



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN DE PINTURA ACRÍLICA DE USO ARTÍSTICO POR RMN Y
MICROSCOPIA. ESTUDIO DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO DE ALIMENTOS**

PRESENTA

RAÚL ADRIÁN MEJÍA GONZÁLEZ



MÉXICO, Cd. Mx.

2016



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. EN C. FRANCISCO ROJO CALLEJAS
VOCAL: DR. JOSÉ FEDERICO DEL RIO PORTILLA
SECRETARIO: DRA. NURIA ESTURAU ESCOFET
1er. SUPLENTE: DRA. ARACELI PATRICIA PEÑA ÁLVAREZ
2º SUPLENTE: M. EN H. A. SANDRA ZETINA OCAÑA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

DRA. NURIA ESTURAU ESCOFET

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. EN H. A. SANDRA ZETINA OCAÑA

SUSTENTANTE:

RAÚL ADRIÁN MEJÍA GONZÁLEZ

Tabla de contenido

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Estructura de la tesis	3
2.	OBJETIVOS	4
2.1.	Objetivo general	4
2.2.	Objetivos específicos:	4
3.	ANTECEDENTES	5
3.1.	Emulsiones acrílicas	5
3.2.	Pinturas acrílicas empleadas en el arte moderno	6
3.2.1.	Pigmentos y componentes sólidos mayoritarios	7
3.3.	Envejecimiento de pinturas acrílicas	8
3.4.	Técnicas de análisis tradicional	9
3.5.	Resonancia Magnética Nuclear	10
3.5.1.	Fundamentos	11
3.5.2.	Aplicación de la RMN a la caracterización de pintura moderna	13
3.6.	Microscopía	14
4.	METODOLOGÍA	16
4.1.	Muestras comerciales y experimentos realizados	16
4.2.	Envejecimiento acelerado	17
4.3.	Resonancia Magnética Nuclear	18
4.3.1.	Preparación de muestras	18
4.3.2.	Equipo de RMN	18
4.3.3.	Adquisición de espectros	19
4.3.4.	Procesamiento de espectros y análisis	20
4.4.	Espectrometría de masas	20

4.5.	Microscopía Óptica Digital	21
4.6.	Microscopía Electrónica de Barrido	21
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
5.1.	Caracterización de compuestos orgánicos	22
5.1.1.	Resonancia Magnética Nuclear	22
5.1.1.1.	Aglutinante Primal AC33	22
5.1.1.2.	Pintura acrílica rojo toluidina	30
5.1.1.3.	Pintura acrílica amarillo hansa	36
5.1.2.	Espectrometría de masas con análisis directo en tiempo real	43
5.1.2.1.	Pintura rojo toluidina	43
5.1.2.2.	Pintura amarillo hansa	43
5.2.	Caracterización de compuestos inorgánicos	44
5.2.1.	Microscopías: Óptica digital y Electrónica de barrido	44
5.2.1.1.	Aglutinante Primal AC33	44
5.2.1.2.	Pintura rojo toluidina	46
5.2.1.3.	Pintura amarillo hansa	47
5.3.	Estudio del envejecimiento acelerado.	48
5.3.1.	Resonancia Magnética Nuclear	49
5.3.2.	Espectrometría de masas	53
5.3.3.	Técnicas microscópicas	53
6.	CONCLUSIONES	57
7.	PERSPECTIVA	58
8.	REFERENCIAS	59

Lista de Abreviaturas, acrónimos y símbolos

δ	Desplazamiento químico
APE	Alquilfenilpolietoxilado (<i>alkylphenol ethoxylate</i>)
AQ	Tiempo de adquisición (<i>acquisition time</i>)
BSD	Detector de electrones retrodispersos (<i>Backscattered Detector</i>)
CDCl_3	Cloroformo deuterado
CHCl_3	Cloroformo
d1	Tiempo de espera en la relajación (<i>relaxation delay</i>)
DART	Análisis directo en tiempo real (<i>Direct Analysis in Real Time</i>)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d_6	Dimetilsulfóxido deuterado
DOSY	Espectroscopía de difusión ordenada (<i>Diffusion-ordered spectroscopy</i>)
EA	Acrilato de etilo (<i>Ethyl Acrylate</i>)
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (<i>Energy Dispersion Spectrum</i>)
EM	Espectrometría de masas
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear de enlaces múltiples (<i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence</i>)
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear de un único cuanto (<i>Heteronuclear Simple Quantum Coherence</i>)
LANCIC	Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural
MMA	Metacrilato de metilo (<i>Methyl Methacrylate</i>)
MEB	Microscopía electrónica de barrido
NS	número de transientes (<i>number of scans</i>)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
$\text{RMN-}^1\text{H}$	Resonancia Magnética Nuclear de protón
TD	Tamaño del dominio de tiempo (<i>time domain</i>)

Índice de tablas

Tabla 1.	Composición general de una pintura acrílica	7
Tabla 2.	Experimentos aplicados a las muestras acrílicas tras diferentes tiempos de exposición a radiación UV	17
Tabla 3.	Desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl ₃) del aglutinante Primal AC33	26
Tabla 4.	Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento (700 MHz, CDCl ₃) del derivado polietoxilado del 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il) fenol	29
Tabla 5.	Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento (700 MHz, CDCl ₃) del pigmento rojo toluidina	35
Tabla 6.	Desplazamientos químicos experimentales (700 MHz, CDCl ₃) y simulados de ¹³ C del pigmento amarillo hansa.	41
Tabla 7.	Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento (700 MHz, CDCl ₃) del pigmento amarillo hansa	42
Tabla 8.	Micrografías MOD y MEB del aglutinante acrílico a 0, 300 y 1170 h de envejecimiento acelerado	54
Tabla 9.	Micrografías MOD y MEB de la pintura rojo toluidina a 0, 300 y 1170 h de envejecimiento acelerado	55
Tabla 10.	Micrografías MOD y MEB de la pintura amarillo hansa a 0, 300 y 1170 h de envejecimiento acelerado	56

Índice de figuras

Figura 1. Técnicas usadas para el análisis de micromuestras de materiales del arte.....	9
Figura 2. Espectrómetro Bruker Avance III HD 700 MHz (campo magnético de 16.4 T).	19
Figura 3. Espectro RMN- ¹ H (700 MHz, CDCl ₃) del aglutinante Primal AC33.	22
Figura 4. Espectros del aglutinante acrílico Primal AC33 (700 MHz, CDCl ₃) 1D-DOSY.	23
Figura 5. Espectros (700 MHz, CDCl ₃) HSQC y HMBC del aglutinante acrílico Primal AC33.....	25
Figura 6. Espectros (700 MHz, CDCl ₃) HSQC y HMBC del emulsificante APE.	28
Figura 7. Espectro de RMN- ¹ H (700 MHz, D ₂ O) del emulsificante APE.....	29
Figura 8. Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆) del aglutinante acrílico Primal AC33.	30
Figura 9. Espectro RMN- ¹ H (700 MHz, CDCl ₃) de la pintura rojo toluidina.	31
Figura 10. Espectros de la pintura rojo toluidina (700 MHz, CDCl ₃) 1D-DOSY.....	32
Figura 11. Espectro de RMN- ¹ H (700 MHz, CDCl ₃) de la pintura rojo toluidina.....	33
Figura 12. Expansión de espectros HSQC y HMBC de la pintura rojo toluidina (700 MHz, CDCl ₃). 34	
Figura 13. Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆) de la pintura rojo toluidina.	36
Figura 14. Espectro RMN- ¹ H (700 MHz, CDCl ₃) de la pintura amarillo hansa.	36
Figura 15. Espectro de RMN- ¹ H (700 MHz, CDCl ₃) de la pintura amarillo hansa.....	37
Figura 16. Estructura general de pigmentos de la familia hansa.....	38
Figura 17. Espectros (700 MHz, CDCl ₃) HSQC y HMBC de la pintura amarillo hansa.	40
Figura 18. Estructura química del pigmento amarillo hansa.....	41
Figura 19. Espectro de RMN- ¹ H (400 MHz, DMSO-d ₆) de la pintura amarillo hansa.	42
Figura 20. Espectro de masas del pigmento rojo toluidina (EM-DART, 19.8 eV).....	43
Figura 21. Espectros de masas del pigmento amarillo hansa (EM-DART, 19.8 eV).	44
Figura 22. Micrografías de la muestra Primal AC33.....	45
Figura 23. Micrografías de la muestra rojo toluidina.....	47
Figura 24. Micrografías de la muestra amarillo hansa.....	48
Figura 25. Espectros RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) del envejecimiento en el primal AC 33.....	50
Figura 26. Espectros RMN- ¹ H (400 MHz, CDCl ₃) del envejecimiento en las pinturas.....	52

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los objetos pertenecientes al patrimonio artístico presenta un gran interés cultural e histórico, ya que proporciona información sobre el desarrollo de las sociedades. No obstante, estos objetos sufren degradaciones a lo largo del tiempo debido a las agresiones de agentes externos, las condiciones de conservación y su interacción de sus materiales constitutivos. Por ello, la planeación de tratamientos encaminados a su restauración o conservación, exige disponer de una información lo más completa posible acerca de los materiales que fueron utilizados en su elaboración. En el caso del arte moderno, y de la pintura del siglo XX en particular, los estudios a nivel molecular de Thomas Learner han sido referentes en las investigaciones de los materiales usados en el arte.¹

El presente trabajo forma parte de las actividades del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC). Se originó ante la necesidad de plantear los alcances y las metodologías que requiere el estudio e identificación de los componentes, mediante el análisis químico y/o físico, de pinturas acrílicas. Las resinas acrílicas fueron creadas en 1901 para ser usadas en pinturas para casa y de aplicación industrial, posteriormente hacia la primera mitad del siglo XX se emplearon en México como pinturas artísticas gracias a José López Gutiérrez, pintor mexicano pionero en el desarrollo de formulaciones de pinturas para artistas.^{2,3}

La pintura acrílica es una pintura de secado rápido, en la cual los pigmentos están suspendidos en la emulsión de un polímero acrílico, con cargas, extendedores y otros aditivos que le dan ciertas propiedades reológicas. Aunque son solubles en agua (característica importante en su manejo porque no son tóxicas), una vez secas son resistentes a la misma.

En la presente tesis se realiza el estudio analítico de 2 pinturas acrílicas de la marca Politec: la rojo toluidina y la amarillo hansa, junto con el aglutinante acrílico Primal AC33 de Rohm and Haas, que constituye la base acrílica de ambas pinturas. La selección de las 3 muestras se debe a que la base acrílica fue la primera diseñada para pinturas y a su uso extenso en el arte a partir de la

segunda mitad del siglo XX, por otro lado, la selección de los dos pigmentos orgánicos en particular se debe a que fueron los más utilizados durante las primeras décadas del mismo siglo, y José Gutiérrez hace referencia a ellos en sus escritos.³

Como parte del estudio, las muestras acrílicas fueron sometidas a condiciones simuladas de envejecimiento para conocer la posible degradación de este tipo de materiales. Se empleó una cámara de envejecimiento por luz ultravioleta (**UV**) con ciclos alternados de emisión, con presencia de humedad y temperaturas elevadas controladas,⁴ con el fin de simular el envejecimiento que produce el daño causado por la luz solar y la humedad en las pinturas a lo largo de los años. En unos pocos días o semanas, la cámara de envejecimiento UV puede reproducir el daño que ocurre en las pinturas en el transcurso de meses o incluso años.

Las técnicas analíticas instrumentales que se usaron en este estudio para la identificación y caracterización de los compuestos orgánicos son la Resonancia Magnética Nuclear (**RMN**) de alta resolución⁵ y la Espectrometría de Masas (**EM**) con Análisis Directo en Tiempo Real (**DART** por sus siglas en inglés). Mientras que para el análisis de los compuestos inorgánicos y la observación de la superficie, se usaron la Microscopía Óptica Digital de super-resolución (**MOD**) y la Microscopía Electrónica de Barrido (**MEB**) con sistema de microanálisis **EDS**, las cuales son de uso cotidiano en el estudio de materiales incluyendo los artísticos.⁶

La contribución de esta tesis es la caracterización del aglutinante acrílico, la identificación del emulsificante, la corroboración de la estructura molecular del pigmento en cada pintura acrílica y la identificación de elementos químicos que pudieran formar parte de los aditivos como las cargas y los espesantes. Por otro lado, con el estudio de envejecimiento acelerado se observó la existencia o no de la degradación inducida de cada compuesto.

1.1. Estructura de la tesis

La tesis está ordenada en 6 capítulos. En el presente capítulo de introducción, se enmarcan la justificación del proyecto, la descripción general de los temas y el planteamiento del problema a resolver. En el capítulo 2 se enuncia el objetivo general de la tesis y el listado de todas las tareas realizadas. En el capítulo 3, se dan los antecedentes, se mencionan los estudios previos encontrados en la literatura, con la descripción general de los polímeros acrílicos usados en el arte moderno, las pruebas referentes al envejecimiento y las distintas técnicas analíticas de caracterización. Dado que la principal técnica analítica utilizada en el desarrollo de este trabajo es la RMN, se incluye una sección con las bases y fundamentos, así como su aplicación a temas relacionados con arte. A continuación, en el capítulo 4 se describen los materiales y equipos utilizados para el análisis de las pinturas acrílicas, los tratamientos dados a las mismas y la descripción de la metodología utilizada en las diferentes técnicas, en especial se detallan las condiciones de adquisición, procesado y análisis de espectros por RMN. Posteriormente en el capítulo 5 se dan los resultados y se explica cómo se realizó la elucidación estructural de la base acrílica, los pigmentos y el emulsificante en cada muestra acrílica por medio de RMN, la confirmación del peso molecular de los pigmentos por EM-DART, la presencia de otros componentes inorgánicos y los análisis de superficie a través de MEB-EDS y MOD, así como, el estudio de la degradación inducida por medio de las mismas técnicas. Por último, en el capítulo 6, con base en los resultados obtenidos y analizados, se puntualizan las conclusiones y perspectivas futuras del trabajo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

El objetivo general de la presente tesis es implementar las metodologías analíticas (RMN, EM, MOD y MEB-EDS) para la caracterización de muestras comerciales (un aglutinante y dos pinturas acrílicas usadas para las bellas artes en la década de 1950-1960 en México) antes y después de la degradación inducida.

2.2. Objetivos específicos:

Teniendo en cuenta las consideraciones indicadas anteriormente, se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Identificar y caracterizar los componentes orgánicos mayoritarios de las muestras por medio de experimentos de RMN.
- Determinar los pesos moleculares de pigmentos a través de EM-DART.
- Analizar la superficie pictórica y microestructura por medio de MOD y MEB, así como la composición elemental mediante MEB-EDS.
- Estudiar el efecto de la degradación inducida por UV en las muestras acrílicas con las técnicas antes mencionadas.

3. ANTECEDENTES

El conocimiento detallado de los materiales usados en pinturas, tales como pigmentos y aglutinantes, brinda información relevante para el diseño de estrategias de conservación. En particular, resulta relevante el estudio de las reacciones de degradación de dichos materiales, los cuales son el resultado de procesos complejos producidos por el transcurso del tiempo y por interacciones con el medio ambiente. La comprensión de estos procesos de deterioro es fundamental para el diseño de estrategias de conservación preventiva, preservación o al planificar la restauración.^{7,8}

El estudio a nivel molecular de los materiales en bienes culturales es un campo de investigación en creciente expansión, destacan los estudios de Thomas Learner, quién aplicó la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (**CG-EM**) a la caracterización de materiales orgánicos (aglutinantes y pigmentos) usados en arte moderno.^{1,9} El estudio que se presenta en esta tesis se inscribe en esa línea de investigación, con la aportación de una metodología alterna de caracterización mediante RMN, en conjunto con el análisis de la superficie con microscopía de super-resolución y microscopía electrónica de barrido.

3.1. Emulsiones acrílicas

Desde la década de 1950 hasta la actualidad, los materiales poliméricos sintéticos se han usado en el campo del arte debido a su versatilidad y estabilidad fisicoquímica. Se emplean como aglutinantes y barnices en obras de arte, y como adhesivos y consolidantes en conservación. Las formulaciones poliacrílicas en emulsión de mayor empleo en conservación del patrimonio son el Primal, el Rhoplex y el Plextol.¹⁰

Las resinas acrílicas fueron descubiertas en 1901 por Otto Rhöm con finalidad industrial,² la denominación se aplica a un amplio grupo de resinas sintéticas compuestas por homopolímeros y copolímeros de ésteres de ácidos acrílico y metacrílico, principalmente metil, etil y butilderivados.¹¹

La aplicación de estos materiales en el arte, fue desarrollada durante el siglo XX.^{3,12} Su ventaja consistió en disminuir la toxicidad, ya que reemplazaba el uso de pinturas acrílicas disueltas en solventes orgánicos volátiles (VOC's por sus siglas en inglés) los cuales son contaminantes y perjudiciales para la salud.¹³

Los acrílicos aportan propiedades ópticas, físicas y químicas particulares a la pintura; brindan transparencia, flexibilidad, brillo, buena adhesión a distintas superficies, son de secado rápido,² resistentes a agentes químicos, a la hidrólisis y a temperaturas elevadas por tiempo prolongado, además, soportan la luz y radiación ultravioleta arriba de 300 nm.^{1,14}

Actualmente, estos medios se encuentran en forma de emulsión en agua (las llamadas emulsiones "látex") bajo el efecto de un agente emulsificante, el cual provee la estabilidad reológica, mecánica y química.

3.2. Pinturas acrílicas empleadas en el arte moderno

Los primeros acrílicos para artista se desarrollaron alrededor de la década de 1950, cuando Magna creó la primer pintura acrílica en solución¹⁵ y varias compañías desarrollaron emulsiones para artista: Rohm and Haas produjo Acriloid en EUA y Liquitex desarrolló también una línea de pinturas acrílicas en emulsión.^{1,16}

En gran medida, el uso de los acrílicos en el arte mexicano se debe a José López Gutiérrez, quien fue pintor y pionero en el desarrollo de materiales sintéticos para artista, en particular utilizó Acriloid para la invención de las pinturas Politec que patentó y produjo desde el Instituto Politécnico Nacional (IPN) en la ciudad de México.^{2,3} Fue asesor técnico de artistas como: David Alfaro Siqueiros, José Clemente Orozco, Rufino Tamayo, Gunther Gerzso, Arnold Belkin, entre otros.² Varias obras patrimonio de la nación fueron realizadas con acrílicos Politec, que son los materiales de interés en esta investigación.

La formulación de las pinturas acrílicas ha evolucionado a través del tiempo. Su contenido puede variar de acuerdo a su función, al material donde se aplicará, a la marca que la produzca, al aprovechamiento de ciertas propiedades de brillo u

opacidad, así como para evitar o disminuir efectos indeseables en la misma. En la Tabla 1, se enlistan los componentes usuales para estos materiales de acuerdo a lo consultado en las patentes y libros de pinturas industriales y artísticas.¹⁷⁻²⁰

Tabla 1. Composición general de una pintura acrílica

Componentes	Compuestos más comunes	Referencia
Emulsión acrílica	Homo- y co-polímeros acrílicos (descritos en sección 3.1)	11
Emulsificantes	Alquilfenol etoxilatos (no iónico), Laurilsulfato de sodio o sulfonato de dodecibenceno	21
Pigmentos	Naturales o sintéticos, orgánicos e inorgánicos	18
Cargas	Sales minerales (descritas en la sección 3.2.1)	10
Agentes coalescentes	Glicoles, glicol ésteres y derivados	22
Anticongelantes	Aceites minerales o de silicatos	23
Antiespumantes	Etilenglicol y propilenglicol	23
Reguladores de pH	Amoniaco para establecer pH aproximado a 9.5	23
Conservadores / Biocidas	Compuestos con cobre, óxido de zinc, y derivados de mercurio y de benzoisotiazolinonas	12, 24
Espesantes	Derivados de celulosa como hidroxietil o metil celulosa y amoniaco	23
Humectantes	Alquilfenol etoxilatos, alquilaril sulfonatos, dioles acetilénicos y sulfosuccinatos	25
Dispersantes	Polifosfatos, carboxilatos y sales de amonio de ácidos poliacrílicos	26
Secuestradores de metales	Quelatos como hexametáfosfato de sodio	18

3.2.1. Pigmentos y componentes sólidos mayoritarios

Además del aglutinante acrílico que da identidad a las pinturas, los pigmentos forman parte crucial, son utilizados para proveer color y opacidad a la pintura, además de cubrir y proteger superficies.

En esta investigación se seleccionaron pigmentos orgánicos que sabemos, se usaron en las décadas de 1950-1960, a partir de los documentos de José L. Gutiérrez, particularmente la familia de composición química azoica, clasificados así por tener un grupo cromóforo azo ($-N=N-$), el cual aporta colores rojos, anaranjados y amarillos, estos son hidrofóbicos pero pueden dispersarse en medios orgánicos con la presencia de un emulsificante afín al medio aglutinante.¹⁸

Por otro lado, también se encuentran como sólidos las cargas que proporcionan volumen y son considerados prácticamente inertes a la preparación, favorecen propiedades reológicas, de brillo y textura, además de disminuir costo en la formulación.²⁷ Los más utilizados son: carbonatos de calcio o magnesio (tiza, magnesita, dolomita), dióxido de silicio (tierra de diatomeas, cuarzo), silicatos hidratados de aluminio o magnesio (caolín, talco) y sulfatos de bario o calcio.^{1,10}

3.3. Envejecimiento de pinturas acrílicas

Los polímeros sintéticos son materiales susceptibles de experimentar alteraciones a lo largo del tiempo, las causas del deterioro tienen su origen tanto en la naturaleza de las sustancias, como en la influencia de agentes externos y condiciones medioambientales. Esto implica la acción de factores físicos, químicos y biológicos que puedan causar variación de las propiedades y características, que en el caso de las obras de arte, puede afectar la imagen y por ende, su valor artístico.²⁸

Los factores externos causales de deterioro son: la temperatura y la radiación procedente principalmente de la luz solar,²⁹ las condiciones ambientales como la exposición al oxígeno, la humedad y contaminantes ambientales, además de la presencia de microorganismos.^{30,31}

En esta investigación se estudiará la degradación física y química. La degradación física implica cambios en la superficie, como la decoloración, la formación de grietas, la disminución de brillo, la erosión y pérdida de material. Los cambios consecuentes a la degradación química son las reacciones de polimerización, entrecruzamientos de cadenas laterales, rupturas de enlaces y fragmentación molecular, junto con la aparición de amarilleamiento por grupos cromóforos que modifican la coloración del material polimérico.³²⁻³⁴ Se sabe que los aditivos tienen influencia considerable en los procesos de degradación³⁵ y que los pigmentos orgánicos aportan un efecto estabilizador en los aglutinantes, aunque en menor medida que los inorgánicos.³⁶

3.4. Técnicas de análisis tradicional

El estudio y caracterización de los compuestos en las pinturas artísticas debe considerar que los materiales son muy variables, y por ende, también sus procesos de degradación. Por este motivo, el cruce de distintas técnicas es fundamental para el análisis cualitativo y cuantitativo de estos materiales.^{1,37} Además, la capacidad de aplicar sobre una misma muestra de pinturas diferentes metodologías es muy importante, ya que la cantidad de material original en obras de arte es muy limitado y se debe obtener la mayor cantidad de información posible.

