

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO NO INVASIVO Y NO DESTRUCTIVO DE AZULEJOS NOVOHISPANOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. GRISELDA PÉREZ IRETA

DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL INSTITUTO DE FÍSICA UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2019





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.



Do you know why we have the sunflowers?
It's not because Vincent van Gogh suffered.
It's because Vincent van Gogh had a brother who loved him.
Through all the pain, he had a tether, a connection to the world.
And that, is the focus of the story we need...
Connection.

Hannah Gadsby, Nanette.

Conócete a ti mismo.

Agradecimientos académicos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por continuar formando profesionales en esta área. Específicamente quiero dar las gracias al personal que labora en el posgrado por todo el apoyo recibido a lo largo de este proceso: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, Dra. Adela Rodríguez Romero, Q.F.B Josefina Tenopala García, Ana María Núñez, L.A. Mary Cruz Salazar García, Ana Valeria Barrientos González y Lic. Jesús Gumaro Viacobo Flores.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca otorgada durante el periodo de febrero de 2017 a enero de 2019 con el número de registro de becario 620716.

Esta investigación ha sido posible gracias a los proyectos **CONACYT LN279740**, **LN293904 y CB239609 y PAPIIT UNAM IN112018**. Además, se agradece el financiamiento UNAM de PAEP 2018.

A los miembros del jurado **Dra. María del Pilar Cañizares Macías, Dra. Fabiola Monroy Guzmán, Dr. Niklas Schulze, Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero y Dr. Epifanio Cruz Zaragoza**, quiero agradecerles por el tiempo, la atención, la disposición y por sus valiosas aportaciones para la mejora de este trabajo.

Al **Dr. José Luis Ruvalcaba Sil** por su trabajo como asesor de esta investigación y por la dedicación y el trabajo que realiza todos los días para hacer del estudio de los materiales del patrimonio cultural mexicano, una realidad cotidiana. Gracias por haberme permitido trabajar con distintos materiales de patrimonio, por darme la oportunidad de conocer tantos lugares, culturas y personas interesantes.

Al templo y al **museo de El Carmen** del Instituto Nacional de Antropología e Historia y a la **Dra. Emma Yanes Rizo** de la Dirección de Estudios Históricos, Instituto de Antropología e Historia de Puebla, por permitirnos formar parte del proyecto "Transferencias de arte y tecnología entre España y México en la época colonial. Los frontales de altar de la familia Valladares en el museo Del Carmen, en San Ángel, Ciudad de México".

A mis compañeros de trabajo en esta investigación, Dr. Edgar Casanova González, Dr. Alejandro Mitrani Viggiano, D.C.V. Isaac Rangel Chávez, M. en C. Jaqueline R. D. Cañetas Ortega, Q. Andrea P. Torres Flores, M en C. Mayra D. Manrique Ortega y Q. Nitziné E. Ocampo Ávila.

Especialmente quiero agradecer la asistencia y cooperación del **Dr. Edgar Casanova González**, catedrático CONACyT del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) —Instituto de Física (IF), UNAM. También quisiera agradecer el apoyo técnico del **Dr. Alejandro Mitrani Viggiano y M. en C. Jaqueline R. D. Cañetas Ortega**, técnicos académicos del LANCIC- IF UNAM.

Al **Dr. Oscar G. De Lucio Morales** por sus útiles sugerencias en desarrollo del trabajo presente.

A nuestros colaboradores en el acelerador Peletrón: Francisco Javier Jaimes Beristain, Karim Uriel López y Mauricio Escobar Reyes.

Agradezco también la orientación adicional respecto al contexto histórico y de la historia del arte de la Mtra. Hilda Lozano Bravo y del Mtro. L. R. Nathael Cano Baca.

Agradecimientos personales:

A la Dra. Margarita Rivera Hernández, Dra. Ma. Elena Villafuerte y Castrejón, y Dra. María De Las Mercedes Sierra Kehoe por ser una gran inspiración al hacer de la investigación, una forma de vida para las mujeres.

A mis compañeras y amigas Hilda Lozano Bravo, Paulina Guzmán García Lascurain y Cecilia Salinas Fuentes, por su apoyo y por tener tanto entusiasmo por aprender diariamente.

A Mayra Manrique y Xareni Galindo por tanto que pasamos juntas.

A mis compañeros del grupo de trabajo LANCIC: Edgar Casanova González, Alejandro Mitrani Viggiano, Isaac Rangel Chávez, Óscar G. De Lucio Morales, Rodrigo Tlacuilo González, Eduardo Santiago Toledo, Angélica García Bucio, Angélica López, Valentina Aguilar Melo, Soledad Ortiz Ruiz, Lucía, Mayra Manrique Ortega, Andrea Torres Flores, Nitziné Ocampo Ávila, Miguel Ángel Maynez, Ángela Ejarque Gallardo, Carlos López Puértolas, Nathael Cano Baca, Aline Moreno Núñez, María del Rocío Muiños Barros, Anayeli Quiroz García, Paulina Guzmán García Lascurain e Hilda Lozano Bravo.

A mis compañeros de la maestría Lydia G. Ledesma Olvera y Fernando Martínez porque aprendimos juntos.

A los chicos de materiales Brenda Carreño Jímenez, J. Raziel Álvarez Pérez, J. Gabriel Flores Aguilar, Daniel Alvarado, Priscila y Johnatan por hacer los días entretenidos.

A mis compañeras de baile Hetsy, Karen, Haidee, Fernanda, Angie y Lore.

A las personas que me ayudaron a seguir adelante cuando ya no quería: Melissa Rangel Aguirre, Noemí Del Toro Ireta, Pastor Patrón y Antonio Arango.

A mis médicos Dr. Nicolás Díaz Godínez y Dra. Vanessa Alatriste (y a Dailett Hernández por ayudarme a encontrarla).

A la señora Hilda Bravo, a Pedro Lozano Bravo y a Paty Moncayo por hacerme sentir en casa cuando estaba en su familia.

A mi familia, a mis tíos, mis tías, mi abuelo, a Lydia, a mis primas, a mis primos, a mis sobrinos, por estos años donde la vida de muchos de nosotros cambió por completo.

A Vero y a Mely por ser mis compañeras y mis guardianas.

A Joel, porque me ayudaste no sólo con lo que yo quería sino también lo que necesité. Nunca voy a dejar de estar agradecida porque hiciste posible uno de mis más grandes sueños y porque gracias a tu cuidado fui muy feliz.

A mi mamá, a mi papá, a Vero y a Ana Ceci.

Jurado Asignado

Presidente Dra. María del Pilar Cañizares Macías

Vocal Dra. Fabiola Monroy Guzmán

Vocal Dr. Niklas Schulze

Vocal Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

Secretario Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC)- Instituto de Física de la UNAM, así como en el acelerador Peletrón de la misma institución, bajo la tutela del Dr. José Luis Ruvalcaba Sil. Parte de los resultados fueron presentados en:

42ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ARCHAEOMETRY (ISA 2018)

Non-invasive characterization of colonial ceramic tiles from El Carmen Monastery in San Angel, Mexico City (cartel)

<u>Pérez Ireta, G.,</u> Rangel, I., Mitrani, A., Casanova, E., Ocampo, N.E., Manrique, M.D., Torres, A.P., Yanes Rizo, E., Ruvalcaba Sil, J.L.

Del 20 al 26 de mayo de 2018, Universidad Autónoma de Yucatán (UADY), México.

ENCUENTRO ACADÉMICO QUIMIUNAM 2018

Estudio espectroscópico no invasivo y no destructivo de azulejos novohispanos (cartel) Pérez Ireta, G., Rangel, I., Mitrani, A., Casanova, E., Ocampo, N.E., Manrique, M.D., Torres, A.P., Yanes Rizo, E., Ruvalcaba Sil, J.L.

El 7 de agosto de 2018, Facultad de Química, UNAM, México. Primer lugar en concurso de cartel.

PRIMERA REUNIÓN NACIONAL DE CIENCIAS APLICADAS AL PATRIMONIO CULTURAL

Estudio espectroscópico no invasivo y no destructivo de azulejos novohispanos (presentación oral)

<u>Pérez Ireta, G.,</u> Rangel, I., Mitrani, A., Casanova, E., Ocampo, N.E., Manrique, M.D., Torres, A.P., Yanes Rizo, E., Ruvalcaba Sil, J.L.

Del 1 al 5 de octubre de 2018, Instituto de Física, UNAM, México.

COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE (CSI) XLI

Non-invasive spectroscopic examination of colonial tiles from XVII century (presentación oral)

<u>Pérez Ireta, G.,</u> Mitrani, A., Rangel, I., Casanova, E., Ocampo, N.E., Manrique, M.D., Torres, A.P., Ruvalcaba Sil, J.L., Yanes Rizo, E.

El 10 de junio de 2019, Centro de Exposiciones y Congresos UNAM, México.

Resumen

En la Ciudad de México se encuentra el recinto arquitectónico de El Carmen (templo y ex convento, actualmente museo) que data del siglo XVII, importante en términos del patrimonio vítreo mexicano. Existen planteamientos que sugieren que algunos de los azulejos colocados en El Carmen son similares a otros azulejos colocados en recintos católicos de Puebla y Lima, Perú. Cabe mencionar que estos supuestos han sido formulados con base en la similitud de las características macroscópicas observables a simple vista. Adicionalmente se plantea que dichos azulejos, colocados en tres ciudades coloniales de América, tienen un origen común. Se ha pensado que este origen podría estar en un famoso taller sevillano muy prolífico en la mitad del siglo XVII: el taller de la familia Valladares.

En este trabajo se presenta que, independientemente de los criterios visuales, el análisis material de los objetos puede ayudar a establecer la similitud entre los azulejos encontrados en las ciudades coloniales. Para lograr esto se caracteriza la composición material de los azulejos en función de su pasta cerámica y superficie vítrea (incluyendo los colores en la decoración) de forma no invasiva y no destructiva pues se tratan de objetos de patrimonio cultural. Posteriormente se compara la composición material para observar similitudes entre los azulejos.

La caracterización material de los azulejos se realizó por técnicas espectroscópicas. Para una caracterización elemental semicuantitativa se utilizó fluorescencia de rayos X (X-Ray Fluorescence, XRF) en el recinto de El Carmen, mientras que para los fragmentos sueltos se usó la espectroscopía de emisión de rayos X inducida por protones (Proton-Induced X-Ray Emission, PIXE) para una aproximación cuantitativa utilizando materiales de referencia certificados. Como análisis complementario se utilizó, como técnica de imagen, la fotografía infrarroja de falso color (False Color InfraRed, FCIR) in situ y también se realizó microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDX) sobre pequeños fragmentos sueltos de azulejos en el laboratorio.

El análisis espectroscópico y microscópico proporcionó información acerca de la composición química de la pasta cerámica, la superficie vítrea y los pigmentos utilizados en la decoración. La pasta seguramente está formada por arcillas calcáreas y muestra la presencia de elementos comunes en arcillas y sedimentos. El vidriado está compuesto por plomo y estaño que corresponde con la técnica de manufactura conocida como de loza estannífera. Esta técnica de manufactura fue introducida a México a raíz de la conquista española. Los pigmentos están compuestos por óxidos de metales de transición que proporcionan los colores característicos de la loza estannífera: plomo y estaño para amarillo, cobalto para azul, cobre para verde, hierro para anaranjado y manganeso para el negro. La comparación de la composición elemental de los azulejos sugiere la presencia de dos grupos de azulejos posiblemente asociados a dos procedencias distintas. Uno posiblemente en el taller de Valladares y el otro puede indicar la presencia de copias producidas en cualquier otro lugar, incluyendo los talleres cerámicos americanos.

Abstract

El Carmen architectural complex in Mexico City includes a catholic church and a monastery, dated from XVII century, notable regarding its glazed tiles heritage. There are proposals that suggest that some of the tiles placed in El Carmen are similar to another tiles placed in Catholic buildings in the cities of Puebla in Mexico and Lima in Peru. It is worth mentioning that these assumptions have been formulated based on the visual similarity of the macroscopic characteristics observable to the naked eye. Additionally, it is proposed that these tiles, placed in three colonial cities of America, have a common origin. It has been thought that this origin could be in a famous Sevillian workshop very prolific in the middle of the seventeenth century: the workshop of the Valladares family.

This work presents that apart from visual criteria, material analysis of objects can help to establish similarity between the tiles found in the colonial cities previously described. To achieve this, the material composition of the tiles it is characterized regarding their ceramic paste and vitreous surface layer (including the pigments used for decoration) in a non-invasive and non-destructive way due to their heritage character. Subsequently, the material composition is compared so that similarity between tiles is observed.

The material characterization of the tiles was carried out using spectroscopic techniques. For an elemental semi-quantative characterization we used portable and *in-situ* X-Ray Fluorescence (XRF) at El Carmen building, while for lose fragments, we used Proton-Induced X-Ray Emission spectroscopy (PIXE) for a quantitative elemental analysis using certificated reference materials. As a complementary analysis we applied as an imaging technique, False Color InfraRed imaging (FCIR) *in-situ* and also we utilized optical microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS) —without any sample preparation- for small fragments at the laboratory.

Spectroscopic and microscopic analysis provided information regarding chemical composition of ceramic paste and the glaze (and the embodied pigments used for decoration). The paste is formed by calcareous clays (silicates) and shows the presence of common elements in sediments. The vitreous layer is composed of lead and tin which corresponds to the manufacture technique known as tin-glazed earthenware introduced to Mexico by the Spanish conquest. The pigments are composed of oxides of several transition metals that provide the characteristic colors of majolica: lead-tin for yellow, cobalt for blue, copper for green, iron for orange, and manganese for black. Comparison of elemental composition of tiles suggest the presence of two groups of tiles possibly associated with two distinct provenances, one could be in Valladares workshop and the other, could be copies produced elsewhere, including American workshops.

Keywords: tin-glazed earthenware, ceramic colonial tiles, non-invasive and non-destructive spectroscopic characterization, XRF, PIXE, IRFC, SEM-EDS

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	15
JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
OBJETIVO GENERAL	19
O BJETIVOS ESPECÍFICOS	19
HIPÓTESIS	20
CAPÍTULO 1. LA LOZA ESTANNÍFERA	21
1.1. HISTORIA DE LA AZULEJERÍA DE MAYÓLICA EN NUEVA ESPAÑA	21
1.1.1. LA LOZA FINA, ENTREFINA, BLANCA, ESTANNÍFERA, DE PLOMO Y ESTAÑO O MAYÓLICA	22
1.1.2. EVOLUCIÓN DE LA TÉCNICA	22
1.1.3. LOS TALLERES NOVOHISPANOS	23
1.1.4. LOS TALLERES PENINSULARES Y SU EXPORTACIÓN CON EL NUEVO MUNDO	23
1.2. LA LOZA ESTANNÍFERA DENTRO DEL ESTUDIO MATERIAL DEL PATRIMONIO CULTURAL	28
1.2.1. LA LOZA ESTANNÍFERA COMO PROCESO DE MANUFACTURA	28
1.2.2. LA LOZA ESTANNÍFERA COMO MATERIAL CERÁMICO	34
CAPÍTULO 2. OBJETO DE ESTUDIO: LOS AZULEJOS DEL COMPLEJO ARQUITECTÓNICO CARMEN (CIUDAD DE MÉXICO) Y SU COMPARACIÓN CON OTROS AZULEJOS NOVOHI	<u>SPANOS</u>
(PUEBLA Y LIMA)	42
2.1. AZULEJOS DE LOS FRONTALES DE ALTAR DEL TEMPLO Y EX CONVENTO DE EL CARMEN, CIUDAD D	e México,
MÉXICO	43
2.2. AZULEJOS DE LAS EXCAVACIONES DEL PASEO DE SAN FRANCISCO, PUEBLA, MÉXICO	44
2.3. AZULEJOS DEL EX CONVENTO DE SAN FRANCISCO, LIMA PERÚ	49
CAPÍTULO 3. LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS NO INVASIVAS Y NO DESTRUCTIVAS EN EL ES	TUDIO DE
CERÁMICA VÍTREA	50
3.1.TÉCNICAS FOTOGRÁFICAS	51
Reflectografía IR.	52
FOTOGRAFÍA IRFC	52
3.2. MICROANÁLISIS	55
MICROSCOPÍA ÓPTICA	55
MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	55
3.3. Análisis espectroscópico elemental	61
3.3.1. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (X-RAY FLUORESCENCE, XRF)	61
3.3.2. ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS (PIXE)	63
3.4. Análisis estadístico multivariante de cúmulos (cluster analysis)	65
CAPÍTULO A PROPUESTA METODOLÓGICA APLICADA AL CASO DE ESTUDIO	67

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	71
5.1.Fotografía FCIR.	71
5.1.1.Generalidades	71
5.1.2.Particularidades	74
5.2.Microanálisis	77
5.3.Análisis espectroscópico	86
5.3.1.IDENTIFICACIÓN ELEMENTAL	86
5.3.2.Caracterización de la composición de los azulejos	88
5.3.3.Comparación elemental entre azulejos de Ciudad de México, Puebla y Lima, Perú	89
5.3.4.ESTIMACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ELEMENTOS EN ESMALTE Y PASTA CERÁMICA	96
CAPITULO 6. DISCUSIÓN FINAL E INTERPRETACIÓN EN EL CONTEXTO HISTÓRICO	100
6.1.Discusión final	100
6.2.Interpretación de la caracterización material en el contexto histórico	103
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	108
REFERENCIAS	111
ANEXO 1. REGIONES DE ANÁLISIS XRF EN LOS AZULEJOS ANALIZADOS Y SU DESCRIPCIÓN	120
ANEXO 2. REGIONES DE ANÁLISIS PIXE EN LOS AZULEJOS ANALIZADOS EN LANCIC	127
ANEXO 4: RELACIÓN DE INTENSIDADES OBTENIDAS POR XRF PORTÁTIL	135
ANEXO 5: ESTIMACIÓN CUANTITATIVA DE LA CONCENTRACIÓN ELEMENTAL EN LA REFEREI	NCIA
SECUNDARIA (AZULEJOS DE LIMA Y PUEBLA) A TRAVÉS DE PIXE.	144
ANEXO 6: CONCENTRACIÓN ESTIMADA DE LOS ELEMENTOS MAYORITARIOS (>1%) EN EL	
ESMALTE VÍTREO Y LA PASTA CERÁMICA.	149
ANEXO 7: RELACIÓN SN/PB EN ESMALTE CERÁMICO	155
ÍNDICE DE IMÁGENES	157
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	159
ÍNDICE DE TABLAS	160

Introducción

La química es la ciencia que se encarga del estudio de la materia incluyendo su composición, estructura, propiedades y sus transformaciones¹. Uno de los enfoques tradicionales para estudiar la química de la materia, es la química analítica, área responsable principalmente de la caracterización de la composición cualitativa y cuantitativamente; sin embargo, además de realizar el análisis químico, esta disciplina se extiende a mejorar los métodos ya establecidos, extender los métodos existentes a nuevos tipos de muestras y desarrollar nuevos métodos para medir fenómenos químicos². Para realizar la caracterización, desde principios del siglo XX, se utilizan los métodos instrumentales, que permiten medir alguna propiedad física o química de la materia para separarla, identificarla y cuantificarla. Algunas de las propiedades que ayudan a la caracterización de las sustancias tienen que ver con la interacción de la materia con la energía radiante, como es el caso para las propiedades de absorción, emisión, dispersión y difracción de radiación. Al estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia se le conoce como estudio espectroscópico. Sin importar si la radiación es electromagnética, mecánica, o se trata como partículas, es posible realizar un análisis de la energía de la radiación antes y después de su interacción con la materia y así, determinar la naturaleza de las especies, es decir, de los elementos y compuestos químicos presentes en la muestra. En muchas ocasiones, el análisis espectroscópico puede aplicarse a un objeto completo, es decir, sin la necesidad de la extracción de muestras, lo que le confiere un carácter no invasivo y además, si durante el análisis no existe pérdida del objeto completo o de la muestra de análisis, también se le puede considerar como un análisis no destructivo.

Una de las grandes riquezas de México se encuentra en su amplio patrimonio histórico, artístico y cultural. Uno de los materiales principales dentro del estudio de los objetos de patrimonio, debido a su extensa presencia, es la cerámica. En América, su presencia se asocia principalmente a contextos arqueológicos de la época prehispánica, sin embargo, también está presente durante la época colonial siendo testigo material de la introducción del conocimiento de la manufactura cerámica del Viejo Mundo dentro de las costumbres cerámicas del Nuevo Mundo, ayudando así a la comprensión de los procesos de integración entre dos culturas. Durante la época colonial, a la Nueva España se introdujeron objetos de cerámica vítrea (es decir, conformados por un cuerpo cerámico cocido y por encima, un recubrimiento superficial vitrificado), hasta entonces desconocidos por los habitantes indígenas. Predominantemente se introdujo un tipo de cerámica vítrea cuya capa vítrea estaba hecha a base de plomo y estaño y que genéricamente es conocida alrededor del mundo como mayólica o loza estannífera. La mayólica en la Nueva España, era utilizada como símbolo de poder adquisitivo, de estatus y de pertenencia a la clase social alta, originaria de Europa. Actualmente, también es considerada como uno de los primeros ejemplos materiales de la incipiente globalización.

La loza estannífera desde el punto de vista material se considera un producto cerámico compuesto de dos regiones principales: el cuerpo (o pasta) cerámico y por encima, la superficie vítrea característica de esta producción, generalmente de apariencia blanca opaca y brillosa, la cual a su vez, contiene embebida la decoración que puede ser monocroma o polícroma, con los colores típicos como el azul, amarillo, verde, anaranjado y negro.

El cuerpo está conformado por arcillas no caoliníticas, ricas en calcio (alrededor del 20% en peso), con menor contenido de óxidos de hierro, con inclusiones de feldespatos y cuarzo. Las materias primas utilizadas en su elaboración son preparadas y transformadas mediante un proceso artesanal. Primeramente, son seleccionadas, trituradas y mezcladas al introducir agua. La mezcla en forma predominantemente líquida, es filtrada en un proceso recurrente que busca alcanzar el tamaño deseado de las partículas sólidas presentes, así como favorecer la disolución de sustancias solubles como algunos tipos de materia orgánica, que si no se eliminan, pueden causar defectos en la pieza. La mezcla resultante de barro de consistencia pastosa, es amasada para eliminar el aire y para prevenir la formación de posteriores defectos, y posteriormente es modelada en una pieza de forma definida y es secada. Finalmente, la pieza seca es sometida a un proceso de cocción en atmósfera oxidante con temperatura entre los 800-1200°C, donde ocurren cambios importantes en los materiales. El primero de estos cambios implica la eliminación del agua adsorbida en la mezcla de arcilla. Luego, los hidroxilos enlazados en la estructura de los silicatos son removidos como agua en un proceso irreversible asociado a la desorganización de los minerales para posteriormente dar lugar a las reacciones de estado sólido donde nuevos minerales son formados y las partículas son cementadas para obtener una pieza consolidada.

La superficie vítrea está constituida principalmente por plomo, estaño, silicio y en menores cantidades metales alcalinos, como el sodio y el potasio. Esta superficie es resultado de la vitrificación, mediante una segunda cocción de la pieza cerámica, de un esmalte hecho principalmente de plomo y arena. El plomo es soluble en agua en ciertas condiciones de acidez y tóxico al ser humano. Para evitar su disolución, es necesario que los objetos recubiertos con plomo sean fabricados mediante la producción independiente de un vidrio de plomo que combina arena (SiO₂) y la materia prima plúmbica para obtener, mediante fusión de los componentes, silicatos de plomo que son insolubles en agua. Al proceso de formación de este vidrio de plomo se le conoce como³ fritado y al vidrio como frita. La frita es enfriada, triturada, pulverizada y disuelta en agua para formar una suspensión de vidrio y agua, también conocida como esmalte. Para la fabricación de un esmalte de plomo y estaño, con frecuencia, se incluye en el fritado la presencia de la materia prima de estaño y los metales alcalinos y al esmalte se le conoce como esmalte estannífero (o de plomoestaño). Este esmalte es colocado sobre el cuerpo cerámico cocido, y cocido a 1150°C. En la segunda cocción se genera la fusión de los componentes, la recristalización del estaño en forma de cristales nanoscópicos de casiterita (SnO₂) y la formación de una fase amorfa o vítrea. La fase amorfa confiere a la superficie cerámica la propiedad óptica de brillo y como contiene embebida en ella nanoestructuras cristalinas de estaño, la superficie además aparece como opaca y blanca. Estas propiedades ópticas de la superficie cerámica son características de la loza estannífera también conocida como loza blanca. Es común que sobre el esmalte aún en suspensión (líquido) se aplique decoración polícroma con distintos óxidos de metales de transición, tales como el de cobalto (CoO) para conferir el color azul, cobre (CuO) para el color verde, óxidos de plomo (PbO y PbO₂) y óxidos de antimonio (Sb₂O₃) para formar antimoniatos de plomo Pb₃[SbO₄]₂ que de acuerdo a su proporción generen los colores amarillo o anaranjado, y el óxido de manganeso (MnO₂) para el color negro. Estos colores aplicados en el esmalte líquido posteriormente también sobrellevan el proceso de cocción del esmalte para ser vitrificados dentro de la matriz silícea.

Justificación y planteamiento del problema

Existen planteamientos hipotéticos e interpretaciones históricas y culturales que se han generado en torno a las piezas de este tipo de material cerámico, muchas veces basados en criterios subjetivos (sobre todo iconográficos y visuales), que para comprobarse requieren de la evidencia del análisis material de los objetos. Es por esto que disciplinas como la historia y la arqueología se auxilian de disciplinas de los campos de las ciencias naturales y exactas como la química, física, ciencia de materiales, estadística, etcétera, para corroborar sus planteamientos. A su vez, dentro de las ciencias naturales específicamente en el campo de la química y del análisis químico, al participar en la búsqueda de información para resolver un problema común, se innova en el desarrollo de los métodos ya establecidos. Esta innovación puede darse en términos instrumentales, por ejemplo al adecuarlos para trabajar de forma portátil en los museos o sitios arqueológicos, es decir *in situ* ^{4,5}; o en términos de la aplicación de las técnicas establecidas a nuevos tipos de muestras, con todos los retos que esto implica. Es así que el conocimiento se enriquece no sólo de forma localizada desde el punto de vista de una disciplina, sino que lo hace de forma global e integral, al estudiar un problema único.

Uno de los planteamientos que se ha generado en torno a la loza estannífera es que en la Nueva España era frecuente, y a pesar del establecimiento de talleres dedicados a la elaboración de piezas de este material en la Colonia, la importación de este tipo de mercancías desde notables centros productivos en España tales como Talavera de la Reina y Sevilla^{6,7}. Tal vez sea por esto que a partir del porfiriato, el término común en México para referirse a la cerámica de mayólica, y conocido ampliamente hasta el día de hoy, es "talavera"⁸. Al considerarse símbolo de riqueza y de alto estatus, como ya se mencionó, la cerámica de talavera o estannífera se utilizó no sólo en la Nueva España, sino también en otros lugares de América como en la Antigua Guatemala⁹, Panamá la Vieja^{10,11}, Lima^{11,12} o Colombia¹³, en ocasiones en forma de azulejos para recubrir recintos arquitectónicos, sobre todo de carácter religioso (católico) de gran importancia en la época.

Algunos de los azulejos asociados a recintos arquitectónicos en la Ciudad de México y Puebla en México, así como Lima en Perú, presentan características macroscópicas similares (tipo y color de decoración, composición de la decoración y de los azulejos) señaladas desde principios del siglo pasado¹⁴. Más aún, se ha indicado que es probable que estas piezas sean procedentes de España, en específico de un taller sevillano muy importante durante el final del siglo XVI y principios del XVII: el taller cerámico de la familia Valladares. En este trabajo de tesis se busca contribuir a la generación del conocimiento sobre la difusión de tecnología y el comercio de objetos en la época colonial aportando información desde el punto de vista físico y químico de los materiales. Se espera que la información material permita establecer una relación entre algunos azulejos visualmente similares encontrados en distintas ciudades coloniales de América, que se supone proceden de dicho taller. Los azulejos estudiados en esta investigación se encontraron en el complejo arquitectónico de El Carmen (templo y exconvento) en la zona sur de la Ciudad de México, el Paseo de San Francisco en Puebla, México y en el exconvento de San Francisco en Lima, Perú. Este último recinto presenta un comprobante de compra-venta con dicho taller sevillano.

El supuesto de que los azulejos fueron manufacturados en el taller de la familia Valladares fue formulado con base en las características macroscópicas observables (disposición de los azulejos, composición de la obra, decoración de los azulejos, colores utilizados) y para corroborarlos es necesario llevar a cabo un análisis de los materiales. El análisis material busca proporcionar información sobre la composición de los azulejos de mayólica para generar inferencias históricas sobre la procedencia de las piezas. Es posible generar supuestos sobre la procedencia de las piezas siempre y cuando se consideren dos premisas importantes. La primera es que se emplean materias primas y técnicas de transformación de las materias primas (tecnología y manufactura) específicas en cada región. La segunda es que la variabilidad de la composición material de los objetos es menor dentro de una misma región geográfica respecto a otra región geográfica (postulado de procedencia 15–17).

El marco de esta investigación se encuentra en la colaboración entre el proyecto "Transferencias de arte y tecnología entre España y México en la época colonial. Los frontales de altar de la familia Valladares en el museo Del Carmen, en San Ángel, Ciudad de México", de los investigadores Emma Yanes Rizo (Dirección de Estudios Históricos, Instituto Nacional de Antropología e Historia, Puebla) y Alfonso Pleguezuelo (catedrático de la Universidad de Sevilla); con el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México.

El Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) se enmarca dentro de los campos del conocimiento de la física aplicada y los temas interdisciplinarios del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México, teniendo como líneas de investigación la caracterización de sistemas multicapas y de materiales, la interacción de radiación con materia, los métodos no destructivos mediante haces de iones aplicados a la arqueología y técnicas de análisis basadas en

aceleradores de partículas, aplicado en el estudio y preservación del patrimonio cultural¹⁸. Bajo la dirección del Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, el grupo de investigación del LANCIC cuenta con una amplia experiencia en estudios de caracterización no destructiva *in situ* del patrimonio cultural¹⁹ incluyendo objetos y materiales prehispánicos (metales²⁰, piedras verdes²¹, pintura mural, cerámicas ^{22–24}), coloniales (vidriados^{8,21,25}, esculturas²⁶ y azulejos, códices coloniales) y modernos (murales de Diego Rivera²⁷) y se busca tanto la aplicación de técnicas de imagen, multiespectral, espectroscópicas^{28–30} y químicas para la caracterización de objetos y materiales de interés histórico y de patrimonio cultural, como el desarrollo de metodologías *in situ* y en el laboratorio.

