp. 305-478.
- <sup>12</sup> VANDENABEELE Peter. *Practical Raman Spectroscopy. An introduction*. Ed. Wiley, 2013, Reino Unido, pp. 2-86.
- <sup>13</sup> HOLLAS J. Michael. *Modern Spectroscopy*. Cuarta edición. Ed Wiley, Chichester. 2004, pp. 44-141.
- <sup>14</sup> LARKIN Peter. J. IR and Raman spectroscopy. *Principles and spectral interpretation*. Ed. Elsevier. San Diego. 2011, pp. 2-32.
- <sup>15</sup> SKOOG Douglas, Donald West, F. Jamnes Holler. *Fundamentos de Química analítica*. Volumen dos. Ed. Reverté. Barcelona. 2001, pp. 604-607.
- <sup>16</sup> SHEA Dana A., Michael D. Morris. "Bone tissue Fluorescence Reduction for Visible Laser Raman Spectroscopy". *Applied Spectroscopy*, 2002, 56; 182-186.

- 
- <sup>17</sup> PELLETIER M. J., Robert Altkorn. "Efficient Elimination of Fluorescence Background from Raman Spectra Collected in a Liquid Core Fiber". *Applied Spectroscopy*, 2000, 54; 1387-1841.
- <sup>18</sup> DAY S. Joanna, Howell G. M. Edwards, Steven A. Dobrowski, Alison M. Voice. "The detection of drugs of abuse in fingerprints using Raman Spectroscopy I: latent fingerprints". *Spectrochimica Acta part A*, 2004, 60; 563-568.
- <sup>19</sup> MACDONALD A. M., P. Wyeth. "On the use of photobleaching to reduce fluorescence background in Raman Spectroscopy to improve the reliability of pigment identification on painted textiles". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 37; 830-835.
- <sup>20</sup> YANEY Perry Pappas. "Reduction of Fluorescence background in Raman Spectra by the Pulsed Raman Technique". *Journal of the Optical Society of America*, 1972, 62; 1297-1303.
- <sup>21</sup> MATOUSEK P., Tourie M., C. Ma, W. M. Kowk, D. Phillips, W. T. Torner, A. W. Parker. "Fluorescence suppression in resonance Raman spectroscopy using a high-performance picosecond Kerr Gate". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, 32; 983-988.
- <sup>22</sup> SCHMIDT B., S. Laimgruber, W. Zinth, P. Gilch. "A broadband Kerr shutter from femtosecond fluorescence spectroscopy". *Applied physics B*, 2003, 76; 809-814.
- <sup>23</sup> OSTICOLI Iacopo, Angela Zoppi, Emilio Mario Castellucci. "Fluorescence and Raman spectra on painting materials: reconstruction of spectra with mathematical methods". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2006, 37; 974-980.
- <sup>24</sup> ALIVISATOS A. P., T. D. Harris, P. J. Carroll, M. L. Steigerwald, L. E. Brus. "Electrons-vibration coupling in semiconductor clusters studied by resonance Raman spectroscopy". *Journal of Chemical Physics*. 1989, 90; 3463-3468.
- <sup>25</sup> OSEROFF A. R., R. H. Callender. "Resonance Raman Spectroscopy of Rhodopsin in Retinal Disk Membranes". *Biochemistry*. 1974, 13; 4243-4248.
- <sup>26</sup> CHENG Ji-xin, Andreas Volkmer, Lewis D. Book, X. Sunney Xie. "Multiplex Coherent anti-Stokes Raman Scattering Microspectroscopy and Study of Lipid Vesicles". *Journal of Physical Chemistry B*. 2002, 16; 8496-8498.
- <sup>27</sup> DIERINGEER Jon A., Adam D. Mc Farland, Nilan C. Shah, Douglas A. Stuart, Alyson V. Whitney, Chanda R. Yonzon, Matthew A. Young, Xiaoyou Zhang and Richard P. Van Duyne. "Surface enhanced Raman spectroscopy: new materials, concepts, characterization tools, and applications". *Faraday Discussions*. 2006, 132; 9-26.
- <sup>28</sup> FLEISCHMANN Martin, P. J. Hendra, A. J. McQuillan. "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode". *Chemical Physics Letters*, 1964, 26; 163-166.