Existen diversos métodos de estudio de objetos patrimoniales; los no invasivos son los que se realizan directamente sobre el objeto sin alterarlo, mientras que los denominados invasivos, que requieren la toma de micromuestras para hacer análisis puntuales de composición. Estos métodos invasivos pueden ser destructivos si modifican o descomponen las muestras, o no destructivos, si la muestra se puede reutilizar para otros análisis.^{6,37} En el análisis de las micromuestras se han implementado un sinnúmero de técnicas analíticas (Figura 1), pero es importante resaltar que la selección de éstas dependerá de la naturaleza de la muestra.

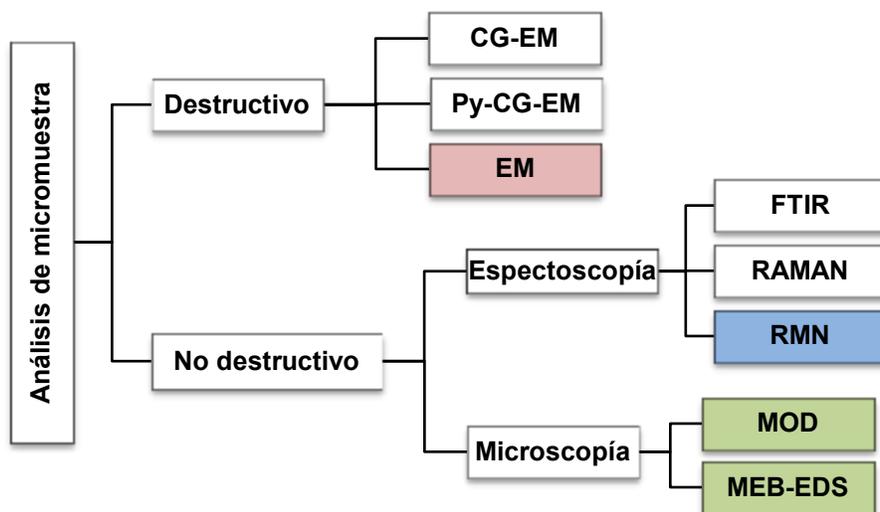


Figura 1. Técnicas usadas para el análisis de micromuestras de materiales del arte. Las que tienen fondo de color son las técnicas a utilizar en este trabajo.

En concreto, las técnicas más ampliamente utilizadas son las técnicas cromatográficas,³⁸ como la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (**CG-EM**) así como el mismo sistema acoplado a un equipo pirolizador (**Pi-CG-EM**). Éste último se ha implementado en mayor medida en la caracterización de componentes, ya que tienen como ventaja el no presentar limitaciones de peso molecular, volviéndola una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de polímeros (acrílicos,³⁹ polivinil acetatos,⁴⁰ poliuretanos,⁴¹ epóxidos,⁴² poliésteres⁴³ y policiclohexanonas⁴⁴). Incluso se han estudiado por cromatografía por exclusión de tamaño⁴⁵ (**SEC**, por sus siglas en inglés).

La espectrometría de masas (**EM**) por medio de inyección directa tiene como ventaja que no es necesario preparar las muestras, es reproducible, exacta, con gran sensibilidad y rápida respuesta.⁴⁶ Esta técnica acoplada con técnicas separativas de cromatografía, permite obtener más información acerca de la composición química de las muestras. El análisis directo en tiempo real es un nuevo método de ionización, que al estar acoplado a espectrometría de masas (**EM-DART**), forman una técnica que permiten el análisis de muestra en forma nativa, ya que tampoco requiere preparación de la muestra, además es un estudio rápido y útil en el análisis de superficies.^{47,48}

Las técnicas espectroscópicas de infrarrojo por Transformada de Fourier (**FTIR**)⁴⁹ y Raman⁵⁰ son comúnmente usada en el análisis de materiales artísticos, con posibilidad de estudiar compuestos aislados de polímeros sintéticos,^{51,52} pigmentos y cargas, que al obtener los espectros de las muestras pueden ser comparables con estándares de identificación. A pesar de la complicación de estudio de pinturas por la variedad de componentes, ha sido posible la aplicación de estas técnicas en pinturas modernas^{53,54} y en particular la identificación de pinturas acrílicas mezcladas con pinturas base oleosa.⁵⁵

3.5. Resonancia Magnética Nuclear

Tras la primera detección exitosa de una señal de RMN por Felix Bloch y Edward Purcell en 1945, la técnica espectroscópica comenzó con la comercialización de los primeros equipos para la obtención de espectros de protón en la década de

1950. Con la introducción del concepto de transferencia de polarización junto con la secuencia de pulsos “eco de espín” en 1954 por Hahn, la inclusión de la transformada de Fourier hacia finales de 1960, el desarrollo de las técnicas bidimensionales por Jeener en 1971 y la utilización de gradientes de campo magnético en la década de 1990, hoy en día la RMN es una herramienta analítica indispensable para la química así como para otras ramas de la ciencia. Sin la destrucción de la muestra, esta espectroscopia permite: identificar moléculas, determinar su estructura y es la única técnica que permite el estudio de procesos dinámicos de manera sencilla y eficaz con resolución atómica en varias escalas de tiempo.

3.5.1. Fundamentos

La Resonancia Magnética Nuclear es un fenómeno físico que ocurre al irradiar los núcleos atómicos bajo la influencia de un campo magnético externo (\mathbf{B}_0) intenso y constante con radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias (**rf**). Los núcleos absorberán la energía de la radiofrecuencia en función de su entorno químico y por tanto, la manifestación de las señales de los mismos en un espectro brindará información útil sobre la estructura molecular.

Los núcleos que se pueden estudiar son los magnéticamente activos, es decir, los núcleos que poseen momento angular de espín y momento magnético, lo que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de \mathbf{B}_0 , los espines nucleares se orientan al azar y son equivalentes en energía. Sin embargo, cuando una muestra que contiene núcleos magnéticamente activos se coloca en un \mathbf{B}_0 se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la de \mathbf{B}_0 , en un estado de mayor energía denominado estado de espín β . Al estar alineados con \mathbf{B}_0 describen un movimiento de precesión a una frecuencia proporcional a dicho campo, llamada frecuencia de Larmor. A temperatura ambiente, el número de espines α supera levemente al número de espines β de acuerdo a la distribución de Boltzmann

(Ecuación 1). Sólo los núcleos en el estado α son capaces de absorber radiación externa de **rf**, lo cual se traduce en una baja sensibilidad de la técnica.

$$\frac{N_{\beta}}{N_{\alpha}} = e^{-\Delta E/kT}$$

Ecuación 1. Distribución de Boltzmann.

En los equipos de RMN que se usan actualmente, el \mathbf{B}_0 se mantiene constante mientras el breve pulso de **rf**, perpendicular al \mathbf{B}_0 externo, excita simultáneamente a todos los núcleos. El pulso que se aplica tiene la misma frecuencia a la que precesan los núcleos, por ello el término de resonancia magnética nuclear. En otras palabras, la señal en espectroscopia por RMN es el resultado de la diferencia entre la energía absorbida por los espines que realizan una transición del estado de menor al de mayor energía, y la energía emitida por los espines que simultáneamente realizan una transición del estado de mayor al de menor energía como respuesta a ser irradiados por el pulso de **rf**. La señal es entonces proporcional a la diferencia de población entre los dos estados. Al regresar estas señales a su estado de equilibrio son registradas como la intensidad de señal respecto al tiempo y posteriormente, mediante la transformada de Fourier (**FT-RMN**), se convierten dichos datos en una gráfica de intensidad de señal en función de la frecuencia. Dicha gráfica es conocida como “*espectro de RMN*” y su interpretación permite conocer: 1) el entorno químico local de los diferentes núcleos en una molécula (parámetro conocido como desplazamiento químico, δ), 2) el tamaño de los picos que indica el número de núcleos magnéticamente equivalentes y 3) la forma de los picos que muestra la conectividad de los átomos en la molécula (parámetro conocido como acoplamiento-**J** o acoplamiento escalar).

La posibilidad de excitar la muestra con uno o más pulsos de **rf**, cada uno de ellos aplicado con una potencia, duración, frecuencia, forma y fase particulares, e introducirlos en momentos específicos de tiempo durante el experimento de RMN, generalmente antes de que el sistema haya regresado al equilibrio por relajación, permite al espectroscopista diseñar toda una gama de secuencias de

pulsos de las que se puede extraer información molecular muy variada. La espectroscopia de resonancia magnética nuclear bidimensional consiste en experimentos con al menos dos pulsos y, al menos, un período de tiempo variable entre ellos. Estos intervalos de tiempo variables permiten (entre otras cosas) la transferencia de magnetización entre núcleos y, por lo tanto, la detección de las interacciones nucleares.

Los experimentos bidimensionales se pueden clasificar en dos tipos principales:

- **Experimentos de correlación homonuclear:** Son aquellos en los que todas las dimensiones corresponden al mismo núcleo. Ejemplos: **COSY** (COrrelation SpectroscopY), **TOCSY** (TOtal Correlation SpectroscopY) y **NOESY** (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY).
- **Experimentos de correlación heteronuclear:** En estos experimentos se obtienen espectros cuyas dimensiones pertenecen a diferentes núcleos. Ejemplos: **HMQC** (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation), **HSQC** (Heteronuclear Simple Quantum Correlation), **HMBC** (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) y **HOESY** (Heteronuclear Overhauser Effect SpectroscopY).

Los equipos modernos además de las bobinas de **rf**, también incluyen bobinas adicionales con las que se puede generar gradientes de campo magnético en una determinada dirección del espacio, la más habitual es en dirección del **eje z** paralela al campo magnético principal **B₀**, que permite estudiar el movimiento de las moléculas en disolución. La técnica se conoce como **DOSY** (Diffusion-Ordered SpectroscopY).

3.5.2. Aplicación de la RMN a la caracterización de pintura moderna

La espectroscopia RMN es una técnica ideal para la identificación de moléculas orgánicas en mezclas complejas, sin embargo su uso para el análisis de obras artísticas, donde la cantidad de material es muy limitado es bastante reciente⁵⁶, y es gracias al uso de imanes con mayor intensidad de campo, microsondas y sondas enfriadas criogénicamente que aumentan la sensibilidad de la técnica. Por

ejemplo, se ha aplicado en la caracterización de aglutinantes naturales y sintéticos,^{5,57} para mejorar la cuantificación del tiempo necesario para que ocurra un cambio en estudios de envejecimiento⁵⁸ y para observar la susceptibilidad de ciertas especies químicas a la degradación.⁵⁶

Las principales ventajas de la espectroscopia RMN sobre los métodos analíticos de CG-EM son su carácter no destructivo y que no implica procedimientos de derivatización, por lo que se evitan los problemas de una reacción incompleta o la aparición de productos secundarios. Además de que tras la adquisición de los experimentos de RMN, la muestra puede ser recuperada y utilizada para análisis posteriores. La desventaja de la técnica es su menor sensibilidad, lo que representa una limitante muy importante para muestras donde la cantidad de material es muy limitado.

3.6. Microscopía

Las técnicas microscópicas ópticas y electrónicas son muy útiles para la observación y caracterización de materiales artísticos. En esta investigación se combinaron dos técnicas para analizar la superficie de las películas pictóricas, su estructura, micromorfología y los cambios debidos al envejecimiento: la microscopía digital de super-resolución y la microscopía electrónica de barrido.

La MOD llamada de super-resolución por los fabricantes, incorpora la observación y la captura de imágenes por medio de una fibra óptica, un lente y un sensor digital; la integración de los planos por medio de un sistema automatizado permite obtener la tridimensionalidad de la superficie y realizar el análisis topográfico de la misma.⁵⁹ Se emplea un juego de lentes para magnificar la imagen al igual que con los microscopios ópticos y estereoscópicos, en vez de observarla por medio del ojo humano, la imagen es captada por un sensor, se proyecta sobre un monitor integrado y es capturada por una cámara digital. La ventaja sobre el empleo de otras técnicas microscópicas son: el enfoque total de la superficie de forma automática por un sistema mecanizado, el amplio rango de magnificación (0.1-5000x), la captura de imágenes en alta resolución y el estudio de la muestra sin manipulación directa.⁶⁰

A diferencia de los fotones que emplea la microscopía óptica como fuente de iluminación, la microscopía electrónica utiliza un haz de electrones, que permite aumentar el poder de resolución y de magnificación debido a que tiene una menor longitud de onda que la luz visible. A través de los electrones secundarios se forma una imagen donde es posible realizar un análisis topográfico a partir de los electrones que se generan al momento en que el haz electrónico incide sobre la superficie de la muestra, estos electrones secundarios son de menor energía. Otra manera de generar una imagen es empleando electrones retrodispersos (**BSD**, por sus siglas en inglés), que producen imágenes contrastadas en tonos de grises de acuerdo a la composición de la muestra, a mayor peso atómico será más brillante la región, además posibilita el contraste y el estudio de la micromorfología. Además se puede emplear el estudio por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (**EDS**, por sus siglas en inglés: Energy Dispersion Spectrum), donde la microsonda electrónica de rayos X permite el análisis químico elemental de manera puntual, ya sea por área o por medio de la obtención de mapeos de composición^{6,61}

Estas técnicas con mayor poder de resolución, han sido aplicadas para el estudio de material de arte. Con respecto a la pintura moderna, se han utilizado para la caracterización con fines de restauración, ya que pueden observarse fenómenos de degradación física, química o biológica.⁶

4. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los materiales estudiados, las técnicas analíticas empleadas para la caracterización de los compuestos orgánicos como son: RMN monodimensional (^1H , 1D-DOSY) y bidimensional (COSY, HSQC y HMBC), EM-DART para la confirmación del peso molecular de los pigmentos. El estudio se realizará con las muestras acrílicas sin degradación y tras el deterioro inducido por UV.

4.1. Muestras comerciales y experimentos realizados

En el presente proyecto se estudiaron 2 pinturas y su base acrílica, todas ellas comerciales:

- Aglutinante acrílico Primal AC33 (Rohm and Haas).
- Pintura acrílica rojo toluidina (Politec).
- Pintura acrílica amarillo hansa (Politec).

Las muestras comerciales fueron aplicadas con pipetas Pasteur sobre portaobjetos. Se consideró utilizar vidrio como soporte de la pintura para limitar las variables a la degradación de la pintura.

Se utilizaron 4 portaobjetos para cada muestra, se distribuyeron con un rasador (de aproximadamente 1 mm de grosor) y se dejaron al aire durante 24 horas para que secan.

Una vez secas estas superficies con pintura, denominadas probetas, se procedió a lo siguiente:

- Dos probetas por muestra acrílica se mantuvieron como control, es decir sin tratamiento de envejecimiento acelerado. De una probeta se tomó muestra para el análisis por RMN y EM-DART, mientras que, la otra se usó para la observación por MOD y MEB-EDS.
- Las otras dos probetas de la muestra acrílica se sometieron a envejecimiento acelerado en una cámara de UV.

En la Tabla 2 se indican los diferentes análisis realizados a las muestras a distintos tiempos de la degradación inducida.

Tabla 2. Experimentos aplicados a las muestras acrílicas tras diferentes tiempos de exposición a radiación UV

tiempo / h	RMN- ¹ H	EM-DART	MOD	MEB-EDS
0	✓	✓	✓	✓
45	✓			
70	✓			
300	✓		✓	✓
484	✓			
733	✓			
857	✓			
1170	✓	✓	✓	✓

4.2. Envejecimiento acelerado

Se utilizó la cámara de envejecimiento acelerado Atlas UVCON para inducir artificialmente la degradación de las muestras a través de radiación ultravioleta (longitud de onda equivalente a 340 nm) con temperatura de operación promedio de 60 °C. Este equipo no permite el control de humedad del sistema, por lo que este parámetro no se determinó, pero sí se mantuvo la cantidad de agua requerida en los manuales de operación para el óptimo funcionamiento del equipo.

Los ciclos de operación están predeterminados por la cámara de envejecimiento sin poder ser modificados. Los tiempos de operación por cada ciclo de radiación fueron de 5 horas continuas de envejecimiento (equivalente a simular 400 horas reales), seguido de una etapa de reposo con disminución de temperatura hasta 20 °C para luego reanudar el siguiente ciclo.

4.3. Resonancia Magnética Nuclear

4.3.1. Preparación de muestras

Para el análisis por RMN las muestras se pesaron y colocaron en viales con capacidad para 4 mL, a los que se adicionó 0.6-0.7 mL de disolvente deuterado: cloroformo (CDCl_3) o dimetilsulfóxido (DMSO-d_6), con grado de deuteración 99.8 y 99.9% respectivamente, después fueron agitadas. En las muestras saturadas, una vez sedimentada la parte insoluble, se transfirieron a tubos para RMN de 5 mm de diámetro por medio de pipetas Pasteur.

Las primeras determinaciones se realizaron con soluciones saturadas de aproximadamente 20 mg en 0.7 mL de disolvente. Con estas muestras se adquirieron los experimentos bidimensionales que se utilizaron para la caracterización estructural de las muestras. Sin embargo, debido a la aplicación de esta técnica analítica a sistemas donde se debe muestrear la cantidad mínima posible, se estableció que 4 mg da buena relación señal/ruido en el equipo de RMN que se está utilizando.

Como análisis complementarios, para extraer a los compuestos que pudieran ser solubles en agua, se pesaron 20 mg de cada muestra acrílica, adicionaron 0.7 mL de agua deuterada (D_2O , con grado de deuteración 99.9%) y se sonicaron durante 1 hora.

4.3.2. Equipo de RMN

El espectrómetro empleado (Figura 2) es un equipo Bruker Avance III HD 700 MHz para ^1H (campo magnético de 16.4 T), equipado con una sonda de detección indirecta capaz de generar gradientes en el eje Z.



Figura 2. Espectrómetro Bruker Avance III HD 700 MHz (campo magnético de 16.4 T).

4.3.3. Adquisición de espectros

Los espectros se adquirieron a 298.0 K, sin giro del tubo de RMN y con las secuencias de pulsos estándar de la librería de Bruker. Los espectros de RMN- ^1H se adquirieron con la secuencia zg30 y se obtuvieron con los siguientes parámetros: *time domain* (**TD**) 64K, tiempo de adquisición (**AQ**) 2.32 s, tiempo de espera en la relajación (**d1**) 1.0 s y número de transientes (**NS**) 16.

Los espectros 1D-DOSY se adquirieron con la secuencias BPPLIED (TD=52K, AQ=4s, d1=2s, ds=4 y NS=16) con 5 y 95% de la fuerza gradiente máxima, esto es $g = 2.9$ y 54.3 Gauss/cm respectivamente. Las condiciones experimentales particulares de este experimento utilizadas fueron 200 ms para el tiempo de difusión (**d20**), 1 ms para la duración de cada gradiente con forma rectangular suavizada (**SMSQ**) aplicados a lo largo del eje-z (**P30**), 5 ms para que

las corrientes Eddy se desvanezcan (**d21**) y 0.2 ms para el tiempo de recuperación de los gradientes (**d16**).

Los espectros ed-HSQC fueron adquiridos con secuencia `hsqcedetgp` (TD= 2K, AQ=0.16s, d1=1.5s, ds=32 y NS= 32). Los espectros HMBC fueron adquiridos con la secuencia `hmbcgpplndqf` (TD= 2K, AQ=0.15s, d1=1.5s, ds=16 y NS=32).

4.3.4. Procesamiento de espectros y análisis

Los espectros se procesaron con el software TopSpin 3.5 (Bruker-BioSpin, Alemania) y el programa MestReNova 10.0.2 (Santiago de Compostela, España). A los experimentos monodimensionales se les ajustó la fase de forma manual, se corrigió la línea base con el método de ajuste polinomial y se apodizó a 0.3 Hz (RMN-¹H) y 1 Hz (1D-DOSY). Las señales traslapadas en los espectros de RMN-¹H, se deconvolucionaron para realizar el análisis. A los experimentos bidimensionales HSQC se les corrigió la fase de forma manual.

Para el análisis de los espectros RMN-¹H y 1D-DOSY de las muestras acrílicas preparadas en CDCl₃ se referenciaron a la señal del singulete a $\delta^1\text{H}$ 7.26 ppm correspondiente al disolvente no deuterado residual del CDCl₃, al singulete a $\delta^1\text{H}$ 4.79 ppm en el caso de D₂O y al quintuplete a $\delta^1\text{H}$ 2.50 ppm en DMSO-d₆. Se realizaron análisis de: multipletes, constantes de acoplamiento, desplazamientos químicos e integración de cada señal para la elucidación estructural de los componentes. Los experimentos HSQC y HMBC proporcionaron información de la correlación entre ¹H-¹³C a 1 y a 2-3 enlaces de distancia respectivamente.

Además, se usó el programa ACD/ChemSketch 2015 como herramienta de apoyo en la simulación de espectros monodimensionales (¹H, ¹³C), para confirmar y complementar la información estructural química de nuestros sistemas de estudio.