El presente trabajo de tesis fue realizado dentro del grupo de investigación del LANCIC en particular, para la obtención del grado de Maestría en Ciencias (Química) por lo que el enfoque de esta investigación está orientado hacia el examen material de un tipo de cerámica vítrea conocida como mayólica o talavera. Las interpretaciones históricas que aquí se proponen están sujetas al conocimiento del contexto y en este aspecto, disciplinas del lado de las ciencias sociales y humanidades podrán enriquecer los razonamientos presentados. Dicho lo anterior, es posible puntualizar los objetivos y la hipótesis general del presente trabajo de tesis.

Objetivo general

Caracterizar la composición material de azulejos cerámicos a través de análisis espectroscópico y técnicas de análisis complementario, y posteriormente interpretar dicha caracterización en términos del contexto histórico (procedencia, técnica de manufactura).

Objetivos específicos

- 1. Documentar la información disponible respecto al proceso de manufactura de los azulejos vidriados, es decir, el de la loza estannífera resaltando los conceptos materiales, físicos y químicos relacionados. Recolectar la información disponible respecto al contexto histórico relevante en el que se enmarca el surgimiento de esta tradición cerámica principalmente en el Nuevo Mundo con especial énfasis en la Nueva España, en específico en la Ciudad de México y Puebla.
- 2. Aplicar el análisis instrumental, fotográfico y microscópico (*in situ* y de laboratorio) a través de fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE), fotografía infrarroja de falso color (FCIR), microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX); para obtener la caracterización de la composición material de los azulejos sujetos a análisis.
- 3. Realizar el tratamiento de los datos de composición, en específico de aquellos resultados del análisis espectroscópico, aplicando el análisis estadístico

- multivariante del tipo análisis de cúmulos, con el fin de identificar grupos o patrones de azulejos en función de su composición material.
- 4. Interpretar la información obtenida en función del contexto histórico, es decir, en relación a procesos de tecnología y manufactura de los azulejos así como de la procedencia de las piezas cerámicas y por tanto de sus implicaciones históricas, culturales y comerciales.

Hipótesis

Independientemente de los criterios subjetivos (como similitud observable entre elementos decorativos, por ejemplo: composiciones, formas, colores), la composición material de los azulejos cerámicos permitirá distinguir grupos de composición de pastas y superficie vítrea que 1) sean característicos y 2) permitan distinguir, distintas producciones (tecnología, manufactura y materias primas) que puedan asociarse a la procedencia de los azulejos.

Capítulo 1. La loza estannífera

1.1. Historia de la azulejería de mayólica en Nueva España

En el presente apartado va a exponerse un breve resumen histórico sobre la llegada del oficio y el producto de la azulejería de mayólica (o de loza estannífera) a la Nueva España^A.

La hipótesis más aceptada sobre el origen de la azulejería mexicana comienza justo después de la conquista de México-Tenochtitlán, con la migración de españoles hacia el Nuevo Mundo.

En la Nueva España, durante el periodo Colonial temprano (que abarca entre 1521-1620³¹), las dos ciudades más importantes para el asentamiento de peninsulares, fueron Ciudad de México y Puebla. Con la constante inmigración a estas ciudades, fue creciendo la demanda por los utensilios cotidianos en el Viejo Mundo, entre los cuales destaca la cerámica vidriada o esmaltada, también conocida como loza blanca o simplemente, loza.

La cerámica prehispánica en América no solía presentar superficies vítreas³². Después de consumada la Conquista, los indígenas en la Ciudad de México, para dar un acabado vítreo de superficie, presumiblemente al observar cómo lo hacían los primeros ceramistas peninsulares, implementaron el uso de esmalte de plomo^{7,32}. A los objetos cerámicos recubiertos con óxido de plomo como acabado vítreo de superficie, se les conoció como objetos de loza amarilla^{32,33} y a que a través del vidriado transparente se alcanzaba a ver el color amarillento del barro cocido del cuerpo cerámico.

Posteriormente hacia la Colonia, existió un mayor influjo de personal especializado en el oficio cerámico. A estos ceramistas también se les conoció como loceros, quienes se asentaron en las ciudades principales y comenzaron a manufacturar la cerámica necesaria para cubrir la demanda de los colonizadores. A pesar de que inicialmente en la ciudad de México, hubo importantes asentamientos de dichos artesanos, actualmente se tiene mayor reconocimiento bibliográfico, para aquellos que se establecieron en Puebla, posiblemente debido a que poco después de su llegada a la capital, acontecieron distintas catástrofes,

^A La información a continuación expuesta ha sido ampliamente documentada por especialistas en este tema, como Robert H. Lister, Florence C. Lister, Margaret E. Connors McQuade, Robin Farwell Gavin, Donna Pierce y Alfonso Pleguezuelo, Emma Yanes Rizo, Montserrat Galí, Patricia Fournier, entre muchos otros, por lo que si se desea conocer más a detalle al respecto, se recomienda revisar sus publicaciones, así como las aquí citadas. Además, debido a la naturaleza de este trabajo, que se enmarca dentro del proyecto "Transferencias de arte y tecnología entre España y México en la época colonial. Los frontales de altar de la familia Valladares en el museo Del Carmen, en San Ángel, Ciudad de México" de los investigadores Alfonso Pleguezuelo y Emma Yanes Rizo, es de suma importancia la investigación de la Dra. Yanes publicada en su tesis doctoral "La loza estannífera de Puebla, de la comunidad original de loceros a la formación del gremio (1550-1653)8", por lo que con frecuencia, se señalará esta referencia.

incluyendo inundaciones, epidemias, hambruna³⁴; que devastaron la ciudad. No obstante, los talleres en la Ciudad de México continuaron produciendo cerámica durante el periodo colonial, aunque su registro histórico no sea tan notorio^{35,36}.

Puebla es considerada la segunda ciudad más importante de Nueva España, su economía estuvo basada en el comercio y la manufactura, por lo que en ella se asentaron españoles trabajadores de distintos oficios. Los talleres cerámicos (loceros) en esta ciudad, fabricaron cerámica para la población emergente, principalmente para satisfacer las necesidades básicas, por lo que a este tipo de cerámica se le conoció como loza común. Adicionalmente, los talleres virreinales, tanto en Puebla como en la capital, fabricaron otro tipo de cerámica, destinada principalmente a la ornamentación; tanto arquitectónica, como de bienes muebles, dirigida principalmente a las clases media y alta novohispanas^{8,37}, y a la cual, se le conoció como loza fina, entrefina o estannífera.

1.1.1. La loza fina, entrefina, blanca, estannífera, de plomo y estaño o mayólica

La loza fina tiene un recubrimiento de esmalte estannífero, es decir, elaborado a base de plomo y estaño y una vez cocido, le confiere a la cerámica un acabado vítreo de color blanco opaco que sirve como fondo a los distintivos motivos decorativos mono o polícromos pintados utilizando óxidos de metales diversos.

Genéricamente, a toda la cerámica recubierta con una superficie de plomo y estaño se le conoce como mayólica, este nombre proviene de la isla de Mallorca, lugar de donde zarpaban los barcos que llevaban estos productos hacia Italia^{7,38}. En contraparte, algunos de los nombres particulares de esta cerámica, dependiendo de la región en la que se produzca, son: cerámica delft (o en algunos casos, mayólica delft), originaria de la ciudad con el mismo nombre, en los Países Bajos; *faience* para la mayólica propia de Faenza, Italia. En México, a partir del porfiriato, a la mayólica producida en el país se le comenzó a conocer como "talavera"⁸, sin embargo, en la actualidad de acuerdo a la disposición oficial, este término debe aplicarse sólo a los productos con Denominación de Origen propios del distrito judicial de Puebla (publicado en DOF el 17/03/1995³⁹ y modificado el 11/09/1997⁴⁰). Cabe aclarar que es común que estos nombres particulares se utilicen coloquialmente como sinónimos de mayólica. Adicionalmente, en la literatura es común encontrarla bajo los sinónimos de loza fina, entrefina, blanca, de plomo y estaño o estannífera.

1.1.2. Evolución de la técnica

El conocimiento de esta técnica fue introducido a los españoles, antes de su llegada a América, durante los ocho siglos de ocupación islámica de la península ibérica (siglos VIII-XV). En Medio Oriente, esta técnica ya era utilizada desde varios siglos atrás principalmente para la fabricación de azulejos⁴¹. La principal desventaja de esta técnica tal y como fue utilizada por los árabes, es que con frecuencia, al aplicar policromía a la cerámica, los colores se mezclaban entre ellos. Debido a esto era necesario delimitar los motivos

ornamentales, ya fuera mediante líneas negras hechas a base de grasa y manganeso (técnica cuerda seca), o físicamente mediante moldes (técnica cuenca y/o arista) que dejaban relieves geométricos en el barro, previo a la decoración (cerámica de cuenca y/o arista). Posteriormente, a inicios del siglo XVI, se realizaron grandes mejoras en el proceso de fabricación de la loza estannífera, tanto en la preparación del barro, como la del esmalte y la decoración. Dicha evolución en el proceso tecnológico fue introducida gracias a los maestros italianos como Niculoso Pisano, que llegaron a ciudades españolas, como Sevilla, trayendo consigo el progreso del Renacimiento. Asimismo, esta novedosa técnica tuvo gran auge en las ciudades españolas de Sevilla, Toledo, Valencia y Talavera de la Reina^{8,42,43}.

1.1.3. Los talleres novohispanos

Procedentes de dichas ciudades en España, y de algunas zonas de la actual Italia como Génova, Liguria y Pesaro, familias reconocidas de loceros emigraron hacia la Nueva España, en donde establecieron los principales talleres del Virreinato. En éstos comenzaron a producir cerámica que, como ya se comentó anteriormente, combinaba el conocimiento antiguo del Medio Oriente con el avance del Renacimiento.

En términos decorativos, los talleres novohispanos comenzaron imitando los modelos europeos ^{8,12,44,45} y posteriormente desarrollaron una corriente novohispana propia, que incluía motivos con interpretaciones costumbristas⁴⁶ y en algunos casos, la influencia de los modos españoles, italianos, incluso chinos, era notoria⁴⁴.

1.1.4. Los talleres peninsulares y su exportación con el Nuevo Mundo

A pesar de que dichos talleres novohispanos eran capaces de manufacturar loza estannífera para distintos fines, era común que continuara el comercio con el Viejo Mundo y, uno de los encargos más comunes para los talleres peninsulares tenía que ver con la importación de azulejos.

Sevilla fue la ciudad principal para la manufactura y exportación de azulejos en España. Esta ciudad tuvo un gran desarrollo cerámico, además de la alta demanda del Nuevo Mundo; debido a la presencia de un puerto fluvial que entraba a la ciudad y desde el cual se llevaba a cabo la exportación e importación de mercancías con América. Debido a este auge comercial, hubo un florecimiento en uno de los barrios localizados a las afueras de la ciudad, conocido como el barrio de Triana, con esplendor después de la primera mitad del siglo XVI ⁴⁷.

De acuerdo con Cerámica y Cultura³⁵ el tipo de azulejo que tuvo más relevancia en el Nuevo Mundo, de los manufacturados en esta ciudad, fue el llamado pisano (o italiano) de superficie plana que, como ya se mencionó, utilizaba la novedosa técnica decorativa desarrollada por maestros italianos como Niculoso Pisano.

En la Nueva España los azulejos eran importados con el fin de decorar recintos arquitectónicos, sobre todo, de carácter religioso. Al utilizar este recurso material era

posible adoctrinar a los habitantes nativos del Nuevo Mundo⁸. Con frecuencia los azulejos se encuentran en conjunto formando paneles. Cada panel sirve como lienzo en el cual se puede transmitir la ideología religiosa católica que fue parte fundamental del reinado español. Es importante hacer notar que los paneles para mediados del siglo XVI fueron manufacturados con policromía, con frecuencia puesta en práctica en los talleres en España y después importados; o elaborados en la Nueva España, es decir que desarrollos similares de la técnica de manufactura (loza estannífera) estaban sucediendo a la par en distintos talleres del Viejo y Nuevo Mundo.

Existe evidencia de que azulejos sevillanos fueron enviados por vía marítima al Nuevo Mundo, tanto historiográfica⁴⁸ como indicios de evidencia material, presente en la arquitectura religiosa de la América colonial, para la cual, se ha propuesto que el origen de los azulejos que la decora está en Sevilla. Es importante hacer notar que esta evidencia material, en la mayoría de los casos, se encuentra en calidad de hipótesis, pues está basada en el parecido de las características macroscópicas entre azulejos, sin, en muchos casos, tener un estudio de procedencia de los materiales. No obstante, ya se han realizado varios estudios materiales de los objetos encontrados en América de posible importación ibérica, que han permitido confirmar o refutar las hipótesis iniciales, como se comentará más adelante^{49–51}.

Indicios de exportación azulejera en recintos del Nuevo Mundo

Los azulejos de manufactura presumiblemente sevillana, encontrados en el Nuevo Mundo, se cree que están asociados a los recintos arquitectónicos de gran importancia debido al gran valor que en estas condiciones tuvieron dichos objetos, ya sea por usar los azulejos a la vanguardia en España, y/o por el costo que implicaba traerlos en barco; cabe mencionar que es común encontrar este tipo de azulejos en recintos dominicos³⁵.

Existen lugares en Latinoamérica, donde se ha encontrado cerámica vítrea del tipo de la loza estannífera para los cuales se han formulado propuestas de que su origen está en los talleres ibéricos, algunos de estos lugares están en Santo Domingo, República Dominicana³⁵, Colombia¹³, México^{25,50}, Cuba ⁵²y Perú ¹².

En Perú, existen conventos en donde se encuentran decoraciones interiores de azulejos pisanos atribuidos a los principales talleres sevillanos. Por ejemplo, en los conventos de Santo Domingo (Imagen 1 y 2) y San Francisco en Lima, ambos de la primera mitad del siglo XVII, se reporta^{35,53} que muchos de sus azulejos son atribuidos al taller de Fernando de Valladares, que había llegado de una familia de loceros de Triana; y también, al ceramista Juan Martin Garrido, quien para 1619 migró de Sevilla a Lima para realizar azulejos para el convento dominico^{8,35}.



Imagen 1. Claustro de la Iglesia de Santo Domingo, mostrando azulejos en columnas y paredes. (1900). Archivo Fotográfico Courret-Biblioteca Nacional de Lima. Autor: Diego Courret



Imagen 2. Imagen del Claustro de Santo Domingo en Lima, Perú. Autor: Manuel Valdivia ©, Marzo 2013, Todos los derechos reservados al autor. https://www.flickr.com/photos/manuel_valdivia_munoz/8604880332/in/photolist-e7og8J-5h43pm-e7ogyU-gdQgu-e7ojuN-XkmXCk-qygvHq-Wj6Sjk-fkPoPy-9hnRAi-e7hC5c-fpmQtg-fpBojs-fpB5Wd-25H3

En México hasta la fecha existen algunos recintos coloniales que mantienen la decoración original del siglo XVII. Este es el caso en algunos lugares de Puebla, como por ejemplo en el ex convento de San Francisco, en donde se propone que los azulejos colocados en uno de los espacios interiores tienen su origen en el taller sevillano de Valladares, de acuerdo a la similitud en el diseño y color de los mismos³⁵. Otro de los lugares en México se encuentra en la Ciudad de México, en el ex convento de El Carmen, donde a inicios de siglo pasado, se menciona que los azulejos ahí colocados claramente eran azulejos diferentes a los típicos poblanos¹⁴ y posteriormente se propone su origen también en el taller de la familia Valladares, en Sevilla.

El Taller de la familia Valladares

El taller de la familia Valladares es considerado el taller de pintores de loza y azulejos más importante que operó en Sevilla durante la primera mitad del siglo XVII ⁵⁴. A este taller pertenecieron miembros destacados como Juan, Hernando o Benito Valladares. Su área de influencia en el Viejo Mundo incluye a España y Portugal, con ejemplares como paneles y frontales de altar, hoy en día aún en exhibición. En el Nuevo Mundo, se ha considerado que este taller envió azulejos a Lima, Perú, para decorar los conventos de San Francisco y Santo Domingo⁵⁵. Además, existe la hipótesis, basada en la comparación de composiciones, motivos, formas de interpretación, modos de dibujo y gamas de colores⁵⁴ de que este taller envió azulejos para decorar los conventos en México de San Francisco en Puebla y El Carmen en Ciudad de México, como ya se comentó previamente.

taller de Valladares utiliza frecuencia el motivo presentado en la Imagen 3; diseñado en unidades de cuatro azulejos (similares a los que se muestran en el libro Cerámica y Cultura³⁵) que en conjunto crean un motivo irregular de ocho lóbulos con hojas estilizadas radiales, derivado de diseños textiles, el cual parece ser uno de los favoritos de este taller⁵⁴. Se utilizó para decorar distintas locaciones como en el Convento Madre de Dios en Sevilla (hoy en la capilla de la Universidad de Sevilla, y en el Museo de Bellas Artes en Sevilla), la Capilla de Álvaro Ponce de León en la Iglesia de San Vicente, y la Iglesia de San Martín en Sevilla 35. Como ya dijo Margaret O'Connors³⁵ el supuesto de que estos azulejos son de procedencia España y del taller de Valladares es hipotética y para confirmarla es necesaria encontrar



Imagen 3. Motivo decorativo comprendido en unidades de cuatro azulejos y derivado de diseños textiles característico de Valladares. Estos azulejos fueron encontrados en el ex convento de San Francisco, Puebla

documentación o realizar un análisis de los cuerpos cerámicos⁵⁴

1.2. La loza estannífera dentro del estudio material del patrimonio cultural

La forma más general de describir a la loza estannífera dentro del estudio material del patrimonio cultural es como un tipo de material cerámico que es producto de un proceso cerámico de manufactura artesanal. A este producto cerámico se le puede conocer también, por cualquiera de sus sinónimos: loza fina, entrefina, blanca, de plomo y estaño, mayólica. Como la mayoría de los materiales cerámicos, sus características en gran medida dependen tanto de sus materias primas, como del proceso que atraviesan en orden de obtener dicho material. Para realizar el estudio de este tema, el enfoque principal busca dar énfasis a la naturaleza química de este material cerámico, así como a los procesos de transformación físicos y químicos experimentados por los materiales para convertirse en un producto cerámico de importancia histórica y cultural. Sin embargo, como ya se dijo, producto y proceso están intrínsecamente relacionados y por esto, es conveniente revisar también el proceso de manufactura artesanal como enfoque director a dichas transformaciones materiales.

1.2.1. La loza estannífera como proceso de manufactura

La loza estannífera como proceso de manufactura implica la ejecución de distintas etapas para la preparación de una pieza cerámica. A continuación, se describirá el proceso de forma breve, como puede ser encontrado en distintas publicaciones relevantes en el campo de la descripción de este proceso cerámico artesanal, como el tratado de Piccolpasso⁵⁴, documento referente en cuanto a la fabricación de mayólica; en el artículo de Tite sobre la tecnología de producción de mayólica italiana⁵⁵; o en la tesis doctoral de Emma Yanes⁷ sobre mayólica poblana. En la descripción aquí presentada se busca resaltar los aspectos que se consideran importantes en el estudio de la transformación de los materiales, para posteriormente (en el siguiente apartado) tratar con más detalle, la composición química y estructural de los materiales usados en la elaboración cerámica referenciando el proceso de manufactura. Las etapas del proceso de manufactura para la obtención de la loza estannífera pueden ser agrupadas como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Etapas del proceso de manufactura para la obtención de loza estannífera.

Orden	Etapa	Subetapa
		Selección del barro
1		Trituración
	Preparación del barro	Mezclado
		Filtrado (depuración, decantación, limpieza o
		purificación)
		Putrefacción
2 Ar		Amasado con los pies
	Amasado y modelado	Amasado con las manos
		Modelado de las piezas
3	Secado	*Condiciones ambientales
4	Primera cocción	*En horno cerrado de doble cabina. Intervalo de
	(Jagüete)	temperatura: 800°C-1200°C. Se obtiene un bizcocho.
_	Preparación y	Preparación del esmalte estannífero
5	aplicación de esmalte	Aplicación del esmalte estannífero
	Preparación y	Calcinación de los óxidos
6	aplicación de los	Preparación de pigmentos para su aplicación
	colores	Aplicación
7	Segunda cocción	*En horno de doble cabina. Temperatura: 1150°C

^{*}No es una subetapa. Son las condiciones necesarias para que se produzcan los resultados deseables en la etapa respectiva.

1. Preparación del barro. En la primera etapa, se seleccionan dos tipos de barro, uno conocido como barro rojo (cuya coloración puede variar hasta grados blanquecinos) y el barro negro⁵⁶. En ocasiones, debido a que el barro se encuentra en grandes agregados o terrones, se tritura mecánicamente hasta volverlo polvo. Estos barros se mezclan en proporción 1:1 con el fin de alcanzar las condiciones deseables en el manejo de la arcilla tales como maleabilidad de la mezcla y resistencia contra el quiebre de la pieza en el proceso de secado y cocción³⁸.

Durante la etapa de filtrado (depuración, decantación, limpieza o purificación), se busca disminuir el tamaño de partícula, hasta seleccionar el tamaño óptimo que permita al barro las deseadas condiciones de maleabilidad y resistencia, así como solubilizar la materia orgánica (contenida en grandes proporciones en el barro negro), en agua, con el fin de que los productos volátiles de su descomposición (como CO₂, por ejemplo) no provoquen fracturas en las piezas modeladas. Para lograrlo, el barro ya mezclado se coloca en una pileta a la que se le agrega agua y esta mezcla (barro líquido) se revuelve, hasta conseguir

una consistencia mayormente líquida. Posteriormente, el barro líquido pasa a través de una abertura que tiene el fondo de la pileta, en donde es filtrado por una malla y por donde pasa a otra pileta igual, y así sucesivamente. A este sistema se le conoce como "balsas (o piletas) comunicadas". El resultado final, como se asienta en la última pileta (sin abertura), es un barro decantado de textura homogénea, de tamaño de partícula muy pequeño, donde el exceso de agua es extraído mecánicamente. Esta mezcla se deja reposar, en contacto con el ambiente, lo cual permite la pérdida gradual del agua restante y también comienza la descomposición de la materia orgánica restante en la masa arcillosa, en una etapa conocida como "putrefacción" del barro.

Una parte de la materia orgánica presente naturalmente en la mezcla de barro, fue solubilizada en agua en las piletas al ser constantemente removida, se encuentra con el oxígeno disuelto en agua para formar la reacción de oxidación típica de la materia orgánica en presencia de oxígeno en abundancia. Si se toma en cuenta que la materia orgánica puede ser descrita, por simplicidad como un hidrato de carbono polimérico CH₂O, la reacción de oxidación que tendría lugar sería:

$$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Ecuación 1. Ecuación química que ejemplifica la descomposición de la materia orgánica en condiciones de oxidación.

Esto implica que las piletas deben tener poca cantidad de barro respecto al agua, para que la mayor parte de la materia orgánica contenida en ella comience a oxidarse y que continuamente el agua (y la suspensión agua/arcilla) debe ser removida mecánicamente para solubilizar la mayor cantidad de oxígeno en agua.

Otra parte de la materia orgánica, que no es descompuesta por el oxígeno, posiblemente porque la cantidad de oxígeno disuelto en agua no es suficiente para oxidar toda la materia orgánica, especialmente si se encuentra en agua estancada (sin movimiento constante), lleva a cabo la descomposición de la materia orgánica de forma anaerobia catalizada por bacterias. Las bacterias actúan sobre el carbono dando lugar a un tipo especial de reacción redox conocida como reacción de desproporción⁵⁷. En este tipo de reacciones un compuesto se descompone (o se desproporciona) de tal forma que una parte se oxida y otra se reduce. En el caso del hidrato de carbono CH₂O la oxidación proporciona CO₂ y la reducción proporciona CH₄: (El metano es insoluble en agua por lo que forma burbujas y se escapa a la atmósfera).

$$CH_2O \xrightarrow{bacterias} CO_2 + CH_4$$

Ecuación 2. Ecuación química que indica la descomposición de la materia orgánica en condiciones anaerobias catalizadas por bacterias.

Este es un ejemplo de una reacción de fermentación, aunque es probable que también existan procesos asociados a la fermentación de otras sustancias presentes naturalmente en el agua y el suelo, como los compuestos de nitrógeno, que se sabe que al fermentarse,

generan compuestos de olor característico y probablemente todos estos procesos suceden durante la "putrefacción" del barro.

- **2.** Amasado y modelado. El amasado del barro, se opta por realizarlo primeramente con los pies para quitar mecánicamente las burbujas (principalmente formadas por la descomposición de la materia orgánica en CO₂ y CH₄) que quedan atrapadas en la mezcla plástica de barro, igualmente con el fin de evitar rupturas en la pieza formada, al evaporarse durante la cocción. Para esto se utiliza también una cama de ladrillos, como una especie de tamiz, sobre la cual se pisa el barro. De esto se obtiene una masa de barro decantado, homogéneo purificado y sin burbujas. Posteriormente se toman pequeñas porciones de la masa con las manos, se amasan y se modelan sobre una mesa, con ayuda de un torno o con moldes, como es el caso para los azulejos⁵⁸, para dar la forma de las piezas cerámicas.
- **3. Secado.** Las piezas se dejan secar y en contacto con el ambiente, pierden el exceso de agua gradualmente y esto permite una contracción lenta de las piezas, evitando la ruptura de las piezas ya modeladas.
- **4. Primera cocción (jagüete).** En la primera cocción, primera quema o jagüete, las piezas secas se colocan en un horno cerrado, comúnmente de doble cámara (o cabina), a una temperatura alrededor de 920°-980°C. A esta temperatura, el CaCO₃ contenido comúnmente en cantidades significativas en las arcillas rojas ya fue descompuesto en CaO y CO₂ (T cercana a 750°C) y este último fue volatilizado de la masa cerámica. A la pieza que resulta de esta cocción se le conoce como bizcocho (o biscuit), que para uso en esta investigación también es conocido simplemente como cuerpo cerámico cocido. Brevemente a continuación se resumen algunos de los procesos que pasan los componentes que comúnmente se encuentran en el barro, dentro de este intervalo de temperatura (tomado de Rice³⁸ p. 103).

Tabla 2. Modificación en los materiales ceramicos (o en el horno) en función de la temperatura de cocción.

Temperatura (°C)	Cambios en componentes o en el horno
100-200	Comienza la eliminación del agua adsorbida por las arcillas
470	Temperatura de rojo claro (en la oscuridad)
500	Oxidación de la materia orgánica
550-625	Temperatura de rojo (visible a la luz del sol)
550-650	Montmorillonita (un tipo de mineral de la arcilla) pierde hidroxilos
573	Cambio en la estructura del cuarzo (α- β)
600-800	Micas pierden hidroxilos
870	Disociación de CaCO ₃ en CaO + H ₂ O
	Cambio de β-cuarzo a tridimita
950	Reacción de CaO con arcilla para formar silicatos de calcio
1000	Formación de ferrosilicatos de calcio
	Las arcillas calcáreas se vuelven de color amarilla pálido u oliva
1050	Horno a temperatura amarillo claro
1050-1200	Feldespatos comienzan a fundirse, disolviendo el cuarzo presente
	en el cuerpo cerámico. Esto inicia la fase vítrea donde los poros
	comienzan a fundirse y la porosidad disminuye rápidamente.
1150	Horno a temperatura blanco
1200- en adelante	La porosidad incrementa al formarse gases en el cuerpo fundido y si
	no pueden escapar, la pieza puede hincharse. (SiO ₂ funde a 1712°C)

5. Preparación y aplicación del esmalte estannífero. La preparación del esmalte estannífero, de forma general, implica tres etapas: primero, la formación de una frita (de forma simplificada, es un tipo de vidrio), luego, la pulverización de la frita y finalmente, la suspensión del polvo en agua hasta alcanzar una viscosidad deseada.

A pesar de que se enmarcan en dicha preparación general, han sido reportados varios tipos de preparaciones^{38,59-61}, tanto para el esmalte estannífero –de plomo y estaño-, como para sus símiles como el esmalte de plomo, y/o precursores como los vidrios alcalinos, vidrios de plomo vidrios alcalinos de plomo, y vidrios alcalinos de plomo y estaño (la composición de éstos es revisada posteriormente en el presente trabajo).

Una de las preparaciones del esmalte⁸ basada en la tradicional receta de Piccolpasso⁶² es conveniente para ejemplificar el proceso; e indica que la preparación del esmalte se realiza en un pequeño horno conocido como horno de padilla, donde se funden el plomo y estaño, luego se tritura la masa, se mezcla con sal común (o residuos vegetales que proporcionen sodio, como los sedimentos de vino⁶¹), el natrón (mezcla de carbonato y bicarbonato de sodio), el tequesquite (como se ha propuesto para Puebla⁸), o la barrilla^{25,63}, así como arenilla (SiO₂). Esta mezcla se hornea hasta que se consigue una pasta dura conocida como "frita" o "alarca". Posteriormente, la frita, es sacada del horno, enfriada y triturada, en

ocasiones en un molino conocido con el nombre "de tahona". Posteriormente la frita triturada es pulverizada manualmente con ayuda de un mortero hasta obtener un polvo fino. El polvo fino se suspende en agua y conforma el esmalte estannífero. El esmalte se aplica con pincel por encima del cuerpo cerámico cocido formando una película superficial que posteriormente, con temperatura, será vitrificada.

La aplicación del esmalte al cuerpo cerámico cocido es conveniente ya que la estructura de dicho cuerpo se mantiene sin cambios ya sea por el desplazamiento de aire en su superficie, o por la expansión en la estructura al mojarse y la subsecuente contracción al secarse; como ocurriría si se aplicara el esmalte en un cuerpo cerámico sin primera cocción⁵⁹.