- <sup>29</sup> SÁNCHEZ-CORTÉZ Santiago. *SERS en coloides. Óptica pura y aplicada*, 2006, 37; 32-42
- <sup>30</sup> MIE Gustav. "Beiträge zur trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen". *Annalen der physic*. 1908, 25; 377, 445.
- <sup>31</sup> LE RU Eric, Pablo Etchegoin. Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related plasmonic effects. Ed. Elsevier. Amsterdam. 2009, pp. 2009, pp. 121-131.
- <sup>32</sup> MOSKOVITS Martin." Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective". *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36; 485-496.

- 
- <sup>33</sup> XU Hongxing, Javier Aizpurua, Michael Kall and Peter Apell. "Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman Scattering". *Physical Review E*, 200, 62;4318-4324.
- <sup>34</sup> AROCA Ricardo. *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*. Ed. Wiley. Ontario. 2006, pp. 9-183.
- <sup>35</sup> LEE P. C., D. Meisel. "Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols". *J. Phys. Chem*, 1982; 86; 3391-3395.
- <sup>36</sup> BROSSEAU Christa L., Francesca Casadio. "Revealing the invisible: using Surface-enhanced Raman spectroscopy to identify minute remnants of color in Iinslow Homer's colorless skies". *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011, 42; 1305-1310.
- <sup>37</sup> JURASEKOVA Z., E. del Puerto, G. Bruno, J. V. García-Ramos, S. Sanchez-Cortes, C. Domingo. "Extractionless non-hydrolysis surface-enhanced Raman spectroscopic detection of historical mordant dyes on textile fibers". *Journal of Raman Spectroscopy*. 2010, 41; 1455-1461.
- <sup>38</sup> ROLDÁN María L., Silvia A. Centeno, Adriana Rizzo. "An improved methodology for the characterization and identification of sepia in Works of art by normal Raman and SERS, complemented by FTIR, Py-GC/MS, and XRF". *Journal of Raman Spectroscopy*. 2014, 45; 1160-1171.
- <sup>39</sup> 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.
- <sup>40</sup> 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.
- <sup>41</sup> SCHMIDT Bernd, Klaus Wetzig. "Special Ion Beam applications in materials analysis problems". *En: Ion Beams in materials processing and analysis*, 2013, pp. 387.
- <sup>42</sup> 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.
- <sup>43</sup> CARDON Dominique. *Natural Dyes. Sources, tradition, technology and science*. Ed. Archetype publications, 2007, London, pág. 1-668.
- <sup>44</sup> ANDERSON Arthur J. O. "Materiales colorantes prehispánicos". *Estudios de Cultura Náhuatl*, 1963, 4; 73-83.
- <sup>45</sup> HERNÁNDEZ Francisco. *Historia de las plantas de Nueva España*. [en línea] Imprenta Universitaria. México, 1966 [fecha de consulta: 18 de febrero de 2015]. Disponible en <http://www.ibiologia.unam.mx/plantasnuevaespana/index.html>
- <sup>46</sup> ROQUERO Ana. "Colores y colorantes de América". *Anales del Museo de América*, 1995, 3; 145-160.
- <sup>47</sup> LEE Raymond L. "Cochineal production and trade in New Spain to 1600". *The Americas*, 1948, 4; 449-473.
- <sup>48</sup> BORGES M. E., R. L. Tejera, L. Díaz, P. Esparza, E. Ibañez. "Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods". *Food Chemistry*, 2012, 132; 1855-1860.
- <sup>49</sup> CAYEROS Patricia. "Tejidos y tintes Coapaxtle". *Anales del Instituto de Investigaciones Estéticas*, 2008, 92; 207-222.

- 
- <sup>50</sup> TIRIMANA A. S. L. "Study of the carotenoid pigments of Bixa Orellana L. Seeds by Thin Layer Chromatography". *Microchimica Acta*, 1981, 76; 11-16.
- <sup>51</sup> JANSEN P. C. M., D. Cardon. *Plant resources of tropical Africa 3. Dyes and tannins*. Ed PROTA, 2005, Wageningen, pág 61.