4.4. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de las muestras acrílicas se realizaron con un espectrómetro de masas JEOL, The AccuTOF JMS-T100LC con modo de

ionización DART (19.8 eV) con baja resolución. Las muestras no requirieron tratamiento previo para llevar a cabo el análisis.

4.5. Microscopía Óptica Digital

Por medio del microscopio digital de super-resolución Keyence VHX-5000, con poder de resolución igual a 1600 x 1200 píxeles virtuales, se capturaron las imágenes para visualizar la topografía de la superficie. Se estudiaron las probetas directamente sin realizar toma de muestras ni preparación previa. Las magnificaciones empleadas fueron 20x, 100x y 200x.

4.6. Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías y los mapeos químico elementales fueron obtenidos con un microscopio electrónico de barrido ZEISS EVO MA25, equipado con un sistema de microanálisis Bruker EDS de 30mm. Las observaciones preliminares tienen aumento próximo a 20-60x, las observaciones con análisis de microestructuras a 500x y aquellas con mayores aumentos en particular son indicadas en las imágenes capturadas. Las condiciones y parámetros para obtener cada imagen están descritos al pie de cada figura. El equipo utilizado permite visualizar las imágenes en presión variable o bajo vacío, por ello, no es necesario preparar las muestras, de manera que no se alteran en absoluto, únicamente se montaron con cinta de carbón sobre el portamuestras para promover su conductividad, además, se indujo un flujo de nitrógeno para evitar la carga electromagnética de la superficie.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de compuestos orgánicos

Las muestras acrílicas fueron analizadas por RMN, para identificar y caracterizar a los compuestos orgánicos. En el caso de las pinturas se complementó el estudio de los pigmentos empleando EM-DART.

5.1.1. Resonancia Magnética Nuclear

5.1.1.1. Aglutinante Primal AC33

El espectro de RMN-¹H en CDCl₃ del aglutinante se muestra en la Figura 3, donde se observa que la mayoría de las señales son anchas debido a la baja movilidad molecular del polímero, éstas se atribuyen a los protones correspondientes al aglutinante. También se observan, además de la señal residual del disolvente deuterado, algunas señales finas, lo que indica que deben pertenecer a algún compuesto de menor peso molecular.

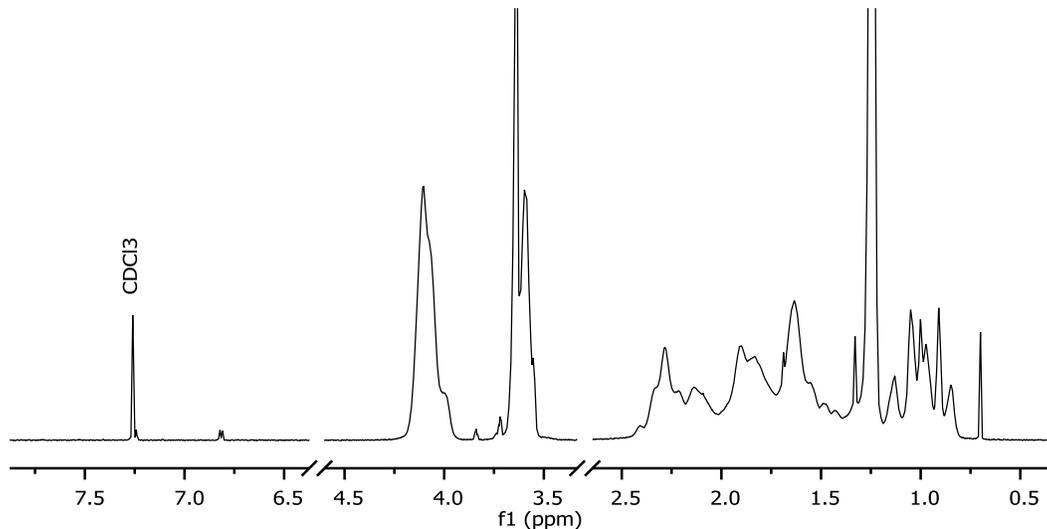


Figura 3. Espectro RMN-¹H (700 MHz, CDCl₃) del aglutinante Primal AC33.

Para confirmar la presencia de algún compuesto con menor peso molecular (diferente coeficiente de difusión) se realizaron experimentos de difusión 1D-DOSY. En la Figura 4 se presentan los espectros de 1D-DOSY con fuerza de gradiente máxima 2.9 y 54.3 Gauss/cm (Figura 4a y 4b respectivamente). Se

puede observar que el espectro en la Figura 4a, con baja fuerza de gradiente, es muy similar al espectro de RMN- ^1H (Figura 3), pero con la disminución de la intensidad de la señal de CDCl_3 ($\delta^1\text{H}$ 7.26 ppm) debido a que es un compuesto de peso molecular pequeño y difunde muy rápidamente. Sin embargo, en el espectro de la Figura 4b, con una fuerza de gradiente alta, se han atenuado también las señales finas ($\delta^1\text{H}$ 0.69, 1.32, 1.68, 3.63, 3.71, 3.83, 6.81 y 7.24 ppm), permaneciendo sólo las señales del aglutinante. Es importante mencionar que en estos espectros las señales también están atenuadas por los tiempos de relajación, por lo que las áreas de los diferentes protones serán dependientes de este parámetro.

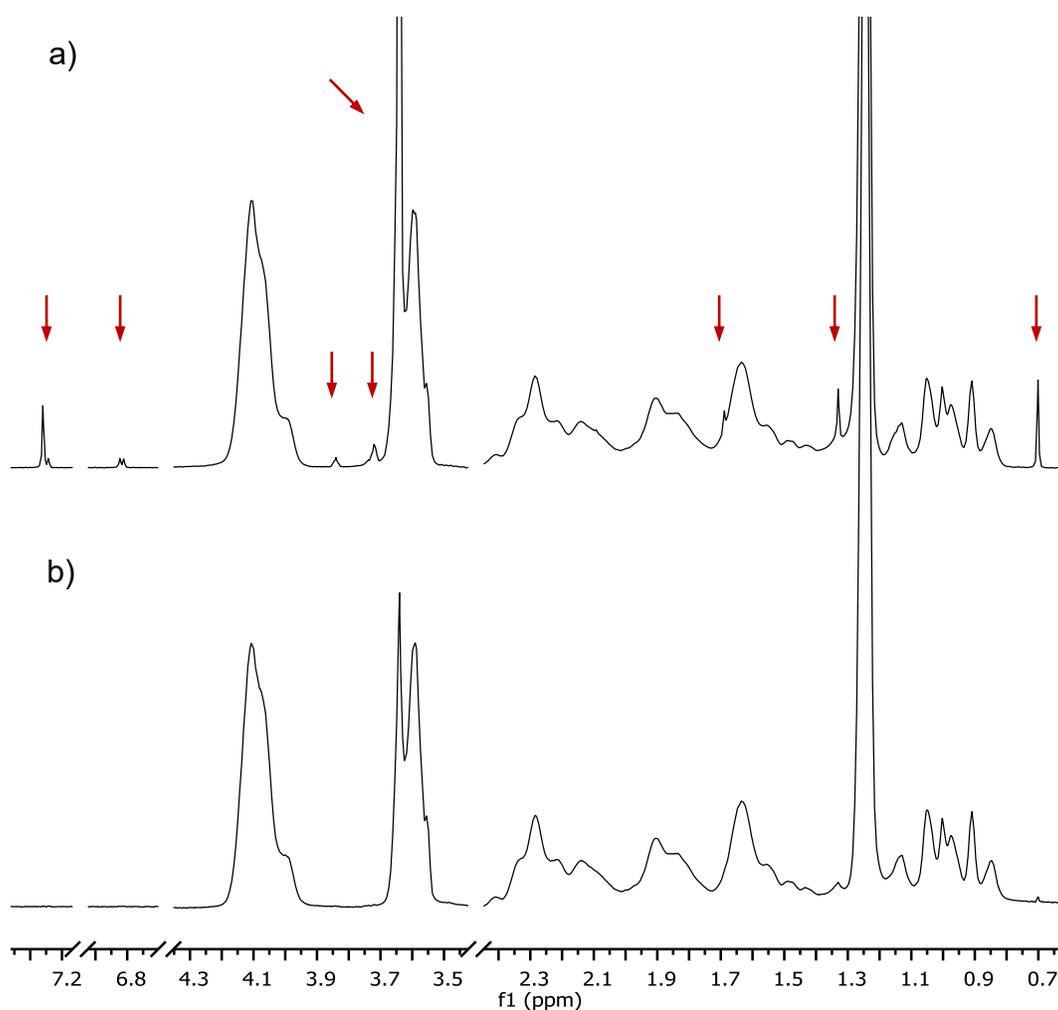


Figura 4. Espectros del aglutinante acrílico Primal AC33 (700 MHz, CDCl_3) a) 1D-DOSY con $g=2.9$ Gauss/cm y b) 1D-DOSY con $g=54.3$ Gauss/cm. En el espectro a son indicadas las señales del compuesto que se eliminan en b.

La Figura 5 muestra los experimentos ed-HSQC (verde-azul) y HMBC (gris) superpuestos. En el experimento HSQC se observan señales a $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 3.96-4.24/60.8 ppm correspondientes a metilenos unidos a oxígeno (-O-CH₂-) y a $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 3.68-3.54/51.8 ppm correspondientes a metilos también unidos a oxígeno (-O-CH₃-). La señal verde a $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 2.39-2.14/41.6 ppm se atribuye a metinos y las señales azules en la región $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 1.3-2.20/36-48 ppm se atribuyen a metilenos (-CH₂-). Las señales verdes a $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 1.24/14.2 y a $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 1.13-0.84/20.3-14.0 ppm son consistentes con metilos unidos a cadenas alifáticas. En el espectro HMBC, las señales del metileno a $\delta^1\text{H}$ 4.09 ppm correlacionan con el metilo a $\delta^{13}\text{C}$ 14.15 ppm y con un carbonilo a $\delta^{13}\text{C}$ 174.65. Con éste, también correlaciona el metino a $\delta^1\text{H}$ 2.28 ppm y los metilenos a $\delta^1\text{H}$ 1.3-2.20 ppm. Estos datos indican que uno de los monómeros del aglutinante es el acrilato de etilo (EA, por sus siglas en inglés). Por otra parte, en el espectro también se observa que las señales de los metilos a $\delta^1\text{H}$ 3.68-3.54 ppm correlacionan con un carbonilo a $\delta^{13}\text{C}$ 175.48-178.37 ppm. Con este carbonilo también correlacionan los metilenos a $\delta^1\text{H}$ 1.3-2.20 ppm y los metilos a $\delta^1\text{H}$ 0.80-1.12 ppm. Esto indica que otro de los monómeros es el metacrilato de metilo (MMA, por sus siglas en inglés). La estructura junto con la asignación al espectro se presenta en la Figura 5 y los δ están enlistados en la Tabla 3.

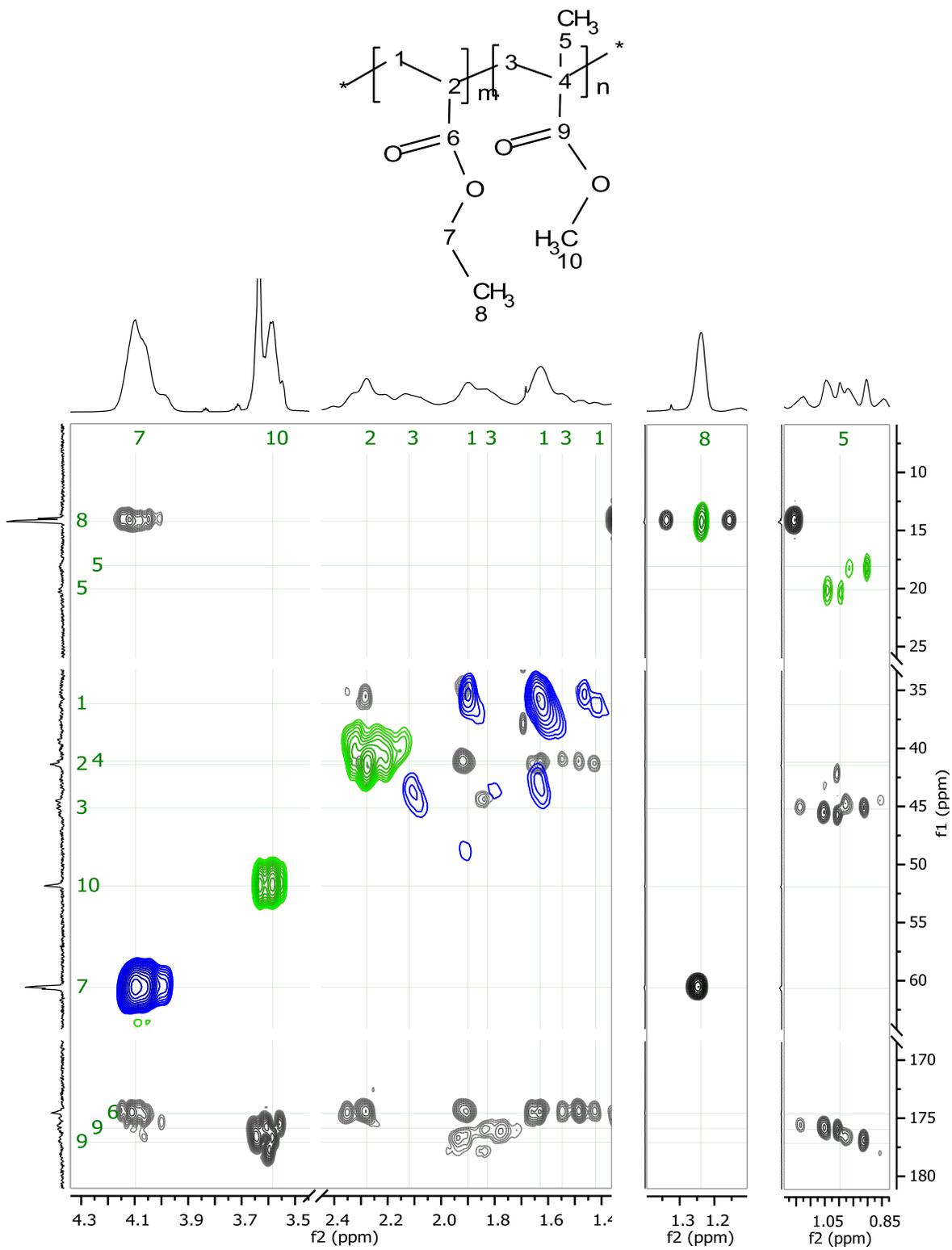


Figura 5. Espectros (700 MHz, CDCl_3) HSQC (verde-azul) y HMBC (gris) del aglutinante acrílico Primal AC33. Se muestra la estructura y asignación de señales de los monómeros acrílicos.

Tabla 3. Desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl₃) del aglutinante Primal AC33

Asignación	$\delta^1\text{H}$ / ppm	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm
1	1.42, 1.63, 1.90	35.00-37.60
2	2.28	41.58
3	1.32, 1.54, 1.83, 2.13	44.74-45.80
4	-	41.10
5	0.80-1.12	18.14-20.25
6	-	174.65
7	4.09	60.81
8	1.24	14.15
9	-	175.48-178.37
10	3.58	51.84

Una vez identificadas las señales de los monómeros que conforman el aglutinante acrílico, se procedió a calcular la relación monomérica como un cociente entre áreas con la selección de una señal de cada monómero. Las señales empleadas fueron el metilo (H8) del monómero EA y el metilo (H10) del monómero MMA, las cuales fueron deconvolucionadas para obtener las áreas que componen únicamente a los metilos sin la interferencia de las otras señales. La relación obtenida de las áreas fue EA:MMA de 13:2.

A continuación se realizó la elucidación del otro compuesto, cuyas señales se atenuaron en el espectro de 1D-DOSY con 54.3 Gauss/cm (Figura 4b). Para su elucidación se analizaron los espectros HSQC y HMBC previamente adquiridos, ahora mostrado en la Figura 6. En el experimento HSQC se observa que la señal intensa a $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 3.63/70.71 ppm corresponde a metilenos unidos a oxígeno (-O-CH₂-), que en el espectro HMBC es observable la correlación con metilenos equivalentes, lo que indica que se trata del grupo etoxilo (-CH₂CH₂-O)_n. Con los valores de integración de las señales, se determinó que hay aproximadamente 48 unidades del grupo etoxilo, ubicados a $\delta^1\text{H}$ entre 3.6-4.3 ppm, donde la señal más intensa a $\delta^1\text{H}$ 3.63 ppm corresponde a los grupos centrales de la cadena, mientras que los tripletes a $\delta^1\text{H}$ 3.71, 3.83 y 4.10 ppm son las señales de los metilenos ubicados en los extremos. También se observan señales a $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 7.24/127.12 ppm y a $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 6.81/113.86 ppm con integración para 2 protones, las cuales se atribuyen

a un sistema aromático con sustitución en posición *para* y tienen una constante de acoplamiento *orto* de 8.65 Hz. En el experimento HMBC correlaciona con los grupos etoxilo y con 3 señales alifáticas ($\delta^1\text{H}$ 0.69, 1.32 y 1.68 ppm). Estos datos indican la presencia de un compuesto alquilfenilpolietoxilado (APE por sus siglas en inglés), los cuales son utilizados como emulsificantes no iónicos en la formulación de aglutinantes.^{4,62,63} Con respecto a las 3 señales restantes en la zona alifática a $\delta^1\text{H}$ 0.69, 1.32 y 1.68 ppm, que integran para 9, 6 y 2 protones respectivamente, se observa que todas son singuletes por lo que no están acoplados con protones de carbonos contiguos.

Para facilitar la explicación de cómo se llegó a la estructura propuesta (mostrada en la misma Figura 6) se le dio una numeración en función a la equivalencia magnética de los átomos estudiados. En los experimentos bidimensionales se observó que la señal singulete del metilo a $\delta^1\text{H}$ 0.69 ppm (H9) tiene correlación con un carbono cuaternario a $\delta^{13}\text{C}$ 31.20 ppm (C8) y el carbono metilénico a $\delta^{13}\text{C}$ 57.12 ppm (C7); por otro lado, el singulete a $\delta^1\text{H}$ 1.32 ppm que integra para 6 protones metílicos (contornos en verde) implica que son 2 metilos equivalentes (H5), también correlaciona con el metileno que integra para 2 protones en $\delta^1\text{H}$ 1.68 ppm (H7). El carbono cuaternario a $\delta^{13}\text{C}$ 37.65 ppm (C6) se identificó a través del acoplamiento con los protones H5 y H7, mientras que, el carbono cuaternario a $\delta^{13}\text{C}$ 31.20 ppm (C8) se asignó por medio H7 y H9. En $\delta^1\text{H}$ 4.10 ppm se encuentra la señal de los protones del metileno H10 que están acoplados con el carbono del anillo aromático a $\delta^{13}\text{C}$ 156.47 ppm (C1) y el carbono a $\delta^{13}\text{C}$ 69.97 ppm (C11), que a la vez, éste se encuentra unido las señales correspondientes a los grupos etoxilados. Además, una de las señales de protón del anillo aromático (H3) muestra correlación con el carbono asignado como C6, la información conjunta implica que el compuesto APE es el derivado polietoxilado del 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, de acuerdo a la nomenclatura IUPAC, el cual es nombrado comercialmente como Triton X-100. En la Tabla 4 es enlistado el desplazamiento químico, la multiplicidad y la integración de las señales del compuesto.

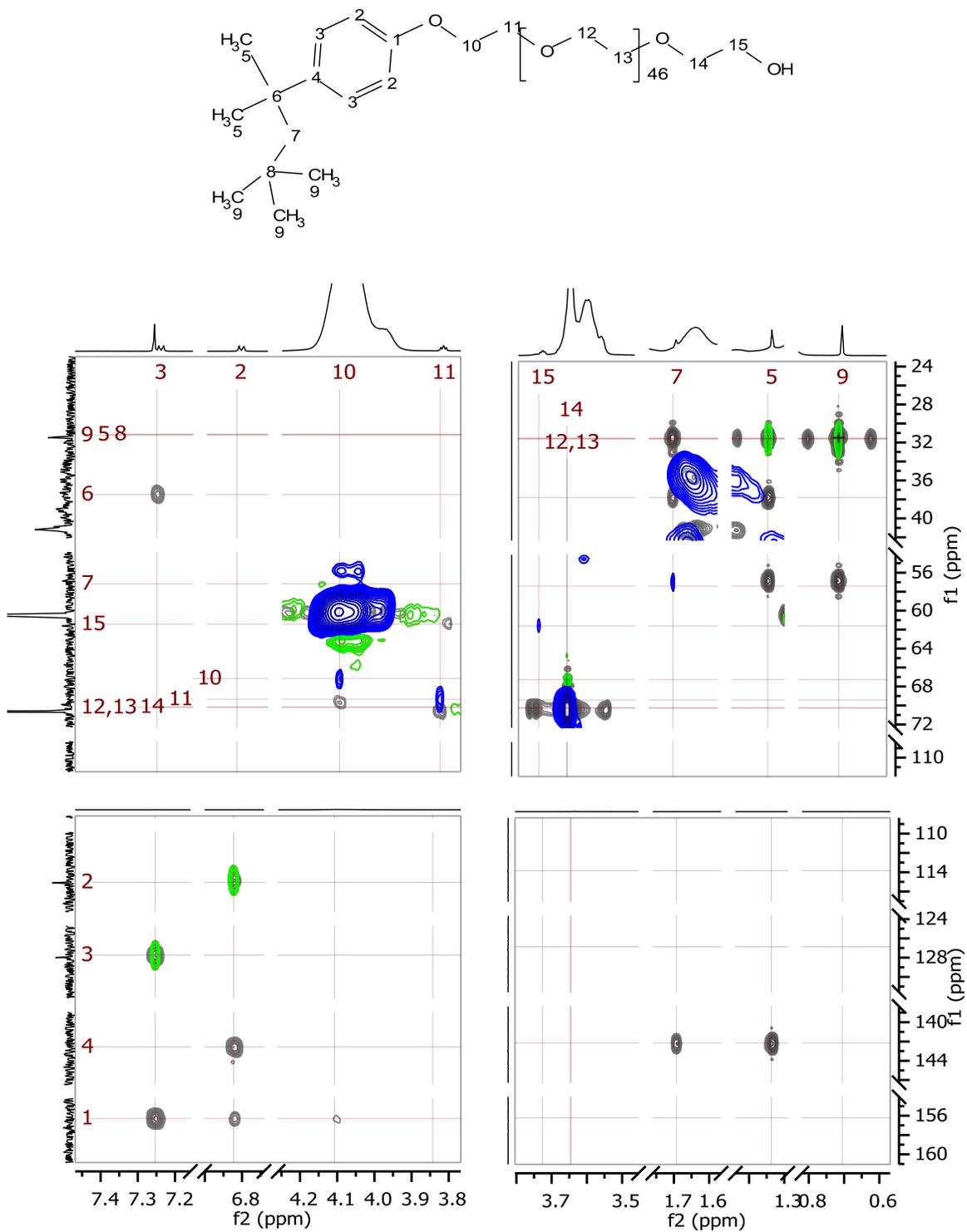


Figura 6. Espectros (700 MHz, CDCl_3) HSQC (verde-azul) y HMBC (gris) del aglutinante acrílico Primal AC33. Se muestra la estructura y asignación de las señales del emulsificante APE.