- 6. Preparación y aplicación de los colores. La preparación de los colores para la decoración de la loza, implica como primer paso la calcinación de las materias primas utilizadas que contienen a los óxidos de metales utilizados como pigmentos que proporcionan los colores característicos. De acuerdo a la literatura ya descrita y de forma más general, los óxidos de Co, Sb, Cu, Fe y Mn proporcionan los colores azul, amarillo, verde, anaranjado y negro, respectivamente^{61,64,65}. La calcinación de las materias primas permite mejorar la pureza de los óxidos y aumentar la adherencia de estos pigmentos a las piezas. Posteriormente los pigmentos se preparan en una mezcla para su aplicación y con frecuencia cada uno de éstos se presenta en una proporción definida respecto a otros componentes como el SiO₂, SnO₂, Na (sal, natrón o tequesquite) y PbO. Entonces se aplican sobre el esmalte, aún en estado líquido, con ayuda de pinceles especiales.
- 7. Segunda cocción. La pieza ya con el esmalte y si se desea, con decoración en ella, se somete a una segunda cocción en el mismo horno de doble cámara, en donde se funde el esmalte estannífero junto con los pigmentos, a una temperatura de 1150°C, que a su vez, es función de la viscosidad del vidriado (para el intervalo alrededor de 1100°C, se ha observado que la viscosidad óptima, es decir, la que permite un ajuste a la contracción tanto del cuerpo cerámico como del vidriado por la cocción, así como un esfuerzo razonable para recubrir la superficie sin dejar huecos, es del orden de 10⁴ poise⁵⁹. Las condiciones de la cocción son de oxidación, debido a que, como lo indica Monroy Guzmán²⁵, el vidrio de plomo en presencia de una atmósfera reductora, se reduce a plomo metálico de apariencia gris o negro, causando también el desprendimiento de gases del vidriado haciéndolo ampollarse^{66,67}. Debido a que el esmalte fue aplicado sobre el cuerpo cerámico ya cocido se tiene la ventaja de que la mayoría del CO₂ ya abandonó el cuerpo durante la primera cocción y entonces las burbujas de CO₂ procedentes del cuerpo cerámico en esta segunda cocción que sean atrapadas en el vidriado, serán mínimas. La superficie ya vitrificada es de color blanco y de apariencia opaca y brillosa, si se desea aplicar decoración, con los colores en ella embebidos.

1.2.2. La loza estannífera como material cerámico

La loza estannífera desde el punto de vista material se considera un producto cerámico compuesto de dos regiones principales: el cuerpo cerámico y por encima, la superficie vítrea característica. A grandes rasgos, el cuerpo está compuesto de arcilla porosa (alrededor del 20% de absorción de agua^{38,68}), no vitrificado y cocido en una primera quema entre 800 y 1200°C ³⁸ también conocido como bizcocho (o biscuit). Por encima del cuerpo cerámico, se encuentra el recubrimiento vítreo blanco opaco característico de la loza estannífera, que puede presentar decoración, incluso polícroma. Este recubrimiento, aplicado en líquido conocido como esmalte, es vitrificado en una segunda cocción a 1150°C ^{8,38}. El esmalte es una mezcla en suspensión que contiene óxido de silicio, óxido de plomo y óxido de estaño, de ahí el adjetivo "estannífero". La decoración es realizada al aplicar pigmentos, generalmente óxidos de metales de transición, sobre el esmalte todavía en estado líquido, previo a la segunda cocción, para que queden embebidos en la capa superficial una vez vitrificada. A continuación, se revisará a detalle cada región del material cerámico resaltando los aspectos relevantes físicos, químicos y materiales involucrados.

1.2.2.1.Cuerpo cerámico

De acuerdo con la bibliografía^{69,70}, el cuerpo (o pasta) cerámica de la mayólica se considera un producto cerámico tradicional, es decir, que utiliza materias primas naturales, poroso, es decir con un 10-20% de absorción de agua, no vitrificado (por debajo de 1100°C), mayormente con un color rojizo de la pasta cocida, por lo que también se le llama pasta "de color" o "coloreada".

El color de la pasta cerámica está dado, en principio, por las materias primas usadas en su elaboración y por las condiciones de su cocción (temperatura y tipo de atmósfera). Para obtener un producto cerámico "coloreado" es necesario utilizar "arcillas de color", que son normalmente arcillas rojas⁶⁹.

Las arcillas coloreadas generalmente son transformadas a una temperatura de cocción entre 850°C-1100°C, y se dice que son de cocción coloreada o roja. Estas arcillas son plásticas³⁸ y su composición es mixta e incluye minerales de la arcilla, principalmente esmectitas, illitas y cloritas, carbonato de calcio y en pequeña proporción cuarzo, feldespatos y óxidos de hierro⁶⁹.

Las mayólicas son realizadas con arcillas coloreadas y, como ya se mencionó, usualmente el color de estas arcillas es rojo, por lo que se puede pensar que el cuerpo cerámico es rojizo debido a las arcillas; sin embargo, es importante resaltar que el término arcillas "coloreadas" más que indicar un color en específico (rojo), indica que no son arcillas totalmente blancas es decir, no son ricas en caolinita y por tanto el color de la pasta cerámica después de la cocción no es blanco sino rojizo. Esto también quiere decir que pueden existir arcillas dentro de esta clasificación que presenten coloraciones claras, amarillentas o blanquecinas.

Estas coloraciones claras, que van desde un anaranjado-café pálido (en inglés: *buff*, en español: ante o gamuzado) hasta color crema o hueso; regularmente están favorecidas por una presencia relativamente alta de carbonato de calcio (entre el 10 y 20%), por lo que a este tipo de arcilla también se le puede conocer como cálcica o calcárea; y por un bajo contenido de óxidos de hierro (hasta el 3%).

Históricamente, Enrique A. Cervantes en "Loza blanca y azulejo de Puebla" 56 ya señala que para la manufactura de la loza estannífera se realiza una mezcla de dos tipos de arcillas, una conocida como "barro rojo", y otra conocida como "barro negro". Para el primer tipo, Emma Yanes en su tesis doctoral (p.88) indica que presenta un color blanquizco, por el cual en la actualidad también lo conocen como "barro blanco"; lo que nos lleva a pensar que es posible que se refiera al uso de las arcillas coloreadas, en tonos de blanquecinos-amarillentos a rojizos, que al cocerse proporcionan un cuerpo en esas mismas tonalidades, sin llegar a ser completamente blancos, de acuerdo a lo descrito anteriormente.

En resumen, se puede decir que, la composición típica del barro usado para la fabricación de mayólica implica arcillas coloreadas ricas en carbonato de calcio (pobres en caolinitas) y al sobrellevar la cocción entre por encima de 800° (como se reporta en la literatura^{62,71}), en una atmósfera oxidante, se espera obtener un color de la pasta, de color beige/cremarosado, debido a que por encima de 800° ocurre la descomposición completa de CaCO₃ en CaO y CO₂ y el CaO reacciona fuertemente con los óxidos de hierro contenidos naturalmente en las arcillas coloreadas (y que dan las coloraciones rojizas) y los degrada, además los iones Fe(II) y Fe(III) estabilizan la microestructura de los nuevos aluminosilicatos de calcio formados que son incoloros⁷².

1.2.2.2.La superficie vítrea

La capa vítrea se encuentra por encima del cuerpo cerámico y es la región distintiva de la loza estannífera. En ella es posible aplicar decoración, incluso polícroma sin necesidad de delimitar los diseños, y generalmente tiene una coloración blanca opaca característica. Es aplicada en forma líquida, también conocida como esmalte, que consiste básicamente en una suspensión de vidrio de plomo, donde también se encuentra mezclado óxido de estaño, y algunos otros compuestos como CaCO₃, y NaCl. Posterior a la aplicación, el esmalte es vitrificado en una segunda cocción de la pieza, a una temperatura cercana a 1150°C.

La superficie como vidrio

El esmaltado vitrificado puede considerarse en principio, una capa delgada de vidrio que recubre el cuerpo cerámico⁷³ y, por tanto, se considera un sólido amorfo, sin orden de largo alcance, por lo que no se le considera cristalino.

Al igual que los vidrios, los esmaltados están compuestos por tres componentes: formadores de red, modificadores de red e intermediarios ^{38,74}.

Los formadores de red construyen la estructura más general del vidriado. Es una estructura reticular no cristalina con orden de corto alcance, en donde el principal componente es el dióxido de silicio SiO₂ en forma de tetraedros unidos y distribuidos a lo largo de la red (Imagen 4).

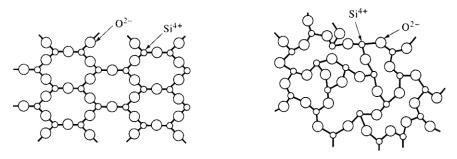


Imagen 4. Estructuras cristalina (izq.) y vítrea (der.) de silicatos. Ambas estructuras tienen orden de corto alcance, pero solamente la estructura cristalina tiene orden de largo alcance. Tomado de Askeland (1998:414)

Los modificadores de red son óxidos que generan huecos en la red de los tetraedros de óxido de silicio. Cuando un óxido modificador es añadido, los cationes entran en los huecos dentro de la red, sin formar parte de la misma. Entonces, la relación oxígeno-silicio aumenta de forma significativa, debido al oxígeno añadido en el óxido modificador y no existen suficientes iones silicio para combinarse con los iones oxígeno adicionales y conservar la red intacta, por lo que se generan huecos en la red (Imagen 5).

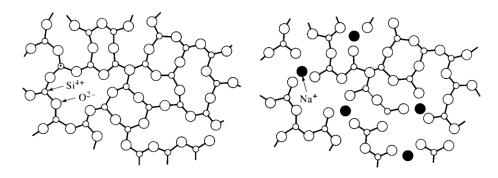


Imagen 5. (Izq.) Estructura de un vidrio de SiO₂ puro. (Der.) Efecto de la introducción de los cationes de sodio en la red vítrea de SiO₂. Tomado de Askeland (1998:414).

Estos modificadores son importantes al disminuir el punto de fusión del SiO_2 puro, que es cercano a los 1710°C. Comúnmente actúan como fundentes, estos son Na_2O , K_2O , PbO, CaO y MgO. También disminuyen la viscosidad del SiO_2 .

Los intermediarios son óxidos que reemplazan parte del SiO_2 y pueden servir de una o dos formas. Una es incrementar la viscosidad del esmaltado, que originalmente es disminuida con la presencia de fundentes, para esto es comúnmente utilizado el óxido de aluminio

 Al_2O_3 presente por lo común en las arcillas de bola. La otra función de los intermediarios es endurecer el esmaltado durante la cocción para, por ejemplo, prevenir el agrietamiento. Algunos de los intermediarios comunes son Al_2O_3 , PbO, ZnO, y CdO.

Los vidrios de plomo

El plomo añadido modifica las características originales de los vidrios de SiO₂. El índice de refracción aumenta, disminuye la viscosidad, disminuye la temperatura de fusión del esmalte e incrementa la capacidad de absorción de los rayos X por el vidrio.

Uno de los rasgos más importantes de los vidrios de plomo es que son transparentes y brillantes y esto tiene que ver con su interacción con la luz.

La luz llega al vidrio y parte de la radiación es reflejada por la superficie y otra parte es transmitida a través del material. Cuando la luz pasa a través de cualquier medio cambia su trayectoria en un fenómeno conocido como refracción. A mayor índice de refracción, la superficie se va convirtiendo en un mejor reflector y disminuye la transmisión dentro del material⁷⁵. Esto provoca que el vidrio de plomo parezca más brillante respecto al de SiO₂ fundido.

Además, la transmisión regular⁷⁶ es decir, la que ocurre sin la intervención de fases cristalinas inmersas en la matriz vítrea, es la que permite al vidriado de plomo exhibir su apariencia transparente, por lo que es posible observar el color de la pasta cerámica debajo de éste.

En resumen, se puede decir que el brillo del vidrio depende de su índice de refracción y la transparencia depende de la ausencia de fases cristalinas en la matriz vítrea⁵⁹.

Óxidos de plomo

Existen diferentes óxidos de plomo debido a que el plomo tiene dos estados de oxidación posibles (+2 y +4), siendo PbO y PbO₂ respectivamente. Por esto, el plomo en un vidrio puede interactuar como formador de red (Pb(IV)) al reemplazar un átomo de silicio, o como modificador de red al introducir átomos de oxígeno adicionales que no se unen a la red⁷⁷ y donde, como ya se comentó en la sección de modificadores del vidrio, la presencia de plomo (Pb(II)) rompe la red de Si-O y reduce significantemente la viscosidad del vidrio, como se muestra en la Imagen 6.

Adicionalmente, cuando el plomo actúa como modificador de red, también baja el punto de fusión de la mezcla del esmalte permitiendo que la vitrificación sea formada a menores temperaturas por lo que se le considera también como el fundente principal del esmalte³⁸.

Para la formación de los esmaltes de plomo actualmente es típico que se utilice PbO en un contenido entre 16 y 35% (en peso)⁷⁷. Sin embargo, en la antigüedad, los primeros esmaltados de plomo en el occidente en la época romana contenían entre 45-60% PbO⁵⁹.

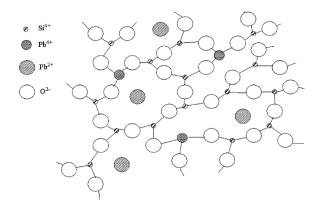


Imagen 6. El plomo en la estructura vítrea puede formar como formador de la red (en lugar del Si) o como modificador de la red (en los intersticios). Obtenida de Shackelford, J.F y Doremus, R. (2008:156).

Fritas

El plomo y algunos de sus compuestos son tóxicos para el ser humano (Pb, PbO, PbO₂, Pb₃O₄, PbCO₃, PbCrO₄), por lo que con frecuencia, no se aplican los compuestos de plomo directamente sobre el cuerpo cerámico, sino que se prepara primero un vidrio de plomo también conocido como frita.

Frita, en el sentido general, es un compuesto cerámico que ha sido fundido y enfriado abruptamente para obtener un vidrio que posteriormente será triturado 78 . El objetivo de esta fusión de materiales es hacer que cualquier compuesto que sea soluble en agua y/o tóxico, se vuelva insoluble al combinarlo con SiO_2 y otros óxidos adicionados. En este caso particular, la frita incluye como materias primas al SiO_2 y al PbO obtenido comúnmente del mineral conocido como litargirio, los cuales al fundirse forman silicatos insolubles y en principio no tóxicos de plomo. La frita obtenida en este caso es también conocida como frita de plomo o frita de silicato de plomo 78 .

La superficie como vidriado

En la sección anterior se tomó en cuenta a la superficie como vidrio, como acercamiento principal para describir el recubrimiento, sin embargo, la superficie es estrictamente, un vidriado o esmaltado, esto quiere decir, un esmalte vitrificado por acción del aumento de temperatura y fusión de los componentes.

El esmalte está compuesto de la frita de los compuestos solubles, como por ejemplo (y siguiendo la explicación anterior) de plomo; pulverizada, mezclada con agua y en ocasiones, también con otros componentes, incluyendo arcilla, goma o almidón para mantener la suspensión y darle plasticidad y también mejorar la adherencia del esmaltado y el cuerpo^{59,79}, formando entonces una suspensión.

Este esmalte es colocado en forma de suspensión (líquido) sobre el cuerpo cerámico cocido y posteriormente sometido a una cocción de 1150°C, como ya se ha comentado.

A comparación de los esmaltes preparados sin fritas, donde el compuesto de plomo se encuentra únicamente disuelto en agua; al preparar el esmalte usando fritas, se tiene la ventaja de que este último se aplica y vitrifica a menor temperatura y además es menos propenso a presentar defectos en la superficie vítrea final³⁸. Es importante resaltar que el vidriado, por ejemplo de plomo, formado a partir de un esmalte preparado por fritas mantiene las mismas propiedades ópticas que son características de un vidrio de plomo, tales como brillo y transparencia; sin embargo evita la solubilidad de plomo afuera de la región vítrea.

Los vidriados alcalinos de plomo

Al preparar una frita de plomo en ocasiones es necesario que se agreguen compuestos alcalinos, para lograr las condiciones óptimas en la producción del esmalte (facilidad de preparación, de aplicación y de cocción) y las propiedades deseadas en el vidriado (ajuste de la capa vítrea respecto al cuerpo cerámico y apariencia visual).

Los vidriados alcalinos, históricamente fueron usados anteriormente a los vidrios de plomo, debido a que también presentaban propiedades ópticas de brillo y transparencia. Debido a que introducen metales alcalinos y alcalinotérreos (principalmente Na y K aunque también se incluyen en menor cantidad Mg y Ca), que son solubles en agua, era necesario realizar una frita de la fuente alcalina (ya sea cenizas de plantas, carbonato de sodio - coloquialmente también es conocido como carbonato de soda-, natrón, barrilla) con SiO₂. Posteriormente, se observó que las condiciones de producción del esmalte y las propiedades de los vidriados eran mejoradas si se fabricaban vidriados alcalinos de plomo, aunque la preparación debe realizarse con una etapa anterior a la frita de plomo, en una llamada prefrita de la fuente alcalina con SiO₂. El resultado final incluye la apariencia transparente y brillante.

Los vidriados (alcalinos) de plomo estaño

Los vidriados alcalinos de plomo opacificados por estaño, o simplemente de plomo estaño, presentan las propiedades de los vidriados alcalinos de plomo, pero con una apariencia opaca y brillante. Además, permite la incorporación de decoración que no se difunde en la matriz vítrea en la cocción.

Estos vidriados, de acuerdo con fuentes históricas como el tratado de Picolpasso⁶², eran preparados primero, con la fundición de plomo y estaño metálicos, el propósito de fusionar el plomo con el estaño es, probablemente, favorecer la producción más eficiente de los dos óxidos evitando propiedades no deseadas si se oxidaran por separado, como por ejemplo, para el caso del estaño, la generación de pátina de óxido de estaño en la superficie que evita la oxidación completa del metal⁸⁰. Posteriormente, a los óxidos de plomo y estaño se les agregan los compuestos alcalinos y se funden con SiO₂ para formar la frita alcalina de plomo y estaño. En este caso, la formación de la frita, permite una mejor adherencia al

cuerpo cerámico, evita eflorescencias (al evitar la solubilización de sustancias alcalinas que puedan entrar en el cuerpo cerámico y posteriormente salir a la interfase cuerpo-vidriado, durante la cocción en forma de sales con apariencia de polvo) y evita la defloculación también en la interfase, es decir, evita la conversión de la mezcla arcillosa en fluido⁵⁹. Una vez formada la frita, se pulveriza, se suspende en agua, se aplica y se vitrifica.

Algunas de las características típicas de esta región vítrea es que no es posible observar el color del cuerpo cerámico por debajo de ella y exhibe un acabado opaco de superficie típico, generalmente blanco. El grosor común de esta capa oscila desde 100-200 micrómetros hasta 500 micrómetros^{60,81}, mientras mayor sea su tamaño, menor es la intensidad del color exhibido por el cuerpo cerámico por debajo⁶⁰. El acabado opaco es dado por el contenido de óxido de estaño inmerso en su interior.

Óxido de estaño (SnO₂)

-El óxido de estaño en el vidriado, opacifica la matriz en principio transparente, característica de un vidrio de plomo; y le confiere un efecto opaco. De acuerdo a la literatura^{60,82}, esto ocurre debido a que la capa vítrea e incolora contiene inmersos pequeños cristales de SnO₂ en dispersión, generalmente en forma de casiterita, del orden de unos pocos cientos de nanómetros y éstos, por su tamaño cercano a la longitud de onda de la luz visible, provocan efectos de reflexión y dispersión que se traduce en una apariencia opaca del vidriado. El grado de opacidad depende de: 1) el número de partículas, 2) tamaño de las partículas (200-400nm), 3) la presencia de caras limpias en las partículas cristalinas y 4) la diferencia del índice de refracción entre los cristales y la matriz vítrea. Con lo anterior, una proporción significativa de la luz incidente es reflejada dentro del vidriado.

Cuando la luz interactúa con la región vítrea se producen efectos de reflexión especular por la superficie más externa del vidriado, reflexión interna y/o dispersión debido al opacificante y la reflexión difusa en la interfase rugosa vidriado-pasta cerámica^B.

Es común que los esmaltados estanníferos en las mayólicas tengan un contenido entre 5-10% de estaño, incluyendo en esta cantidad a la mayólica española^{38,60}. Sin embargo, se ha reportado que la producción en Nueva España del opacificante era insuficiente^{25,31,37}, lo cual lo hacía sumamente caro y por tanto, para la fabricación de loza estannífera en Nueva España se llegó a recurrir ya sea al reciclaje de peltre (Pb, Sn y Zn) como materia prima para el vidriado; o con un exceso de óxido de calcio en el vidriado para lograr el efecto opaco ²⁵.

La decoración

La decoración en la mayólica puede describirse como la capa pigmentada que queda embebida en el esmaltado al vitrificarse. Esta capa pigmentada puede encontrarse justo por encima del cuerpo cerámico cocido y sobre ella se aplica el esmaltado de plomo estaño

^B Para una lectura más detallada sobre las propiedades ópticas de las superficies de plomo y estaño se recomienda la lectura de "Optical properties of tin-opacified glazes"⁶⁰

(underglazed o "bajo cubierta")^{83,84} o como la capa más externa dentro de la superficie vítrea (overglazed o "sobre cubierta"). Ambas técnicas han sido descritas para las cerámicas de plomo estaño en España, sin embargo la decoración en la parte más interna de la capa vítrea es común en la cerámica de Valencia (siglo XIII hasta el XVIII-XIX)⁸³, Teruel y Muel (siglo XIII-XVI)⁸⁴, mientras que en Sevilla, fue común encontrar esa cerámica con la capa pigmentada en la zona más externa. También se puede considerar como bajo cubierta, a la cerámica encontrada en la Nueva España originaria del siglo XVI, específicamente en la hoy Ciudad de México, conocida como "indígena ware", sin embargo este es un caso especial donde se registra en un material dos tradiciones cerámicas: el esmaltado vítreo de plomo del Viejo Mundo en la superficie del objeto y el engobe usado para decorar cerámica del Nuevo Mundo, por debajo de la capa vítrea, en contacto con el cuerpo cerámico, seguramente producido por nativos mesoamericanos⁸⁵.

De acuerdo a la manufactura de tradición europea, distintos óxidos de metales de transición son utilizados como agentes colorantes en la decoración. Se ha reportado que el color verde es obtenido del óxido de cobre $CuO^{3,86}$, el color café del óxido de hierro $(Fe_2O_3)^3$, el color anaranjado se ha reportado que procede también del óxido de hierro, aunque también se ha propuesto que es una combinación de óxidos de hierro y óxidos de antimonio $(Sb_2O_3)^3$, óxidos de cobalto (CoO) el color azul oscuro 61,71 , y el anterior en combinación con óxidos de níquel (CuO) proporcionan distintas tonalidades de azul. El color amarillo puede estar dado por óxidos de antimonio (Sb_2O_3) , óxido de zinc (ZnO) o la combinación de ambos $^{86-88}$. El color morado-negro ha sido reportado por óxido de manganeso $(MnO_2)^{8,84}$.

Uno de los colores más estudiados dentro de las cerámicas vítreas es el azul oscuro o azul cobalto^{61,86,88,89}. Es considerado siempre un pigmento dentro de la región vítrea (on-glaze) debido a que los iones de Co (II) son disueltos en la matriz vítrea, independientemente de si se aplican por debajo o en el esmaltado vítreo, pues los iones se difunden. Es decir, que en el interior de la matriz vítrea, los iones de Co (II) se difunden preferentemente hacia sitios de coordinación tetraédrica sin importar si originalmente (en el pigmento) estaban en coordinación tetraédrica u octaédrica, dando así el color azul característico^{65,84,90–92}. Algunos de los elementos asociados a este pigmento son el As, Ni, Cu y Mn, y la relación de concentraciones de éstos con el cobalto, comúnmente se utiliza como marcador de procedencia o de cambio en la forma de producción (manufactura).

Otro color importante dentro del estudio de mayólica es el amarillo. El tratado de Piccolpasso⁶² indica que a alta temperatura se calcina una mezcla de óxidos de plomo y antimonio. Se ha reportado que esto indica que el color amarillo está dado por el pigmento artificial también conocido como amarillo de Nápoles, antimoniato de plomo (Pb₃[SbO₄]₂) y que el color final puede cambiar de amarillo a anaranjado de acuerdo al porcentaje de los dos óxidos^{62,64,88}.

Capítulo 2. Objeto de estudio: Los azulejos del complejo arquitectónico de El Carmen (Ciudad de México) y su comparación con otros azulejos novohispanos (Puebla y Lima)

En esta investigación se estudian principalmente los azulejos colocados en la Ciudad de México, antigua capital del virreinato de la Nueva España, específicamente, en la zona de San Ángel. El complejo arquitectónico de El Carmen (o Del Carmen) consta de un templo contiguo a un, ahora ex convento (y museo) de la orden de los Carmelitas Descalzos.

Este recinto es uno de los más antiguos en la Nueva España, pues data de la primera mitad del siglo XVII y es de importancia fundamental para nuestro estudio pues algunos de sus espacios interiores están recubiertos de azulejos originales, de gran importancia en términos del patrimonio material vítreo desde el punto de vista artístico, cultural e histórico.

Principalmente los azulejos colocados en los frontales de altar de las capillas laterales al altar principal dentro del Templo, y los frontales de altar colocados en el interior de las Criptas (sótano) del ex convento, han llamado la atención dentro de las investigaciones históricas desde principios del siglo pasado, como lo comenta Hoffman¹⁴ al indicar que son "en composición y configuración" notoriamente diferentes a los manufacturados comúnmente para la época, en los talleres cerámicos establecidos en la ciudad de Puebla. Posteriormente han existido investigaciones^{35,42,93,94} que han señalado a estas piezas, como procedentes de España, y adicionalmente, proponen que es probable que provengan de un taller sevillano muy importante durante el final del siglo XVI y principios del XVII, el taller cerámico de la familia Valladares. A este taller, se han atribuido conjuntos de azulejos localizados en Sevilla en España, Lisboa en Portugal, Lima en Perú así como Puebla y Ciudad de México en México^{54,55}.

En este trabajo de tesis se estudian principalmente los paneles de azulejos colocados como los cuatro frontales de altar del complejo Del Carmen: dos en las criptas (siendo uno, cubierta de altar) y dos en las capillas laterales al altar principal en el templo. Como ya se comentó, este conjunto de azulejos es importante porque existen supuestos históricos que señalan que su origen se encuentra en el taller de la familia Valladares en Sevilla.

Por otra parte, este estudio se ha complementado al estudiar dos conjuntos adicionales de azulejos novohispanos de características macroscópicas similares, encontrados en Puebla (México) y en Lima (Perú).

El conjunto de azulejos de Puebla ha sido encontrado en las excavaciones arqueológicas llevadas a cabo en el Paseo de San Francisco y asociados al ex convento de este mismo nombre. Estos azulejos constan de cuatro unidades que en conjunto forman una flor radial (Imagen 11), típicamente relacionada al taller sevillano de Valladares. Estos azulejos con motivo de flor radial, de hojas o de rombo, también ha sido encontrado en el complejo Del Carmen (Imagen 10).

El conjunto de azulejos de Perú, está compuesto por cuatro fragmentos, asociados al ex convento de San Francisco de Lima, con colores y decoraciones similares a los azulejos encontrados en la Nueva España.

La nomenclatura de los azulejos de forma general puede explicarse a continuación. "Ciudad donde se encontraron"-"Ubicación dentro del recinto (si se requiere)"-"Nomenclatura del azulejo". Un ejemplo de nomenclatura dentro de esta categoría es CdMx-C2-AzA7 que corresponde a un azulejo llamado "AzA7" encontrado en la Ciudad de México, en específico en el templo Del Carmen Capilla 2. Otro ejemplo es PueSF_AzO4 que corresponde azulejo llamado "AzO4" encontrado en las excavaciones asociadas al ex convento de San Francisco en Puebla.

Es importante subrayar que todos los azulejos o fragmentos de azulejos analizados han sido propuestos como procedentes de la manufactura en el mismo taller cerámico.

A continuación, se describen las características generales de los tres conjuntos de azulejos anteriormente mencionados^c.

2.1. Azulejos de los frontales de altar del templo y ex convento de El Carmen, Ciudad de México, México

Templo. Se estudiaron 117 de los 182 azulejos considerados de manufactura en el taller de Valladares, encontrados en el Templo del Carmen (imagen 7). Estos azulejos están adosados a dos altares de (2.5 x 1) m² en forma de paneles frontales de azulejos. Cada uno de estos altares está dentro de una capilla lateral al altar principal. Arbitrariamente a la Capilla de la derecha se llamó Capilla 1 y a la de la izquierda se le llamó Capilla 2. El panel de la Capilla 1, que como rasgo distintivo tiene el escudo de la Orden Carmelita (imagen 9 abajo), tiene 77 azulejos clasificados con características visuales similares a los del taller de Valladares. El panel de la Capilla 2, que como rasgo distintivo tiene la imagen de Santa Teresa (imagen 9 arriba), tiene 105 azulejos clasificados como Valladares.

43

^c Para información más detallada de las características de los azulejos analizados tales como ubicación dentro del recinto arquitectónico o lugar donde fueron encontrados, y dimensiones, se recomienda ver Anexos 1 y 2, cabe mencionar que en dichos anexos las características de los azulejos están asociados a los puntos de análisis de XRF y PIXE.

Ex convento. Se estudiaron 57 de los 109 azulejos considerados Valladares encontrados en las criptas (sótano) del ex convento. Estos azulejos están divididos en dos tipos distintos: un panel de azulejos adosados a un frontal de altar y una cubierta de azulejos de otro altar. El panel frontal se encuentra en el denominado Altar 2 (Imagen 8)y la cubierta de azulejos se encuentra en el Altar 3 (Imagen 10). El frontal de Altar 2 mide (2.5 x 1) m² aproximadamente, y la cubierta del Atar 3 mide de (2.5 x 0.85) m². Los azulejos, presumiblemente Valladares, encontrados son 77 y 32 (con el motivo de las hojas radiales), respectivamente.

2.2. Azulejos de las excavaciones del Paseo de San Francisco, Puebla, México

Se estudiaron cuatro de los azulejos encontrados en las excavaciones del Paseo de San Francisco, Puebla: PueSF_AzO1, PueSF_AzO2, PueSF_AzO3 y PueSF_AzO4 (Imagen 11). Estos azulejos están asociados a uno de los espacios interiores del ex convento de San Francisco, de esa misma ciudad, presentan el motivo de hojas típico de Valladares (cada uno mide 13.5 cm de lado) y de acuerdo a la similitud en el diseño y color de los mismos^{35,54} con los azulejos de este mismo motivo colocados en el Convento Madre de Dios en Sevilla (hoy en la capilla de la Universidad de Sevilla, y en el Museo de Bellas Artes en Sevilla), la Capilla de Álvaro Ponce de León en la Iglesia de San Vicente, y la Iglesia de San Martín en Sevilla; se asocia su procedencia a dicho taller sevillano. Para mayor información sobre los azulejos se puede observar el Anexo 1.