- <sup>52</sup> DOMÉNECH-CARBÓ Antonio, María Teresa Doménech-Carbó, Laura Osete-Cortina, Francisco M. Valle-Algarra, David Butti. "Isomerization and redox tuning in 'Maya yellow' hybrids from flavonoid dyes plus palygorskite and kaolinite clays". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 194; 135-145.
- <sup>53</sup> SOTO Ruiz, Tania Carolina. *Aislamiento y caracterización del colorante derivado del zacatlaxcalli*. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México. México, D. F., 2015.
- <sup>54</sup> VASUDEVAN Padma, Suman Kashyap, Satyawati Sharma: "Tagetes: a multipurpose plant". *Bioresourse Technology*, 1997, 62; 29-35.
- <sup>55</sup> SIRIAMORN PUN Sirithon, Onanong Kaisoon, Naret Meeso. "Changes in colour, antioxidant activities and carotenoids (lycopene,  $\beta$ -carotene, lutein) of marigold flower (*Tagetes erecta* L.) resulting from different drying processes". *Journal of Functional Foods*, 2012, 4; 757-766.
- <sup>56</sup> WANG Hong, Guohua Cao, Ronald L. Prior. "Oxygen Radical Absorbing Capacity of Anthocyanins". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45; 304-309.
- <sup>57</sup> GILLIES A. C. M., C. Navarro, A. J. Lowe, A. C. Newton, M. Hernández, J. Wilson, J. P. Cornelli. "Genetic diversity in Mesoamerican populations of mahogany (*Swietenia macrophylla*), assessed using RAPDs". *Heredity*, 1999, 86; 722-732.
- <sup>58</sup> FALAH S., T. Suzuki, T. Katayama. "Chemical Constituents from *Swietenia macrophylla* Bark and Their Antioxidant Activity". *Pakistan journal of Biological Sciences*. 2008, 16; 2007-2012.
- <sup>59</sup> "Rhizophora mangle" [en línea], fecha de consulta 23 de febrero de 2015. Disponible en: [http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info\\_especies/arboles/doctos/58-rhizo1m.pdf](http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info_especies/arboles/doctos/58-rhizo1m.pdf)
- <sup>60</sup> CARRASCO David, Scott Sessions. "Una travesía interpretativa por el Mapa de Cuauhtinchan núm. 2". En: *Cueva, ciudad y nido de águila*. David Carrasco y Scott Sessions. University of New Mexico Press, 2010, 49-78.
- <sup>61</sup> STRAULINO Mariana. "La conservación y restauración digital del Mapa de Cuauhtinchan núm. 2". En: *Cueva, ciudad y nido de águila*. David Carrasco y Scott Sessions. University of New Mexico Press, 2010, 49-78.
- <sup>62</sup> YONEDA Keiko. *Mapa de Cuauhtinchan núm. 2. Editorial Porrúa*. 2005, México, pág. 15-20.
- <sup>63</sup> ARROYO Elsa, Manuel E. Espinosa, Tatiana Falcón, Eumelia Hernández. "Variaciones celestes para pintar el manto de la Virgen". *Anales del Instituto de Investigaciones Estéticas*, 2012, 100; 85-117.
- <sup>64</sup> TOVAR de Teresa Guillermo. *Pintura y escultura en Nueva España (1557-1640)*. Ed. Grupo Azabache. México, 1992, pp. 21-107.
- <sup>65</sup> CASANOVA González Edgar. *Espectroscopías Raman y SERS en el estudio del patrimonio cultural mexicano*. (Tesis de Doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México. México D. F., 2012.

- 
- <sup>66</sup> FALCÓN Álvarez Tatiana. *Tintes de otoño. Experimentación con plantas tintóreas para la reinterpretación de los saberes, tradiciones y usos del color en manuscritos indígenas*. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México. México D. F., 2014.
- <sup>67</sup> AGUILAR-TÉLLEZ Dulce María, José Luis Ruvalcaba-Sil, Pieterjan Claes, Diana González-González. "False color and Infrared Imaging for the Identification of Pigments in Paintings". *Cultural Heritage and Archaeological Issues in Materials Science II*. 2013, 161; 3-13.