Tabla 4. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento (700 MHz, CDCl₃) del derivado polietoxilado del 4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il) fenol

Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J / Hz)	Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J / Hz)
1	156.47	-	8	31.20	-
2	113.86	6.81 (d, 8.65)	9	31.90	0.69 (s)
3	127.12	7.24 (d, 8.65)	10	67.44	4.10 (t)
4	142.53	-	11	69.97	3.83 (t, 4.95)
5	31.82	1.32 (s)	12,13,14	70.71	3.63 (m)
6	37.65	-	15	61.77	3.71(t, 4.45)
7	57.12	1.68 (s)			

s= singulete, d= doblete, t= triplete, m= multiplete

Para confirmar el análisis de las señales del emulsificante elucidado, se probó lavar con D₂O a otra muestra de Primal AC33. Debido a que la película formada por la pintura no es soluble en agua, este compuesto puede ser extraído por el disolvente. El espectro de RMN-¹H de esta muestra se presenta en la Figura 7. La integración de señales, la multiplicidad y el desplazamiento químico son consistentes con el emulsificante elucidado en la mezcla en CDCl₃.

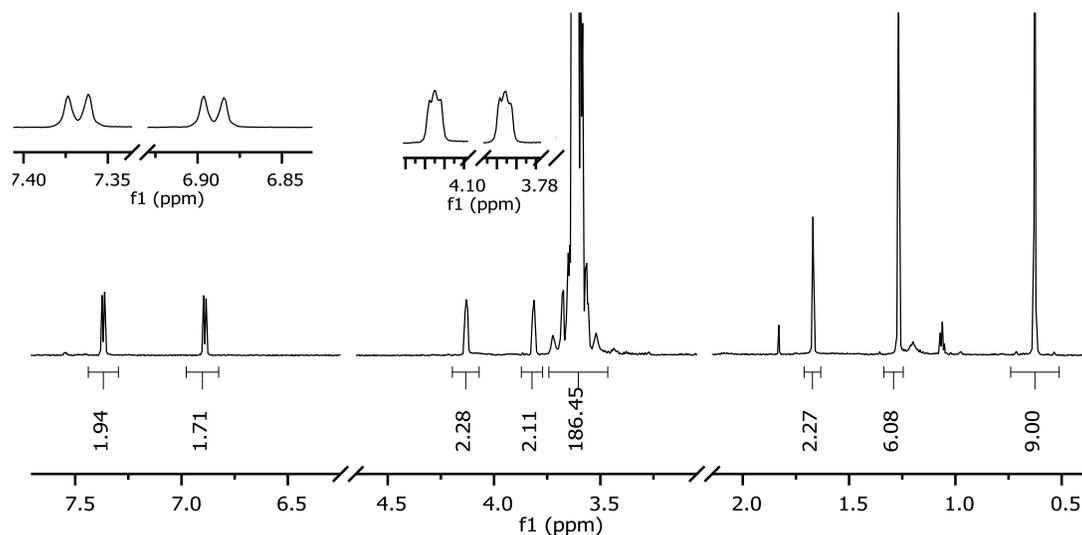


Figura 7. Espectro de RMN-¹H (700 MHz, D₂O) del emulsificante APE encontrado en el aglutinante acrílico Primal AC33.

Como complemento del estudio, se disolvió otra muestra del aglutinante en DMSO-d₆ y se realizó un experimento RMN-¹H (Figura 8). El espectro es similar al obtenido en CDCl₃, existe concordancia con las señales del aglutinante y del emulsificante, por lo que ambos disolventes pueden ser usados para estudiar el Primal AC33.

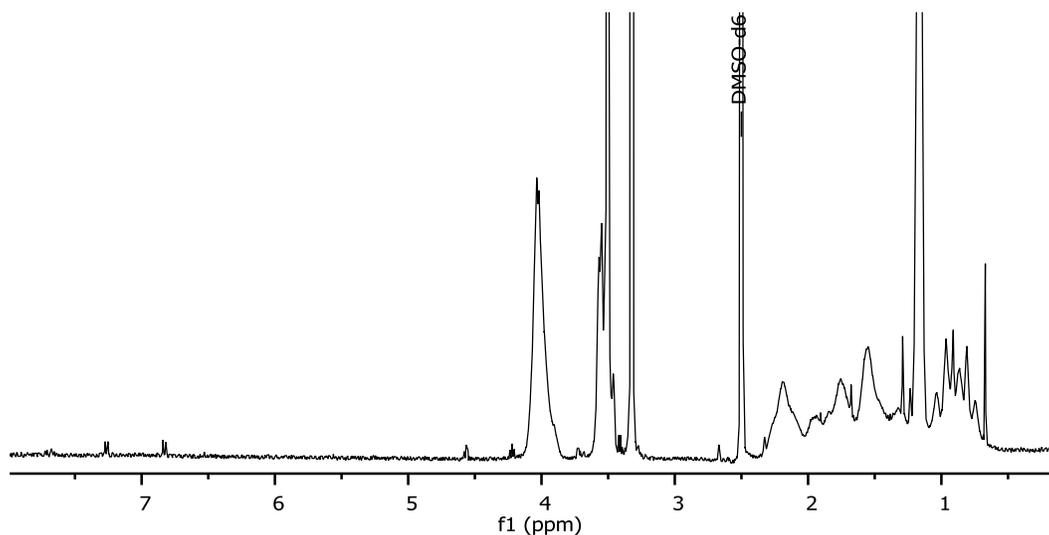


Figura 8. Espectro de RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆) del aglutinante acrílico Primal AC33.

5.1.1.2. Pintura acrílica rojo toluidina

En el espectro de RMN-¹H en CDCl₃ de la pintura rojo toluidina (Figura 9), se observan señales con gran similitud a las correspondientes al polímero acrílico y al emulsificante elucidados en la muestra de Primal AC33. Las señales adicionales (varias en la región de protones aromáticos y dos señales singulete en δ^1_H 2.45 y 16.67 ppm) se atribuyen al pigmento rojo toluidina.

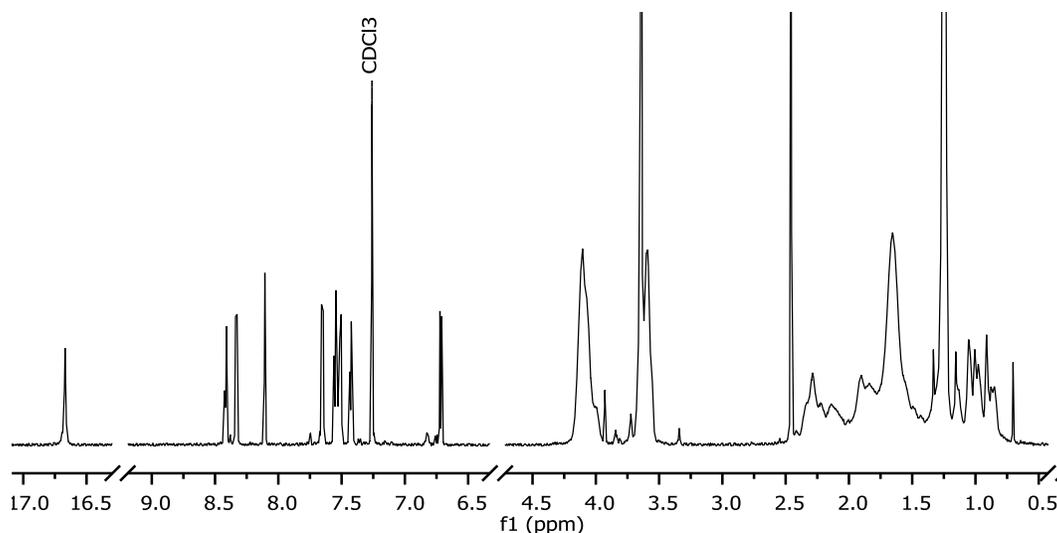


Figura 9. Espectro RMN-¹H (700 MHz, CDCl₃) de la pintura rojo toluidina.

En los experimentos de difusión 1D-DOSY (Figura 10a), se observa que con 2.9 Gauss/cm, disminuye la señal del CDCl₃ ($\delta^1\text{H}$ 7.26 ppm), mientras que con 54.3 Gauss/cm (Figura 10b) han desaparecido las señales correspondientes al disolvente y al pigmento, además, las señales que pertenecen al emulsificante están muy atenuadas.

Dado que el aglutinante presenta los mismos desplazamientos químicos que la muestra Primal AC33, tanto en los espectros RMN-¹H como en el HSQC y HMBC (Figura 3 y Figura 5 respectivamente) y su comportamiento en 1D-DOSY es el mismo, se concluye que en la pintura rojo toluidina la composición de la base acrílica y del emulsificante APE son los mismos que en el aglutinante Primal AC33. La relación de los monómeros EA y MMA se calculó de la misma forma que para la muestra de Primal AC33, en este caso se obtuvo 3:1.

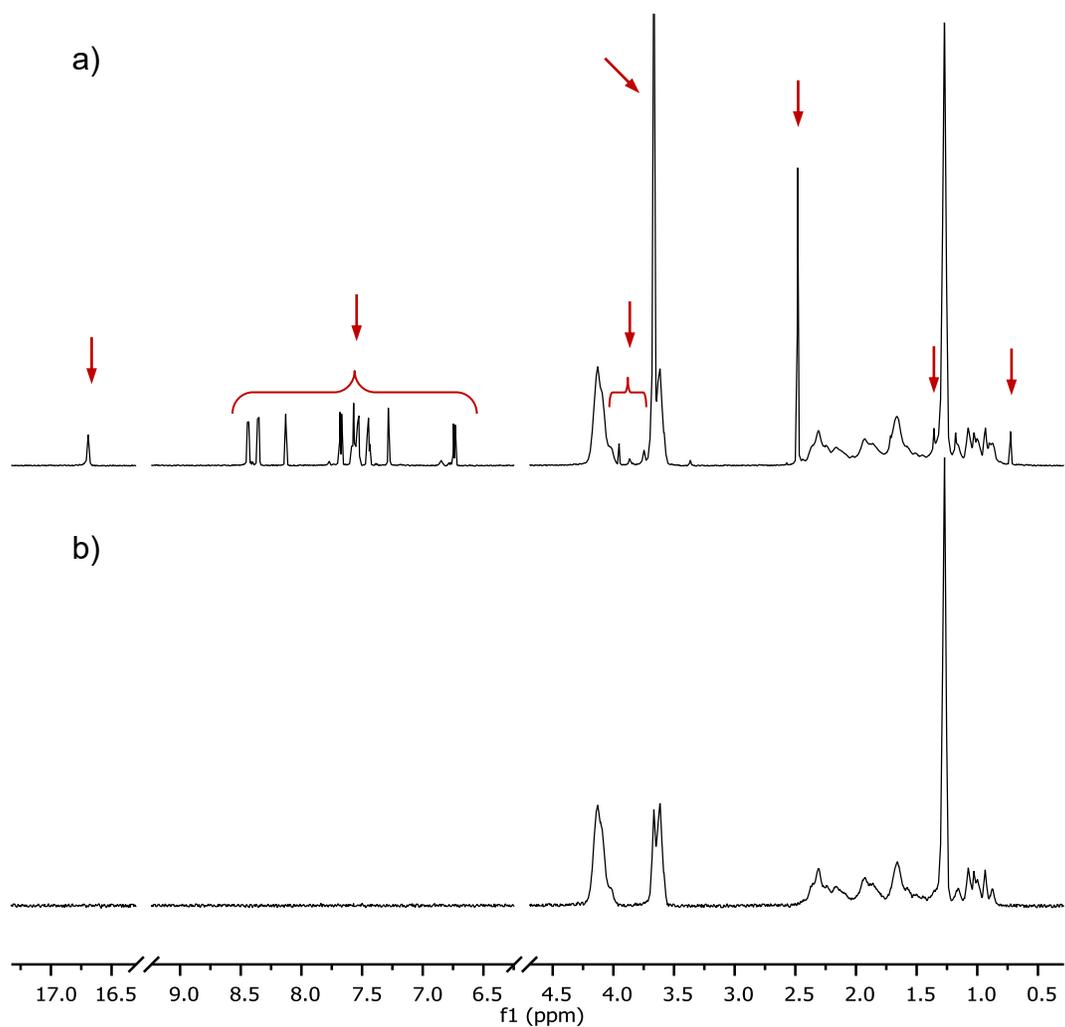


Figura 10. Espectros de la pintura rojo toluidina (700 MHz, CDCl_3) a) 1D-DOSY con $g=2.9$ Gauss/cm y b) 1D-DOSY con $g=54.3$ Gauss/cm. En el espectro a son indicadas las señales del compuesto que se eliminan en b.

La caracterización estructural del pigmento se realizó con la información obtenida en los espectros de RMN- ^1H , HSQC y HMBC. La Figura 11 muestra una ampliación del espectro RMN- ^1H donde se observan las señales correspondientes al pigmento con los valores de integración. La mayor parte de las señales se encuentran en la región de protones aromáticos y con integración para un protón, la señal a $\delta^1\text{H}$ 2.46 ppm tiene integración para 3 protones y por ser singlete indica que no hay acoplamiento con protones vecinos, por otro lado, la señal ancha y de menor intensidad a $\delta^1\text{H}$ 16.67 ppm también integra para un protón, la cual debido al desplazamiento químico se consideró como el protón de un grupo alcohol (OH).

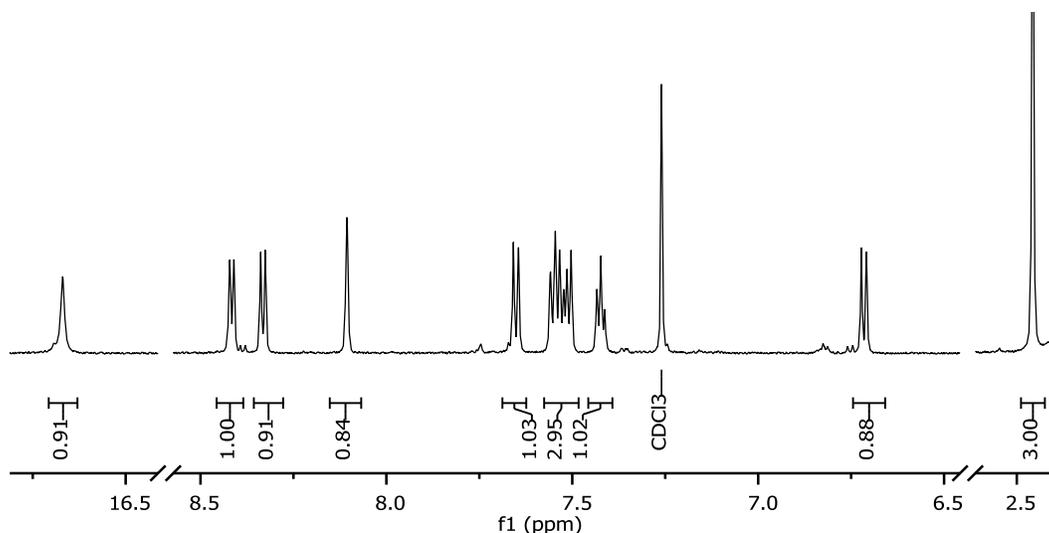


Figura 11. Espectro de RMN-¹H (700 MHz, CDCl₃) de la pintura rojo toluidina. Acercamiento a las señales del pigmento con valores de integración.

En la Figura 12, se muestra la estructura química del pigmento junto con la asignación de las señales en los espectros HSQC (verde-azul) y HMBC (gris). En el experimento HSQC se observan solo señales con contornos azules, lo que indica que no hay metilenos en el pigmento. En el experimento HMBC la señal de H17 correlaciona con los carbonos C13, C15 y C14. Los protones H13 y H15 correlacionan con el carbono C11. La señal de H13 correlaciona con C12 y C14 y C12 también correlaciona con H16. Para realizar la identificación de las señales del beta-naftol se analizaron los dobletes a $\delta^1\text{H}$ 6.72 y 7.65 ppm (H2 y H3 respectivamente), los cuales tiene el mismo valor de constante de acoplamiento ($J= 9.68$ Hz), indicando que se encuentran acoplados entre sí. El protón H2 correlaciona con los carbonos C4 y C10, los cuales también correlacionan con el protón H8, mientras que H3 correlaciona con los carbonos C1, C9 y C5. La identificación del protón H6 se determinó por su correlación con el carbono C8 y la del protón H7 por su correlación con el carbono C5. En la Tabla 5 se enlistan los desplazamientos químicos, multiplicidad, integración y asignación de las señales del pigmento.

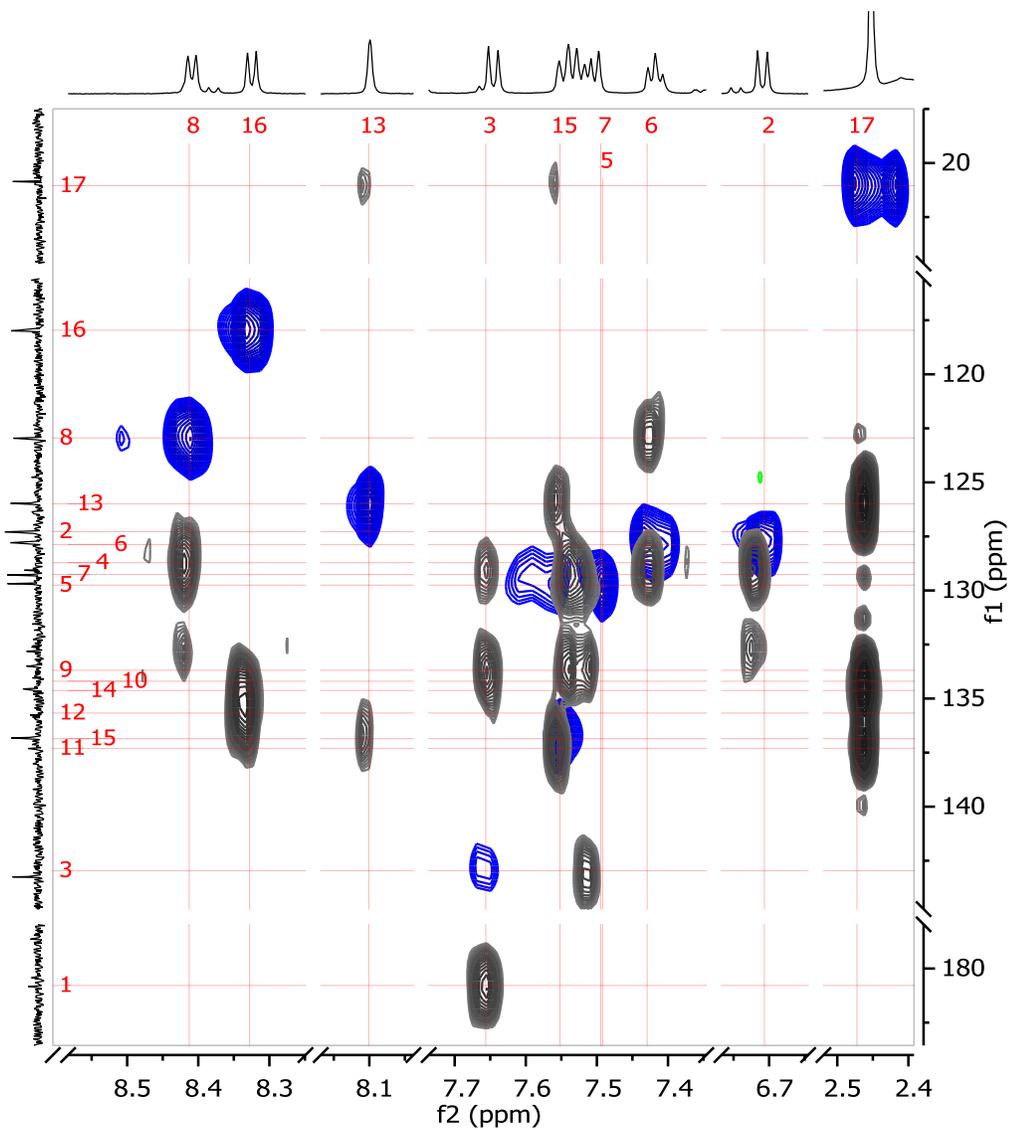
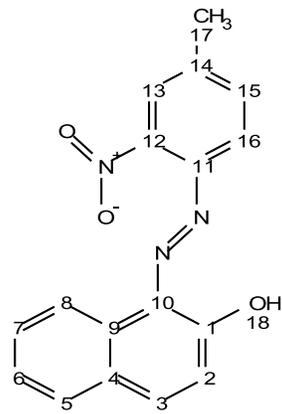


Figura 12. Expansión de los espectros HSQC (verde-azul) y HMBC (en gris) de la pintura rojo toluidina (700 MHz, CDCl_3). Se muestra la estructura y asignación de las señales del pigmento.