Imagen 7. Templo Del Carmen. Altar principal visto de frente, a la derecha se encuentra la Capilla 1 y a la izquierda, la capilla 2. Fotografía. Isaac Rangel Chávez.





Imagen 8. Templo Del Carmen, interior de las capillas laterales. (Arriba) Frontal de Altar perteneciente a la Capilla lateral izquiera (de frente al altar principal). (Debajo) Frontal de azulejos de la Capilla derecha al altar principal.

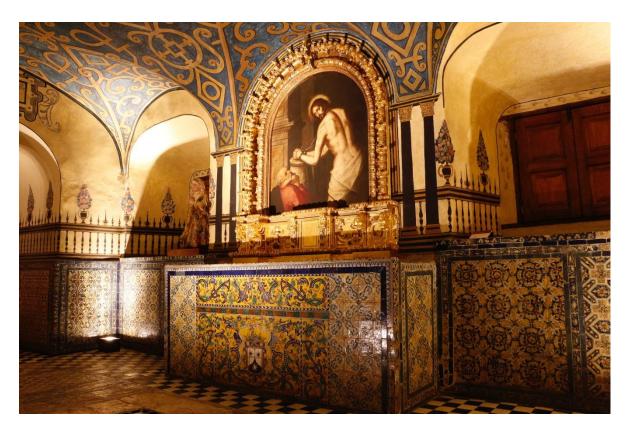




Imagen 9. Ex convento y museo Del Carmen.(Arriba) Interior de las Criptas del ex convento Del Carmen. (Debajo) Fotografía con luz visible del Frontal de Altar 2. Fotografía Isaac Rangel Chávez.





Imagen 10. Azulejos asociados a el ex convento de San Francisco en Puebla, con el motivo de hojas típico de Valladares: (arriba e izquierda) PueSF_Az01, (arriba y derecha) PueSF_Az04, (abajo e izquierda) PueSF_Az02, (abajo y derecha) PueSF_Az02.



Imagen 11. Ex convento Del Carmen, interior de las Criptas. (Arriba) Cubierta de altar 3 que contiene conjuntos de hojas. (Debajo) Magnificación de un motivo completo (unidad de 4 azulejos) colocada al centro de la región izquierda de la cubierta de altar.

48

2.3. Azulejos del ex convento de San Francisco, Lima Perú

Se estudiaron cuatro fragmentos de azulejos asociados al ex convento de San Francisco en Lima, Perú: LimSF_AzO1, LimSF_AzO2, LimSF_AzO3 y LimSF_AzO4 (Imagen 12). De acuerdo a la información obtenida en comunicación directa con la historiadora Emma Yanes, encargada del proyecto "Transferencias de arte y tecnología entre España y México en la época colonial. Los frontales de altar de la familia Valladares en el Museo Del Carmen en San Ángel, Ciudad de México"⁵⁴, este sitio presenta un comprobante de compra-venta con el taller de Valladares. Para mayor información sobre las características de los azulejos se puede observar el Anexo 1. Es importante mencionar que en comunicación directa con la Dra. Yanes, se indicó que al azulejo LimSF_AzO1 se le asocia una posible producción local en los talleres limeños, sin embargo a los otros tres fragmentos se les asocia una producción sevillana, de acuerdo a la existencia de un contrato de compra-venta de este lugar con el taller de Valladares.

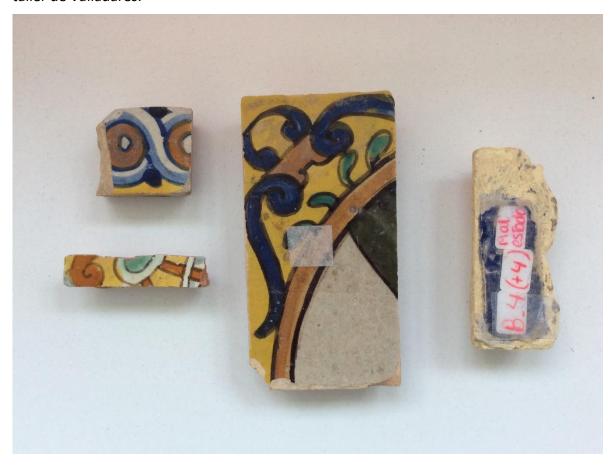


Imagen 12. Fragmentos de azulejos asociados al ex convento de San Francisco en Lima, Perú (de izquierda a derecha: LimSF_A20 (arriba), LimSF_Az01 (abajo), LimSF_Az04, LimSF_Az03.

Capítulo 3. Las técnicas analíticas no invasivas y no destructivas en el estudio de cerámica vítrea

El uso combinado tanto de técnicas fotográficas, microscópicas y espectroscópicas como las seleccionadas para esta investigación nos permite establecer una metodología mínima y eficiente de análisis aplicada al caso de cerámicas vítreas de conformación en capas, en donde se busquen responder cuestiones de procedencia, manufactura y tecnología. Si bien existen otras técnicas analíticas aplicadas a este caso, es necesario considerar, tanto la naturaleza de la muestra, la pregunta de investigación y los medios disponibles para responderla^{21,95–97}.

Es importante mencionar que la metodología de trabajo a seguir dentro del grupo de investigación LANCIC está orientada a la aplicación sobre objetos de patrimonio cultural a través de análisis no invasivos, no destructivos, que muchas veces puede llevarse a cabo en el lugar donde se encuentra el objeto¹⁸, e involucra dos etapas principales (Ilustración1). La primera es la examinación global de los objetos, mediante las técnicas de imagen y la segunda es el análisis puntual en los mismos, en las regiones de interés particular. La etapa de examinación global involucra el uso de técnicas fotográficas que utilizan radiación de distintas longitudes de onda, aquí entra la fotografía ultravioleta, visible, infrarroja e infrarroja de falso color. La examinación puntual incluye a las técnicas espectroscópicas elementales como XRF o PIXE y moleculares como Raman, Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y de reflectancia por fibra óptica (FORS). Además, el microanálisis que incluye a la microscopía óptica y electrónica.

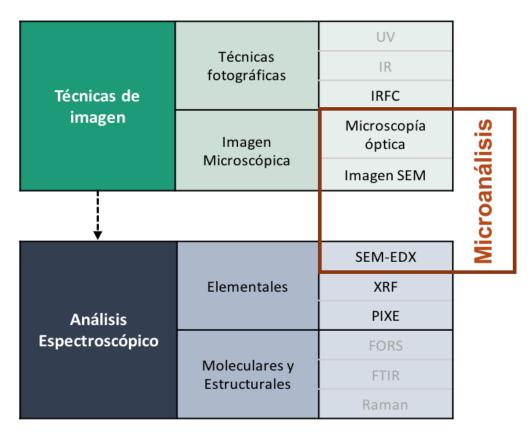


Ilustración 1. Diagrama con la secuencia de la implementación de las técnicas al estudio de objetos de patrimonio cultural. Las técnicas de imagen se aplican en el análisis global y el análisis espectroscópico en el análisis puntual. En letras color gris se señalan las técnicas que pueden ser utilizados para el estudio de cerámicas vítreas pero no fueron utilizadas en el presente estudio.

3.1. Técnicas fotográficas

Las técnicas fotográficas permiten la formación y el registro de imágenes y son de gran utilidad en recintos arquitectónicos como método prospectivo de la distribución general de las piezas ahí colocadas, en este caso de los azulejos. De esta forma, metodológicamente también funciona como una forma de señalar las regiones puntuales que posteriormente son analizadas con los métodos espectroscópicos.

Es posible utilizar distintas longitudes de onda para excitar la materia. Así se origina la fotografía ultravioleta (UV), infrarroja (IR), visible y los resultados de sus tratamientos posteriores. De principal utilidad a este estudio, es la fotografía infrarroja (o reflectografía infrarroja) en una de sus modalidades, o postratamientos digitales, conocido como falso color, lo que origina la técnica fotográfica conocida como infrarroja de falso color (InfraRed False Color, IRFC).

Reflectografía IR. La reflectografía infrarroja aplicada a los azulejos ha permitido, observar el comportamiento de distintas especies colorantes en la matriz vítrea, por ejemplo; como lo muestran Reiche *et al.*⁹⁸ sobre azulejos persas en el museo de Pérgamo, Berlín (Imagen 13), se puede observar la difusión del colorante en la matriz, al comparar la fotografía registrada en luz visible con la reflectografía infrarroja.





Imagen 13. (Izq.) Imagen de azulejo persa con luz visible. (Der.) Mismo azulejo pero fotografiado con luz IR, se puede observar que el agente colorante azul se está difundiendo de las regiones de aplicación original. Tomado de Reiche, et al. (2009: 1028)

Fotografía IRFC

La fotografía infrarroja de falso color se realiza al tomar dos fotografías de la misma zona, una en luz visible y la otra en luz infrarroja (reflectografía infrarroja). Posteriormente, se combinan ambas imágenes. La información de la imagen visible, en el canal rojo (R) se traslada al canal verde (G) de la imagen infrarroja; la del canal verde de la imagen visible hacia el canal azul (B) de la imagen infrarroja. Adicionalmente, la información almacenada en el canal rojo de la imagen infrarroja, se conserva, en este caso, nosotros trabajamos con la longitud de onda de 760 nm. La nueva imagen formada se conoce como imagen infrarroja de falso color⁹⁹ (Imagen 14).

Fotografía IRFC aplicada al estudio de cerámica vítrea

Aportación única: permite realizar un examen general de la distribución de los materiales dentro de un recinto arquitectónico. Es un primer método de agrupación de materiales, útil a gran escala. Por ejemplo, es posible identificar y asociar los pigmentos que tengan un comportamiento similar ante la radiación infrarroja y señalar las áreas significativas para la caracterización espectroscópica puntual.

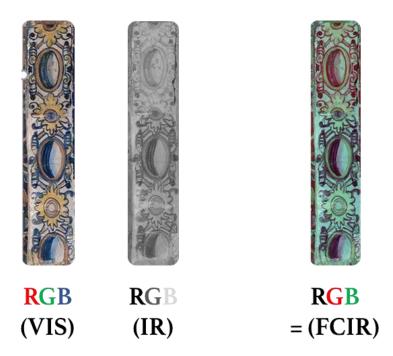


Imagen 14. Detalle de azulejo en Altar 2 de las Criptas del ex convento de El Carmen. (Izq.) Imagen Visible. (Centro) Imagen IR. (Der.) Imagen IRFC. Intervalo de luz: 760-1000 nm. Elaboración equipo de trabajo LANCIC.

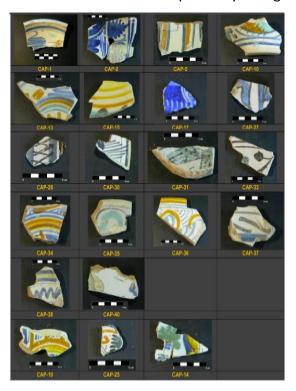
También, si se toman imágenes de referencia de pigmentos conocidos, se les realiza el mismo tratamiento de falso color y se comparan las imágenes procesadas, es posible proponer una identificación preliminar de los pigmentos presentes en cerámicas vítreas.

De particular interés para nuestra investigación, es el estudio realizado por Meucci y Carratoni³ pues además de utilizar la misma metodología usada en el presente estudio para la formación de imagen de falso color y ser aplicada sobre mayólicas de origen italiano, del medievo y renacimiento; indica la complementariedad y la correspondencia de la imagen IRFC con los estudios de caracterización química.

En dicho artículo, el color del vidriado típico de la mayólica, blanco opaco en luz visible, presenta correspondientemente en su imagen infrarroja de falso color, un color azul pálido, el cual puede variar, de acuerdo con ellos, en intensidad y en tono de acuerdo al contenido de hierro y de su degradación.

Además, en función de las imágenes IRFC, proponen una identificación preliminar y agrupación de los pigmentos utilizados en la decoración, que asocian a la composición química de los materiales obtenida por otra metodología. La decoración de color verde en la imagen visible (Imagen 15 tomada de Meucci y Carratoni ³), puede observarse en dos tonalidades en falso color que depende de su composición química, a saber; si se observa azul, generalmente es debido a un compuesto que contiene cobre, mientras que si se

observa rojiza, corresponde con frecuencia a un pigmento de cobalto. La decoración azul, si cambia a tonalidades rojizas, también está asociada a un pigmento de cobalto, y además se encontró que, a mayor concentración de cobalto, más intenso el tono rojizo observado. La decoración en tonos amarillos y anaranjados, puede cambiar en la imagen IRFC, desde amarillo pálido hasta amarillo intenso e incluso naranja-grisáceo. Estos cambios fueron relacionados con la presencia del antimoniato de plomo (II) o el antimoniato de plomo (III) sustituido por hierro respectivamente. La contribución de la imagen IRFC dentro de las decoraciones color café, violeta o morada, exhibe pocos cambios fácilmente identificables, sin embargo, el color IRFC puede ser influenciado por la deposición de una capa delgada de calcita secundaria en la superficie y la degradación de la decoración³.



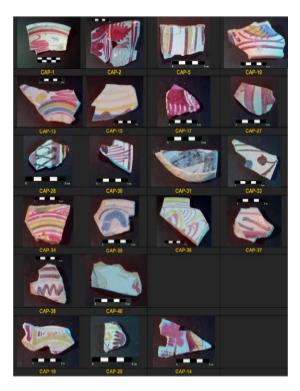


Imagen 15. (Izq.) Imagen visible de distintos tiestos hechos con mayólica. (Der.) Imagen IRFC de los mismos tiestos. Tomado de: Meucci y Carratoni (2006:226).

3.2. Microanálisis

Dentro de la metodología de análisis de los objetos de patrimonio cultural, específicamente de los objetos cerámicos constituidos en capas superpuestas (visto de su sección transversal), la aportación única del microanálisis es que permite realizar un examen global de los azulejos. Esta inspección puede realizarse mediante luz visible (microscopía electrónica) o electrones acelerados (microscopía electrónica). Además, es posible relacionar la región espacial de análisis observada con la composición químico elemental a través de imágenes y mapas de distribución (SEM-EDX).

Microscopía óptica

La microscopía óptica es la técnica de examinación visual de uso común por excelencia, utilizada para observar la constitución microscópica de los objetos de patrimonio, especialmente útil en la examinación de aquellos que están conformados por capas milimétricas o microscópicas superpuestas de distintos materiales. Su utilización es ampliamente distribuida ya sea por su rapidez de medición, el uso sin contacto con la muestra, por ser no invasiva y no destructiva o porque es una técnica asequible a muchos laboratorios ¹⁰⁰. Las desventajas son que la resolución —es decir, la capacidad de distinguir como diferentes dos objetos que se encuentran uno al lado del otro- alcanza hasta 0.2 μm. Para alcanzar una mayor resolución (Ilegando incluso al orden nanométrico) o el registro de propiedades como rugosidad es necesario contar con otro tipo de instrumentación, que si bien está basada en la microscopía óptica, como por ejemplo, la perfilometría óptica^{5,101}; su instrumentación no es tan accesible y difundida como la primera.

Microscopía electrónica

La microscopía electrónica de forma general permite la obtención de dos tipos de información. La formación de imágenes de muy alta resolución de la región de interacción con los electrones acelerados y la emisión de rayos X característicos, es decir, su composición elemental; además, pueden ser relacionadas y esto es de gran utilidad en el estudio de los materiales constituidos en capas. Otras de las ventajas es que su alta profundidad de campo permite mantener enfocadas distintas estructuras topográficas, y una gran magnificación de las imágenes, alcanzando en ocasiones, a registrarse estructuras del orden nanométrico¹⁰², importantes en este estudio, por ejemplo los cristales de casiterita observados en mayólica y las partículas nanométricas típicos en la cerámica tipo lusterware. Una de las desventajas de esta técnica es que tiene que ser realizada en el lugar donde se encuentra el microscopio. Otra es que las muestras de análisis tienen que ser pequeñas (de unos cuantos centímetros de lado). Otra desventaja es que, si el material es aislante, es necesario que la superficie se recubierta con oro o grafito para que se libere la carga acumulada en el material de análisis, pues esto disminuye la resolución⁴; sin embargo, actualmente existen microscopios que no someten a la muestra a un vacío tan alto y eso ayuda a disipar la carga puntual acumulada¹⁰³. Se ha reportado que, la microscopía electrónica como fuente de análisis químico, con frecuencia se utiliza como estudio complementario a los análisis estudios espectroscópicos, pues estos últimos generalmente pueden obtener mejores límites de detección⁴. Sin embargo, existen estudios de cerámicas vítreas basados exclusivamente en análisis microscópicos^{4,60,80,104}.

También es importante tomar en cuenta que en ocasiones la influencia de la microestructura en el análisis elemental puede ser significativa y por eso es importante tener el registro de las características microestructurales (burbujas, tamaño de los granos y de la interfase cuerpo-vidriado) y si así se requiere, estimar qué tan representativa es la concentración elemental obtenida, por ejemplo, por el haz de protones en PIXE sobre el vidriado⁶¹.

Microscopía electrónica de barrido acoplada a Espectroscopía de Fluorescencia de rayos X por Dispersión de Energía (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de fluorescencia de rayos X (SEM-EDS) permite el análisis tanto de las imágenes superficiales (topografía, morfología) de la superficie como su relación con la composición química a través de los mapas de distribución elemental.

La formación de imágenes dentro de un microscopio electrónico de barrido se genera gracias a la presencia de dos tipos de detectores, el detector de electrones secundarios y el detector de electrones retrodispersados. El análisis de la composición química, es decir de los elementos presentes se realiza a través del detector de rayos X.

Formación de imágenes (fundamentos)

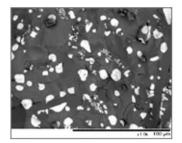
Los electrones secundarios y retrodispersados (o retrodispersos) se utilizan, para la generación de imágenes del espécimen de análisis. Esto se realiza a través de los detectores de electrones secundario y de electrones retrodispersados, respectivamente.

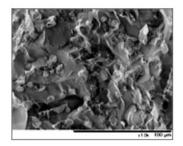
SEI (secondary Electron Image). Los electrones secundarios son aquellos excitados secundariamente por los electrones que inciden a la muestra. Su región de generación es superficial, del orden de hasta 10 nm, y por tanto su aportación a la formación de imágenes es la obtención de la mejor resolución posible. El contraste en las imágenes formadas por SE, está dado por el ángulo de inclinación (tilt angle) del portamuestras (muestra) con el haz de electrones incidentes; y de la topografía de la superficie de la muestra.

BSEI (Backscattered Electron Image) (ò BSE en la formación de imágenes). La región de generación de los electrones retrodispersos es mucho más grande que la de los electrones secundarios, del orden de decenas de nanómetros. Por lo tanto los electrones retrodispersados proporcionan resolución espacial más baja (menor, más pobre) respecto a los SE. Pero debido a que tienen una energía mayor, están menos influenciados por los fenómenos de carga (en especímenes no conductores) y de contaminación de la superficie.

Las imágenes BSE contienen dos tipos de información: una sobre la composición de la región analizada (el contraste de la imagen es generado por los diferentes números atómicos de los elementos químicos observados en cierta región, también se abrevia "COMPO"), y sobre la topografía del espécimen (el contraste en la imagen depende de (a) el ángulo de los electrones retrodispersos respecto a la superficie del espécimen y (b) la presencia de fases cristalinas presentes; también se abrevia "TOPO"¹⁰⁵).

Existen microscopios que permiten mezclar los dos tipos de imágenes para realizar un análisis más completo de la imagen (Imagen 16).





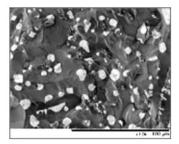


Imagen 16. Imagen SEM de cerámica sin recubrimiento obtenido con microscopio a bajo vacío. (Izq.) Imagen con electrones retrodispersos. (Med.) Imagen formada por electrones secundarios. (Der.) Imagen compuesta de las imágenes anteriores. 5kV, modo estándar, magnificación x1.0K (Tomada de sitio web de HitachiTM3030PLUS¹⁰⁴).

Análisis de elementos químicos

El análisis de elementos químicos presentes se presenta en la forma de espectros de fluorescencia de rayos X, con el mecanismo de emisión de rayos X fluorescentes que ya se explicó en el apartado de espectroscopía de fluorescencia de rayos X. Además, en la muestra de análisis puede ser relacionada con la región espacial de la que procede cierto tipo de elemento a través de la formación de imágenes. Las imágenes obtenidas por el mapeo de elementos químicos permiten observar la distribución de los mismos en la superficie del espécimen bajo análisis.

El análisis microscópico de la sección transversal en cerámicas vidriadas de plomo estaño

Debido a la constitución en capas de la cerámica de plomo estaño, para su análisis es conveniente evaluar microscópicamente su sección transversal (Imagen 17, Imagen 18 e Imagen 19). También es factible observar su superficie, especialmente en función de la caracterización material de la decoración. Como ya se comentó es posible obtener información morfológica (a través de la imagen microscópica obtenida por BSE o SE) o de la composición químico elemental (a través de la espectroscopía EDX).

Superficie vítrea. Las características microscópicas típicas de la mayólica europea para los siglos XVI y XVII que se pueden observar dentro de la capa vítrea tienen que ver con el grosor de la capa, la composición química, las características morfológicas (como presencia de burbujas, presencia de nanomateriales, presencia de inclusiones, grosor de interfase pastavidriado). El grosor comúnmente ha sido reportado entre 200-500 μm⁸¹. La composición química contiene principalmente plomo y estaño, y en menores cantidades silicio, potasio y sodio. La presencia de burbujas con frecuencia han sido asociadas, si no son demasiadas, al escape controlado de gases del cuerpo cerámico y por tanto se asocia de forma indirecta a la existencia de la primera cocción cerámica, donde del cuerpo cerámico escaparon los gases (como el CO₂ de la descomposición de CaCO₃ por encima de los 750°C)⁵⁹. La presencia y distribución de nanocristales de óxido de estaño (casiterita) pueden confirmar la segunda cocción de la pieza, ya que la formación de cristales nanométricos es ocasionada por la recristalización en la cocción del vidriado¹⁰⁶. La presencia de nanocristales y de inclusiones como el cuarzo y feldespatos han sido relacionadas con las propiedades ópticas de la superficie⁵⁰. El grosor de la interfase pasta-vidriado también llamada "superficie de reacción" puede ser relacionada con la manufactura, específicamente, si el esmalte de plomo estaño fue aplicado sobre un cuerpo con previa cocción⁵⁹ se ha visto que presenta un tamaño menor a 10 µm^{84,107}; también se ha relacionado a esta interfase con el gradiente de temperatura que sufrió el esmalte en la cocción⁶¹.

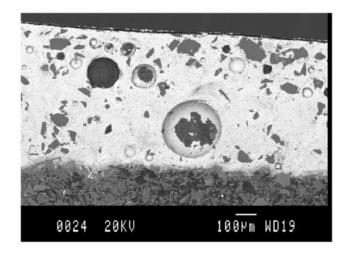


Imagen 17. Sección transversal típica de mayólica tradicional de la península ibérica, que muestra principalmente la capa vítrea de plomo y estaño, en ella se pueden observar burbujas y algunas inclusiones. Tomada de Buxeda i Garrigós, et al. (2015:25).

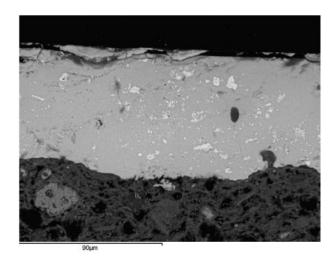


Imagen 18. Dentro de la región vítrea es posible observar en color claro, los cristales nanométricos de casiterita (SnO₂) que confieren el efecto óptico típico de la mayólica española del s.XV en Teruel. Tomado de Pérez-Arantegui, et al. (2009:2502).

Pasta cerámica. Las características importantes de esta región que pueden ser detectadas a través del microanálisis incluyen a la composición química y a las características morfológicas. La composición química principal es de silicio, y la secundaria es de calcio asociada al uso de arcillas ricas en CaO (15% a 25%^{59,108}). La distribución y el tamaño de los granos en el cuerpo cocido tiene que ver con la forma en cómo reacciona durante la cocción donde depende de la temperatura, de los agentes fundentes (composición), tasa de cocción, tipo de atmósfera, tamaño de los granos, tasa de expansión de los granos, etcétera 4,109

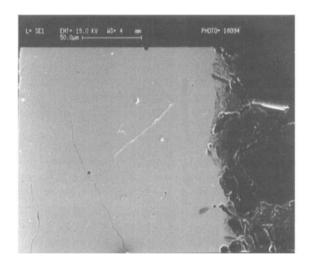
Interpretación. La interpretación de la caracterización microscópica de las mayólicas puede realizar aportaciones, de forma general, a dos temas principales en el estudio de los objetos de patrimonio, a saber, los estudios de procedencia/origen de los objetos y/o materias primas y los estudios de tecnología y técnicas de manufactura.

Es posible interpretar la caracterización como huellas de los procesos de manufactura descritos en fuentes históricas. La información microquímica explica la naturaleza de la formación de cristales y agregados lo cual revela los detalles técnicos de los procesos de manufactura¹¹⁰. A este respecto, en el estudio de Tite *et al.*⁵⁹ al observar la interfase vidriocuerpo cerámico, se propone si el vidriado de las mayólicas estudiadas fue aplicado a un cuerpo cerámico con previa cocción o no. Si el vidriado fue aplicado sobre pasta cerámica cocida existe ausencia de silicatos de plomo en la interfase. Si el vidriado se aplicó sobre la pasta cerámica sin cocción existe una gran formación de burbujas en la interfase y no hay una diferenciación clara entre el cuerpo cerámico y la superficie vítrea (Imagen 19).

La existencia de cuerpo cerámico con primera cocción y sobre él la aplicación de esmalte vitrificado en una segunda cocción, es la forma típica de producir mayólica en Europa a partir del siglo XVI. Esta forma de producción inició originalmente en Italia, pero su uso se extendió en gran parte del continente europeo, incluyendo la Península Ibérica y sus colonias. La descripción de este proceso de manufactura se encuentra en uno de los escritos

más influyentes sobre la producción de este material: el tratado de Piccolpasso "Los tres libros del arte del alfarero" ⁶². En este tratado se incluye también, la descripción de los utensilios involucrados en capa etapa del proceso de manufactura.

También es posible abordar el cambio tecnológico dentro de una misma región a través del tiempo, en función del cambio en los materiales presentes, por ejemplo en la región vítrea⁵². E incluso, si se toma en cuenta que: 1) cada región de manufactura presenta materias primas y un modo de producción específico que son reflejados materialmente en los objetos, es decir, en sus elementos y compuestos químicos y en su distribución microscópica, y que 2) la variabilidad de la composición material de los objetos es menor dentro de una misma región geográfica respecto a otra región geográfica (postulado de procedencia^{15–17}) es posible realizar suposiciones sobre la procedencia de las piezas al identificar y agrupar su composición material¹¹¹.



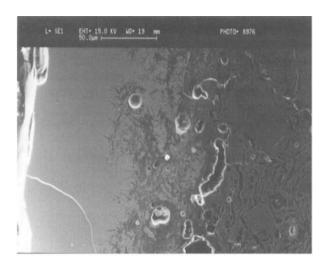


Imagen 19. Microfotografías de la sección transversal en la interfase vidrio-cuerpo cerámico. (Izq.) Vidriado aplicado sobre un cuerpo cerámico cocido. (Der.) Vidriado aplicado sobre un cuerpo cerámico sin cocción previa. Tomado de Tite et al (1998:251)⁵⁹.

3.3. Análisis espectroscópico elemental

3.3.1. Fluorescencia de rayos X (X-Ray Fluorescence, XRF)

A continuación, se revisarán los fundamentos básicos necesarios para explicar el fenómeno físico de fluorescencia de rayos X (X-ray fluorescence XRF) a partir del cual se realizan las mediciones de los elementos presentes en las muestras de análisis. Posteriormente una revisión de los aspectos prácticos necesarios a tomar en cuenta para el análisis de cerámicas vítreas de plomo estaño.

Fundamentos

Los fundamentos de la fluorescencia de rayos X pueden ser explicados si se toma en cuenta, en primer lugar, el dispositivo que se emplea para su producción. Este dispositivo se conoce como tubo de rayos X. De la forma más simple es un tubo cerrado al vacío que tiene un cátodo y un ánodo, conectados a una corriente eléctrica y sobre los cuáles se aplica una diferencia de potencial (el voltaje típico es del orden de 1-50 kV). En el tubo de rayos X el cátodo es comúnmente hecho de un filamento de W, al cual se le aplica una corriente eléctrica que lo calienta y posteriormente emite electrones (emisión termoiónica). Los electrones son acelerados por una diferencia de potencial, hasta que colisionan contra el ánodo. El ánodo en un tubo de rayos X puede ser de Mo, Rh, Pd, Ag, etc.

Al chocar contra el ánodo, se emite radiación X de dos formas. La primera, conocida como radiación de frenado de los electrones (o *bremsstrahlung*) es un continuo de energía de los electrones que desaceleraron a causa de la colisión. El segundo tipo de radiación es característica de la naturaleza del ánodo y ocurre por la ionización de los átomos del elemento químico que lo compone. Al incidir un electrón acelerado contra un átomo, transfiere su energía de forma que el átomo pierde un electrón de las capas más cercanas al núcleo, dejando un hueco. El átomo (ion) queda inestable y para recobrar su estabilidad, uno de los electrones de las capas contiguas desciende de nivel energético, para ocupar el hueco. Al descender en energía, tiene que perder el exceso correspondiente a la diferencia energética entre el nivel en el que se encontraba antes de descender y el nivel al que llegó. Esta diferencia energética se emite mediante un fotón de rayos X, y es característica del espaciado interatómico de un elemento en particular, por lo que permite identificar qué elemento la emitió; en este caso, los átomos del ánodo. Los rayos X emitidos por este proceso conocido como fluorescencia de rayos X, se conocen como rayos X característicos.

_

^D Para una explicación con mayor detalle es posible revisar los libros "Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis" de B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff (eds.)¹³⁶, "Handbook of X-Ray Spectrometry" de R.E. Van Grieken y A.A. Markowicz¹³⁷y para la instrumentación portátil "Handheld XRF for Art and Archaeology (Studies in Archaeological Sciences)" de Shugar, A y Mass, J. ¹¹⁵

Los rayos X que salen del tubo se utilizan para excitar a los átomos de los materiales sujetos a análisis, y posteriormente se detectan y se miden, rayos X fluorescentes característicos emitidos por cada uno de los elementos químicos presentes en la muestra, como se muestra en la Imagen 20.