- <sup>68</sup> RUVALCABA J. L., D. Ramírez, V. Aguilar, F. Picazo. "SANDRA: a portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage". *X-Ray Spectrometry*. 2010, 39; 338-345.
- <sup>69</sup> GARCÍA-BUCIO Ma. A., E. Casanova-González, J. L. Ruvalcaba-Sil. "Raman spectroscopy for the study of XVI-XVII centuries colonial paintings". *Cultural Heritage and Archeological Issues in Materials Sciences II*. 2013, 1618; 142-152.
- <sup>70</sup> 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 retablos". 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: 30 Marzo 20015.
- <sup>71</sup> LOFRUMENTO Cristiana, Marilena Ricci, Elena Platina, Mauricio Becucci, Emilio Castellucci. "SERS detection of red organic dyes in Ag-Agar gel". *Journal of Raman Spectroscopy*. 2013, 44; 47-54.
- <sup>72</sup> BRUNI Silvia, Vittoria Guglielmi, Federica Pozzi. "Historical organic dyes: a surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectral database on Ag Lee-Meisel colloids aggregated by NaClO<sub>4</sub>". *Journal of Raman spectroscopy*. 2011, 42; 1267-1281.
- <sup>73</sup> OLIVEIRA Luiz F. C., Sócrates O. Dantas, Eudes S. Velozo, Paulo S. Santos, Mauro C.C. Ribeiro. "Resonance Raman Investigation and semi-empirical calculation of the natural carotenoid bixin". *Journal of molecule structure*. 1997, 435; 101-107.
- <sup>74</sup> JURASEKOVA Z., J. V. Garcia-Ramos, C. Domingo, S. Sánchez-Cortes. "Surface-enhanced Raman scattering of flavonoids". *Journal of Raman Spectroscopy*. 2006, 37; 1239-1241.
- <sup>75</sup> OLIVEIRA Luiz F. C., Howell G. M. Edwards, Eudes S. Velozo, M. Nesbitt. "Vibrational spectroscopic study of brazilin and brazilin, the main constituents of brazilwood from Brazil". *Vibrational Spectroscopy*. 2002, 28; 243-249.
- <sup>76</sup> MERLIN Jean-Claude, Ahmed Statoua, Rymond Brouillard. "Investigation of the anthocyanins using resonance Raman microspectrometry". *Photochemistry*. 1985, 24; 1575-1581.
- <sup>77</sup> GAMSJAEGER Sonja, Malgorzata Baranska, Hartwig Schulz, Paul Heiselmayer, Murizio Musso. "Discrimination of carotenoid and flavonoid content in petals of pansy cultivars (*Viola x wittrockiana*) by FT-Raman spectroscopy". *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011, 42; 1240-1247.
- <sup>78</sup> BARAN Anna, Andrea Fiedler, Hartwig Schulz, Malgorzata Baranska. "In situ Raman and IR spectroscopic analysis of indigo dye". *Analytical Methods*. 2010, 2; 1372-1376.
- <sup>79</sup> POLETTE-NIEWOLD Lori Ann, Felicia S. Manciu, Brenda Torres, Manuel Alvarado Jr., Russell R. Chianelli. "Organic/inorganic complex pigments: Ancient colors Maya Blue". *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2007, 101; 1958-1973.
- <sup>80</sup> MURPHY Damien, Maria Norberta de Pinho. "An ATR-FTIR study of water in cellulose acetate membranes prepared by phase inversion". *Journal of membrane science*. 1995, 106; 245-257.

- 
- <sup>81</sup> AUGSBURGER M. S., E. Strasser, E. Perino, R.C. Mercader, J. C. Pedregosa. “FTIR and Mossbauer investigation of a substituted palygorskite: silicate with a channel structure”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1998, 59; 175-180.
- <sup>82</sup> BURGIO Lucia, Robin J. H. Clark. “Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation”. *Spectrochimica Acta Part A*. 2001, 57; 1491-1521.
- <sup>83</sup> BELL Ian M., Robin J. H. Clark, Peter J. Gibbs. *Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments*. [en línea] 2010. [última fecha de consulta: 29 marzo 2015]. Disponible en <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html>