Tabla 5. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento (700 MHz, CDCl₃) del pigmento rojo toluidina

Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J / Hz)	Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J / Hz)
1	180.87	-	10	132.79	-
2	127.32	6.72 (d, 9.68)	11	137.30	-
3	143.21	7.65 (d, 9.68)	12	135.80	-
4	129.10	-	13	125.95	8.11 (s)
5	129.70	7.50 (d, 7.56)	14	134.57	-
6	127.86	7.42 (t, 7.44)	15	135.81	7.55 (d, 8.82)
7	129.30	7.52 (t, 8.00)	16	118.06	8.33 (d, 8.57)
8	123.06	8.42 (d, 8.06)	17	20.88	2.46 (s)
9	133.50	-	18	-	16.67 (s)

Al igual que en el caso de la muestra de Primal, la pintura rojo toluidina se disolvió en DMSO-d₆ y posteriormente se realizó experimento RMN-¹H (Figura 13). Durante la preparación de la muestra fue evidente un cambio en la intensidad de la coloración roja, la cual fue considerablemente mayor en comparación con las muestras disueltas en CDCl₃. En el espectro de RMN-¹H se observa que las señales del aglutinante y el surfactante presentaron gran similitud a lo obtenido en CDCl₃. Sin embargo, las áreas de las señales del pigmento son menores en relación con la de los otros compuestos, esto puede deberse a diferencias de solubilidad de los compuestos en CDCl₃ y DMSO-d₆, esto junto con la generación de nuevas señales de protones aromáticos indica que no se debe usar al DMSO-d₆ como disolvente para el estudio de la pintura rojo toluidina.

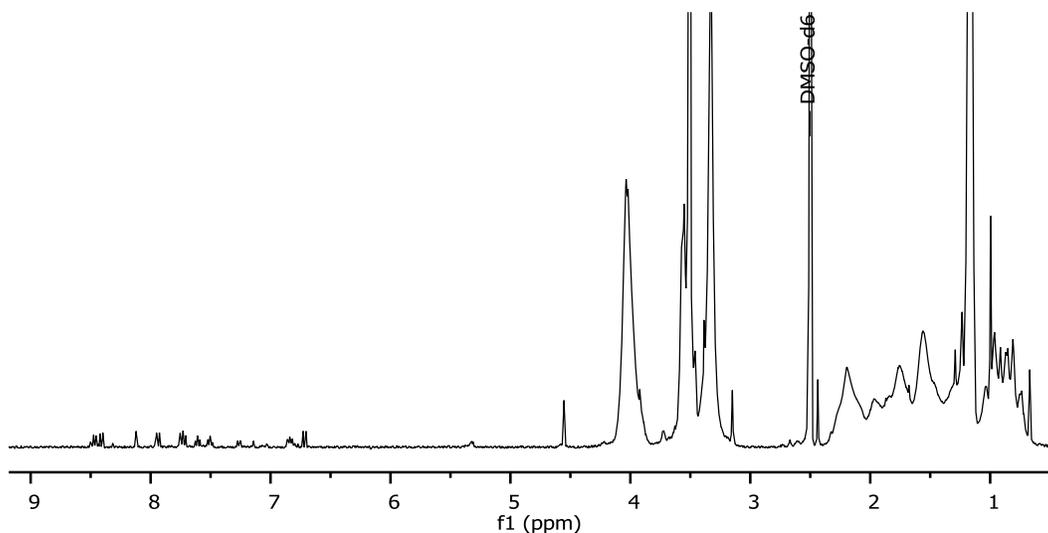


Figura 13. Espectro de RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆) de la pintura rojo toluidina.

5.1.1.3. Pintura acrílica amarillo hansa

La pintura amarillo hansa fue caracterizada con los mismos experimentos que las muestras anteriores, el espectro RMN-¹H adquirido en CDCl₃ se muestra en la Figura 14. Es evidente que las señales del polímero acrílico y del emulsificante también muestran similitud con las de las muestras ya analizadas. En este caso las señales que pertenecen al pigmento se encuentran en la región aromática junto con tres señales singulete a δ^1_H 2.65, 11.73 y 15.77 ppm.

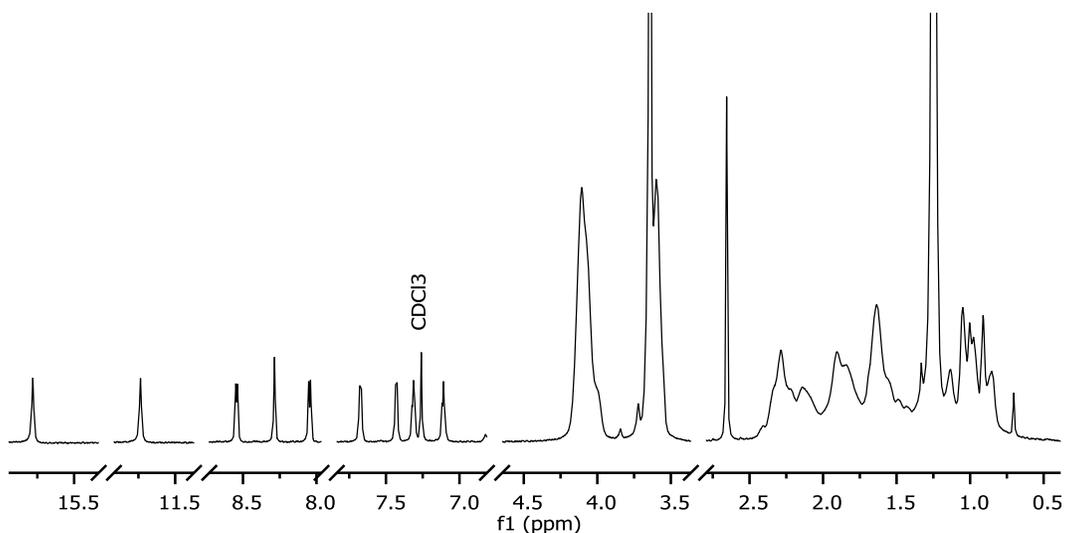


Figura 14. Espectro RMN-¹H (700 MHz, CDCl₃) de la pintura amarillo hansa.

Los componentes orgánicos identificados en la pintura son igual que en los dos estudios anteriores el emulsificante APE y el aglutinante acrílico con los mismos monómeros EA-MMA, donde la relación monomérica calculada es 3:1. La confirmación de estos compuestos se realizó con los experimentos HSQC-HMBC, en este caso ya no fue necesario realizar los experimentos de difusión.

En la Figura 15 se presentan las señales correspondientes al pigmento de la pintura amarillo con los respectivos valores de integración.

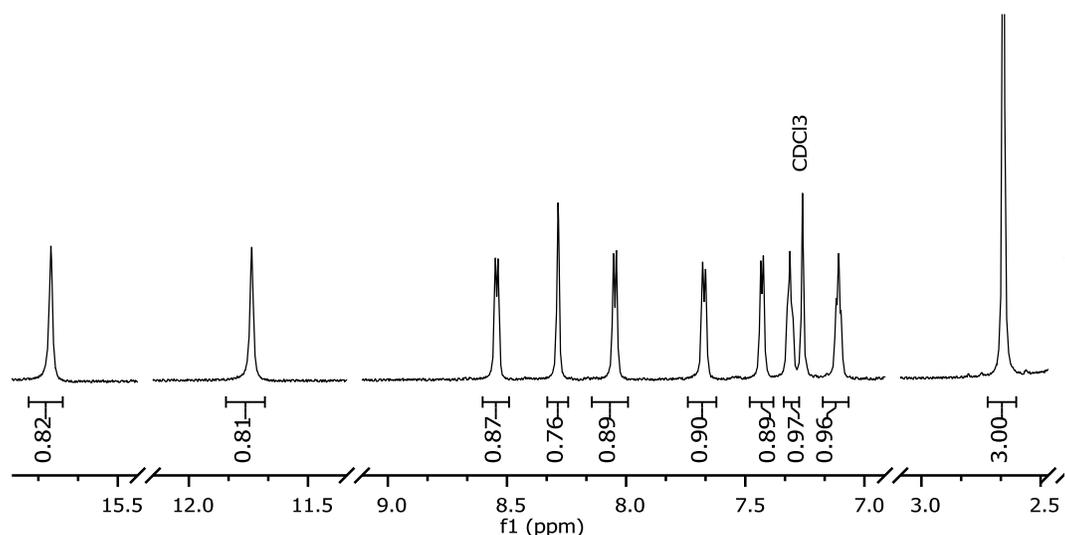


Figura 15. Espectro de RMN-¹H (700 MHz, CDCl₃) de la pintura amarillo hansa. Acercamiento a las señales del pigmento con valores de integración.

El pigmento de esta formulación se caracterizó a través de experimentos HSQC-HMBC junto con el uso de simulación de espectros en el programa ACD/ChemSketch. Esta caracterización requirió mayor tiempo de análisis y revisión de información bibliográfica, ya que, aunque se trata de un compuesto azoico, este amarillo forma parte del grupo de compuestos hansa, los cuales son una serie de derivados de arilamidas.¹⁸ Los pigmentos con el mismo nombre pueden tener distintos sustituyentes en los anillos aromáticos además de formas tautoméricas, concretamente tautomería ceto-enólica donde una de las especies está constituida por un grupo cetona ($R_2C=O$) y otra por un alqueno unido a un grupo alcohol ($R_2C=COH-R$) (Figura 16).

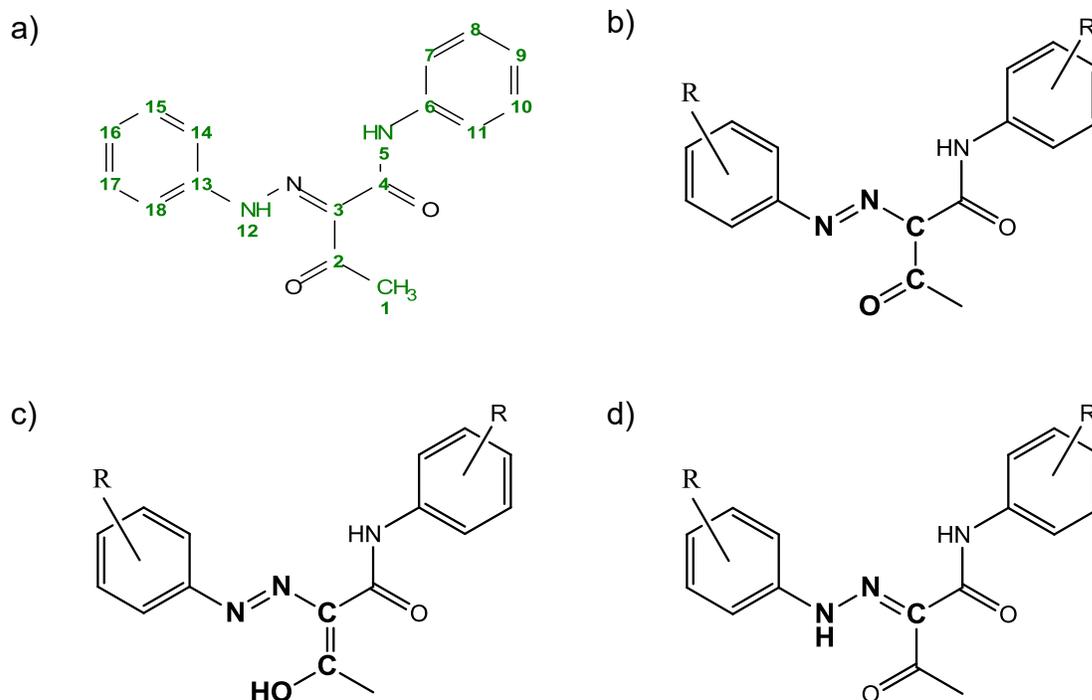


Figura 16. a) Estructura general de pigmentos de la familia hansa, b) compuesto azoico ($R-N=N-R$) con forma ceto, c) compuesto azoico con forma enólica y d) compuesto con grupo hidrazona ($R_2NN=CR_2$) y forma ceto; donde el sustituyente R puede ser cloro (Cl) o algún grupo: nitro ($-NO_2$), hidroxilo ($-OH$), metoxilo ($-OCH_3$) o metilo ($-CH_3$).

En la Figura 16a se presenta la estructura general de los pigmentos amarillos hansa con la numeración de los átomos con fines de asignación. Al analizar el espectro de RMN- 1H (Figura 14) se descartó la posibilidad de contar con una mezcla de isómeros ya que no se observaron señales a δ 1H que refieran la presencia de un metino (CH) correspondiente al C3 del compuesto en la Figura 16b. Para corroborar cuál de las especies tautoméricas restantes predominaba, se utilizó la información conjunta de los experimentos bidimensionales para la caracterización estructural química. Dado que en el espectro HMBC (Figura 17) no se observan correlaciones con señales de carbonos entre $\delta^{13}C$ 75-85 ppm, que indicarían la presencia de carbonos insaturados unidos a un grupo alcohol, se descartó el compuesto de la Figura 16c. Debido a la correlación observada entre los protones del metilo H1 a δ^1H 2.65 ppm con el grupo carbonilo C2 a $\delta^{13}C$ 199.63

ppm y el carbono C3 a $\delta^{13}\text{C}$ 130.40 ppm, se determinó que la forma tautomérica del pigmento es la estructura de la Figura 16d.

Con base en esta estructura se realizó la caracterización del pigmento con los experimentos HSQC-HMBC (Figura 17) y se consideró la presencia de un grupo $-\text{NO}_2$ en el C18 del compuesto, ya que algunas estructuras encontradas en referencias consultadas muestran que el grupo está presente en esa posición. La señal doblete con constante de acoplamiento igual a 2.36 Hz indica que el protón está acoplado a otro en posición *meta* sin tener acoplamiento con protón en *orto*, esto indica que ese protón no tiene protones vecinos y por tanto, puede asignarse a la señal H17 que está entre el C18 (con grupo nitro) y otro sustituyente a determinar en C16. A través de H17 se observó la correlación con los C13 y C16 cuaternarios y con C15 que es un doblete, estas mismas señales sirvieron para ubicar a H14 la cual también es un doblete por el acoplamiento con el protón de H15. Los grupos amino se identificaron por ser las 2 señales con integración para 1 protón y no tener correlación con carbono en el HSQC, (H5 y H12), donde H5 correlacionó con C11 y éste a la vez con H9, el cual se observó como un triplete, lo que indica que está acoplado a 2 protones adyacentes. Este efecto es notable en el otro triplete ubicado a $\delta^1\text{H}$ 7.32 ppm, por esta razón, se consideró como la señal de H10 quien correlacionó con C6 y C8 e implicó que C7 tuviera otro sustituyente diferente a protón. Adicionalmente, en la misma figura se presentan las ampliaciones a zonas donde se observaron las señales por HMBC de algunos carbonos cuaternarios del pigmento.

En cuanto a los posibles sustituyentes (R) en los anillos aromáticos, el análisis se realizó por medio del análisis de la multiplicidad y de los desplazamientos químicos de cada señal de protón, con esta información se concluyó que las posiciones C7 y C16 son los puntos de sustitución. Para determinar a los sustituyentes fue necesario hacer un análisis detallado de los desplazamientos químicos de los átomos vecinos al carbono con la sustitución, tarea que fue confirmada con la simulación de los espectros de las posibles estructuras con en el programa ACD ChemSketch.

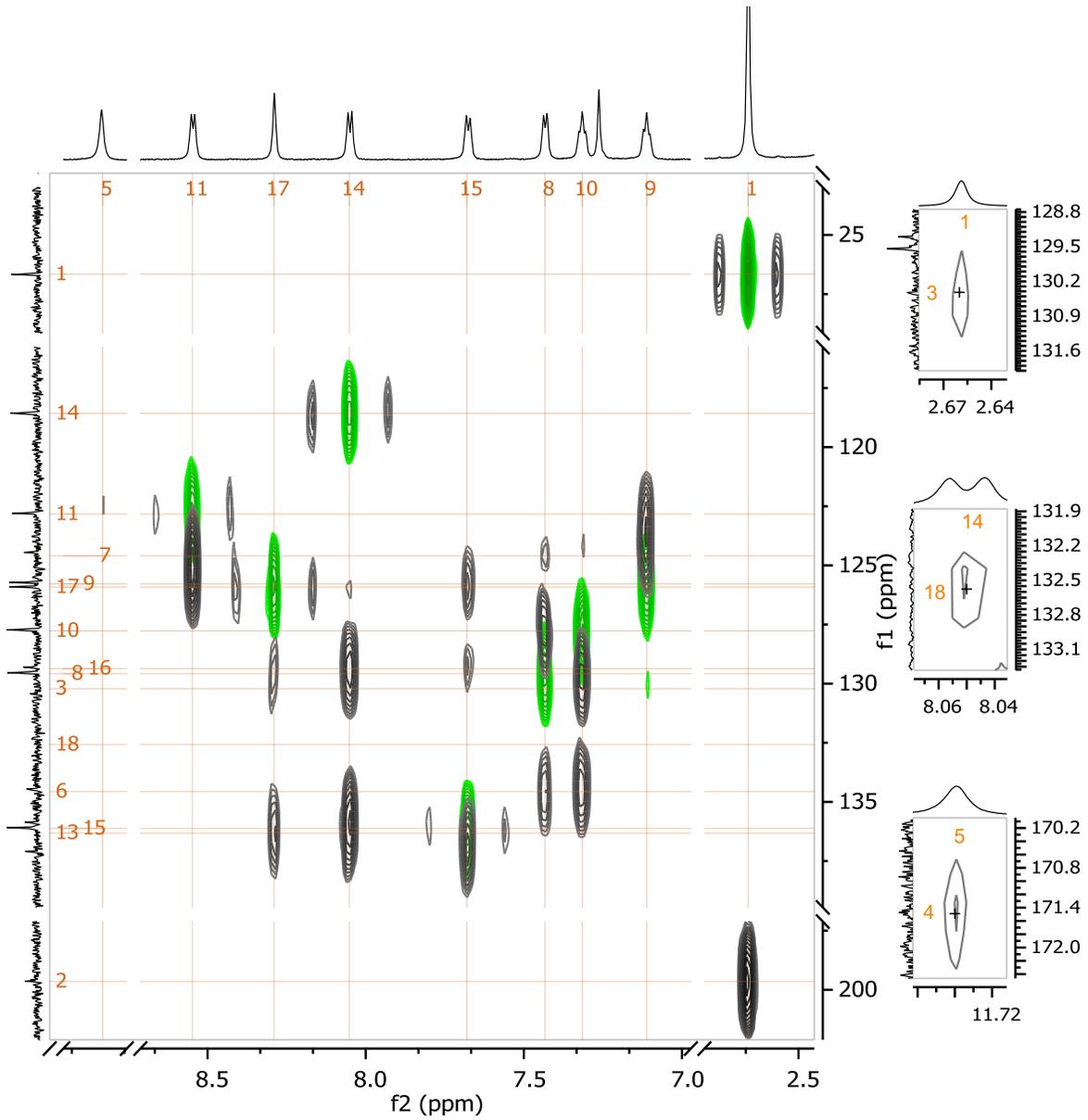
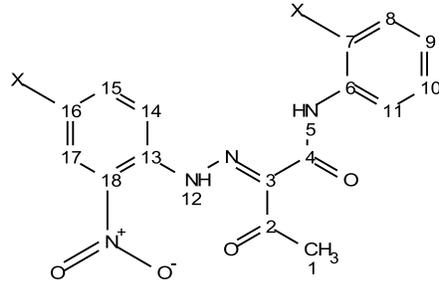


Figura 17. Expansiones de los espectros (700 MHz, $CDCl_3$) HSQC (verde-azul) y HMBC (gris) de la pintura amarillo hansa, con la asignación de señales del pigmento orgánico.

La simulación consideró la estructura tautomérica más estable que incluía los posibles sustituyentes en los anillos aromáticos junto con el grupo $-NO_2$ en C18, mientras que en C7 y C16 fueron sustituidos los grupos más probables en estos compuestos (Cl, $-NO_2$, $-OH$, $-OCH_3$ o $-CH_3$). Al llevar a cabo la simulación colocando un átomo de cloro en C7 y otro en el C16 de la estructura, los $\delta^{13}C$ fueron semejantes a los experimentales, éstos se encuentran enlistados en la Tabla 6.

Tabla 6. Desplazamientos químicos experimentales (700 MHz, $CDCl_3$) y simulados de ^{13}C del pigmento amarillo hansa.

Asignación	δ Exp. / ppm	δ Teo. / ppm	Δ Exp-Teo	Asignación	δ Exp. / ppm	δ Teo. / ppm	Δ Exp-Teo
C1	26.66	26.34	0.32	C10	127.71	127.65	0.06
C2	199.63	198.23	1.4	C11	122.78	122.09	0.69
C3	130.40	128.90	1.5	C13	137.07	135.87	1.2
C4	161.24	160.32	0.92	C14	118.55	117.55	1
C6	134.43	133.57	0.86	C15	136.08	133.96	2.12
C7	124.43	122.00	2.43	C16	129.28	126.43	2.85
C8	129.52	129.40	0.12	C17	125.89	125.24	0.65
C9	125.89	123.49	2.4	C18	132.35	134.46	2.11

Una vez reunida la información, se determinó que la estructura del compuesto amarillo hansa encontrado en la formulación es la mostrada en la Figura 18. Los desplazamientos químicos, multiplicidad, integración y asignación de las señales se enlistan en la Tabla 7.

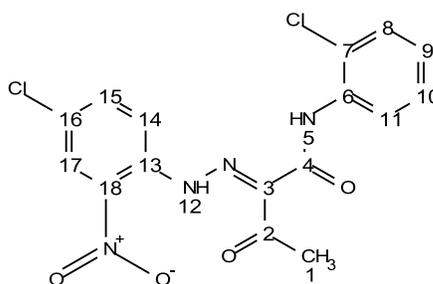


Figura 18. Estructura química del pigmento amarillo hansa.