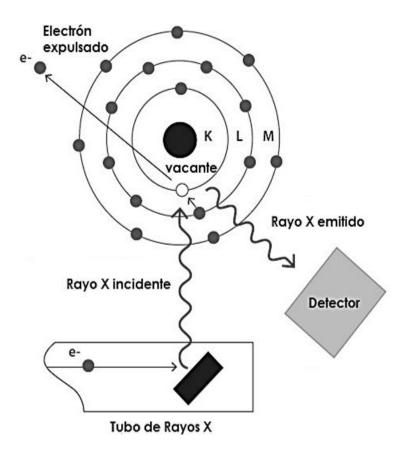


Imagen 20. Esquematización del proceso de fluorescencia de rayos al interaccionar con un átomo contenido en la muestra.

Aspectos prácticos (análisis de cerámicas vítreas de plomo estaño)

La fluorescencia de rayos X es una técnica multielemental, es decir, que puede detectar varios elementos al mismo tiempo; no destructiva y no invasiva que, en términos instrumentales, debido a la creciente miniaturización de sus componentes, es posible usarla de forma portátil, para el análisis puntual (comúnmente del orden milimétrico).

Algunas de sus desventajas son que la detección de los elementos ligeros (Z<AI) requiere un flujo de helio o vacío, y esto puede llegar a ser importante sobre todo porque para cerámicas vidriadas, el sodio es un componente característico que no siempre es posible detectar. En principio, no es considerada una técnica cuantitativa, especialmente en materiales heterogéneos como las cerámicas vítreas, aunque pueden realizarse estimaciones aproximadas a la concentración elemental si se tienen materiales de referencia certificados o materiales con una constitución similar para los cuales ya se tiene una concentración conocida.

Es importante tomar en cuenta la penetración de los rayos X en la capa de vidriado al hacer el análisis, para que el haz incidente no penetre más allá de esta región y no se obtenga información elemental de la capa vidriada combinada con la región subyacente del cuerpo cerámico. Para lograrlo se realiza el cálculo de la penetración de los rayos X incidentes (es decir, del ánodo del equipo portátil) al interactuar con la superficie vidriada de composición conocida a partir de la estimación del coeficiente total de atenuación^{112–114}. Los elementos

químicos característicos de los pigmentos pueden estar, como ya se comentó combinados con los elementos típicos del vidriado o del cuerpo cerámico, de tal manera que para conocerlos es necesario sustraer el espectro de XRF de una región que tiene pigmento, vidriado y cuerpo cerámico, de otra región que sólo tenga información de vidriado y cuerpo cerámico atenuación¹¹⁴.

Fluorescencia de rayos X portátil (Portable- X-Ray Fluorescence, pXRF)¹¹⁵

La aportación única de la fluorescencia de rayos X en su modalidad portátil es que permite el análisis elemental tanto *in situ* de los azulejos y a su vez, el mismo instrumento portátil puede ser adaptado para el uso en el laboratorio. La principal ventaja de esta modalidad de la técnica es que sus mediciones son rápidas y esto es particularmente útil al momento de realizar el análisis de fluorescencia en un área tan grande como dentro de un complejo arquitectónico.

3.3.2. Espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE)

La espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas (*Particle-Induced X-ray Emission*, PIXE)^E es dentro de las técnicas analíticas por haces de iones, la más utilizada en el patrimonio cultural^{30,111,116}.

Fundamentos

La espectroscopía es un término general para describir a la ciencia que trata con las interacciones de varios tipos de radiación con la materia. Dentro de estos tipos de radiación se incluyen los haces de partículas como iones o electrones¹¹⁷.

Los haces de iones al interactuar con la materia, en especial aquellos que están conformados por iones ligeros (como protones), pueden generar procesos atómicos como la emisión de rayos X o rayos gamma.

La emisión de rayos X inducida por partículas —protones- (*Particle-Induced X-ray Emision*, PIXE) es análoga a la fluorescencia de rayos X y su diferencia es que se utilizan partículas cargadas, por lo general protones, para generar la emisión de rayos X característicos por los átomos.

El haz de protones, frecuentemente del orden de MeV, genera una ionización del átomo, formando una vacante en las capas más cercanas al núcleo atómico. El átomo, para recuperar su estabilidad, permite que los electrones de las capas contiguas desciendan en energía para llenar la vacante y al descender, emiten el exceso de energía como un fotón

^E Para un estudio a profundidad acerca de sus fundamentos se pueden consultar S.A.E. Johansson, J.L. Campbell and K.G. Malmqvist, "Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)" y J.-C. Dran, T. Calligaro and J. Salomon, "Particle induced X-ray Emission" 116.

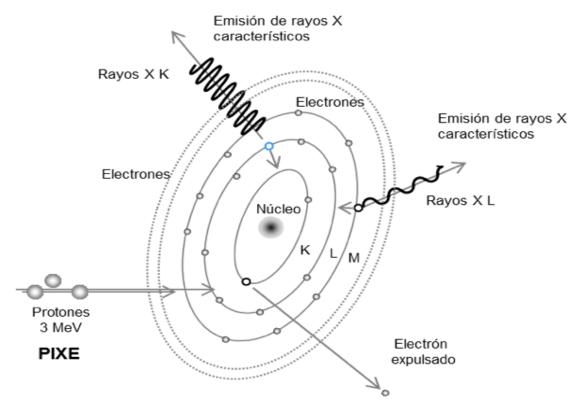


Imagen 21. Esquematización del proceso de emisión de rayos X característicos a través de PIXE. de rayos X que es característico del espaciado energético entre capas y por tanto, del elemento químico que lo emitió (Imagen 21).

Aspectos prácticos

Las principales ventajas de PIXE son que, primeramente, es una técnica analítica no invasiva, no destructiva, que puede ser aplicada a los objetos sin preparación previa, que puede ser medido en configuración de haz externo, es decir sin necesidad de una cámara de vacío, lo que elimina la limitante de un tamaño pequeño de las piezas y de que éstas sufran algún daño 30,111 . Además, al compararse con las técnicas analíticas mediante el uso de electrones acelerados, PIXE al incidir con el material presenta menor rapidez en la pérdida de energía del haz, lo que le permite entrar de forma recta y alcanzar mayor profundidad de análisis dentro del material (pueden alcanzarse, según el tipo de ión, su energía y el material irradiado, profundidades hasta de 100 μ m, mucho mayores que los electrones). Además la sensibilidad al utilizar técnicas como PIXE alcanza dos órdenes de magnitud más que al utilizar técnicas analíticas que se basan en el uso de electrones acelerados y puede llegar a cuantificar los elementos traza hasta en órden de 1 ppm 30,118

La limitante principal de esta técnica es que para su uso es necesario realizar el estudio en un acelerador de partículas y este tipo de instrumentación, con frecuencia, puede considerarse como no accesible para muchos centros de investigación.

En el análisis espectroscópico de cerámicas vítreas de patrimonio cultural, el análisis mediante PIXE es un método que permite estimar la composición cuantitativa elemental de azulejos, incluyendo cuerpo cerámico, vidriado y colores, a partir del uso de materiales de referencia certificados^{21,25,30}. Es posible cuantificar los elementos mayoritarios y minoritarios adaptando las condiciones como el tipo de partícula cargada, la energía de la misma, en función de las características de las capas^{98,119,120}

Su aportación única es que permite el análisis elemental cuantitativo, al usar materiales de referencia certificados.

3.4. Análisis estadístico multivariante de cúmulos (cluster analysis)

A continuación, se presenta un breve resumen de los fundamentos del análisis de cúmulos, de acuerdo a lo descrito por Hair, J. F., Black, W. C., Babin, B. J., & Anderson en su libro *Multivariate Data Analysis*¹²¹. Posteriormente también, se da un breve panorama de cómo ha sido incluido en el análisis de cerámicas vítreas tomando en cuenta que los datos de composición química han sido obtenidos a través de los métodos espectroscópicos.

Fundamentos

El análisis de cúmulos es una técnica estadística que clasifica a un conjunto de individuos, objetos u observaciones en grupos significativamente distintos, es decir busca clasificar a los individuos en grupos mutuamente excluyentes utilizando el criterio de similitud entre objetos. Esto se utiliza cuando *a priori*, ninguna variable es definida como dependiente o independiente de las otras, por lo que se estudian todas las variables en el conjunto con el fin de encontrar una estructura que pueda relacionarlas y/o relacionar a los objetos.

La similitud de las observaciones es calculada al obtener la distancia entre ellas. Existen diferentes formas de calcular la distancia, sin embargo, todas indican que a distancias pequeñas hay una gran similitud entre observaciones, y a distancias grandes hay una gran discrepancia entre ellas. A través del cálculo de la distancia, se van formando cúmulos de observaciones donde se encuentran cercanas las más similares y de forma aglomerativa, gradualmente, se van formando nuevos cúmulos al incluir a las observaciones más cercanas al primer cúmulo, por lo que también se considera un proceso jerárquico.

De forma esquemática, este procedimiento se modela con un dendograma (Imagen 22). En uno de los ejes se representa el coeficiente de aglomeración, es decir, la distancia utilizada para formar los cúmulos. En el otro eje se observan los individuos sujetos a clasificación. El objetivo de este análisis es encontrar el número mínimo de cúmulos que sean necesarios y suficientes para clasificar a los individuos en grupos que se puedan considerar homogéneos.

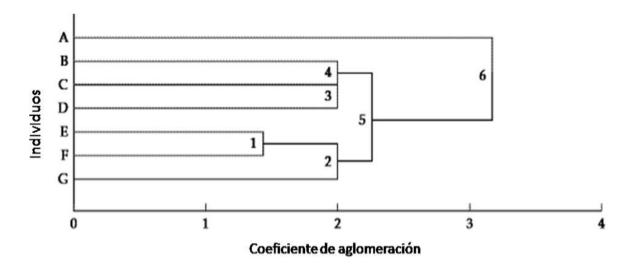


Imagen 22. Dendograma. Dentro del plano, el número 1 denota al cúmulo que presenta la mayor similitud entre individuos (E y F), posteriormente a éste se une el individuo G y los tres individuos (E,F, G), forman así el cúmulo 2. Este cúmulo tiene un coeficiente de 2. Por otro lado el individuo B y C son similares, al igual que C y D, respectivamente cada uno forman los cúmulos 4 y 3. Los cúmulos 2, 3 y 4, presentan el mismo coeficiente de aglomeración (2), por lo que forman un cúmulo más general (cúmulo 5). El individuo que tiene menos en común con todos los demás es el individuo A, y al unirse al cúmulo 5, forman el último y más general de los cúmulos, el cúmulo 6, aquel que contiene a todos los individuos.

Análisis de cúmulos en el estudio de cerámicas vítreas con composición química obtenida a través de métodos espectroscópicos.

El análisis de cúmulos toma datos sobre la composición química de las muestras, esta información elemental ha sido obtenida por diversas técnicas analíticas como el análisis por activación neutrónica^{107,117}, fluorescencia de rayos X¹²³, o en conjunto como FRX y NAA⁵¹, PIXE y NAA¹²⁴, entre muchos otros.

Al aplicar el análisis de cúmulos a los datos de composición química y, de acuerdo al ya mencionado postulado de procedencia que indica que la variabilidad de la composición material de los objetos es menor dentro de una misma región geográfica respecto a otra región geográfica, es posible formular supuestos hipotéticos sobre la procedencia de las piezas¹¹¹.

Algunos de los supuestos que se han formulado al estudiar cerámicas vítreas, tienen que ver con la generación o corroboración de distintas hipótesis arqueológicas/ históricas. Por ejemplo, se ha permitido distinguir entre los objetos de mayólica producidos en México y en España¹²², manufactura y algunos de los cambios temporales dentro de la producción de un mismo sitio ^{122,124} o incluso distintos asociar la producción de ciertos objetos a distintos centros de producción¹²⁵, como determinados talleres manufactureros de cerámica¹⁰⁸.

Capítulo 4. Propuesta metodológica aplicada al caso de estudio

La metodología aplicada al objeto de estudio se realizó con el apoyo de los integrantes y con la instrumentación no invasiva, no destructiva, y en cierto caso, portátil, del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México. De forma general, se enmarca dentro de la secuencia de técnicas descrita anteriormente (Ilustración 1), sin embargo, no se aplican todas las técnicas fotográficas ni el análisis espectroscópico molecular, adicionalmente se considera la etapa del análisis estadístico y de la interpretación de resultados (Ilustración 2).

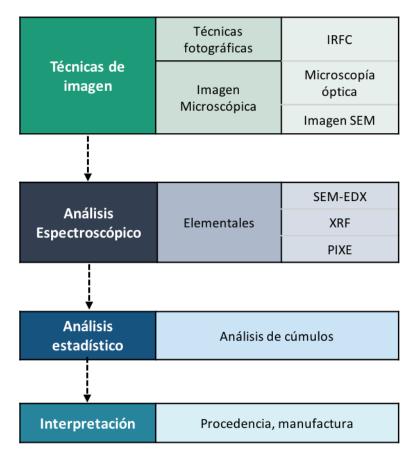


Ilustración 2. Esquematización de la propuesta metodológica (de forma secuencial) aplicada al presente caso de estudio.

A continuación, se resumen los análisis aplicados a las muestras para este trabajo (Tabla 3), en donde se sintetiza cuáles técnicas se realizaron, dónde se llevaron a cabo (in situ o en el laboratorio) y sobre cuáles conjuntos de azulejos (Del Carmen-CDMX, San Francisco-Puebla o San Francisco-Lima)se realizaron. Los detalles sobre la instrumentación FCIR (Tabla4), microscopía óptica (Tabla5), microscopía electrónica (Tabla6), FRX (Tabla7) y PIXE (Tabla8), así como las condiciones de trabajo aplicadas para esta investigación, se muestran también a continuación.

Tabla 3. Metodología aplicada al caso de estudio en detalle (relación de técnicas con muestras y lugares de análisis).

		Análisis <i>in situ</i>	Análisis en LANCIC
		(El Carmen, Ciudad de	(San Francisco, Puebla y
		México)	San Francisco Lima)
1)	FCIR	✓	✓
2)	Microanálisis	X	✓
3)	pXRF	√	✓
4)	PIXE	×	✓

Tabla 4. Instrumentación y condiciones para la técnica fotográfica FCIR aplicada al caso de estudio.

Modelo	Cámara de video Sony Handycam HDR-PJ760	
Sensor	Exmor R [™] CMOS de 24 megapixeles	
Equipo de iluminación	Lámparas Lowel Tota con bulbos de halógeno de 750W (luz	
	de 3200k) con emisión de energía en: 400-2500 nm (VIS-	
	IRcercano)	
Filtros	760, 850 y 950 nm	
Condiciones*		
Filtro seleccionado para	760 nm	
fotografía IR		
*Nota	Para mayor información sobre las condiciones de este	
	instrumento se puede revisar el trabajo "Metodología para el	
	estudio de pigmentos y colorantes en obras de arte y	
	patrimonio cultural mediante la técnica de imagen infrarroja	
	de falso color" de Rangel Chávez ⁹⁹	

Tabla 5. Instrumentación y condiciones para la microscopía óptica (estereoscópica) aplicada al caso de estudio.

Modelo	Zeiss Stemi 305 ¹²⁶
Cámara	Axiocam 105 Color
Condiciones	
Magnificación utilizada	0.8x y 1x
Tipo de iluminación	Luz reflejada
Comentarios adicionales	Se realizó la calibración con la escala de medida incluida ("calibration slide") para medir el tamaño de los objetos
	apropiadamente.

Tabla 6. Instrumentación y condiciones para la microscopía electrónica aplicada al caso de estudio.

Modelo	Hitachi TM3030Plus ¹²⁷			
Fuente	Filamento de W, en cartucho y precentrado			
Magnificación	15x -24000x (aplicando el zoom digital)			
Tamaño máximo de	7 cm (diámetro) × 5cm (grosor)			
muestras				
Detectores	1)De electrones secundarios (formación de imágenes)			
	2)De electrones retrodispersados (formación de imágenes)			
	3)De rayos X (SDD) (análisis elemental)			
Condiciones				
Voltaje de aceleración	15 kV			
utilizado				

Tabla 7. Instrumentación y condiciones para la FRX portátil aplicada al caso de estudio.

Modelo	Tracer III SD Bruker ^{128–130}		
Fuente	Ánodo de Rh y filtro de Pd		
Detector	Silicon Drift Detector (SDD)		
Área de análisis	6 mm x 5 mm		
Condiciones			
Corriente	0.1 mA		
Voltaje	40 kV		
Tiempo	30s		
Filtro	Ninguno		
Software			
Adquisición	S1PXRF		
Procesamiento	ARTAX		

 Tabla 8.
 Instrumentación y condiciones para la espectroscopía PIXE aplicada al caso de estudio.

Equipo	Línea de Haz Externo del Acelerador de Partículas tipo Tandem Peletrón de 3 MeV ^{21,22,118}	
Modelo	9SDH-2 fabricado por NEC (National Electrostatics Corporation)	
Fuente de iones	Matriz sólida de hidruro de titanio bombardeada por átomos de Cs	
Detector de elementos ligeros	Si(Li) Canberra SSL30150 (3 mm) Ventana: Berilio (13 μm) Área Activa: 30mm2	
Detector de elementos pesados	LeGe Canberra GL0055P (5 mm) Ventana: Berilio (25 μm) Área Activa:50 mm2	
Condiciones		
Generales	Protones 3 MeV	
Detector elementos ligeros [Si(Li)]	Colimador de 1 mm y flujo de He a 3 SLPN	
Distancia y ángulo muestra-detector ligeros	5 cm y 45°	
Detector elementos pesados [LeGe]	Filtro de aluminio de 120 μ m	
Distancia y ángulo muestra-detector	9.5cm y 35°	
Software		
Adquisición de espectro	PCA3	
Análisis elemental	GUPIX-WIN	

Capítulo 5. Análisis de resultados

5.1. Fotografía FCIR.

5.1.1.Generalidades

Al comparar las imágenes visibles y de falso color de los azulejos, de forma general, se observan cambios de color en cada una de las regiones como se puede ver en la Imagen 23. En la región blanca de cada azulejo, es decir, la que solamente tiene la contribución del esmalte sin pigmento, la imagen de FC se observa un blanco azulado-verdoso. El color amarillo, se observa amarillo limón entre verde y azul, en ese sentido, similar al blanco, pero sin alcanzar a confundirlos; aún más, en la imagen infrarroja fácilmente son diferenciables pues el color (en visible) amarillo se observa de un gris más intenso respecto al blanco, indicando que absorbe mayormente la radiación infrarroja. El color anaranjado se observa en tonalidades amarillas desde claras hasta intensas y cercanas al anaranjado y café, en su imagen de FC. El color verde intenso en la imagen visible, absorbe fuertemente la luz infrarroja (como se puede ver en la fotografía IR) y en FC se observa de un tono de azul, también intenso, lo cual seguramente es un indicador de que la información almacenada en el canal verde de la imagen visible se traslada al canal azul de la imagen IRFC. El color negro de la imagen visible, también se observa oscuro en la imagen infrarroja y en FC se observa oscuro entre negro, café y morado. El color azul de la fotografía visible se observa rojo en la fotografía IRFC, los tonos claros de azul se observan como rojos o rosas, mientras que los tonos intensos de azul, casi oscuros, se observan en tonalidades que van desde el rojo intenso, pasando por el violeta hasta el morado oscuro. Los tonos y colores observados en la imagen visible y en la imagen infrarroja se resumen en la Tabla 9. De esta forma es posible observar a grandes rasgos, el comportamiento de los materiales presentes en el recinto Del Carmen y generar una primera agrupación de los mismos en función de su comportamiento ante la radiación infrarroja y posteriormente identificar las zonas útiles para realizar el análisis puntual, ya sea porque son representativas del comportamiento de cierto color o por ser casos particulares donde no es tan fácil inferir si se trata o no del mismo componente que da la coloración.



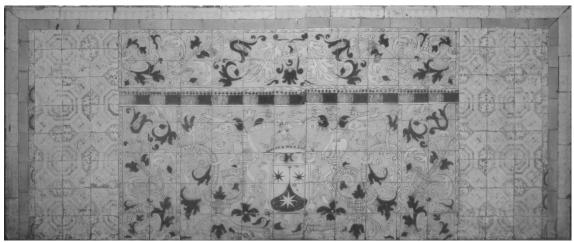




Imagen 23. Fotografías visible (arriba), infrarroja (enmedio) y FCIR (debajo) del panel de azulejos del Altar 2 de las Criptas del ex convento Del Carmen.

Tabla 9. Relación de cambio en el color de las imágenes visible y FCIR para los azulejos.

Color (Vis)	Color (FCIR)
Blanco	Blanco azulado/verdoso
Amarillo	Amarillo claro – verde azul
Azul oscuro	Rojo - morado
Verde	Azul
Anaranjado	Amarillo-anaranjado-café
Negro	Negro-café

De acuerdo con Meucci y Carratoni³, donde se asocia la imagen FCIR en mayólicas italianas con la identificación material, los cambios de color pueden estar asociados a distintos cromóforos (compuesto responsable de dar una coloración específica). Estos materiales son propuestos con base en los elementos químicos característicos de cada región coloreada, así como a las recetas de los colores indicadas por el tratado de Piccolpasso⁶² (los nombres originales para los cromóforos, como lo indica este tratado, se encuentran entre paréntesis y en itálicas en la Tabla 10). Debido a que este tratado fue clave para la producción de mayólica en Italia, la Península Ibérica y más tarde Latinoamérica, es válido hacer la comparación de esos resultados, con el estudio aquí desarrollado, como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Comparación del cambio de colores en la imagen visible e IRFC para lo observado en este trabajo contra mayólicas italianas así como el cromóforo asociado al color reportado para las últimas.

Color (Vis)	Color (IRFC)	Color (IRFC) (Meucci y Carratoni³)	Cromóforo identificado (Meucci y Carratoni³)
Blanco	Blanco azulado/verdoso	Verde-azul muy claro	Casiterita (<i>bianchetto</i>)
Amarillo	Amarillo claro – verde azul	Transparente- Amarillo limón	Antimoniato de plomo (<i>zalulino</i>)- Antimoniato de plomo (<i>zallo</i>)
Azul oscuro	Rojo - violeta	Rojo –morado oscuro	Vidrio de cobalto (<i>zaffera</i>) u olivino de cobalto
Verde	Azul	Azul claro a azul oscuro	Vidrio de cobre (<i>ramina</i>)
Anaranjado	Amarillo- anaranjado-café	Café a café grisáceo	Óxidos de hierro o hematita
Negro	Negro-café	Café a negro	Óxido de manganeso

La mayoría de los cambios de color reportados por Meucci y Carratoni³, coinciden con los observados en este estudio. Esto ya puede proporcionarnos una idea aproximada sobre lo que es posible encontrar en las mayólicas Del Carmen a través del análisis elemental. Es importante mencionar que las mayólicas reportadas por ellos abarcan un periodo temporal que va desde el siglo XIV hasta el XVIII y analizadas en el 2016, por lo que se supone que el deterioro de los colores embebidos en la superficie vítrea (compuesta principalmente de silicio, plomo y estaño) no es significativo ni en dicho estudio ni en el presente.

5.1.2.Particularidades

Además de permitir hacer una primera agrupación general de los colores, las imágenes FCIR, nos permiten observar zonas particulares de los azulejos, que, a pesar de no ser fácilmente diferenciables a simple vista, son más notorias en falso color y puede que indiquen algún cambio en la composición de los azulejos.

Caso particular 1.

En el frontal 2 de las Criptas, del lado izquierdo, de forma vertical, se encuentran tres azulejos que parecen joyas desde el punto de vista iconográfico (Imagen 24 y 25).



Imagen 25. Frontal 2 criptas, en el lado izquierdo, enmarcado en amarillo se encuentran los tres azulejos que semejan joyas (perlas).

Al observar la imagen de falso color (Imagen 25, lado derecho), estas joyas presentan en el primer azulejo, una coloración roja y para los otros dos, una coloración púrpura oscura. Afortunadamente para este caso, se ha reportado en la literatura^{3,99} que el rango de coloraciones para los cromóforos de cobalto, incluyen estas dos tonalidades, y también se indica que con frecuencia, a mayor concentración del cromóforo, más intensa es su tonalidad, como probablemente sucede aquí, que el primer azulejo fue pintado con menor cantidad de pigmento que el segundo y tercero.





VIS FCIR
Imagen 24. Detalle de frontal (joyas).

Caso particular 2.

Uno de los motivos típicos del taller de Valladares y estudiados aquí, es el motivo de cuatro azulejos (rombo) ya mencionado con anterioridad. Este motivo compuesto por cuatro azulejos, se encuentra en distintos lugares del complejo Del Carmen, por ejemplo de interés principal a este estudio, en la cubierta de Altar 3 de las Criptas (Imagen 26).



Imagen 26. Cubierta de Altar 3 de Criptas. Se enmarcan dos tipos de azulejos (en amarillo y en rojo) a simple vista iguales. Los detalles de estos dos azulejos se observan en la Imagen 27.

Como se puede observar (Imagen 27), las hojas de la flor de la imagen visible (arriba) en color verde, al compararse en FCIR son distintas (abajo). De acuerdo a la literatura^{85, 98} es posible que el azulejo de la izquierda esté decorado con un material hecho de cobalto, mientras que el de la derecha lo esté con uno de cobre.

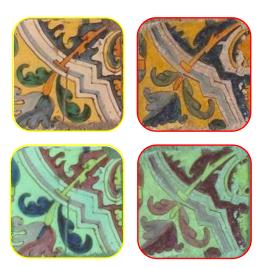


Imagen 27. Ampliación de dos azulejos a simple vista iguales. (Arriba) en luz visible. (Abajo) En FCIR.

Adicionalmente, se han encontrado en este recinto, paneles enteros que repiten el mismo motivo de hojas radiales indicado en Imagen 26, pero que tanto en la imagen visible como en la FCIR, claramente se ven distintos a ellos (Imagen 28).







Imagen 28. Azulejos en unidades de cuatro azulejos de motivo de rombo encontrado en el interior de las Criptas y en el Templo (lambrín).

Es importante mencionar, al respecto de estos últimos azulejos, que con frecuencia la decoración se encuentra desdibujada o desvanecida, y este es un rasgo común en la loza con bajo contenido de estaño respecto a plomo, como fue la técnica usada antiguamente por los europeos (durante siglos) hasta antes del mejoramiento de la técnica por el renacimiento italiano; por lo que no es desatinado pensar que estos azulejos pueden ser de manufactura novohispana hechos por manos inexpertas ante el conocimiento y manejo de la técnica, porque es importante también recordar que en el México prehispánico no se manufacturaba cerámica vítrea.

5.2. Microanálisis

El microanálisis permite observar las estructuras presentes en la pasta y vidriado. De ellas se puede inferir distintos procesos manufactureros o tecnológicos. En este estudio, la microscopía óptica se realizó con el objetivo de observar el grosor de la capa vítrea, sobre tres azulejos de Lima (LimSF_Az01, LimSF_Az02, LimSF_Az04), se excluyó el azulejo LimSF_Az03 pues al tener una decoración enteramente azul se consideró que podía tener un tipo de manufactura diferente a la del esmalte blanco base. También se estudiaron los cuatro azulejos de Puebla.

En la microscopía electrónica, la restricción fundamental para realizar el estudio es respecto al tamaño máximo de las piezas de análisis (7cm de diámetro x 5 cm de grosor) por lo que los únicos fragmentos analizados que cumplen con estas características son LimSF_Az01 y LimSF_Az02.

Es importante señalar que, debido a la naturaleza de este trabajo en su carácter no invasivo y no destructivo, no es posible cortar las piezas y por eso la sección transversal observada corresponde a la sección transversal de los azulejos sin previa preparación en el laboratorio.



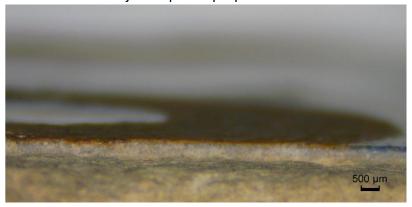


Imagen 29. Azulejo LimSF_Az02 fotografía visible (izq.) y microfotografía óptica de la superficie vítrea (der.).

Generalidades.

Microscopía óptica. La microscopía óptica fue utilizada principalmente para observar la conformación y grosor de la capa vítrea en los azulejos. Como se puede observar en la Imagen 29, el grosor típico de los azulejos se encuentra cercano a los 500 μm, el grosor comúnmente reportado para la mayólica europea de los siglos XVI-XVII está en el intervalo de 200-500 μm⁸¹, si bien no es marcador indiscutible, indica que la técnica de manufactura es de tradición europea (de influencia italiana y española que tuvo alcance en las colonias de los países europeos). También se observa que el tipo de aplicación de la decoración se da en la capa más superficial de la capa vítrea, lo que implica que, para la elaboración, primero se colocaba la capa de esmalte y posteriormente se pintaba sobre ella (*overglaze* o sobrecubierta) típica de regiones españolas como Sevilla, sin embargo, no limitada a esta ciudad. Es importante mencionar esto, porque existen reportes de cerámicas vítreas manufacturadas por indígenas en la Nueva España (*indígena ware*), que de acuerdo a su

entendimiento y al trabajo previo de la cerámica prehispánica, colocaban sobre el cuerpo cerámica un engobe de color, y por encima el vidriado de plomo, en un tipo de bajocubierta⁸⁵.

Microscopía electrónica. La microscopía electrónica se realizó únicamente en los dos fragmentos más pequeños disponibles (LimSF_Az01 y LimSF_Az02), sin toma de muestra o preparación previa, por lo que la sección transversal es sin pulido, sin embargo, es posible observar algunas características importantes de esta sección.



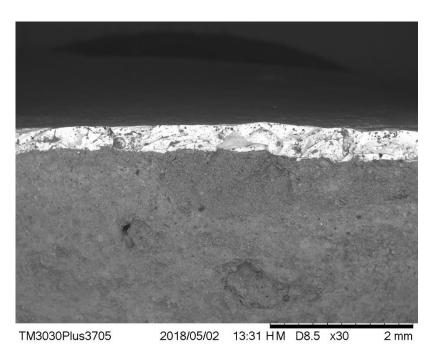


Imagen 30. LimSF_Az01. (Arriba) Imagen visible de la superficie. (Debajo) Microfotografía electrónica de la sección transversal (sin pulir) de este azulejo.