Tabla 7. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento (700 MHz, CDCl₃) del pigmento amarillo hansa

Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J / Hz)	Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J / Hz)
1	26.66	2.65 (s)	10	127.71	7.31 (ddd, 8.42/7.90/1.52)
2	199.63	-	11	122.78	8.54 (dd, 8.19/1.58)
3	130.40	-	12	-	15.77 (s)
4	171.34	-	13	137.07	-
5	-	11.73 (s)	14	118.55	8.05 (d, 8.92)
6	134.43	-	15	136.08	7.67 (dd, 8.95/2.39)
7	124.43	-	16	129.28	-
8	129.52	7.43 (dd, 7.92/1.52)	17	125.89	8.28 (d, 2.36)
9	125.89	7.10 (td, 7.54/1.60)	18	132.35	-

s= singulete, d= doblete, dd= doble de dobles, td= triple de dobles, ddd= doble de doble de dobles

En el caso de la prueba con DMSO-d₆, la pintura se solubilizó lentamente en comparación con el CDCl₃ al mismo tiempo que se visualizó cambio en la coloración del medio, que viró del amarillo a anaranjado casi rojizo. En el espectro RMN-¹H (Figura 19), se observó que, al igual que en las muestras anteriores, las señales del aglutinante y del emulsificante no mostraron un cambio significativo. Con respecto al pigmento también hubo descomposición ya que las señales se multiplicaron y se modificaban con el paso del tiempo, esto implica que el DMSO-d₆ no debe usarse para el estudio de la pintura amarillo hansa.

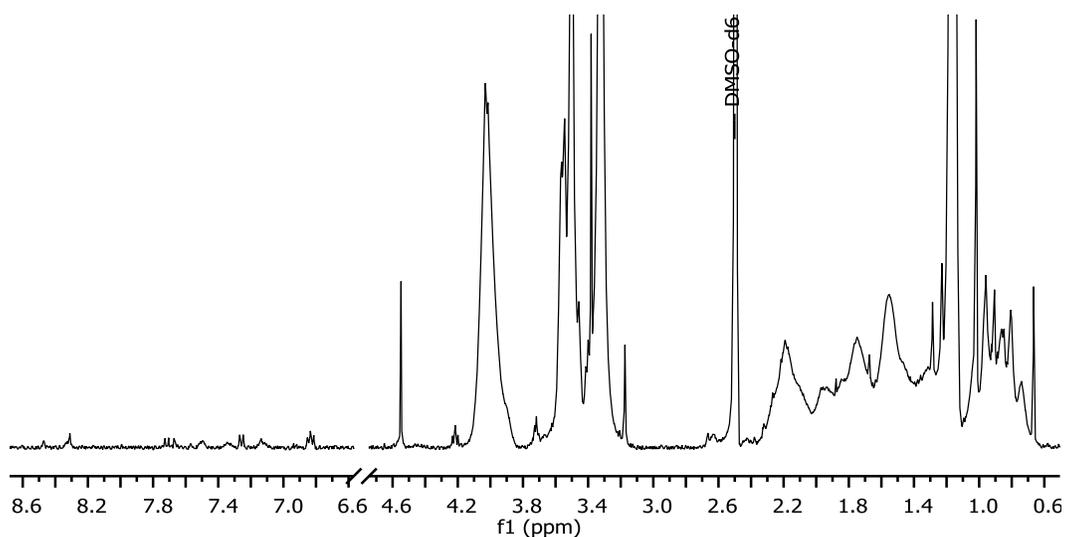


Figura 19. Espectro de RMN-¹H (400 MHz, DMSO-d₆) de la pintura amarillo hansa.

5.1.2. Espectrometría de masas con análisis directo en tiempo real

La técnica de EM-DART fue utilizada para confirmar los pesos moleculares de los pigmentos de las pinturas acrílicas, no se emplearon para el estudio del aglutinante ni del emulsificante debido a que los pesos moleculares de ambos son superiores al límite de la técnica cercano a los 1000 Da.

5.1.2.1. Pintura rojo toluidina

El pigmento rojo toluidina es un compuesto diazoico, cuyo peso molecular es 307 Da. Tiene 3 nitrógenos y peso molecular impar. El espectro de masas del pigmento rojo toluidina (Figura 20) muestra al pseudo ión molecular 308 $[M+H]^+$ y a los iones 309 $[M+2H]^+$ y 324 $[M+OH]^+$. Esta información es consistente con la estructura del pigmento rojo toluidina.

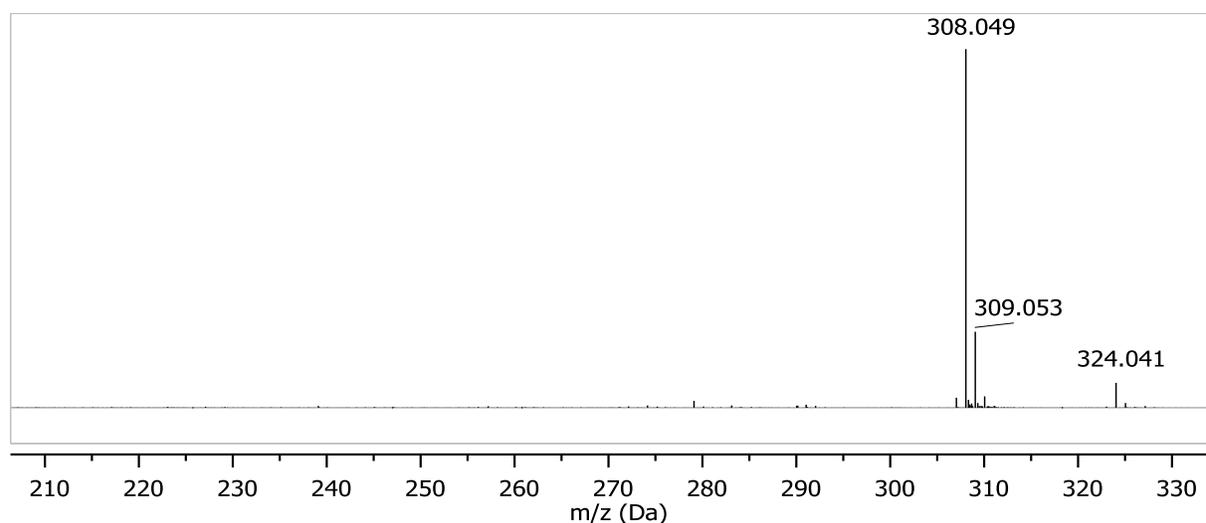


Figura 20. Espectro de masas del pigmento rojo toluidina (EM-DART, 19.8 eV).

5.1.2.2. Pintura amarillo hansa

En la Figura 21a se presenta el espectro de masas del pigmento amarillo hansa con el cual se confirmó el peso molecular elucidado igual a 395 Da $[M]^+$, además se observaron los iones 397 $[M+2]^+$ y 399 $[M+4]^+$ con abundancia isotópica relativa de 100% $[M]^+$, 65.0% $[M+2]^+$ y 10.6 % $[M+4]^+$ (Figura 21b), que corrobora la presencia de 2 átomos de cloro como sustituyentes.

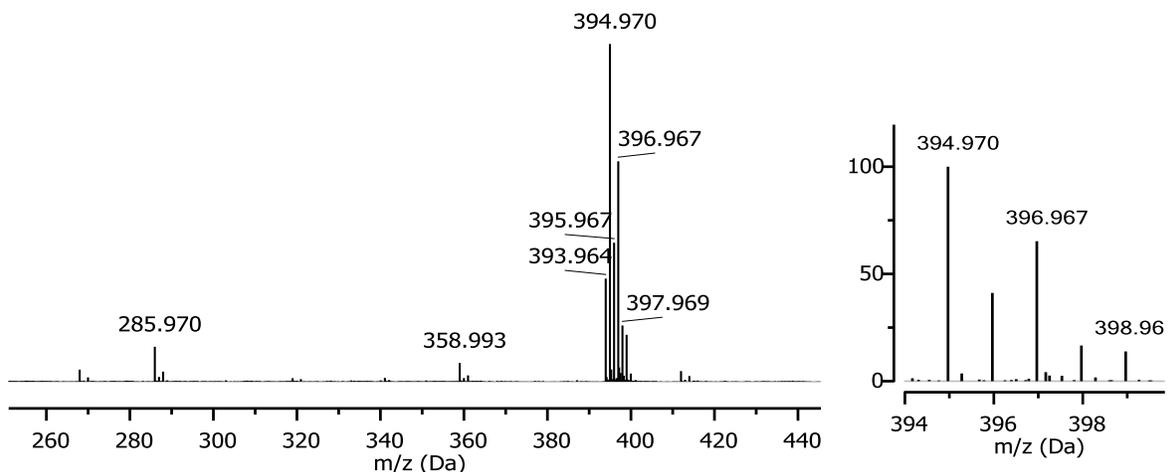


Figura 21. Espectro de masas del pigmento amarillo hansa (EM-DART, 19.8 eV), a) completo. b) ampliación donde se observa el patrón isotópico característico de la presencia de 2 Cl.

5.2. Caracterización de compuestos inorgánicos

5.2.1. Microscopías: Óptica digital y Electrónica de barrido

Para realizar el estudio de los compuestos inorgánicos se utilizó MEB-EDS. Además de posibilitar el análisis de la composición química elemental, la técnica permitió el estudio de la morfología y microestructura por medio de imágenes realizadas con BSD. El análisis fue complementado con la inspección por medio de MOD que en conjunto indica la presencia de las cargas, otro tipo de aditivos usuales en estos materiales.

5.2.1.1. Aglutinante Primal AC33

En la micrografía óptica digital de la Figura 22a, se observa que la superficie de la película formada por el aglutinante acrílico es homogénea, continua y sinuosa; la Figura 22b muestra la micrografía MEB en electrones retrodispersos (27x), el tono oscuro de la película de aglutinante indica que está constituida esencialmente por materia orgánica, la superficie es continua y lisa, con escasas partículas de polvo, se distinguen por su tono brillante; en la Figura 22c tomada a 300x se observa un acercamiento a la partícula de polvo para corroborar que se encuentra sobre la superficie y no forma parte de la película del aglutinante, el microanálisis

composicional se adquirió de una zona homogénea (en tono gris) del acercamiento anterior, es mostrado como un espectro EDS en la Figura 22d, donde la composición elemental detectada fue aproximada a C 67%, O 33% y trazas de Al. El aporte porcentual de C y O es muy alto, se debe a que esta muestra está constituida esencialmente por compuestos orgánicos, es decir, el aglutinante y el emulsificante. Los elementos presentes en porcentaje menor al 1%, corresponden a la contaminación o polvo que se adhiere a la superficie, como se confirmó mediante el análisis puntual de una partícula, lo que indica la ausencia de cargas inorgánicas en la formulación.

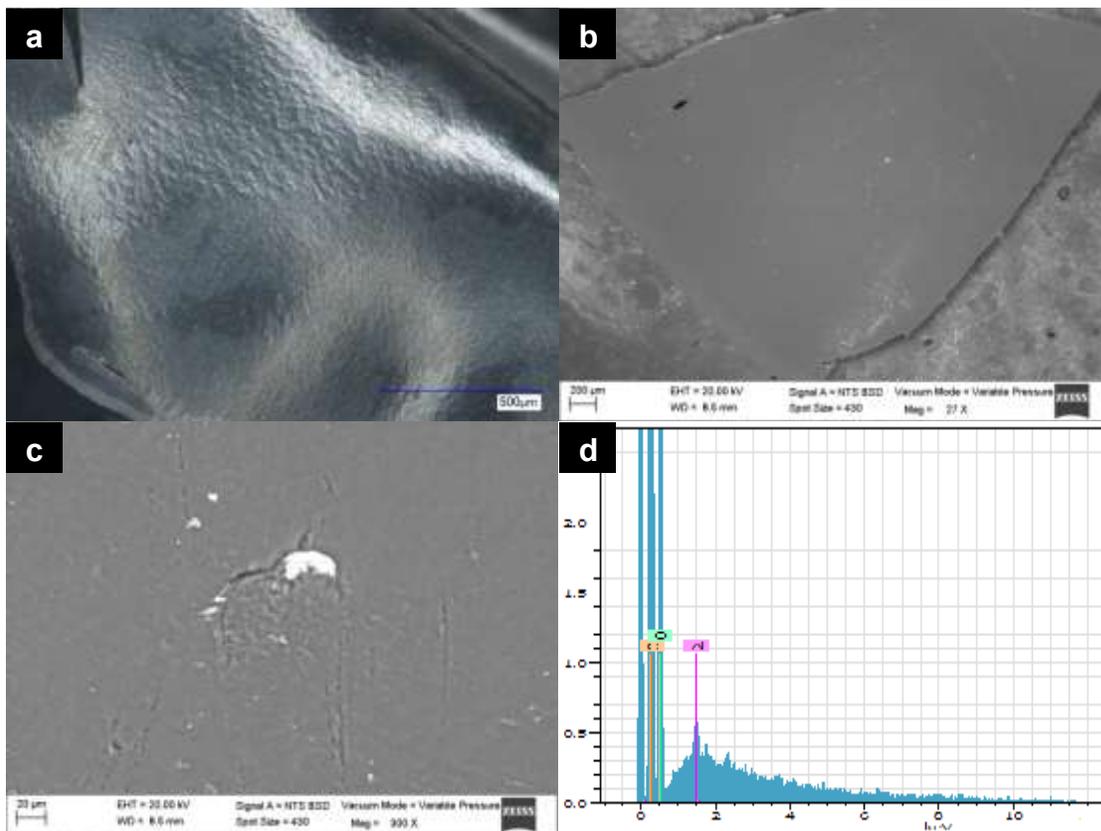


Figura 22. Micrográficas de la muestra Primal AC33 a) imagen MOD (200x), b) micrografía MEB (BSD, 20.00 kV, 27x), c) micrografía MEB (BSD, 20.00 kV, 300x) y d) espectro EDS (10.00 kV.)

5.2.1.2. Pintura rojo toluidina

Los resultados del estudio de la pintura rojo toluidina por medio de microscopía se presentan en la Figura 23a. Mediante microscopía digital se observó que el color y la superficie de la película pictórica es uniforme, aunque se distinguen cargas de materiales inorgánicos inmersas en forma de gránulos. En la Figura 23b, mediante MEB se detectaron tres tipos de cargas: partículas irregulares de tamaño medio, otras, de tono más brillante y menor tamaño; las terceras, presentan una morfología característica, se trata de exoesqueletos de diatomeas, y su composición es rica en silicio.⁶⁴ Todas las cargas flotan dentro de una fase orgánica continua, de tono oscuro. En la Figura 23c, se distingue la microestructura de los tres tipos de cargas mencionados, en particular, la morfología de las diatomeas. La Figura 23d presenta el EDS de la región, el resultado del análisis químico elemental arrojó los siguientes porcentajes: C 59%, O 32%, Ca 4%, Si 3%, Mg 1% y trazas de Al. La muestra está constituida fundamentalmente por C y O, aunque en menor proporción que la muestra de Primal AC33. Estos elementos corresponden en su mayor parte a los compuestos orgánicos: el aglutinante, el emulsificante y el pigmento rojo toluidina. Se identificaron varias cargas inorgánicas, las más abundantes probablemente son carbonatos, de calcio o magnesio (CaCO_3 y MgCO_3), silicatos de aluminio ($(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2)_{1-2}$), talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), además del aporte de silicio como SiO_2 , que procede de las diatomeas.

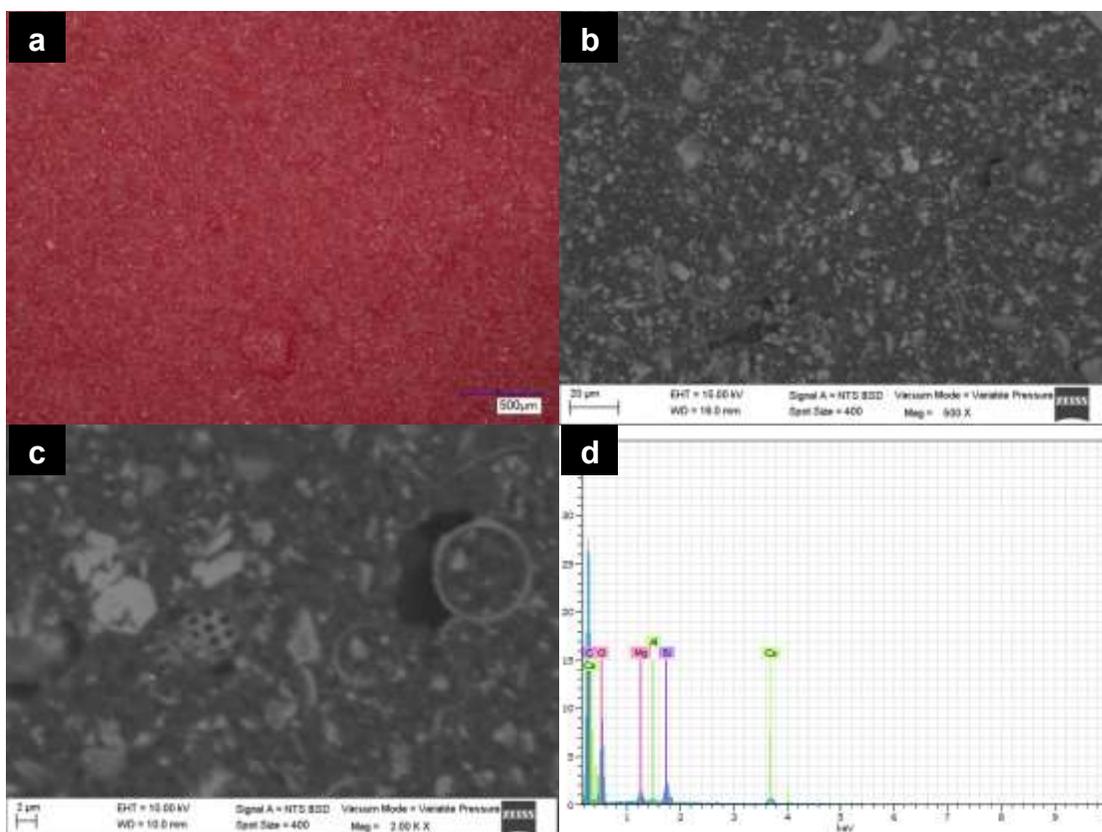


Figura 23. Micrografías de la muestra rojo toluidina a) imagen MOD (200x), b) imagen MEB (BSD, 15.00 kV, 500x), c) imagen MEB (BSD, 10.00 kV, 2000x) y d) espectro EDS (10.00 kV).

5.2.1.3. Pintura amarillo hansa

Al analizar la muestra amarillo hansa mediante MOD, en la Figura 24a, se observa un color amarillo intenso, la textura superficial es una trama continua dónde se detectan partículas prominentes, que se debe a la manera en que se depositaron las cargas inorgánicas, englobadas en el aglutinante. La micrografía MEB (Figura 24b) a 500x permite visualizar las cargas dentro de la fase de los componentes orgánicos. Los agregados inorgánicos son similares a los detectados en la muestra anterior, hay exoesqueletos de diatomeas, y otras cargas sólidas de apariencia más brillante que el medio. En la Figura 24c, una micrografía a 1250x, es patente la micromorfología de las diatomeas. El espectro EDS de dicha región, en la Figura 24d, tiene gran semejanza con el obtenido en la pintura rojo toluidina, el resultado del análisis químico elemental fue: C 55%, O 32%, Si 5%, Ca 4%, Mg 2%, Cl 2% y trazas de Al. Utilizando como referencia lo visto en la pintura roja, se

consideró la presencia de materiales inorgánicos similares (carbonato de calcio y magnesio, talco, diatomeas).

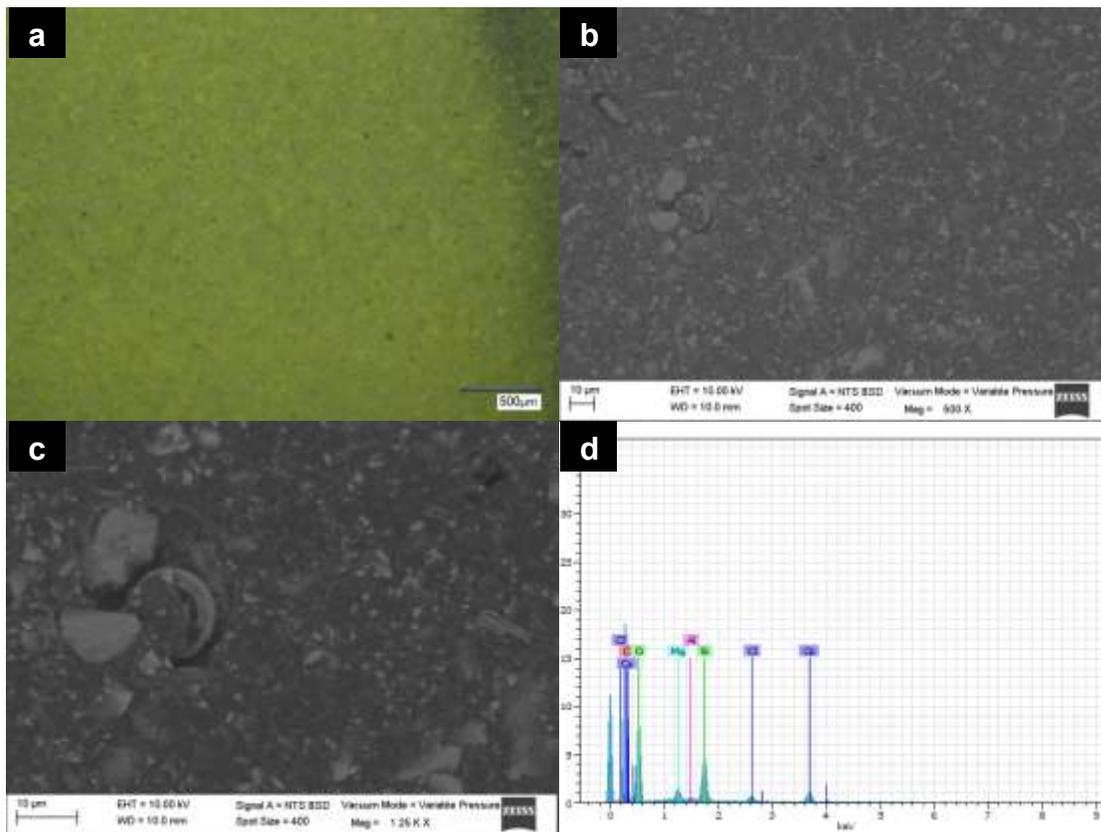


Figura 24. Micrografías de la muestra amarillo hansa a) imagen MOD (200x), b) imagen MEB (BSD, 10.00 kV, 500x), c) imagen MEB (BSD, 10.00 kV, 1250x) y d) espectro EDS (10.00 kV).

5.3. Estudio del envejecimiento acelerado.

Posteriormente a la caracterización de los componentes en los medios acrílicos, se sometieron nuevas probetas a envejecimiento acelerado por distintos periodos de tiempo, se realizaron muestreos paulatinos con el fin de monitorear el efecto inducido por la degradación. La degradación inducida se llevó hasta las 1170 h (equivalente a la simulación del transcurso de 10 años).

En esta etapa se repitieron los espectros de RMN-¹H con 4 mg de muestra para cada medio acrílico. Los análisis por EM-DART, MOD y MEB-EDS obtenidos en la caracterización inicial se consideraron como las muestras con 0 h de envejecimiento.

Al transcurrir la degradación inducida en las probetas, fue notable que al tomar los fragmentos de las muestras, las propiedades físicas cambiaban. Se percibió la disminución de la elasticidad y el aumento en la rigidez y la dureza. También se observó aumento de adherencia, debido a la presencia de partículas del entorno pegadas a la superficie (polvo, fragmentos de pinturas remanentes, acumulaciones de tejidos textiles “pelusas”).

No fue perceptible que los materiales fueran quebradizos o ya hubiera fragmentación macroscópica de las películas, en el caso del aglutinante hubo amarilleamiento solo en las zonas donde el material estaba acumulado y cercano a los bordes del mismo, ninguna de las pinturas presentó desgaste en la coloración, únicamente pérdida de brillo.

Las irregularidades fueron apreciables por medio de las técnicas microscópicas como la sinuosidad, la formación de grietas y la erosión de las mismas, mientras que, los estudios de la composición química se realizaron por las técnicas analíticas.

5.3.1. Resonancia Magnética Nuclear

El estudio realizado por medio de RMN mostró la degradación paulatina del emulsificante APE en las 3 muestras acrílicas de estudio. En la Figura 25a se muestra la comparación de la región aromática de los espectros RMN-¹H a las 0h, 45h, 70h, 300h y 484h. Concretamente se muestra uno de los 2 dobletes del anillo aromático disustituido en *para* ubicado a δ ¹H 6.83 ppm. Estas señales fueron disminuyendo en intensidad y forma a medida que transcurrían las primeras horas de tratamiento. En el caso de la Figura 25b, se muestra la región de los etoxilos a los diferentes tiempos de envejecimiento, y es evidente que la señal fina intensa del compuesto APE a δ ¹H 3.63 ppm va disminuyendo, mientras que, las señales adyacentes a δ ¹H 4.10 ppm (H7 del EA) y a 3.59 ppm (H10 del MMA) correspondientes al aglutinante acrílico, no se ven alteradas. También se realizaron experimentos de RMN-¹H tras 733, 857 y hasta 1170 horas de envejecimiento, los cuales no se muestran en la figura ya no se observó ninguna otra modificación.

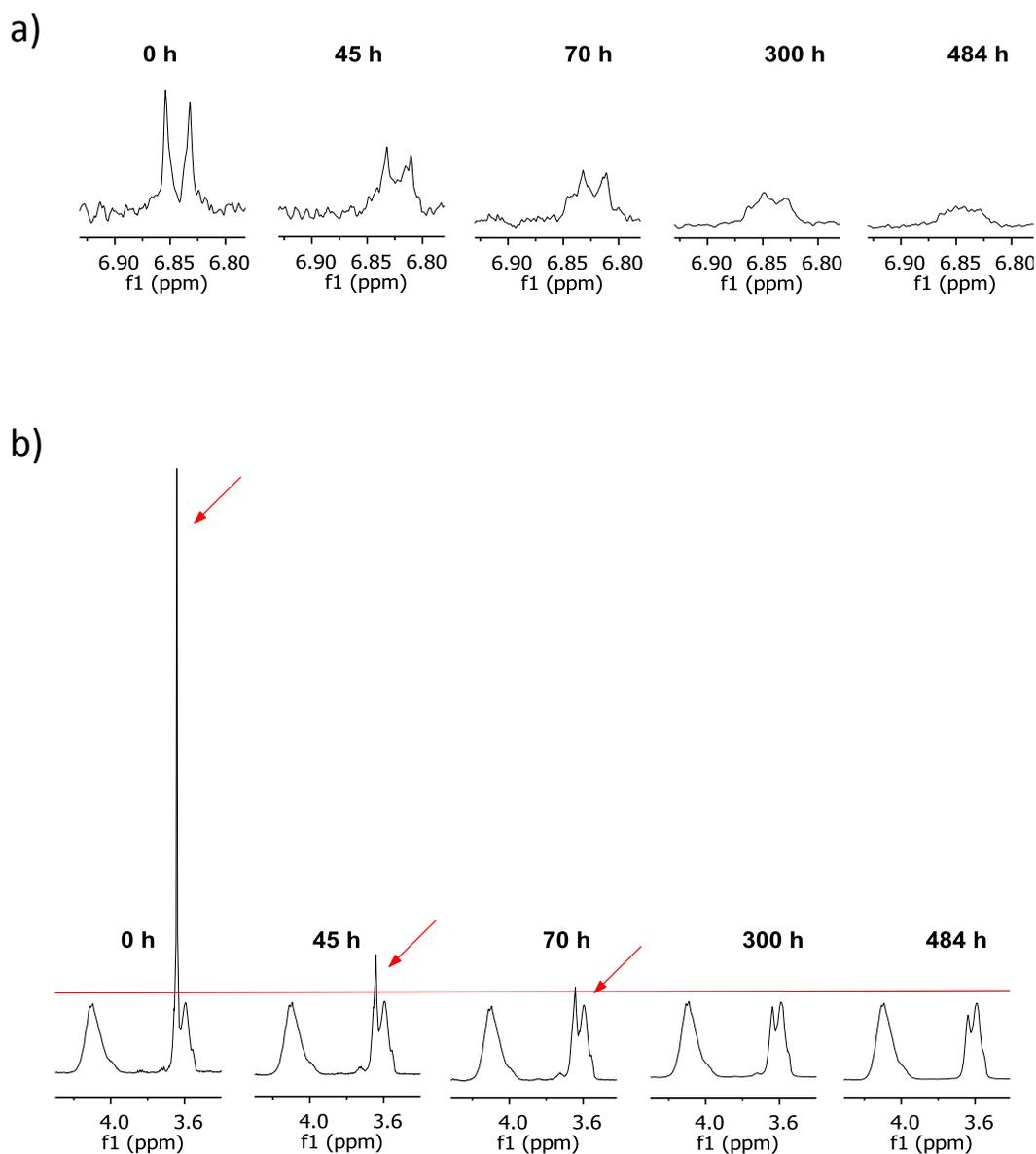


Figura 25. Espectros RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) del primal AC 33, en los cuales se observa la degradación de la región (a) aromática y (b) la región etoxilada del APE después de la exposición a 0, 45, 70, 300 y 484 h de envejecimiento acelerado.

La descomposición del emulsificante fue observada tras la pérdida de las señales ya mencionadas, pero también se observó la aparición y eliminación de una señal a δ ¹H 8.09 ppm (Figura 26), con máxima intensidad a las 45 h de

envejecimiento y que fue desapareciendo hasta no observarse a las 484 h. Esta señal se atribuye al ácido fórmico, el cual es un derivado generado por la fotodegradación de la cadena polietoxilada que finalmente, con el transcurso del envejecimiento desaparece por la descomposición final a dióxido de carbono (CO_2) y agua.⁶⁵

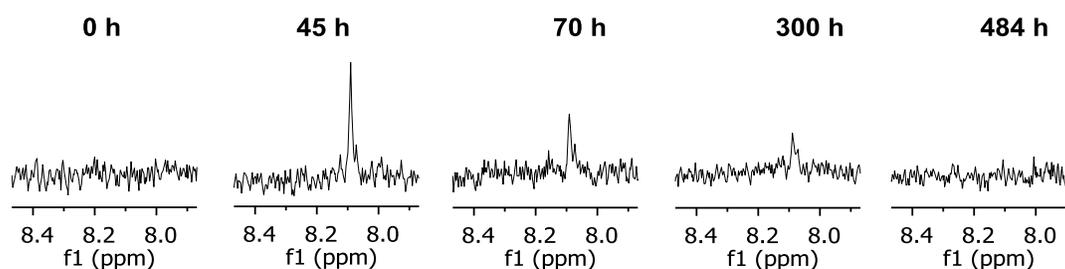


Figura 26 Espectros RMN^{-1}H (400 MHz, CDCl_3) del primal AC 33, se observa la señal correspondiente al ácido fórmico y la pérdida de la misma por descomposición a CO_2 y agua.

Los resultados del envejecimiento acelerado inducido a las pinturas rojo toluidina y amarillo hansa tras los mismos periodos de tiempo, mostraron que las señales del pigmento no fueron afectadas por el tratamiento y al igual que en el estudio de la muestra de Primal, solo se observa la pérdida de los grupos etoxilos del emulsificante APE (Figura 27 a y Figura 27b).

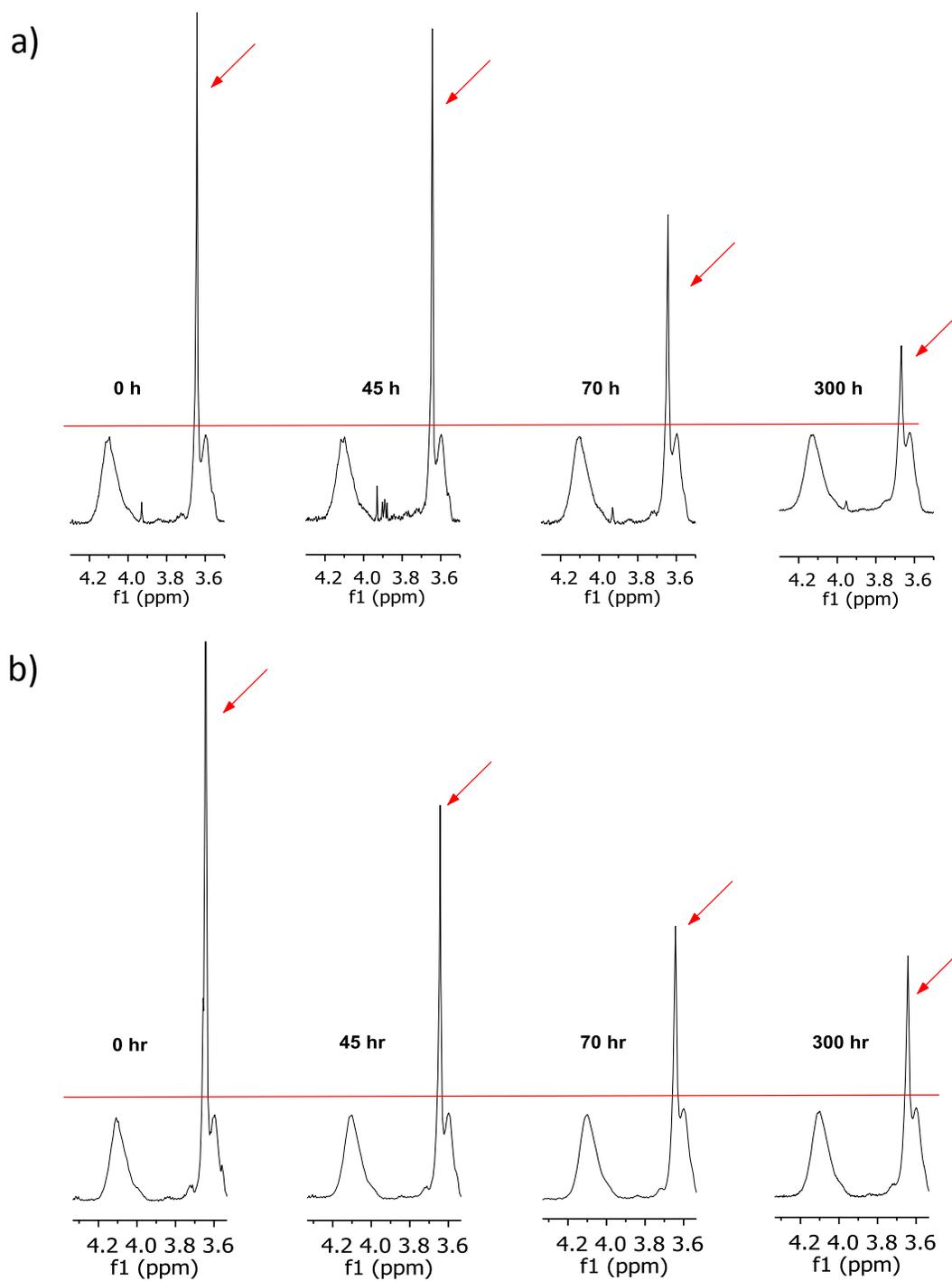


Figura 27. Espectros RMN^{-1}H (400 MHz, CDCl_3), acercamiento a señal del grupo etoxilado del APE tras 300h de exposición al envejecimiento acelerado. En a) se observa la pérdida del compuesto en la pintura rojo toluidina y en b) el mismo fenómeno en la pintura amarillo hansa.

5.3.2. Espectrometría de masas

Los pigmentos de las pinturas rojo toluidina y la amarillo hansa también fueron estudiadas por EM-DART al último tiempo alcanzado (1170 horas), con la finalidad de confirmar que los pesos moleculares de los pigmentos no cambiaron por el tratamiento aplicado. En la comparación de los espectros de masas iniciales con los finales de cada pintura, se observó que no hubo modificación en las estructuras químicas de los pigmentos. Esto es consistente con lo observado en RMN donde se observó que no hubo cambio en la composición química de los pigmentos tras el envejecimiento acelerado.

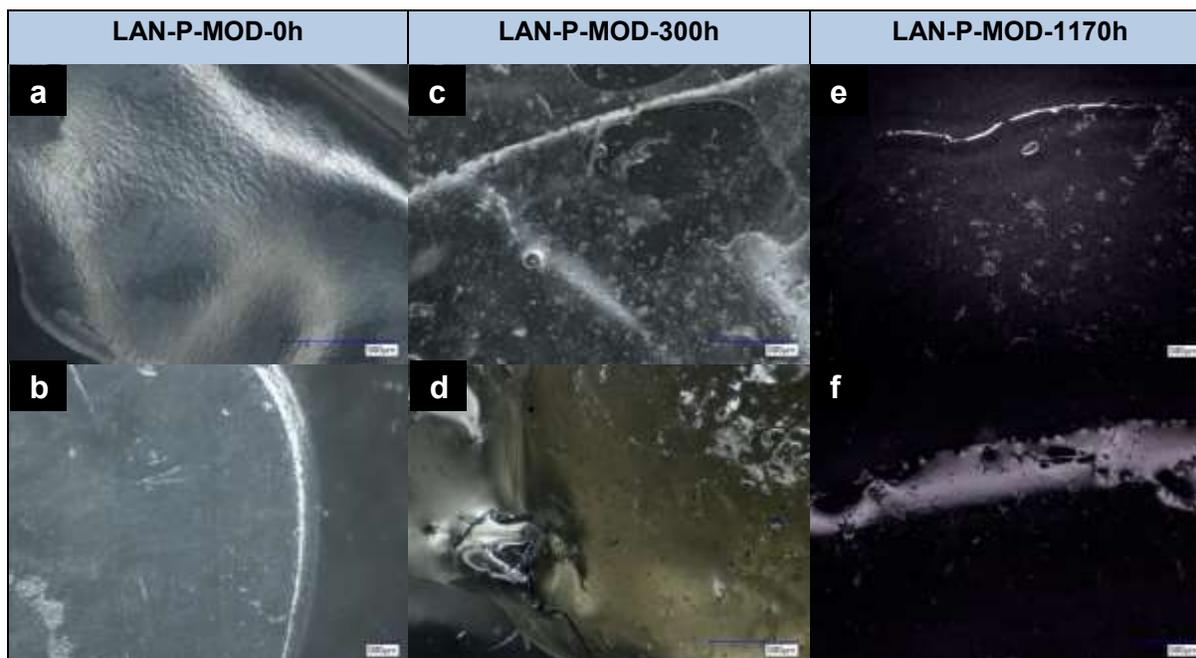
5.3.3. Técnicas microscópicas

Las superficies fueron caracterizadas por MOD y MEB-EDS antes y después de la intemperización y se analizaron después de 300 y 1170 horas de envejecimiento inducido para analizar los posibles cambios en la microestructura, la topografía y el color.

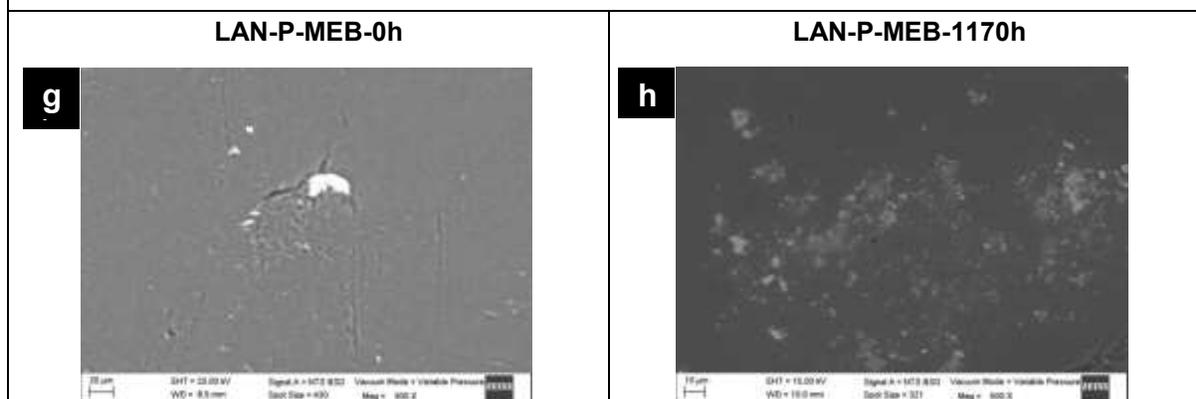
En la Tabla 8 se presenta la comparación de micrografías de la superficie y las observaciones generales de la muestra de primal AC33 sin envejecimiento, a) y b) corresponden a las imágenes de una región al centro y una al borde, respectivamente. Al observar las mismas zonas tras 300 h de envejecimiento (Tabla 8 c y d), se detectó con claridad cómo la película pictórica pierde su tono traslúcido y adquiere un color amarillento, así como una textura adherente, que atrajo el polvo y otras partículas suspendidas. Al someter las muestras a 1170 horas (Tabla 8 e y f), la degradación afectó la superficie, atrajo aún más partículas, y, además de virar al amarillo, se volvió rígida. El análisis de la micrografía MEB del aglutinante antes y después de 1170 h de envejecimiento, se muestra en la Tabla 8g y 8h.

El análisis superficial de las pinturas acrílicas se realizó con los mismos criterios utilizados para el estudio del aglutinante acrílico, las micrografías están descritas en la Tabla 9 para la pintura rojo toluidina y la Tabla 10 para la amarillo hansa, en estas muestras fue notable el cambio paulatino a través de la degradación, por esta razón, se incluyeron los estudios intermedio de 300 h.

Tabla 8. Micrografías MOD y MEB del aglutinante acrílico a 0, 300 y 1170 h de envejecimiento acelerado

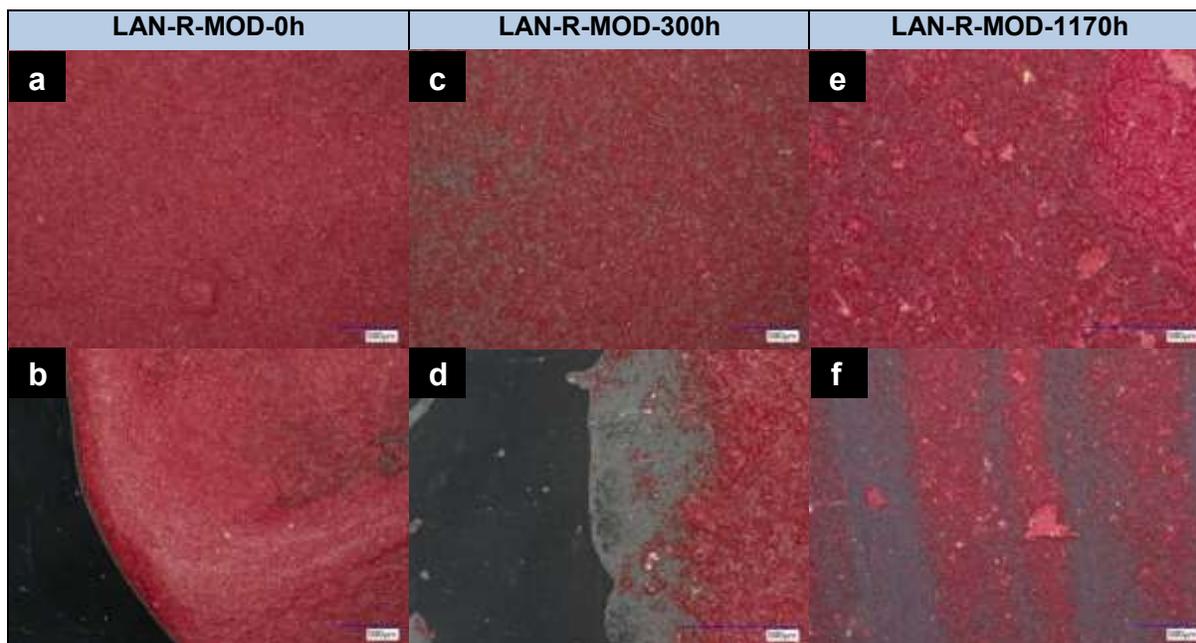


a) La superficie del polímero sin envejecer es sinuosa, con cierta textura, y un patrón ondulante.
b) y d) Comparación de regiones dónde se concentró el polímero:
b) Hay uniformidad en textura y color (sin degradación).
c) Al envejecer se hace discontinua e irregular, tiene lagunas,
d) tras 300 h de envejecimiento es palpable la integración de partículas, además del amarilleamiento.
e) y f) Con 1170 h de envejecimiento se observan microerupciones en la superficie, además de mayor integración y adherencia de partículas.



g) La superficie del aglutinante sin envejecimiento es una fase de materia orgánica continua y homogénea.
h) Tras las 1170 h de exposición al envejecimiento acelerado fueron observadas al igual que en MOD, las microerupciones y debido a la adherencia se integraron abundantes partículas inorgánicas del medio ambiente.