A través de la Imagen 30 (BSE, COMPO) primeramente, es posible observar el grosor de la capa vítrea también cercano a 500 μ m y debido a que el contraste de la imagen está dado en función de la diferencia en el número atómico de los elementos, y a que, a mayor claridad en la imagen, mayor el número atómico, es posible observar que el esmaltado vítreo está formado en su mayoría por elementos químicos mucho más pesados que los de la región de la pasta cerámica (debajo), sin una presencia evidente de inclusiones (los puntos oscuros parecen ser partículas sueltas de silicatos procedentes del cuerpo). También al observar una clara definición entre la región de la superficie y el cuerpo cerámico y al no observar nítidamente una interfase vidriado/cuerpo (del orden de decenas de μ m) ni una

mezcla de las regiones, es posible señalar que primero fue cocido el cuerpo cerámico y posteriormente sobre este, fue aplicado el esmaltado vítreo, es decir, la técnica de la loza estannífera típica de tradición europea.

Al observar con detalle la región vítrea (Imagen 31, arriba) podemos observar que en ella se encuentran atrapadas burbujas de distintos tamaños, desde las más grandes, cercanas a los 400 μm de diámetro hasta las pequeñas de 100 μm de diámetro. Estas burbujas proceden de la eliminación de compuestos volátiles principalmente procedentes del cuerpo cerámico, mayormente por la descomposición de CaCO3 en CO2 aunque también existe contribución de la descomposición de la materia orgánica que queda en el barro y de la eliminación de agua de la arcilla, siendo de éstos, la descomposición de carbonatos la reacción que implica la mayor temperatura (870°C). Cuando el cuerpo cerámico sobrellevó una primera cocción, y mayor a 870°C, los carbonatos se descomponen en su mayoría y no queda gran cantidad, que vayan a seguir reaccionando durante la segunda cocción. Debido a que las burbujas observadas no se encuentran predominando en la sección vítrea, se puede pensar que corresponden a un escape controlado de los materiales volátiles del cuerpo cerámico y que éste último llevo una primera cocción al menos por encima de dicha temperatura, la reportada para la loza estannífera tradicional (800-1200°C).

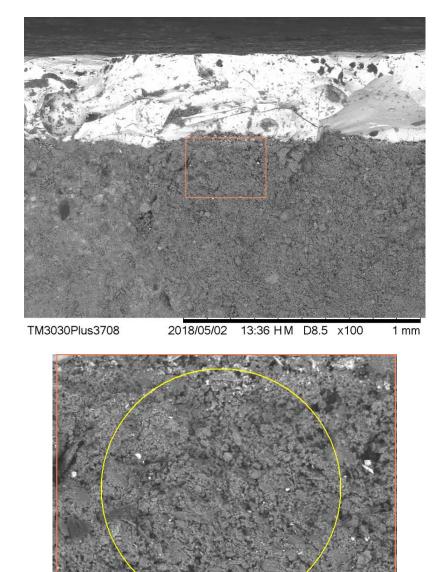


Imagen 31. (Arriba) LimSF_Az01 magnificación x100, en anaranjado se señala la región que se usa después. (Debajo) Región de análisis para EDX. El diámetro del área de análisis para EDX es de 100 micrómetros (aproximadamente).

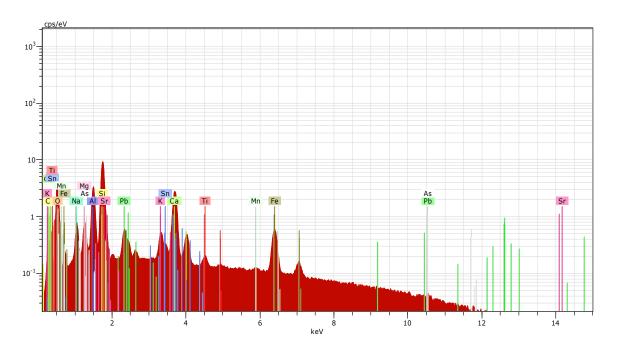


Imagen 32. Espectro EDX para LimSF_Az01 en la región de la pasta cerámica.

Tabla 11. Resultados de análisis elemental de la pasta cerámica de acuerdo a espectro de EDX para LimSF_Az01.

	unn. C	norm.C	Error. C.
Element	[wt.%]	[wt.%]	[%]
Oxygen	35.24	37.8	3.7
<mark>Silicon</mark>	18.82	<mark>20.19</mark>	0.8
<u>Calcium</u>	10.84	<mark>11.63</mark>	0.3
Aluminium	6.32	<mark>6.78</mark>	0.3
<u>Iron</u>	5.11	<mark>5.48</mark>	0.2
Carbon	4.2	4.5	0.5
Lead	3.16	3.39	0.1
Strontium	3.03	3.25	0.1
Sodium	1.7	1.82	0.1
Tin	1.5	1.61	0.1
Potassium	1.2	1.28	0.1
Magnesium	1.09	1.16	0.1
Arsenic	0.51	0.55	0.1
Titanium	0.4	0.43	0
TOTAL	93.25	100	

Pasta cerámica. El análisis de la imagen de la pasta cerámica (Imagen 31) a primera vista indica que la textura de la pasta es homogénea, de partículas finas, sin la presencia de grandes inclusiones, el cuerpo cerámico, a reserva de no ser una sección transversal pulida, no muestra indicios de la fundición/vitrificación de cualquiera de sus componentes. Con el análisis elemental (EDX) (Imagen 32 y Tabla 11) se observa que la composición principal es

de silicio, calcio y aluminio con menores cantidades de hierro; esta composición indica la manufactura del cuerpo cerámico a partir de arcillas calcáreas, otro indicador favorable de la elaboración típica de la loza estannífera y a juzgar por la falta de vitrificación es posible inferir que no fue cocida a más de 1160°C (comienza la fusión de los feldespatos potásicos), posiblemente a una temperatura de amarillo claro (1050°C). Es importante mencionar que la aproximación cuantitativa a la concentración indicada en la Tabla 11 es solamente una estimación aproximada, pues para realizar análisis EDX cuantitativos es indispensable realizar el pulido de la sección transversal del objeto⁴.

Superficie vítrea.

El estudio de la región vítrea desde el mapeo elemental muestra tanto al examinar la sección transversal, como la superficie, que de forma general se encuentra compuesta de plomo y estaño.

Al observar desde el punto de vista superficial en la imagen BSE, dentro del fragmento LimSF_Az02 a magnificación de 200x (Imagen 33), el fondo liso de plomo (al observar el mapeo elemental), sobre el que se encuentran las inclusiones de Si y Sr, en color oscuro (pues, su peso atómico es menor que el peso atómico promedio del vidriado) y en pequeños agregados, se pueden observar en color claro, pequeños puntos probablemente de Sn, debido a que su peso atómico mayor a la composición del vidriado, implica el color claro y brillante sobre el fondo. Las inclusiones de Si es posible que procedan de óxido de silicio debido a que si se trataran de algún tipo de feldespatos (potásicos o calco-sódicos) los elementos Ca y/o Na se concentrarían también en estas regiones. Es probable, que los puntos pequeños de Sn correspondan a cristales de SnO₂, en forma de casiterita (opacificante tradicional del vidriado).

En la imagen BSE de la superficie del fragmento LimSF_AzO1 a magnificación de 2.5kx (Imagen 34) se pueden observar claramente, pequeños puntos brillantes del orden de 0.1 µm de diámetro. Estos puntos se corresponden en el mapeo elemental con estaño lo cual apunta a que se trata de cristales nanométricos de casiterita.

La presencia de los cristales nanométricos, probablemente recristalizados en la vitrificación de acuerdo con Molera $et~al^{106}$, son indicios de algunas características (condiciones, propiedades) del proceso de formación del vidriado. Estas características indican, de acuerdo con Molera $et~al^{106}$ que probablemente, la preparación del esmalte implicó la mezcla de óxido de plomo (PbO) con óxido de estaño (SnO2, casiterita, pero de tamaño mucho mayor al nanométrico, probablemente del orden de unidades de μ m). Posteriormente, y de acuerdo a la referencia anterior¹⁰⁶, la calcinación conjunta de los óxidos, para luego agregar el dióxido de silicio y llevar la mezcla a fusión a una temperatura aproximada de 700°C, de acuerdo con los contenidos típicos de SnO2 (5-10% en peso, por ejemplo, para el caso de LimSF_AzO1 el contenido está cercano al 7%).

Cabe mencionar que las características de los cristales nanométricos como tamaño, número y distribución, dependen tanto de la temperatura de recristalización (inmediatamente después a la fusión de la mezcla) como al tiempo de enfriamiento. De acuerdo a lo reportado¹⁰⁶ los cristales se observan mejor mientras mayor sea la temperatura de la recristalización. Así mismo la tasa de enfriamiento no tiene que ser demasiado rápida o algunas de las moléculas de SnO₂ permanecerán disueltas en la mezcla y no precipitarán para ser recristalizadas.

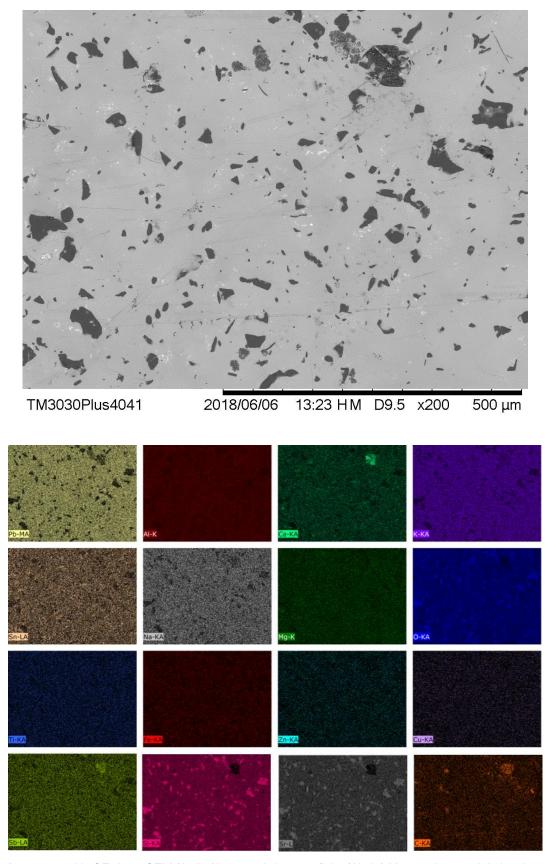


Imagen 33. LimSF_Az02 SEM (Arriba)Imagen de la superficie. (Abajo) Mapeo elemental de la misma.

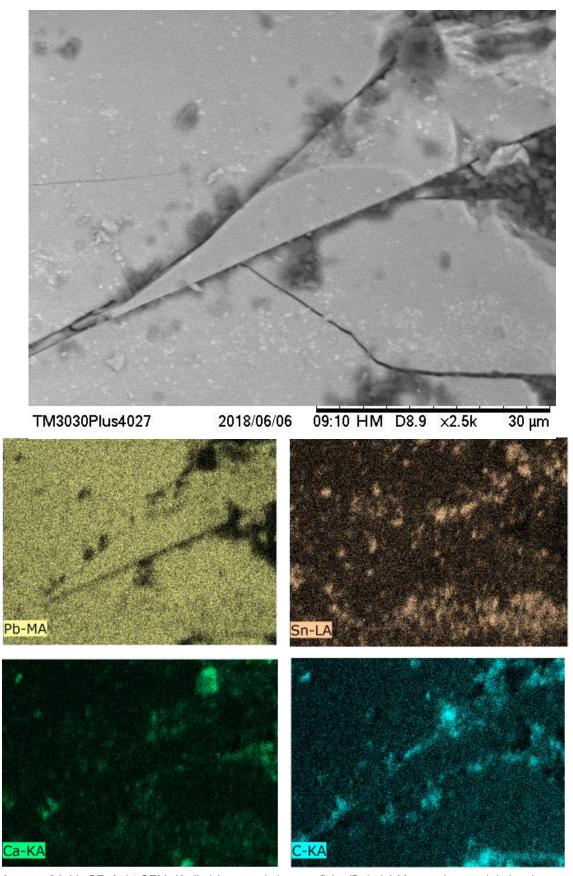


Imagen 34. LimSF_Az01 SEM. (Arriba) Imagen de la superficie. (Debajo) Mapeo elemental de la misma.

5.3. Análisis espectroscópico

Fluorescencia de Rayos X (XRF). El único análisis espectroscópico que fue realizado sobre todos los conjuntos de estudio, como ya se mencionó en la metodología aplicada al caso de estudio, debido tanto a su portabilidad como a su capacidad de análisis fijo en laboratorio, fue el XRF. Con este estudio se realiza un análisis cualitativo y semicuantitativo. Para esto se llevaron a cabo en total, 405 puntos de análisis de los cuales, 260 se obtuvieron *in situ:* 103 de los paneles del templo y 143 de los azulejos del ex convento. El resto, es decir, 145 fueron análisis realizados en el laboratorio: 61 puntos correspondientes a los fragmentos de Lima y 84 a los azulejos de Puebla (Anexo 1).

En función de los azulejos analizados en el complejo Del Carmen, específicamente en la capilla lateral izquierda del templo, se analizaron 50 azulejos de los 105 que conforman el conjunto de estudio, en la capilla lateral derecha se analizaron 10 de 77 azulejos debido principalmente a la restricción del tiempo pues fue el último panel analizado. En el ex convento particularmente en el panel frontal del altar 2 se analizaron 44 de 77 azulejos, mientras que en la cubierta del altar se analizaron 11 de los 32 azulejos.

Los puntos de análisis que fueron tomados sobre los azulejos encontrados en Lima y Puebla anteriormente descritos (61 puntos para Lima y 84 para Puebla) corresponden a la totalidad de los azulejos ya indicados: 4 fragmentos de azulejos de Lima y 4 azulejos completos de Puebla.

Las características detalladas de estos puntos de análisis tales como localización y colores, se encuentran en el Anexo 1.

Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE). Esta técnica espectroscópica se realiza con un acelerador de partículas por lo que las piezas que se pueden analizar son únicamente las que se llevan al laboratorio. De esta forma se realiza una aproximación cuantitativa cuyos detalles se muestran en el apartado 5.3.4. Se analizaron los 4 fragmentos de azulejos de Lima y los 4 azulejos completos de Puebla. Sobre los fragmentos de Lima: LimSF_Az01, LimSF_Az02, LimSF_Az03 y LimSF_Az04; se realizaron 8, 7, 2 y 9 mediciones, respectivamente. Para los azulejos de Puebla: PueSF_Az01, PueSF_Az02 PueSF_Az03 y PueSF_Az04; se realizaron 8, 2, 2 y 11 mediciones respectivamente. Los detalles sobre las regiones analizadas se encuentran en el Anexo 2.

5.3.1.Identificación elemental

Los resultados de la aplicación de las espectroscopías elementales (XRF y PIXE), son identificados dentro de los espectros de rayos X, tanto en la región de la pasta cerámica (donde la pasta se encuentre expuesta) como en la superficie vítrea de los azulejos (Imagen 35), para caracterizar la composición del esmalte se midieron regiones de color blanco, y para la decoración, las regiones de color.

Pasta y esmalte. Los elementos típicos encontrados en la pasta cerámica son Si, Al, Ca, Fe, Sr, P, Rb, Ti, que son característicos de las arcillas calcáreas y sedimentos asociados como impurezas presentes en las materias primas típicas de la elaboración de loza estannífera. Los elementos típicos del esmaltado blanco son: Pb, Sn, Si, As, Rb, K, como se observa claramente en la Imagen 35, y los demás elementos en menores cantidades. Los elementos rodio Rh y Pd son intrínsecos al tubo de rayos X del instrumento de XRF. Es importante mencionar que la intensidad de los rayos X es proporcional a la concentración del elemento en el punto de análisis, sin embargo, también depende de la eficiencia del detector en la región de energía estudiada (la eficiencia es máxima para detectar Fe y Co, y más baja en la región de Al y Sn, por ejemplo) y de la naturaleza de la matriz del material que se irradia 131, por lo que la mayor altura representada en el espectro no necesariamente significa mayor concentración en el objeto.

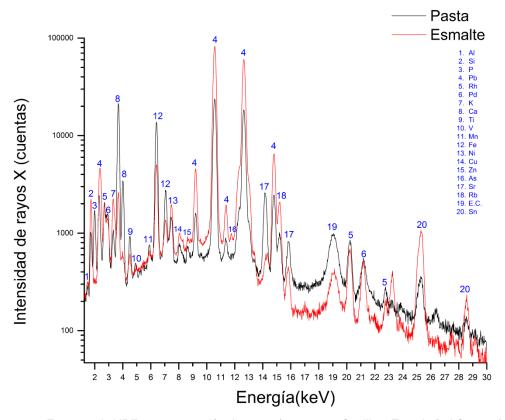


Imagen 35. Espectro de XRF para una región de pasta (punto 129, Capilla 2 Templo Del Carmen) y una región de esmalte (punto 142, Capilla 2, Templo Del Carmen).

Colores. De acuerdo con los análisis elementales, principalmente con el análisis de fluorescencia de rayos X, fue posible observar que dentro de cada uno de los colores (azul, verde, amarillo, anaranjado y negro) estaban presentes un conjunto de elementos químicos propios de esta región (Anexo 3)(Tabla 12). Dentro de este conjunto de elementos químicos presentes se encuentran algunos elementos químicos que, al compararse contra un espectro de esmalte, aumentan notablemente en la intensidad de fluorescencia y/o que

aparecen solamente en un color específico. Estos últimos elementos se marcan en negritas en la Tabla 12.

5.3.2. Caracterización de la composición de los azulejos

Posterior a la identificación de los elementos químicos a través de XRF, PIXE y SEM-EDX es posible realizar una propuesta de los materiales presentes en cada región coloreada de los azulejos analizados (Tabla 12). Se dice que esta identificación material es una propuesta, porque como tal, las técnicas analíticas utilizadas son todas de carácter elemental, no molecular o de estructura química. Sin embargo, cabe resaltar que los materiales aquí propuestos (compuestos químicos o mezcla de sustancias para el caso del esmalte) están basados tanto en la identificación elemental (por tres técnicas diferentes) como por la respuesta de la fotografía IRFC, así como por comparación con los materiales reportados en la literatura para casos similares.

Tabla 12. Relación de las regiones de azulejos con los elementos presentes y una identificación propuesta para los materiales que las constituyen. En negritas se encuentran resaltados aquellos elementos que fueron característicos (diagnóstico) de dicha región ya sea por su mayor intensidad o por su presencia única en ese color.

Región	Elementos presentes (XRF, PIXE, SEM-EDX)	Identificación material propuesta	
Blanco (esmalte)	*Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Rb, Sr, Sn	Esmalte de plomo- estaño (frita alcalina)	
Azul oscuro	Al, Si, Pb, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As , Sr, Rb, Sn	Óxido de cobalto Vidrio de cobalto	
Verde	Al, Si, Pb, K, Ca, Ti, Mn , Fe, Co, Ni, Cu , Zn , As, Sr, Rb, Sn	Óxido de cobre Vidrio de cobre	
Amarillo	Al, Si, Pb, K, Ca, Sb , Ti, Mn, Fe , Ni, Cu, Zn , Sr, Rb, Sn	Óxido de antimonio Antimoniato de plomo	
Anaranjado	Al, Si, Pb, K, Ca , Sb , Ti, Mn, Fe , Ni, Cu, Zn , As , Sr, Rb, Sn Óxidos de hierro Antimoniato de plo		
Negro	Al, Si, Pb, K, Ca, Ba , V, Mn , Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Rb, Sn	Dióxido de manganeso	
Pasta cerámica	*Mg, Al, P, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Rb, Sr, Sn	Arcillas calcáreas, arenilla (posiblemente en mezcla de barros).	

^{*}Elemento observado sólo con SEM-EDX.

La presencia de los compuestos químicos presentes en los materiales que probablemente son causantes del color, puede seguir siendo estudiada a través de distintas técnicas de

análisis. Para el análisis no invasivo y no destructivo se recomienda usar la espectroscopía de reflectancia por fibra óptica (FORS) que también tiene la ventaja de ser portátil y el estudio colorimétrico.

5.3.3.Comparación elemental entre azulejos de Ciudad de México, Puebla y Lima, Perú

En el apartado anterior se mostró una generalización de la presencia de ciertos elementos químicos en cada color. Esta generalización fue construida con base en la presencia/ausencia de elementos químicos en los espectros de cada color y por esto, esta generalización es considerada una caracterización de la composición de forma cualitativa.

Ahora, se da paso a que mediante información semicuantitativa, es decir, mediante los resultados numéricos de las intensidades de los elementos derivadas de dichos espectros, que no son propiamente medida de la concentración (si bien, están relacionados), se busquen tendencias o diferencias en la composición de los azulejos tanto cualitativa como semicuantitativamente (a la par).

En la búsqueda de la(s) tendencia(s) de los azulejos se utiliza la caracterización elemental obtenida por XRF (Anexo 4), debido a que todos los azulejos (in situ y en laboratorio) fueron examinados por esta técnica.

Para encontrar las tendencias se hace uso de métodos estadísticos multivariantes como el análisis de cúmulos, para formar grupos de composición y posteriormente relacionar éstos con diferentes procesos de manufactura o lugares de procedencia. Por lo anterior se consideró importante en esta búsqueda, contrastar los lugares donde fueron encontrados los azulejos. Como ya se comentó, para los azulejos encontrados en Lima, Puebla y Ciudad de México se les asocia un origen común en el taller de Valladares en Sevilla.

El análisis estadístico se realizó sobre diferentes regiones de los azulejos, incluyendo la pasta cerámica (Imagen 36), el esmalte blanco (Imagen 37), el color azul oscuro (Imagen 38), el color amarillo (Imagen 39, arriba) y el verde (Imagen 39, abajo)^F.

89

^F En el Anexo 4 se pueden encontrar todos los detalles de la caracterización elemental (elementos detectados, número de azulejos analizados, número de puntos analizados, incertidumbre asociada a la medición) utilizada para realizar el análisis. La información está ordenada en función de la región del azulejo analizada (pasta o colores) y del grupo de composición, derivado del análisis de cúmulos, al que pertenece cada medición.

Pasta cerámica. De acuerdo con la Imagen 36 podemos observar, en función de la composición elemental de la pasta cerámica de los azulejos, dos grupos claramente diferenciados. El grupo Lima y Puebla (Valladares) y el grupo CDMX. Lo cual podría indicar dos procedencias distintas, el grupo Valladares, probablemente atribuido a la fabricación sevillana en el taller de dicha familia, mientras que el grupo CDMX de fabricación distinta, posiblemente en los talleres novohispanos. Este nombre (CDMX) se le da así porque estos azulejos fueron localizados, todos, en el complejo Del Carmen (que incluye la cubierta de altar 3 y el frontal de altar 2 de las Criptas; así como los frontales de las capillas laterales, aguí llamadas 1 y 2 del Templo Del Carmen.) La diferencia principal entre estos dos grupos se encuentra en la proporción Ca/Si y Fe/Si (Tabla 13) de estos dos grupos, estas características son propias de la pasta cerámica. El Grupo Lima-Puebla presenta una proporción Ca/Si cercana a 20, mientras que el grupo CDMX presenta una proporción de Ca/Si cercana a 30. Es importante hacer énfasis en que esta proporción no es equivalente a la proporción per se de las materias primas, sino más bien a una proporción de los picos de los espectros de XRF, la cual si bien se puede corresponder a la cantidad presente en la materia prima, no es tal cual la misma proporción.

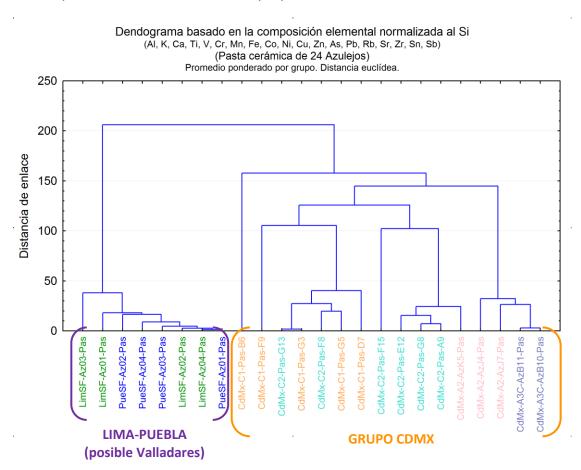


Imagen 36. Dendograma basado en la composición elemental correspondiente a las pastas cerámicas.

Tabla 13. Proporciones de los elementos principales estimadas en función de las intensidades de rayos X (espectros de XRF) para los dos grupos encontrados en el análisis de cúmulos.

		Al/Si	K/Si	Ca/Si	Fe/Si	Rb/Si	Sr/Si
	LimSF-Az03-Pas	0.1	0.7	47	23	0.1	1.7
	LimSF-Az01-Pas	0.1	1.1	5	28	0.2	0.6
LIMA-	PueSF-Az02-Pas	0.0	0.3	7	11	0.0	0.5
PUEBLA	PueSF-Az04-Pas	0.1	1.0	24	23	0.1	1.0
(posible	PueSF-Az03-Pas	0.1	0.6	20	15	0.1	1.0
Valladares)	LimSF-Az02-Pas	0.1	1.1	15	18	0.1	0.7
	LimSF-Az04-Pas	0.1	0.8	17	17	0.1	0.7
	PueSF-Az01-Pas	0.1	0.9	18	17	0.1	0.9
	PROMEDIO	0.1	0.8	19	19	0.1	0.9
	CdMx-C1-Pas-B6	0.0	0.7	2	3	0.1	0.2
	CdMx-C1-Pas-F9	0.1	1.9	37	48	0.3	1.9
	CdMx-C2-Pas-G13	0.1	1.4	23	29	0.1	1.2
	CdMx-C1-Pas-G3	0.1	1.1	23	30	0.1	1.1
	CdMx-C2-Pas-F8	0.1	2.5	41	26	0.6	3.1
	CdMx-C1-Pas-G5	0.2	2.3	53	29	0.1	3.7
	CdMx-C1-Pas-D7	0.1	1.4	73	20	0.1	3.8
	CdMx-C2-Pas-F15	0.1	1.2	27	33	0.1	1.4
	CdMx-C2-Pas-E12	0.1	1.0	22	28	0.1	1.1
CDMX	CdMx-C2-Pas-G8	0.1	1.1	28	38	0.1	1.2
	CdMx-C2-Pas-A9	0.1	1.4	33	43	0.1	1.3
	CdMx-A2-AzK5-Pas	0.0	0.5	19	17	0.1	1.6
	CdMx-A2-AzJ4-Pas	0.0	0.6	8	12	0.0	1.2
	CdMx-A2-AzJ7-Pas	0.0	1.2	24	40	0.1	1.7
	CdMx-A3C-AzB11- Pas	0.1	0.7	35	20	0.2	2.1
	CdMx-A3C-AzB10- Pas	0.1	0.5	33	20	0.2	2.0
	PROMEDIO CDMX	0.1	1.2	30	27	0.2	1.8

Esmalte blanco. En función de la composición química elemental de los esmaltes blancos en los azulejos, se puede observar (Imagen 37) de nuevo, dos grandes grupos. El grupo de Lima y Puebla (Valladares) y el grupo de la CDMX (que incluye templo y criptas del Carmen). Corroborando lo observado en el análisis de pastas.

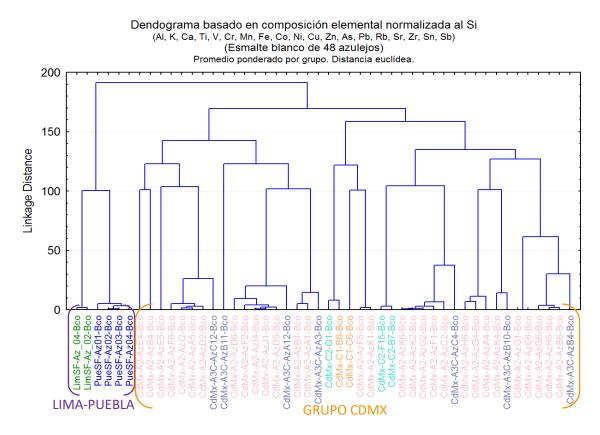


Imagen 37. Dendograma basado en la composición elemental correspondiente a la región del esmaltado blanco.

Como se puede observar en la Imagen 37 el número de los azulejos analizados en función de la región blanca (48) es mayor respecto a los azulejos analizados en relación a la pasta cerámica (24). Esto es debido a que, por la naturaleza no invasiva y no destructiva del estudio, la pasta examinada correspondió a los azulejos que por algún percance exhibieran la pasta expuesta de algún azulejo. Por otro lado, el esmalte de color blanco en los azulejos de mayólica es el componente principal en esta técnica cerámica y por tanto es muy común encontrarlo en la composición artística de los paneles de azulejos del recinto Del Carmen y por ende, es más numeroso su análisis.

Decoración: colores. El análisis de cúmulos fue realizado sobre tres colores de la decoración: azul oscuro (Imagen 38), amarillo (Imagen 39, arriba) y verde (Imagen 39, abajo). Se utilizaron estos colores pues contenían regiones lo suficientemente amplias (al menos 1cm²) y numerosas como para que fuera posible la comparación de los resultados entre azulejos.

Con los resultados del análisis estadístico de los colores azul oscuro, amarillo y verde, se corrobora, dentro de cada uno, la formación de dos grupos de composición.

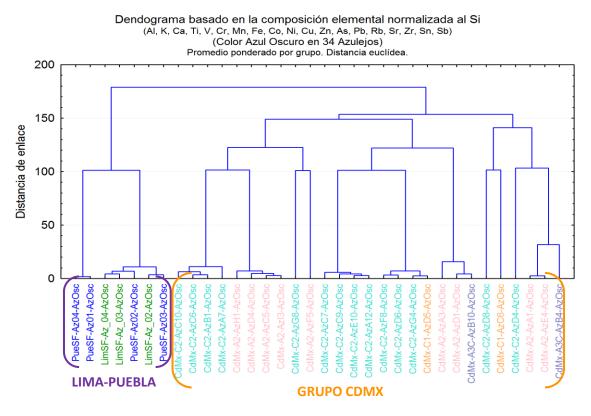
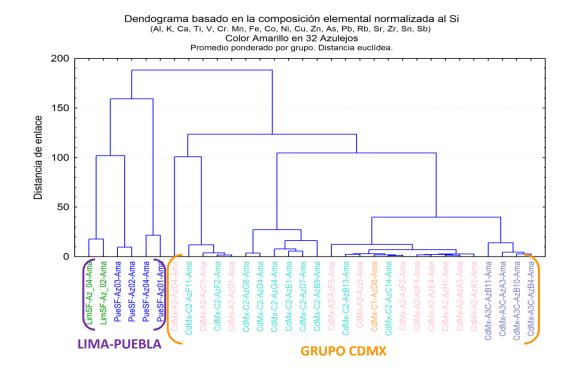


Imagen 38. Dendograma basado en la composición elemental de la región de color azul oscuro de los azulejos.



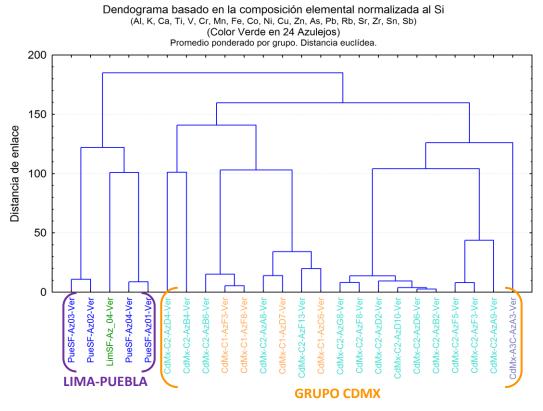


Imagen 39. (Arriba) Dendograma de la composición elemental para el color amarillo. (Debajo) Dendograma de la composición elemental para el color verde.

Cabe mencionar que el análisis del esmalte blanco y de los tres colores incluye a los cuatro azulejos de Puebla que constituyen el motivo foliado descrito como típico de Valladares (grupo Valladares) pero los siete azulejos encontrados en "CdMx-A3C" también constituyen el mismo motivo (Imagen 40).





Imagen 40. (Izq) Azulejos encontrados en cubierta de Altar 3 de Criptas, Del Carmen, CDMX. (Der.) Azulejos encontrados en Puebla asociados al ex convento de San Francisco.

Lo cual puede indicar que si las piezas de Lima y Puebla, en efecto proceden de Sevilla, que existía otro lugar en donde se manufacturaban los mismos motivos, con distintas materias primas (como se nota en pasta, esmalte y colores), posiblemente en los talleres novohispanos, porque a juzgar por la decoración y los indicios de la manufactura (sin mucho corrimiento del esmalte) es posible relacionar las piezas encontradas en Ciudad de México, con trabajadores experimentados en el uso de la técnica de la loza estannífera, así como de la decoración.

5.3.4. Estimación de la concentración de los elementos en esmalte y pasta cerámica

Una vez que se identificaron los grupos de composición de los azulejos (Lima-Puebla y CDMX), se busca estimar la concentración de los elementos presentes en la superficie vítrea (blanco) y en la pasta cerámica de los azulejos con el objetivo de establecer los parámetros cuantitativos que definen los grupos.

Para realizar la estimación de la concentración elemental se necesitó realizar el análisis PIXE del conjunto de azulejos presentes en LANCIC, es decir los azulejos procedentes de Lima y puebla, pues estos azulejos funcionaron como referencia secundaria en esta investigación.

La referencia secundaria de azulejos fue caracterizada mediante PIXE, a partir del uso de materiales de referencia certificados (referencias *primarias* pues proceden del *National Institute of Standards and Technology*, NIST). De esta forma, fue posible estimar la concentración de los elementos presentes (Anexo 5).

Para realizar el cálculo de la aproximación a la concentración es importante tomar en consideración que, los materiales de referencia utilizados en cualquier análisis, deben tener una composición similar a las muestras de análisis, en términos de los elementos presentes, su concentración y la densidad del material debería ser cercana. Para el caso de los vidrios alcalinos de plomo opacificados por estaño, como es el caso de los esmaltados de la loza estannífera, se refiere en la literatura una composición de PbO desde el 16 al 35% en peso⁷⁷, hasta los producidos en la Europa medieval con contenidos de hasta 60%⁵⁹ al 70%¹⁰⁶, (5-10)% de SnO₂, de (10-40)% de SiO₂ ¹⁰⁶ y con una densidad aproximada a 2.8 g/cm³ (vidrios con alto contenido de plomo). Además cabe mencionar que en la actualidad, no existen muchos materiales de referencia certificados que cumplan con dichas condiciones, además de con un contenido variable de SnO₂, por este motivo se utilizaron las referencias de vidrio del NIST SRM 1411 y SRM1412 (para detectar Pb) y de suelo Montana 2711 (para detectar elementos típicos de arcillas y sedimentos).

La referencia secundaria fue utilizada porque para este conjunto de piezas (Lima y Puebla) se tenía también la información de la fluorescencia de rayos X y de esta forma fue posible establecer una posible relación entre la concentración estimada en las piezas y la intensidad de rayos X fluorescentes. De esta forma es posible posteriormente, estimar la concentración de los azulejos colocados in situ a través de la intensidad de rayos X fluorescentes. Sin embargo, para realizar esta aproximación es necesario tomar en cuenta que se está dando por hecho que los azulejos en el reciento tienen una composición muy similar a los analizados en al laboratorio en cuanto a los parámetros antes descritos como composición cualitativa, cuantitativa y densidad. Sin embargo, como ya se vio en los dendogramas los azulejos del conjunto de referencia y los azulejos de El Carmen son distinguibles, y a este respecto es posible decir que esta información no se conocía al principio de la investigación y también que la composición, en principio, debe ser más parecida entre azulejos de

mayólica de distintas procedencias que entre una mayólica y un vidrio de plomo (el caso de una de las referencias primarias NIST utilizadas).

Los resultados de las estimaciones a la concentración elemental tanto del conjunto de referencia secundario (grupo Lima-Puebla) como de los azulejos Del Carmen (grupo CDMX) se encuentran en el Anexo 6.

Es importante resaltar que, para los azulejos Del Carmen solamente se realizó la estimación aproximada de la concentración en los elementos principales o mayoritarios (mayores al 1% en peso) para la superficie vítrea (blanco) y para la pasta. Lo anterior bajo dos premisas importantes. La primera es que se tratan de las dos regiones fundamentales (blanco y pasta) de cualquier azulejo de mayólica y en ocasiones no se encuentran los mismos colores en distintos azulejos. La segunda es que se considera que los elementos que en la referencia secundaria se encontraron en un porcentaje mayor al 1%, son también los elementos mayoritarios en los azulejos Del Carmen debido a que su composición es similar.

A continuación, se recopilan las concentraciones elementales estimadas en el esmalte y la pasta para el grupo Lima-Puebla y CDMX. Estas concentraciones se consideran representativas de cada grupo, es decir, son el promedio y la desviación estándar (D.E.) de cada grupo como se encuentra en el Anexo 6. Estas concentraciones pueden estar reportadas para los elementos presentes o para el óxido más común (encontrado en mayólica) asociado a cada elemento.

Esmalte.- Los resultados del análisis de concentraciones permiten resumir que el grupo Lima-Puebla, probablemente asociado a la manufactura sevillana en el taller de Valladares, presenta un contenido de plomo y de estaño mayor que a los azulejos encontrados en el complejo Del Carmen (Tabla 14). En función de los óxidos es posible decir, que un azulejo prototípico^G del grupo Lima-Puebla tendría aproximadamente 60% de SiO₂, 2% de CaO, 5% de K₂O, 3% de Al₂O₃, 19% de PbO, y 6% de SnO₂. Un azulejo hipotético típico del grupo CDMX tendría aproximadamente 60% de SiO₂, 2% de CaO, 4% de K₂O, 2% de Al₂O₃, 15% de PbO, y 4% de SnO₂.

el azulejo típico del grupo CDMX ver Tabla 39.

97

^G Un azulejo hipotético típico está construido con el promedio (redondeado al siguiente número entero si la parte decimal es mayor a 0.5) de la concentración estimada del óxido asociado a cada uno de los elementos principales (Si, Ca, K, Al, Pb y Sn) calculado en Anexo 6. Para el azulejo típico del grupo Lima-Puebla, en función de sus óxidos ver Tabla 37, para

Tabla 14. Concentración estimada de los elementos principales presentes en la región vítrea (promedio por grupo, siendo un grupo Lima-Puebla y otro CDMX). Los azulejos analizados para el grupo Lima-Puebla es de 6 con un total de puntos de puntos de análisis de 8. Los azulejos analizados para el grupo CDMX son 42 con 50 puntos de análisis (ver Anexo 6). "D.E" significa "desviación estándar".

Esmalte	Lima-Puebla (%)		CDMX (%)	
	Promedio±D.E		Promedic	b±D.E
Sn	4.4	1.1	3.2	0.8
Pb	17.4	2.5	13.9	0.6
Si	29.3	0.7	27.9	0.7
Ca	1.1	0.1	1.1	0.1
К	4.1	0.5	3.4	0.7
Al	1.7	0.4	1.2	1.3

Tabla 15. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos principales presentes en la región vítrea de los dos grupos de azulejos Lima-Puebla y CDMX. El intervalo es igual al promedio del óxido ± 1desviación estándar. Los azulejos analizados para el grupo Lima-Puebla es de 6 con un total de puntos de puntos de análisis de 8. Los azulejos analizados para el grupo CDMX son 42 con 50 puntos de análisis (ver Anexo 6).

Esmalte	Lim-Pue (%)	CDMX (%)
PbO	16-21	14-16
SnO ₂	4-7	3-5
SiO ₂	58-61	61-64
CaO	1.4-1.8	1.4-1.8
K₂O	3-5	4-6
Al ₂ O ₃	0-5	2.5-4

Pasta cerámica. Para el análisis de pastas se pudieron calcular los resultados de la Tabla 16 para los elementos principales de la composición en función de sus óxidos. Sin embargo, la diferenciación entre los dos grupos se da principalmente a proporciones intrínsecas de la pasta: la proporción Ca/Si y Fe/Si es mayor en las pastas de CDMX que la de Lima-Pueblan(Tabla 13) estimada a partir de la intensidad de rayos X (espectro de rayos X) y no a una concentración dada. A pesar de esto fue posible calcular en función de óxidos un azulejo

prototípico^H del grupo Lima-Puebla con 49% de SiO₂, 25% de CaO, 2% de K_2O , 10% de Al₂O₃ y 5% de Fe₂O₃. Por otro lado, un ejemplo hipotético típico de azulejo del grupo CDMX contendría 47% de SiO₂, 19% de CaO, 1% de K_2O , 4% de Al₂O₃ y 4% de Fe₂O₃.

Tabla 16. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos principales presentes en las pastas. El intervalo es igual al promedio del óxido ± 1desviación estándar. Los azulejos analizados para el grupo Lima-Puebla es de 8 con un total de puntos de puntos de análisis de 12 y los azulejos analizados para el grupo CDMX son16 con un total de puntos de análisis de 16 (ver Anexo 6).

Pasta cerámica	Lim-Pue (%)	CDMX (%)
Al ₂ O ₃	5-14	1-6
SiO ₂	37-62	47-48
K₂O	0.8-2.3	1.1-1.7
CaO	11-39	10-29
Fe ₂ O ₃	4-6	3-5

-

^H Un azulejo prototípico o hipotético típico está constituido por el promedio (redondeado al siguiente número entero si la parte decimal es mayor a 0.5) de la concentración estimada del óxido asociado a cada uno de los elementos principales Si, Ca, K, Al y Fe) calculado en Anexo 6. Para el azulejo típico del grupo Lima-Puebla, en función de sus óxidos ver Tabla 41, para el azulejo típico del grupo CDMX ver Tabla 43.

Capitulo 6. Discusión final e interpretación en el contexto histórico

6.1. Discusión final

En este trabajo se presentó la evidencia material que permite confirmar que la elaboración de todos los azulejos sigue la tradición europea de la loza estannífera.

Esta evidencia incluye las aportaciones de las distintas técnicas analíticas aquí presentadas como fueron la fotografía IRFC, las técnicas de imagen microscópicas (y de modo más general el microanálisis), la espectroscopía elemental XRF portátil que permitió la clasificación de los azulejos en función de su composición química y la espectroscopía PIXE permitió generar una primera aproximación cuantitativa de los parámetros que definen los grupos de composición. Dichos estudios analíticos permitieron describir las características materiales de las dos regiones más importantes de las cerámicas vítreas: la pasta cerámica y la superficie (que contiene a la decoración).

En la pasta cerámica se observaron (en los casos que pudieron ser examinados en el microscopio) (1) indicios de una segunda cocción de los objetos cerámicos por la clara diferenciación y no mezcla de regiones de superficie vítrea y cuerpo cerámico, (2) ausencia de interfase vidriado-cuerpo de gran tamaño (aunque esto puede atribuirse a que la sección transversal no es pulida por tratarse de un estudio no invasivo y no destructivo) y (3) el cuerpo cerámico tiene una apariencia de pasta fina, sin vitrificación, típico de la loza estannífera cocido por debajo de 1160°C. No es posible observar estas características en los azulejos colocados en El Carmen sin que sea de una forma invasiva (remoción de una muestra) por lo que es necesario evaluar si es necesario una confirmación de microscopía electrónica para observar las características de la manufactura mediante la técnica de la loza estannífera o si es suficiente con la caracterización no invasiva elemental.

En la superficie vítrea se observó que no hay presencia de una gran cantidad de burbujas en el vidriado, y las que se encuentran, por su tamaño y proporción permiten pensar en un escape controlado de gases del cuerpo cerámico cocido y por tanto por encima de los 870°C, siendo entre 800-1200°C para la loza estannífera tradicional. Esta sección, de acuerdo con el análisis elemental, está formada por grandes cantidades de Si, Pb y Sn, mientras que en el microanálisis, sobre las piezas especificadas, se pueden observar partículas nanométricas superficiales de Sn que apuntan a la recristalización del SnO₂ en forma de casiterita. Siendo este vidriado de acuerdo con Molera *et al.*¹⁰⁶ preparado a partir de una frita de plomo, estaño y óxido de silicio (por lo menos, aunque también es posible que se incluyeran los metales alcalinos como Na y K en la formación de la frita).

En la decoración presente, es probable que los colores fueran preparados siguiendo las recetas típicas señaladas en el tratado de Piccolpasso y encontradas en mayólicas europeas, por la coincidencia entre los resultados aquí obtenidos por IRFC y el trabajo de Meucci y Carratoni ³ acerca de mayólica italiana y también por los elementos típicos encontrados en los colores como: Pb, Sn y Zn en amarillo, Pb, Fe, Sb en anaranjado y café, Cu en verde, Co, Ni, As y K en azules, y Mn y Ba en negro.

Posteriormente se presentó la evidente separación de los azulejos en dos conjuntos. El primer grupo conformado por los cuatro azulejos encontrados en Puebla y los cuatro fragmentos de azulejos obtenidos de Lima, mientras que el segundo grupo está compuesto por los azulejos de la Ciudad de México.

Es importante recordar algunas particularidades del primer grupo. En éste se encuentran los cuatro azulejos con el motivo foliado, históricamente relacionado al taller de Valladares (Puebla) y los fragmentos (Lima) que visualmente forman un conjunto muy heterogéneo no necesariamente, a primera vista, asociados a los anteriores, sobre todo en relación a la apariencia de la pasta. La pasta en los azulejos de Puebla se observa anaranjada rosácea y compacta mientras que la pasta en los fragmentos de Lima tiene diferentes colores y texturas, desde blanca amarillenta y desmoronable (LimSF_Az03), pasando por una pasta anaranjada rosácea pálido y medio compacta (LimSF_Az02), y por una anaranjada-café y compacta (LimSF_Az04) hasta una anaranjada muy rojiza y compacta (LimSF_Az01). La descripción física de la pasta fue de forma subjetiva y queda claro que para hacer una comparación de colores sería necesario un estudio colorimétrico. Por otro lado, cabe recordar que al azulejo LimSF_Az01 se le asoció una posible producción local en los talleres limeños de acuerdo a la Dra. Yanes; mientras que los otros tres fragmentos son asociados a la posible producción sevillana en el taller de Valladares.

No solamente existen discordancias del tipo visual en las pastas como las mencionadas en el párrafo anterior, sino que también existen otro tipo de criterios que permitieran inferir un agrupamiento de azulejos distinto al arrojado por el análisis de cúmulos. Por ejemplo, en función del criterio de cercanía geográfica (y la influencia de esto en las materias primas), era factible pensar que los azulejos de CDMX y Puebla estarían en el mismo grupo. Otro ejemplo es que, por compartir un motivo decorativo históricamente relacionado a un taller específico, se podía pensar que los azulejos de CDMX y Puebla con el motivo foliado estarían dentro del mismo grupo.

Sin embargo, si se considera válido el postulado de procedencia "existe mayor variabilidad en la composición entre distintas fuentes (de materias primas o de lugares de procedencia) que dentro de las mismas fuentes" lo que estamos viendo es que, en función de los elementos químicos, el análisis de cúmulos al agrupar a los azulejos de Lima con los de Puebla y a los de El Carmen en otro grupo, indica que los primeros dos comparten una procedencia que difiere de los terceros. Estos resultados no sólo se obtuvieron al examinar una región de los azulejos, sino tres distintas: la pasta cerámica, el esmalte blanco y en la decoración de color azul oscuro, amarillo y verde.

Avanzando un paso más allá, si al grupo Lima-Puebla se le asocia su origen en el taller sevillano de Valladares de acuerdo al supuesto contrato de compra-venta asociado a tres de los azulejos de Lima y al motivo foliado de los cuatro azulejos de Puebla; se puede pensar que dichos azulejos fueron exportados tanto a Puebla (incluso con la gran presencia de talleres cerámicos en la ciudad) como a Lima. Sin embargo, para sustentar por completo esta hipótesis es indispensable ampliar el análisis utilizando azulejos encontrados en el taller de Valladares en Sevilla.

Las diferencias y las composiciones propias de los azulejos típicos en cada uno de estos dos grupos, se pueden dividir en función de la pasta, el esmalte cerámico y los colores. La información a detalle tanto de la intensidad de rayos X de los elementos químicos (normalizada -o dividida- respecto a la intensidad de silicio dentro de esa misma medición) como de la concentración calculada para los elementos se encuentra reportada en el Anexo 4 y Anexo 5 de esta tesis.

Dentro de la pasta lo que permite distinguir entre los dos grupos de composición es que la proporción de las intensidades de rayos X de Ca/Si y Fe/Si para CDMX es mayor (Ca/Si=30, Fe/Si=27) que para Lim-Pue (Ca/Si=19, Fe/Si=19). Esto es un claro indicador que las pastas de las dos producciones son distintas a pesar de que como tal, no se trata de una concentración dada. La estimación de los óxidos de los elementos principales presentes para un azulejo prototípico hipotético de CDMX contendría 47% de SiO₂, 20% de CaO, 1.5% de K₂O, 4% de Al₂O₃ y 4% de Fe₂O₃, mientras que uno de Lim-Pue presentaría 50% de SiO₂, 25% de CaO, 2% de K₂O, 10% de Al₂O₃ y 5% de Fe₂O₃.

Dentro del esmalte cerámico los elementos diagnósticos que permiten diferenciar entre los dos grupos de composición son el Pb y el Sn, por su contenido, siendo Lim-Pue el grupo con mayor contendido (Pb: 17% y Sn: 4%) respecto al grupo CDMX (Pb: 14% y Sn: 3%). En función de los óxidos es posible decir, que un azulejo prototípico del grupo Lima-Puebla tendría aproximadamente 60% de SiO₂, 2% de CaO, 5% de K₂O, 3% de Al₂O₃, 19% de PbO, y 6% de SnO₂, y uno de CDMX tendría aproximadamente 60% de SiO₂, 2% de CaO, 4% de K₂O, 2% de Al₂O₃, 15% de PbO, y 4% de SnO₂.

Los colores que mejor pueden evidenciar la diferencia de grupos de composición son el azul oscuro, amarillo y verde. Aún queda pendiente caracterizar a profundidad estos colores, por ejemplo mediante colorimetría, FORS, FTIR o Raman.

6.2.Interpretación de la caracterización material en el contexto histórico

El grupo de la CDMX contiene a los azulejos colocados en los tres frontales de altar y en la cubierta de uno de éstos.

Los azulejos de la cubierta presentan el motivo foliado dividido en unidades de 4 azulejos atribuido al taller de Valladares. Una peculiaridad importante de la cubierta es que algunos de sus azulejos presentan defectos evidentes en la decoración. Estos defectos o imperfecciones pueden observarse como el desteñimiento/deslavamiento de los colores (Imagen 41).

El desteñimiento o corrimiento de los colores era un problema común de los fabricantes de la loza de plomo antes de que se descubriera que al añadir una cierta proporción de estaño contra plomo era posible la "fijación" de los colores, como se describió ya en el Capítulo 1. Lo que lleva a pensar que tal vez las personas que fabricaron los azulejos de la cubierta de Altar 3 eran neófitos en la técnica de la loza estannífera; sin embargo, el enorme parecido con el motivo foliado en términos de la finura en la ejecución de las formas y colores pondría en duda esta proposición, pues está claro que alguien que manejaba con maestría la ejecución de los detalles de la decoración estaba familiarizado con la técnica de la loza de plomo y estaño.

Lo que queda claro respecto a los azulejos de la cubierta es que los colores se mezclaron y la causa de esto probablemente sea la baja proporción de Sn/Pb. Por tanto se realizó el cálculo de esta relación en los tres frontales de Altar y en la cubierta de Altar del complejo Del Carmen (grupo CDMX) y en el grupo de azulejos de Lima-Puebla (Anexo 7).

Al comparar la relación porcentual de Sn/Pb se encontró que los azulejos de la cubierta de Altar 3 presenta el promedio de Sn/Pb más bajo de todo el grupo CDMX: 10.5%, contra el promedio del grupo 23.1% (Anexo 7). Con lo cual se confirma que algunos de estos azulejos presentan defectos en la decoración debido a la baja fijación del color debido, a su vez, a la baja proporción Sn/Pb. Cabe mencionar que si bien aquí se usa el término relativo "baja" (proporción) es en referencia a la proporción del grupo. Sin embargo, puede ser que esta sea la mínima proporción adecuada (o cercana a la mínima) para permitir que los colores no se corran durante la cocción del esmalte.



Imagen 41. Detalles de la cubierta del Altar 3 del ex convento Del Carmen donde se pueden ver las imperfecciones en la decoración. En el azulejo D1 se puede ver el corrimiento del azul al blanco y el desdibujado de las líneas negras. En el azulejo C3 y C4 también se observa como el color azul invade las zonas de blanco y anaranjado y los contornos en negro se ven imprecisos. El azulejo A5 y A6 muestran un evidente corrimiento y mezcla de los colores azul, anaranjado, blanco y amarillo. El azulejo A5 muestra la mezcla de la línea negra en el fondo verde. El azulejo C13 muestra el contorno negro difuso en todos los bordes. En los azulejos A14 y A15 se muestra la mezcla de colores en la región central azul, así como la difusión dela línea de contorno negra en las hojas verdes.

A pesar de que los azulejos de la cubierta del ex convento Del Carmen tengan la menor proporción de Sn/Pb de todos los azulejos del complejo, pertenecen al mismo grupo composicional. Esto habla de que seguramente fueron manufacturados con las mismas materias primas y de forma similar. Entonces es posible pensar que los fabricantes de los azulejos de la cubierta, comenzaron manufacturando copias del motivo más famoso de Valladares en lo que encontraban la proporción mínima de Sn/Pb que permitiera que las piezas no sufrieran imperfecciones en la decoración. Es probable que posteriormente, los mismos artesanos, al haber optimizado la técnica de manufactura, crearan los frontales de los altares Del Carmen, muy similares a los frontales creados por el taller de Valladares en Sevilla (Imagen 42).



Imagen 42. Frontal de Altar de Santa Justa y Santa Rufina. Museo de Bellas Artes de Sevilla, atribuido a Hernando de Valladares, s. XVI. Tomado de "Santas Justa y Rufina" Wikipedia, 2018¹³¹.

Una de las razones para haber utilizado bajo contenido de Sn respecto a Pb es la falta de materias primas que se ha reportado para la Nueva España³⁷, tanto para los anteriores insumos como para la arena rica en SiO₂, llegando a importar hacia la capital de la Nueva España, arena de esta calidad desde Veracruz⁶; y a pesar de que a mediados del siglo XVII se establecieran las ordenanzas que regulaban la fabricación de cerámica incluyendo mayólica⁶³, continuamente se violaban las reglas establecidas en ellas, pues para la población no había indicios de la baja proporción de los materiales, especialmente para el estaño, pues los productores lograban la misma apariencia de las piezas^{6,25,124}.

Los azulejos colocados en El Carmen, pueden ser considerados presuntas copias de los azulejos fabricados en el taller de Valladares, si se considera que los azulejos del grupo Lima-Puebla son procedentes de dicho taller (por la presencia del contrato de compra-venta). Es también posible que estas copias hayan sido manufacturadas en la Nueva España, sin embargo, no es posible confirmar estos planteamientos hasta no haber realizado los mismos análisis realizados en este trabajo en azulejos que con certeza se conozcan que fueron hechos por Valladares en Sevilla.

La presencia de copias en la Nueva España de los azulejos manufacturados en el taller de Valladares tendría sentido por dos razones. La primera es que estas copias, si se hacían pasar por ser de origen europeo, podrían venderse en la Nueva España a mayor precio (respecto a la cerámica hecha en el Nuevo Mundo) por el prestigio que esto implicaría. La

segunda razón es que estas copias podrían haberse vendido a menor precio respecto a la cerámica sevillana importada con la decoración muy similar a la original.

El mismo taller cerámico que manufacturó los azulejos de El Carmen analizados en esta investigación (tres frontales de altar y una cubierta de altar), puede que haya vendido más azulejos en la región, por ejemplo, se ha reportado la presencia de azulejos del motivo foliado en el antiguo ex convento carmelita Santa Teresa la Antigua (hoy museo ex Teresa Arte Actual) y cercano al Templo Mayor en el centro de la Ciudad de México¹³². Además existen estudios que indican que algunas de las cerámicas encontradas en distintas excavaciones en el actual Centro Histórico de la Ciudad de México, tradicionalmente considerados ibéricos corresponden a copias novohispanas de arquetipos españoles³⁷ y también se ha señalado que "quien fabricara mayólica en México emulando los modelos originales ibéricos a precios parecidos a los de la península dominaría un amplio mercado"³⁷, es importante notar que al referirse a los "precios en la península" se refiere a que el precio de cada pieza era más bajo en la península porque no incluía el costo de transporte transatlántico.

Por otro lado, si posteriormente se demuestra que los azulejos pertenecientes al grupo Lima-Puebla no fueron fabricados en el taller de Valladares, es razonable pensar que los azulejos de la CDMX sí pudieran serlo. De cualquier forma, es necesario aumentar el número de azulejos analizados y sobre todo se recomienda realizar el análisis en los paneles de azulejos colocados en los frontales de Altar del templo de San Francisco y Santo Domingo en Lima, Perú, en los frontales de Altar atribuidos a Valladares en Sevilla como el de la Imagen 42 así como en algunos azulejos recuperados de su taller en Sevilla.

En cualquier caso, es probable que el taller (o en dado caso, los talleres) que manufacturaron los azulejos del grupo composicional de El Carmen y de Lima-Puebla, fueran trabajadores experimentados en el manejo de la loza estannífera. La explicación es que para lograr los acabados observados en estos azulejos fue necesario el amplio conocimiento y la manufactura con alto grado de complejidad pues se incluía el de los pesos y medidas, de la producción correcta de las fritas, de las proporciones de los óxidos para la coloración, de la importancia de continuar utilizar óxido de estaño (aunque su proporción se tenga que reducir) para lograr el acabado opaco y la fijación de los colores.

De forma comparativa, existen otros azulejos colocados en el complejo Del Carmen, que a pesar de que intentan imitar el motivo foliado típico de Valladares, claramente indican a otro tipo de manufactura presumiblemente más inexperto en el manejo de la técnica como lo podemos ver en la Imagen 43. Sin embargo, esta es otra posible vertiente de la investigación futura.





Imagen 43. Fotografías tomadas de los azulejos colocados en los lambrines de la Capilla 1 (lateral izquierda) del Templo Del Carmen, Ciudad de México. El motivo presentado es el motivo foliado asociado al taller de Valladares, pero con importantes desperfectos en la manufactura.

Al contrastar dicha formulación contra el supuesto de la existencia de copias generado en este trabajo, es posible decir que si en efecto se trata de la existencia de copias (El Carmen), son muy fieles a las originales (Sevilla) en decoración, sin embargo el análisis de pastas indica diferentes composiciones posiblemente asociadas a diferentes materias primas. Para reconciliar ambos aspectos (apariencia de la decoración similar entre originales y copias, y composición distinta en pastas, esmalte y decoración) es posible pensar que la manufactura fue muy similar en los frontales Del Carmen y los frontales de Valladares en Sevilla. Una explicación para esto es que los azulejos de la Ciudad de México probablemente fueron hechos por maestros loceros entrenados en el taller de Valladares pero que emigraron al Nuevo Mundo (Nueva España o cualquier otro lugar) y que continuaron trabajando en el oficio cerámico y produciendo cerámica de acuerdo a las limitaciones (disponibilidad de materias primas, oportunidad de venta) que esto implicaba.

Capítulo 7. Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo se logró la caracterización de la composición material de los azulejos a través de análisis no invasivo y no destructivo con el uso de técnicas fotográficas, microanálisis y técnicas espectroscópicas. También se pudo probar la hipótesis de que independientemente de la aplicación de los criterios subjetivos, como similitud observable de los elementos decorativos (formas, colores), la composición material de los azulejos cerámicos permite distinguir grupos de azulejos que 1) son característicos y 2) permitan distinguir distintas producciones que puedan asociarse a la procedencia de los azulejos.

Los azulejos se encontraron en tres lugares distintos (dos virreinatos lejanos uno de otro – Nueva España y el Perú), e inicialmente fueron asociados a un origen común (España). La caracterización material permitió la generación de dos grupos de composición para los cuales se reporta su composición cualitativa, semicuantitativa, así como su aproximación cuantitativa. Al estudiar la composición material de los azulejos en términos de la técnica de manufactura fue posible interpretar algunas de sus posibles implicaciones históricas, culturales y comerciales, para así establecer el origen de las piezas. Hacia el final de este trabajo con base en la composición elemental material, los azulejos se ordenan en dos grupos distintos. A manera de interpretación, los grupos pueden ser asociados a dos distintas procedencias. Un grupo podría estar asociado al taller de Valladares mientras que en el otro grupo los azulejos podrían ser copias hechas en cualquier otro lugar incluyendo los talleres americanos por ejemplo, los novohispanos.

Con lo anterior se lograron los objetivos establecidos para este trabajo siendo posiblemente el primer trabajo en donde se utilicen únicamente técnicas no destructivas para realizar la caracterización de azulejos novohispanos.

Una de las dificultades principales de este estudio es que para realizar la estimación de la concentración elemental es necesario el uso de referencias certificadas que sean similares a nuestros objetos de análisis, es decir, a los azulejos.