Tabla 9. Micrografías MOD y MEB de la pintura rojo toluidina a 0, 300 y 1170 h de envejecimiento acelerado

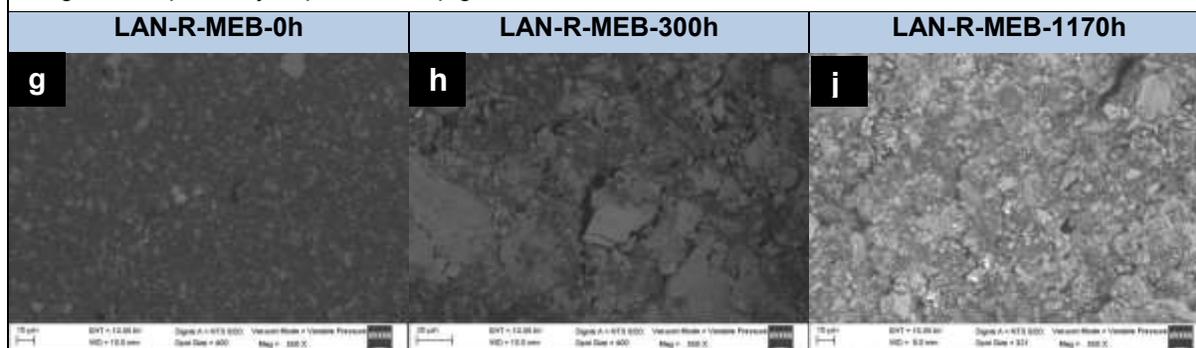


En la etapa sin degradación

a) Se observa la superficie de la pintura con algunas cargas, y **b)** el borde de la misma, donde es visible que el color es uniforme y las cargas están dentro de la fase.

c) y **d)** Tras 300 h de envejecimiento se detecta que se ha perdido parte del pigmento orgánico, hay opacidad del aglutinante y una oquedad en la superficie, más notable en los bordes.

e) y **f)** Con 1170 h de envejecimiento se observa mayor irregularidad, aumenta la exposición de las cargas, la oquedad y la pérdida de pigmento.



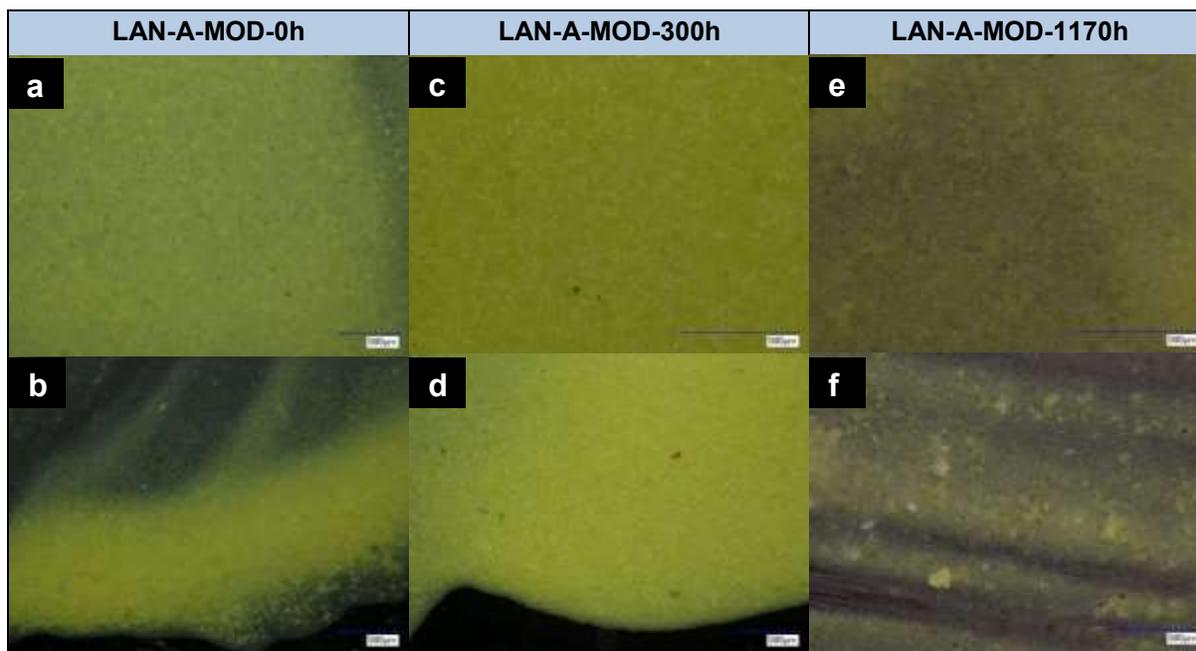
En la etapa sin degradación

g) Se observa que el área es uniforme debido a la presencia del aglutinante, el emulsificante y el pigmento, además pueden visualizarse diatomeas.

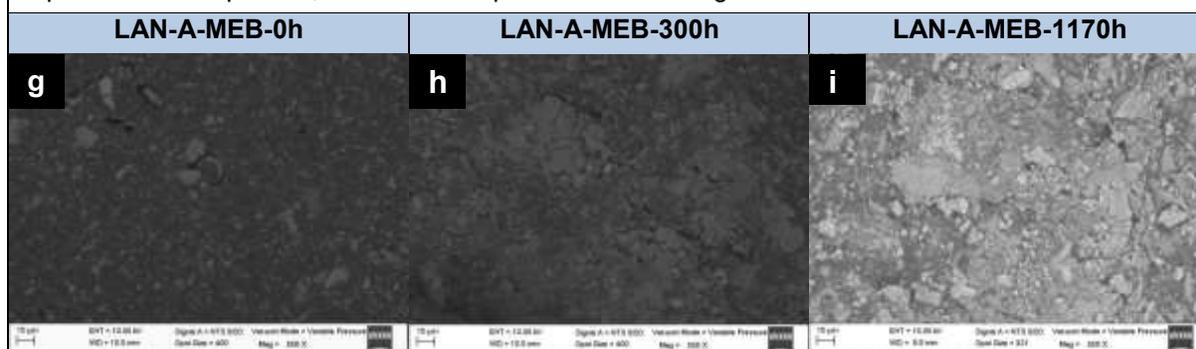
h) La superficie es irregular, los compuestos orgánicos se han perdido y las cargas se han expuesto.

i) Los cambios son más apreciables ya que la muestra se observa aún más alterada y discontinua, además se visualizan fisuras profundas.

Tabla 10. Micrografías MOD y MEB de la pintura amarillo hansa a 0, 300 y 1170 h de envejecimiento acelerado



- a)** La superficie y color son uniformes en condiciones iniciales.
b) El borde de la pintura sin degradación muestra irregularidades debidas a la aplicación.
c) y **d)** Se percibe que la superficie tras 300 h de envejecimiento tiene depresiones en la topografía, en lugar de las elevaciones de las cargas.
e) y **f)** Los cambios son más sustanciosos al paso de 1170 h, se observa pérdida del pigmento y oquedad en la superficie, aumenta la exposición de las cargas.



En la etapa previa a la degradación:

- g)** Se observa que el área es uniforme debido a la presencia de los materiales orgánicos que recubren las cargas, se alcanza a distinguir el perfil de una diatomea, por su forma circular.
h) La superficie es irregular, se evidencia pérdida de compuestos orgánicos exponiendo las cargas, además se observan fisuras.
i) Los cambios son más apreciables tras 1170 h ya que las cargas y las fisuras se exponen en mayor medida.

6. CONCLUSIONES

- Los resultados experimentales presentados confirman que la espectroscopia de RMN es una herramienta analítica valiosa en el estudio de los componentes orgánicos en los medios acrílicos, permitiendo realizar análisis rápidos y de una gran sencillez experimental.
- Con los resultados de la espectroscopia de RMN en 1D y 2D se pudo: i) determinar la composición del aglutinante acrílico como un copolímero de EA-MMA, el cual forma parte de los 3 sistemas de estudio, con distintas proporciones: 13:2 en Primal AC33, 3:1 en pintura roja toluidina y 3:1 en pintura amarillo hansa, ii) al emulsificante APE, el cual es un derivado polietoxilado del 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol comercialmente llamado Triton X-100 y está incluido en la formulación en gran cantidad y iii) confirmar a los pigmentos presentes en las pinturas.
- El uso de DMSO-d₆ puede emplearse para el estudio del aglutinante comercial, no así, con las pinturas acrílicas rojo toluidina y amarillo hansa
- Por medio de la técnica EM-DART se confirmaron los pesos moleculares de las estructuras químicas de los pigmentos estudiados.
- A través de MOD y MEB-EDS fue caracterizada la composición química elemental, en particular se identificaron los elementos que constituyen los materiales inorgánicos. Asimismo, se observó la micromorfología de exoesqueletos de diatomeas y se vinculó con la composición de sílice (SiO₂).
- El envejecimiento acelerado inducido mostró que en el periodo de tiempo 300-484 horas, bajo las condiciones aplicadas (simulación equivalente a poco menos de 5 años), solo el surfactante se deterioró, al punto de perderse por completo, mientras que, los pigmentos y el aglutinante no presentaron evidencia de degradación química. Sin embargo, a través del estudio de microscopía se detectó que la película pictórica como sistema sufre cambios en la consistencia de su superficie, grietas, y pérdida de materia orgánica.

- A las 1170 horas del tratamiento (equivalente aproximado a 10 años) no hubo alteración del aglutinante acrílico ni de los pigmentos. La película pictórica continuó perdiendo cohesión, y aunque los compuestos inorgánicos fueron estables, se produjeron más grietas y cambios microscópicos en la superficie.

7. PERSPECTIVA

Los métodos desarrollados en la presente tesis para el estudio de películas pictóricas acrílicas servirán como punto de partida para el estudio de material que conforman más de la mitad de las obras del patrimonio artístico mexicano creado desde la década de 1950. Particularmente, la investigación será útil en los casos donde los artistas hayan utilizado medios de la marca Politec o hayan sido preparados por José L. Gutiérrez.

8. REFERENCIAS

- [1] Learner, T. J. S. *Analysis of Modern Paints*; J. Paul Getty Trust; Los Angeles, 2004.
- [2] Gutierrez, J. *Del Fresco a los materiales plásticos. Nuevos materiales para pintura de caballete y mural*; Domés, S. A.; D. F. , 1986.
- [3] Gutiérrez, J.; Roukes, N. *Painting with acrylics*; Watson-Guption Publications; N. Y., 1966.
- [4] Pintus, V.; Schreiner, M., Characterization and identification of acrylic binding media: influence of UV light on the ageing process, *Anal Bioanal Chem*, **2011**, 399, 2961-2976.
- [5] Spyros, A.; Anglos, D., Studies of organic paint binders by NMR spectroscopy, *Applied Physics A*, **2006**, 83, 705-708.
- [6] Matteini, M.; Moles, A. *Ciencia y Restauración. Método de investigación Gipúzkoa*, 2001; Vol. 6.
- [7] Mills, J. S.; White, R. *The Organic Chemistry of Museum Objects*; second ed.; Taylor & Francis; N. Y., 2011.
- [8] Mazzeo, R.; Roda, A.; Prati, S., Analytical chemistry for cultural heritage: a key discipline in conservation research, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2011**, 399, 2885–2887.
- [9] Maier, M. S., Análisis químico del patrimonio cultural: aplicaciones y perspectivas, *Química Viva*, **2015**, 14, 7-13.
- [10] Horie, C. V. *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*; Reed educational and Professional Publishing Ltd.; Woburn M. A., 1998.
- [11] Luskin, L. S. *Acrylic acid, methacrylic acid and the related esters*, 1970.
- [12] Learner, T. J. S.; Smithen, P.; Krueger, J. W.; Schilling, M. R. *Modern Paints Uncovered*; J. Paul Getty Trust; Los Angeles, 2007.
- [13] Clausen, P. A.; Wolkoff, P.; Host, E., Long term emission of volatile organic compounds from waterborne paints, *Indoor air*, **1991**, 1, 562-576.
- [14] Stoye, D.; Freitag, W. *Paints, Coatings and Solvents*; 2 ed.; Wiley-VCH; Weinheim, 1998.
- [15] Crook, J.; Learner, T. J. S. *The Impact of Modern Paints*; Tate Gallery Publishing; London, 2000.
- [16] Lazzari, M.; Chiantore, O., Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers, *polymer*, **2000**, 41, 6447-6455.
- [17] Horn, M. B. *Acrylic Resins*; Reinhold Publishing Corporation; New York, 1960.
- [18] Morgans, W. M. *Outlines of Paint Technology*; 3 ed.; Halsted Press; New York, 1990.
- [19] Kappelmeier, C. P. A. *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials*; Interscience Publishers, Inc.; New York, 1959.
- [20] Conn, W. R.; Parkesie; Kine, B. B.; Prentiss, W. C. In *United States Patent Office*; Company, R. a. H., Ed. United States, 1953; Vol. 2,795,564.
- [21] Wicks, Z.; Jones, F.; Pappas, S. *Organic coatings-science and technology*, J. Wiley; N. Y., 1992; Vol. 1: Film Formation, Components and Appearance.

- [22] Feller, R. L.; Stolow, N.; Jones, E. W. *On Picture Varnishes and Their Solvents*; 2 ed.; National Gallery of Art; Washington, D. C., 1985.
- [23] Martens, C. *Waterborne Coatings*; Van Nostrand Reinhold; N. Y., 1981.
- [24] Jablonski, E.; Learner, T.; Hayes, J.; Golden, M., Conservation Concerns for Acrylic Emulsion Paints: A literature Review, *Studies in Conservation*, **2003**, 48.
- [25] Flick, E. W. *Handbook of paint raw materials*; 2 ed.; Noyes Data Corporation; N. J., 1982.
- [26] Zorll, U.; ed. *Waterbased Acrylates for Decorative Coatings*; Vincentz Verlag; Hanover, 2001.
- [27] Katz, H. S.; Milewski, J. V. *Handbook of Fillers and Reinforcement for Plastics*; Van Nostrand Reinhold, 1978.
- [28] Stoner, J. H.; Rushfield, R. *The Conservation of Easel Paintings*; Routledge; NY, 2012.
- [29] 132Howells, R.; Burnstock, A.; Hedley, G.; Hackney, S. In *Adhesives and Consolidants: Contributions to the 1984 IIC Congress 1984*, p 36-43.
- [30] 159Wypich, G. In *ChemTec Toronto*, 1995.
- [31] Davis, A.; Sims, D. *Weathering of polymers*; Elsevier Applied Science Publishers; London, 1983.
- [32] Davidson, S. *Conservation and Restoration of Glass*; 2 ed.; Butterworth Heinemann; Burlington, 2003.
- [33] Decker, C.; Zahouily, K., Photostabilization of polymeric materials by photoset acrylate coatings, *Radiation Physics and Chemistry*, **2002**, 63.
- [34] Vink, P.; Koster, T. P. M.; Fontijn, H. F. N.; Mackor, A., UV stability of waterborne acrylic coatings, *Polymer Degradation and Stability*, **1995**, 48, 155-160.
- [35] Domenech-Carbo, M. T.; Silva, M. F.; Aura-Castro, E.; Fuster-Lopez, L.; Kroner, S.; Martinez-Bazan, M. L.; Mas-Barbera, X.; Mecklenburg, M. F.; Osete-Cortina, L.; Domenech, A.; Gimeno-Adelantado, J. V.; Yusa-Marco, D. J., Study of behaviour on simulated daylight ageing of artists' acrylic and poly(vinyl acetate) paint films, *Anal Bioanal Chem*, **2011**, 399, 2921-2937.
- [36] Zorll, U. *Waterbased Acrylates for Decorative Coatings* Hannover, 2001.
- [37] Gómez, M. L. *La Restauración: Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*; 2 ed. Madrid, 2000.
- [38] Vallance, S. I., Applications of Chromatography in Art Conservation: Techniques Used for the Analysis and Identification of Proteinaceous and Gum Binding Media, *Analyst*, **1997**, 122, 75R-81R.
- [39] Yamaguchi, S.; Hirano, J.; Isoda, Y., Compositional analysis of acrylic thermosetting coatings by pyrolysis-gas chromatography, *Analytical and Applied Pyrolysis*, **1987**, 12, 293-300.
- [40] Alajbeg, A.; Arpino, P.; Deur-Siftar; Guiochon, G., Investigation of some vinyl polymers by pyrolysis—gas chromatography—mass spectrometry, *Analytical and Applied Pyrolysis*, **1980**, 1, 203-212.
- [41] Ohtani, H.; Kimura, T.; Okamoto, K.; Tsuge, S.; Nagataki, Y.; Miyata, K., Characterization of polyurethanes by high-resolution pyrolysis-capillary gas chromatography, *Analytical and Applied Pyrolysis*, **1987**, 12, 115-133.

- [42] Nakagawa, H.; Tsuge, S.; Koyama, T., Studies on thermal degradation of epoxy resins by high-resolution pyrolysis-gas chromatography, *Analytical and Applied Pyrolysis*, **1987**, *12*, 97-113.
- [43] Hiltz, J. A., Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry identification of styrene cross-linked polyester and vinyl ester resins, *Analytical and Applied Pyrolysis*, **1991**, *22*, 113-128.
- [44] Mestdagh, H.; Rolando, C.; Sablier, M., Characterization of Ketone Resins by Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry *analytical Chemistry*, **1992**, *64*, 2221-2226.
- [45] Chiantore, O.; Scalarone, D.; Learner, T., Characterization of Artists' Acrylic Emulsion Paints, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, **2003**, *8*, 67-82.
- [46] Van der Brink, O. F.; Ferreira, E. S. B.; Van der Horst, J.; Boon, J. J., A direct-temperature-resolved mass spectrometry study of cholesterol oxidation products in light-aged egg tempera paints with examples from works of art, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2009**, *284*, 12-21.
- [47] Ackerman, L. K.; Noonan, G. O.; Begley, T. H., Assessing direct analysis in real-time-mass spectrometry (DART-MS) for the rapid identification of additives in food packaging, *Food Additives and Contaminants*, **2009**, *26*, 1611-1618.
- [48] Venter, A.; Neffliu, m.; Cooks, R. G., Ambient desorption ionization mass spectrometry, *Trends in Analytical Chemistry*, **2008**, *27*.
- [49] Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*; J. Paul Getty Trust; Los Angeles, 1999.
- [50] H., E.; JM., C.; NW, B. *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*; RSC; U. K., 2005.
- [51] Edge, M.; Allen, N. S.; Hayes, M.; Riley, P. N. K.; Horie, C. V.; Luc-Gardette, J., Mechanism of deterioration in cellulose nitrate base archival cinematograph film., *European Polymer Journal*, **1990**, *26*, 623-630.
- [52] Freeman, K. L., Techniques used in the analysis of polymers, *ICCM Bulletin*, **1979**, *5*, 12-27.
- [53] Hodson, J.; Lander, J. A., The analysis of cured paint media an a study of the weathering of alkyd paints by Fourier Transform infra-red/photoacoustic spectroscopy, *Polymer*, **1987**, *28*, 251-256.
- [54] Lear, J. B., Analysis of paint films, *Journal of Coatings Technology*, **1981**, *53*, 63-65.
- [55] Stringari, C.; Pratt, E. *The identification and characterization of acrylic emulsion paint media*; Canadian Conservation Institute; Ottawa, 1993.
- [56] Spyros, A.; Anglos, D., Study of Aging in Oil Paintings by 1D and 2D NMR Spectroscopy, *Anal Chem*, **2004**, *76*, 4929-4936.
- [57] Brar, A. S.; Goyal, A. K.; Hooda, S., Two-dimensional NMR studies of acrylate copolymers, *Pure and Applied Chemistry*, **2009**, *81*, 389-415.
- [58] Bartolozzi, G.; Marchiafava, V.; Mirabello, V.; Peruzzini, M.; Picollo, M., Chemical curing in alkyd paints: an evaluation via FT-IR and NMR spectroscopies, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, **2014**, *118*, 520-525.

- [59] Ursu, I.; Toader, A.; Enciu, D.; S., D. M., Advanced Measurements in Space Structural Health Monitoring Project, *XXI IMEKO World Congress "Measurements in Research and Industry"*, **2015**.
- [60] 171Keyence-Corporation NJ, 2011.
- [61] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental*; 6 ed.; CENCAGE Learning, 2008.
- [62] Learner, T. J. S.; Chiantore, O.; Scalarone, D. *Ageing studies of acrylic emulsion paints*. Rio de Janeiro, 2002; Vol. 2.
- [63] Whitmore, P. M.; Colaluca, V. G.; Farrell, E., A note on the origin of turbidity in films of an artists' acrylic paint medium, *Studies in Conservation*, **1996**, *41*, 250-255.
- [64] Zetina, S.; Arroyo, E.; Falcón, T.; Hernández, E.; Ruvalcaba, J. L.; Espinosa, M. E.; Melo, V. A.; Ramírez, D.; Santos, V.; Riquelme, F., The Mobility of Imitation: An Analysis of 18th Century Chinese Style Furniture with IR-UV Imaging, portable XRF and SEM, *2nd Latin-American Symposium on Physical and Chemical Methods in Archaeology, Art and Cultural Heritage Conservation (LASMAC 2009)*, **2010**.
- [65] Santos, L. C.; Poli, A. L.; Cavalheiro, C. C. S.; Neumann, M. G., The UV/H₂O₂ Photodegradation of Poly(ethyleneglycol) and Model Compounds, *Braz. Chem.*, **2009**, *20*, 1467-1472.