Se necesitan referencias similares para que los rayos X, en esencia, interaccionen de la misma forma dentro de los dos materiales y la detección de los elementos presentes sea similar. Sin embargo, al querer repetir el proceso de agrupamiento de los datos con las concentraciones estimadas, los grupos de composición no resultaron iguales a aquellos formados solamente con la información de las intensidades de rayos X. Por tanto, podemos pensar que la significancia de los efectos de la matriz cerámica en la detección de los elementos es considerable en los azulejos respecto a la referencia. Por este motivo se optó por basar el análisis en la comparación de las intensidades de rayos X normalizadas, además de que al utilizar este criterio se garantizó que los 3 conjuntos de azulejos fueron analizados con las mismas condiciones (por fluorescencia de rayos X portátil).

Continuando con el tema de las referencias, es de fundamental importancia para el estudio cuantitativo de azulejos el contar con un conjunto de referencias aproximadas tanto en composición como en propiedades materiales (densidad, principalmente) y en este caso la forma en que se resolvió fue utilizando varias referencias de vidrio certificadas, la NIST SRM 1411 y SRM1412 (para detectar Pb) y como referencia de suelo (similar a cuerpo cerámico) la referencia Montana 2711 (para detectar elementos típicos de arcillas y sedimentos), y posteriormente, se utilizó como referencia secundaria, el conjunto de cuatro azulejos de Puebla, suponiendo que los azulejos colocados en Del Carmen presentan una composición similar. Ahora se conoce que los azulejos usados como referencia secundaria pertenecen a otro grupo de composición diferente a los azulejos Del Carmen, sin embargo, esto no se sabía a priori y se pensó que la composición entre azulejos de mayólica de distintas procedencias debía ser más parecida que entre un azulejo y un vidrio con 4% de óxido de plomo (aproximadamente para vidrio 1412). A partir de este trabajo se encontró que la referencia de vidrio del NIST SRM Glass 89 (Glass, Lead Barium) con un contenido de 17.5 % de óxido de plomo, 65.35 % de SiO₂, 8.40% de K₂O, 5.70% de Na₂O a pesar del 1.40% de óxido de bario, podría servir para este tipo de trabajos, por ser un vidrio alcalino con alto contenido de plomo. Por otro lado, también es importante el desarrollo y la implementación de un conjunto de referencias secundarias de vidrios históricos que sean de composición similar a los azulejos y a otros vidrios de interés en el estudio del patrimonio cultural como lo propone Cadena¹³³.

Para este trabajo en específico, es importante plantearse qué tan necesario es tener un estudio cuantitativo a detalle, si en términos de la extensión de este trabajo, es posible contrastar los dos grupos de composición con el análisis semicuantitativo resultado de la fluorescencia de rayos X portátil. La clara diferencia en cuanto a los elementos principales de materiales, incluso desde el punto de vista semicuantitativo, por ejemplo para el caso de la pasta cerámica, nos permite pensar que se utilizaron dos tipos de pastas cerámicas significativamente distintas para la elaboración de los azulejos.

Una de las limitaciones de este trabajo es que los azulejos que se utilizaron de otros lugares (Puebla y Lima) son pocos (ocho en total, cuatro de cada lugar, a diferencia de los ciento setenta y cuatro azulejos estudiados en El Carmen) y que no existe suficiente certeza sobre su lugar de fabricación, por lo que sería recomendable utilizar azulejos cuya procedencia esté comprobada, como azulejos que se hayan encontrado dentro del taller de Valladares en Sevilla o los azulejos colocados en los paneles en Lima o Sevilla y observar cómo esto afecta a los grupos de composición, pues sabemos que los azulejos se manufacturan en grupos de muchas piezas.

Además del análisis de azulejos originales del taller de Valladares, otra de las perspectivas metodológicas de este trabajo es que si bien las espectroscopías elementales permitieron una caracterización primera de la composición, dando lugar a los elementos y proporciones diagnósticas a los materiales y a los grupos de composición con una metodología mínima y eficiente, es posible complementar la caracterización de la composición material de los azulejos igualmente mediante el uso complementario de espectroscopías moleculares no

destructivas, no invasivas y portátiles, como FORS, Raman, FTIR e incluso análisis colorimétrico, por ejemplo para caracterizar los colores en el vidriado o el grado de vitrificación de los objetos.

Otra perspectiva interesante en cuanto al tratamiento de los datos, es realizar el procedimiento estadístico de acuerdo a lo reportado para el tratamiento de datos composicionales¹³⁴ y/o y utilizar otro método multivariado como *Principal Component Analysis* (PCA) para observar las similitudes o diferencias con el trabajo aquí desarrollado. También sería posible ahondar en el tratamiento de los datos de los pigmentos en la decoración en esmaltes cerámicos y vidrios por ejemplo como lo muestra el trabajo de Matin de 2018¹³⁵.

Es posible también que, si se sigue investigando respecto a la ruta naval y mercante que seguían los barcos a través del Atlántico y Mar Caribe, sea posible encontrar otros azulejos importados (o copiados) de acuerdo a los motivos famosos en los talleres del Viejo Mundo.

Referencias

- 1. Harvey, D. Modern Analytical Chemistry. (McGraw-Hill Higher Education, 2000).
- 2. de Haseth, J. What is Analytical Chemistry? Spectroscopy 5, 19–21 (1990).
- 3. Meucci, C. & Carratoni, L. Identification of the majolica polychromatic decoration by IRFC methodology. *J. Archaeol. Sci. Reports* **8**, 224–234 (2016).
- 4. Janssens, K. & Van Grieken, R. *Comprehensive Analytical Chemistry. Vol. XLII. Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*. (Elsevier B.V., 2004).
- 5. Various. *La Ciencia y el Arte I. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*. (Ministerio de Cultura, 2008).
- 6. Gómez, P., Pasinski, T. & Fournier, P. Transferencia Tecnológica y Filiación Étnica-El Caso de los Loceros Novohispanos del Siglo XVI. *Amerista la Ciencia del Nuevo Mundo* **4**, 33–66 (2011).
- 7. Fournier García, P. & Blackman, M. J. Producción, intercambio y consumo de lozas vidriadas en Nueva España: Conformación de una base de datos de composiciones elementales mediante INAA. *FAMSI* 40 (2007).
- 8. Yanes Rizo, E. *La loza estannífera de Puebla, de la comunidad original de loceros a la formación del gremio (1550-1653). Tesis doctoral.* (Universidad Nacional Autónoma de México, 2013).
- 9. Deagan, K. Artifacts of the Spanish Colonies of Florida and the Caribbean, 1500-1800. Vol. I: Ceramics, Glassware, and Beads. (Smithsonian Institution Press, Washington, D.C., 1987).
- 10. Rovira, B. E. Society for American Archaeology Presencia de mayólicas panameñas en el mundo colonial: algunas consideraciones acerca de su cronología. Soc. Amer. Arch. 12, 291–303 (2010).
- 11. Jamieson, R. W. Majolica in the Early Colonial Andes: The Role of Panamanian Wares. *Lat. Am. Antiq.* **12**, 45–58 (2006).
- 12. Iñañez, J., Martín, J. G. & Coello, A. La mayólica del Convento de Santo Domingo (ss.. XVI-XVII), Lima (Perú): la evidencia arqueométrica. *Velhos e Novos Mundos. Estud. Arqueol. Mod.* 120–135 (2013).
- 13. Iñañez, J. G., Buxeda i Garrigós, J., De Amores Carredano, F., Alzate Gallego, A. & Gomez Ferrer, S. Sevillian transport jars in early colonial America: the case of Santa María La Antigua del Darién (Colombia). *Open J. Archaeom.* **1**, 3 (2013).
- 14. Hoffmann, C. Verdades y errores acerca de la talavera poblana (1922).
- 15. Weigand, P. C., Harbottle, G. & Sayre, E. Turquoise source and source analysis: Mesoamerica and the Southwestern U.S.A. *Exch. Syst. Prehistory* 15–34 (1977).
- 16. Harbottle, G. Chemical Characterization in Archaeology. *Context. Prehist. Exch.* 13–51 (1982).

- 17. Bennet, W. J., Jeffery, A. B., Brinkmann, R. & i Vitaliano, C. J. The provenance postulate: Thoughts on the Use of Physical and Chemical Data in the Study of Ceramic Materials. en *Analysis and Publication of Ceramics: The Computer Data-Base in Archaeology* (eds. Jeffery, A. B. & Bennet, W. J.) 31–44 (Oxford, 1989).
- 18. Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC), México. *Interv. Rev. Int. Conserv. Restauración y Museol.* 1, 77–84 (2018).
- 19. México, U. N. A. de. Nuestra Gente- Dr José Luis Ruvalcaba Sil. Disponible en: http://www.fisica.unam.mx/es/personal.php?id=68.
- 20. Ruvalcaba-Sil, J. L. & Demortier, G. Elemental concentration profile in ancient gold artifacts by ion beam scattering. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **113**, 275–278 (1996).
- 21. Calvo del Castillo, H. *et al.* Characterisation of an enamelled metallic object found in Guerrero Negro (Baja California) by PIXE and RBS techniques. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **266**, 2311–2315 (2008).
- 22. Ruvalcaba-Sil, J. L. *et al.* Characterization of pre-Hispanic pottery from Teotihuacan, Mexico, by a combined PIXE-RBS and XRD analysis. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **150**, 591–596 (1999).
- 23. Ontalba Salamanca, M. Á., Ruvalcaba-Sil, J. L., Bucio, L., Manzanilla, L. & Miranda, J. Ion beam analysis of pottery from Teotihuacan, Mexico. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **161**, 762–768 (2000).
- 24. Perez Ireta, G. Caracterización por métodos no destructivos de espectroscopías de rayos X de cerámicas arqueológicas del sitio Cerro de los Remedios, Comonfort, Guanajuato. (Universidad de Guanajuato, 2016).
- 25. Monroy Guzmán, F. *et al.* Técnicas de Manufactura de Vidriados en Mayólicas Coloniales. en *Arqueometría* (eds. Esparza López, R. & Cárdenas García, E.) 55–71 (El Colegio de Michoacán, 2005).
- 26. Santiago Toledo, E. A. Uso de R para el análisis material de cerámicas mediante métodos estadísticos aplicados a la espectrometría de fluorescencia de rayos-X. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2019).
- 27. Ruvalcaba-Sil, J. L. Mirando con otros ojos: los murales a través de sus materiales. *Reflexiones del muralismo en el siglo XXI* 73–94 (2018).
- 28. Ruvalcaba Sil, J. L., Ramírez Miranda, D., Aguilar Melo, V. & Picazo, F. SANDRA: Portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage. *X-Ray Spectrom.* **39**, 338–345 (2010).
- 29. Casanova-González, E. *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs. *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1551–1559 (2012).
- 30. Ruvalcaba Sil, J. L. PIXE and Material Analysis. *The Encyclopedia of Archaeological Sciences* 7 (2018).

- 31. Charlton, T. H., Otis Charlton, C. L. & Fournier, P. La Cerámica del Periodo Colonial Temprano en la Cuenca de México. Permanencia y Cambio en la Cultura Material. en *La producción alfarera en el México antiguo V.* (eds. Merino Carrión, B. L. & García Cook, Á.) 429–496 (Instituto Nacional de Antropología e Historia, 2007).
- 32. Mendieta, J. de. *Historia Eclesiástica Indiana*. (Alicante : Biblioteca Virtual Miguel de Cervantes, 1999, 1999).
- 33. Torquemada, F. J. de. *Monarquía Indiana. Vol. 4*. (Universidad Nacional Autónoma de México, 1977).
- 34. Lister, F. & Lister, R. H. Andalusian Ceramics in Spain and New Spain: A Cultural Register from the Third Century B.C. to 1700. (University of Arizona Press, 1987).
- 35. Connors McQuade, M. E. The Emergence of a Mexican Tile Tradition. en *Cerámica Y Cultura: The Story of Spanish and Mexican Mayólica* (eds. Farwell Gavin, R., Pierce, D. & Pleguezuelo, A.) 204–225 (UNM Press, 2003).
- 36. Gámez Martínez, A. P. The Forgotten Potters of Mexico City. en *Cerámica Y Cultura:* The Story of Spanish and Mexican Mayólica (eds. Farwell Gavin, R., Pierce, D. & Pleguezuelo, A.) 226–243 (UNM Press, 2003).
- 37. Blackman, M. J., Fournier, P. & Bishop, R. Complejidad e interacción social en el México colonial: identidad, producción, intercambio y comsumo de lozas de tradición ibérica, con base en análisis de activación neutrónica. *Cuicuilco* **13**, 203–222 (2006).
- 38. Rice, P. M. *Potery Analysis. A sourcebook*. (The University of Chicago Press/ Chicago & London, 1987).
- 39. RESOLUCION mediante la cual se otorga la protección prevista en los artí-culos 157, 158 y demás aplicables de la Ley de la Propiedad Industrial a la Denominación de Origen Talavera de Puebla, para ser aplicada a la artesanía de la Talavera. *Diario Oficial de la Federación* (1995).
- 40. DECLARATORIA general de protección de la denominación de origen Talavera. *Diario Oficial de la Federación* (1997).
- 41. Lister, F. C. Foreword. en *Cerámica Y Cultura: The Story of Spanish and Mexican Mayólica* (eds. Farwell Gavin, R., Pierce, D. & Pleguezuelo, A.) xvii (UNM Press, 2003).
- 42. Pleguezuelo, A. Cerámica de Sevilla (1248-1841). en *Cerámica española. Summa Artis XLII, coordinado por Trinidad Sánchez Pacheco* 343–386 (Espasa Calpe, S.A., 1999).
- 43. Sánchez Pacheco, T. Cerámica de Talavera de la Reina y Puente del Arzobispo. en Summa Artis. Historia General del Arte. Tomo XLII. Cerámica Española, coordinado por Trinidad Sanchez Pacheco 307–342 (Espasa Calpe, S.A., 1999).
- 44. Lister, F. C. & Lister, R. H. Maiolica in colonial Spanish America. *Hist. Archaeol.* **8**, 17–52 (1974).
- 45. Ice, J. Opening Remarks. en *Cerámica Y Cultura: The Story of Spanish and Mexican Mayólica* (eds. Farwell, G., Pierce, D. & Pleguezuelo, A.) xv—xvi (UNM Press, 2003).

- 46. Cortina, L. Polvos azules de orientes. *Artes México, la talavera puebla* 62–64 (1989).
- 47. Sánchez Cortegana, J. M. *El oficio de Ollero en Sevilla en el siglo XVI*. (Diputación Provincial de Sevilla, 1994).
- 48. Otte, E. La flota de Diego Colón, Españoles y genoreses en el comercio transatlántico de 1509. *Rev. Indias* **97–98**, 483–486 (1964).
- 49. Monroy Guzman, F., Fournier, P., Falcón, T. & de la Torre, J. Mexican colonial majolica analysis using neutrón activation and XRay Diffraction Techniques. en *Proceedings of The 32nd International Symposyum on Archaeometry* 10 (CD) (2000).
- 50. Monroy Guzman, F., Gómez, S., Miranda, J., Ruvalcaba, J. L. & de la Torre, J. Manufacturing Techniques of glazed pottery found at the exconvent of Santo Domingo in Oaxaca. en *Proceedings of The 32nd International Symposyum on Archaeometry*, 10 (CD) (2000).
- 51. Iñañez, J. G., Speakman, R. J., Buxeda i Garrigós, J. & Glascock, M. D. Chemical characterization of tin-lead glazed pottery from the Iberian Peninsula and the Canary Islands: Initial steps toward a better understanding of Spanish Colonial pottery in the Americas. *Archaeometry* **51**, 546–567 (2009).
- 52. Padilla, R., Schalm, O., Janssens, K., Arrazcaeta, R. & Van Espen, P. Microanalytical characterization of surface decoration in Majolica pottery. *Anal. Chim. Acta* **535**, 201–211 (2005).
- 53. Cobo, B. *Historia de la fundación de Lima*. (Imprenta Liberal, 1882).
- 54. Pleguezuelo, A. & Yanes Rizo, E. *Transferencias de arte y tecnología entre España y México en la época colonial. Los frontales de altar de la familia Valladares en el Museo Del Carmen en San Ángel, Ciudad de México. Inédito.* (2015).
- 55. Sancho Corbacho, A. Azulejos sevillanos en Lima. AAF 3, 97–106 (1949).
- 56. Cervantes, E. A. Loza blanca y azulejo de Puebla. (1939).
- 57. Universidad de Granada España. Química del Medio Ambiente. Disponible en: http://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema05.pdf.
- 58. Fournier, P. Mexican ceramic analysis. en *The Presidio and the River on the Borderlands. Vol.I* (eds. Vierra, B. J. & Chapman, R. C.) 199–256 (University of New Mexico, 1997).
- 59. Tite, M. S. *et al.* LEAD GLAZES IN ANTIQUITY-METHODS OF PRODUCTION AND REASONS FOR USE. *Archaeometry* **2**, 241-260 (1998).
- 60. Molera, M. V. J. & Tite, M. S. OPTICAL PROPERTIES OF TIN-OPACIFIED GLAZES. *Archaeometry* **2**, 325–340 (2000).
- 61. Zucchiatti, A., Bouquillon, A., Katona, I. & D'Alessandro, A. The "della Robbia blue": A case study for the use of cobalt pigments in ceremics during the Italian Renaissance. *Archaeometry* **48**, 131–152 (2006).

- 62. Piccolpasso, C. The three books of the potter's art. en *The three books of the potter's art: a facsimile of the manuscript in the Victoria and Albert Museum.* (eds. Lightbown, R. & Caiger-Smith, A.) (Scolar Press, 1980).
- 63. Lister, F. C. & Lister, R. H. The first mexican maiolicas: imported and locally produced. *Hist. Archaeol.* **12**, 1–24 (1978).
- 64. Roy, A. *Artists' Materials. A Handbook of their History and Characteristics.* (National Gallery of Art, 1997).
- 65. Padeletti, G., Fermo, P., Gilardoni, S. & Galli, A. Technological study of ancient ceramics produced in Casteldurante (central Italy) during the Renaissance. *Appl. Phys. A* **79**, 335–339 (2004).
- 66. Rhodes, D. Arcilla y vidriado para el ceramista. (CEAC, 1990).
- 67. Bagg, G. Cerámica. (Alhambra, España, 1987).
- 68. Diccionario de Arquitectura y Construcción. Disponible en: http://www.parro.com.ar/definicion-de-cer%E1mica+vitrificada.
- 69. Galán, E. & Aparicio, P. Materias primas para la industria cerámica. *Univ. Sevilla* **1**, 17 (2005).
- 70. Enrique Navarro, J.E., Amorós, J. L. *Tecnología cerámica. Vol. l. Introducción a la tecnología cerámica. Materias primas cerámicas.* (Intituto de Química Técnica. Universidad de Valencia, 1985).
- 71. Tite, M. S. The production technology of Italian maiolica: a reassessment. *J. Archaeol. Sci.* **36**, 2065–2080 (2009).
- 72. Maniatis, Y. The Emergence of Ceramic Technology and its Evolution as Revealed with the use of Scientific Techniques. *From Mine to Microsc. Adv. Study Anc. Technol.* 1–18 (2009).
- 73. Tite, M. S. Glazed pottery. en *Proceeding of the International School of Physics "Enrico Fermi" Course CLIV.* (eds. Martini, M., Milazzo, M. & Piacentini) (IOS Press, 2004).
- 74. Askeland, D. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. (International Thomson Editores S.A. de C.V., 1998).
- 75. Resnick, R., Halliday, D. & Krane, K. Física Vol.1. (2000).
- 76. Tolosa, A., Alcón, N., Sanmiguel, F. & Ruiz, O. Método para la determinación de las propiedades ópticas de cerámicas y pigmentos cerámicos: medida del índice de refracción. 1–10
- 77. Shackelford, J. F. & Doremus, R. H. *Ceramic ans Glass Materials. Structure, properties and processing.* (Springer, 2008).
- 78. Dodd, A. *Dictionary of Ceramics*. (The Institute of Materials, 1994).
- 79. Parmelee, C. W. Ceramic glazes. (Industrial Publication Inc., 1948).
- 80. Kingery, W. D. & Vandiver, P. B. *Ceramic masterpieces-art, structure and technology*.

- (Free Press (McMillan), 1986).
- 81. Buxeda i Garrigós, J., Madrid i Fernández, M., Iñañez, J. G. & Ferrnández de Marcos García, C. Archaeometry of the technological change in societies in contact. First examples for modern ceramics from the Crowns of Castile and Aragon. *Glob. 1 Hist. Archaeol. Archaeom. Soc. contact* 3–25 (2015).
- 82. Stutz, G. F. A. & Pfund, K. A relative method for determining the particle size of pigments. *Eng. Chem.* **19**, 52–53 (1927).
- 83. Roldán, C., Coll, J., Ferrero, J. L. & Juanes, D. Identification of overglaze and underglaze cobalt decoration of ceramics from Valencia (Spain) by portable EDXRF spectrometry. *X-Ray Spectrom.* **33**, 28–32 (2004).
- 84. Pérez-Arantegui, J., Montull, B., Resano, M. & Ortega, J. M. Materials and technological evolution of ancient cobalt-blue-decorated ceramics: Pigments and work patterns in tin-glazed objects from Aragon (Spain) from the 15th to the 18th century AD. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 2499–2509 (2009).
- 85. Rodríguez-Alegría, E., Neff, H. & Glascock, M. D. Indigenous Ware or Spanish Import? The Case of Indígena Ware and Approaches to Power in Colonial Mexico. *Lat. Am. Antig.* **14**, 67–81 (2007).
- 86. Coentro, S. *et al.* Multi-analytical identification of pigments and pigment mixtures used in 17th century Portuguese azulejos. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 37–48 (2012).
- 87. Tite, M., Pradell, T. & Shortland, A. Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: A reassessment. *Archaeometry* **50**, 67–84 (2008).
- 88. Viti, C., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A. & Mellini, M. Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *J. Cult. Herit.* **4**, 199–210 (2003).
- 89. Bacci, M. *et al.* Fiber Optics Reflectance Spectroscopy in the Entire VIS-IR Range: a Powerful Tool for the Non-invasive Characterization of Paintings. *MRS Proc.* **852**, 1–6 (2011).
- 90. Bacci, M. & Picollo, M. Non-destructive spectroscopic detection of cobalt (II) in paintings and glass. *Stud. Conserv.* **41**, 136–144 (1996).
- 91. Llusar, M. *et al.* Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1121–1130 (2001).
- 92. Altavilla, C. & Ciliberto, E. Decay characterization of glassy pigments: an XPS investigation of smalt paint layers. *Appl. Phys. A* **79**, 309–314 (2004).
- 93. Frothingham, A. W. *Tile Panels of Spain, 1500-1650.* (The Hispanic Society of America, 1969).
- 94. Myers, J. E., de Amores Carredano, F., Olin, J. S. & Hernández, A. P. Compositional identification of Seville majolica at overseas sites. *Hist. Archaeol.* **26**, 131–147 (2016).

- 95. Henderson, J. *The science and archaeology of materials. An Investigation of Inorganic Materials.* (Routledge, 2000).
- 96. Williamson, R. A. & Nickens, P. R. Science and technology in Historic Preservation. Advances in Archaeological and Museum Science. Volumen 4. (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000).
- 97. Mendoza Anaya, D., Brito Benitez, E. L. & Arenas Alatorre, J. A. *La Ciencia de Materiales y su Impacto en la Arqueología*. (Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, 2004).
- 98. Reiche, I. *et al.* Development of a nondestructive method for underglaze painted tiles-demonstrated by the analysis of Persian objects from the nineteenth century. *Anal. Bioanal. Chem.* **393**, 1025–1041 (2009).
- 99. Rangel Chávez, I. Metodología para el estudio de pigmentos y colorantes en obras de arte y patrimonio cultural mediante la técnica de imagen infrarroja de falso color. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2018).
- 100. Pardell, X. Microscopía Óptica Avanzada (MOA).
- 101. Del Egido, Marián, Juanes, David y Bueso, M. La Ciencia y el Arte IV. Ciencias experimentales. *La Cienc. y el Arte IV Ciencias Exp.* (2013).
- 102. SEM in Analysis and Fabrication of Nanoestructures. *Universitat Duisburg-Essen*Disponible en: https://www.unidue.de/imperia/md/content/wet/scanning electron microscopy.pdf.
- 103. Tabletop Microscope TM3030. Hitachi High- Technologies Corporation
- 104. Tite, M. S. Ceramic production, provenance and use A review. *Archaeometry* **50**, 216–231 (2008).
- 105. JEOL. A guide to scanning microscope observation. 1–35 (2009).
- 106. Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N. & Vendrell-Saz, M. Evidence of Tin Oxide Recrystallization in Opacified Lead Glazes. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2871–2875 (1999).
- 107. Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N. & Vendrell-Saz, M. Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N. and Vendrell-Saz, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1120–1128 (2001).
- 108. Iñañez, J. G., Speakman, R. J., Buxeda i Garrigós, J. & Glascock, M. D. Chemical characterization of majolica from 14th-18th century production centers on the Iberian Peninsula: a preliminary neutron activation study. *J. Archaeol. Sci.* **35**, 425–440 (2008).
- 109. Velde, B. & Druc, I. C. *Archaeological Ceramic Materials. Origin and Utilization.* (Springer, Heidelberg, 1999).
- 110. Zucchiatti, A. *et al.* PIXE and micro-PIXE analysis of glazes from terracotta sculptures of the della Robbia workshop. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B* **189**, 358–363 (2002).

- 111. Ruvalcaba-Sil, J. L. Las técnicas de origen nuclear: PIXE y RBS. en *La ciencia y el arte* (eds. Egido, M. A. & Calderón, T.) 151–172 (Instituto del Patrimonio Histórico Español. IPHE-CSIC, 2008).
- 112. NIST. X-Ray Mass Attenuation Coefficients. (2004). Disponible en: https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients.
- 113. Drake, L. Depth of Analysis. XRF User Guide. (2018). Disponible en: http://www.xrf.guru/Concepts/DepthOfAnalysis/index.html.
- 114. Pérez-Arantegui, J. *et al.* Characterization of cobalt pigments found in traditional Valencian ceramics by means of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and portable Xray fluorescence spectrometry. *Talanta* **74**, 1271–1280 (2008).
- 115. Shugar, A. & Mass, J. *Handheld XRF for Art and Archaeology (Studies in Archaeological Sciences)*. (Leuven University Press, 2012).
- 116. Dran, J.-C., Calligaro, T. & Salomon, J. Particle induced X-ray Emission. en *Modern Analytical Methods in Art and Achaeology, Chemical Analysis. Vol. 155* (eds. Ciliberto, E. & Spoto) (John Wiley and Sons, 2000).
- 117. Skoog, D. A., Holler, F. . & Crouch, S. R. *Principios de análisis instrumental*. (Cengage Learning, 2008).
- 118. Mitrani Viggiano, A. Desarrollo e implementación de una microsonda de iones para carcaterización de materiales. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2017).
- 119. Gianoncelli, A., Castaing, J., Bouquillon, A. & Polvorinos, A. Quantitative elemental analysis of Della Robbia glazes with a portable XRF spectometer and its comparison to PIXE methods. *X-Ray Spectrom.* **35**, 365–369 (2006).
- 120. Zucchiatti, A. *et al.* Compositional analysis of XVIII century glazed, polychrome, layered porcelain by non-destructive micro α -PIXE. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 757–762 (2008).
- 121. Hair Jr., J. F., Black, W. C., Babin, B. J. & Anderson, R. E. *Multivariate Data Analysis*. *Exploratory Data Analysis in Business and Economics* (Pearson, 2014). doi:10.1007/978-3-319-01517-0_3
- 122. Olin, J. S. & Blackman, M. J. Compositional Classification of Mexican Majolica Ceramics of the Spanish Colonial Period. 87–112 (1989). doi:10.1021/ba-1988-0220.ch005
- 123. Guirao, D., Pla, F. & Acosta, A. The archaeometric characterization of majolica ceramics from Talavera de la Reina and El Puente del Arzobispo (Toledo, Spain). *Archaeometry* **56**, 746–763 (2014).
- 124. Monroy-Guzman, F. & Fournier, P. Elemental composition of Mexicoan Colonial Majolica using INAA: *Nucl. Anal. Tech. Archaeol. Investig.* 146–161 (2003).
- 125. David, D., Polo, G. & Acosta, A. Estudio comparativo de las cerámicas Mayólicas de

- Talavera de la Reina y Puente del Arzobispo. (2013).
- 126. Compact Greenough Stereo Microscope. *Carl Seizz AG* Disponible en: https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/stereo-zoom-microscopes/stemi-305.html.
- 127. Tabletop Microscope TM3030Plus. *Hitachi High- Technologies Corporation* Disponible en: https://www.hitachi-hightech.com/global/science/products/microscopes/electron-microscope/tabletop-microscopes/tm3030plus.html %0D.
- 128. Bloch, L. Use of Handheld XRF Bruker Tracer III-SD. (2015).
- 129. Speakman, S. a & Ph, D. Using the Bruker Tracer III-SD Handheld X-Ray Fluorescence Spectrometer using PC Software for Data Collection. 1–14
- 130. Tracer III-SD Reasearch Rev0310 HIRES rfs. *Bruker* Disponible en: http://rfsales.com.au/files/7613/9943/9950/Tracer_III-SD_Reasearch_Rev_0310_HIRES_rfs.pdf.
- 131. Mantler, M. & Schreiner, M. X-ray analysis of objects of art and archaeology. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **247**, 635–644 (2001).
- 132. Payá Pérez, L. P. Azulejos del Exconvento de Santa Teresa La Antigua, en el Centro Histórico de la Ciudad de México, siglos XVII-XIX. (Escuela Nacional de Antropología e Historia, 2010).
- 133. Cadena Irizar, A. C. Metodología para la caracterización de vidrios históricos aplicada a la colección de la ex hacienda del siglo XIX "San Pedro Cholul". (Universidad Nacional Autónoma de México).
- 134. Buxeda i Garrigos, J. Revisiting the compositional data. Some fundamental questions and new prospects in Archaeometry and Archaeology. *Proc. CODAWORK'08, 3rd Compos. Data Anal. Work. May 27-30, Univ. Girona, Girona* 1–18 (2008).
- 135. Matin, M. Tin-based opacifiers in archaeological glass and ceramic glazes: a review and new perspectives. *Archaeol. Anthropol. Sci.* (2018). doi:10.1007/s12520-018-0735-2
- 136. Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R. & Wolff, H. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- 137. Van Grieken, R. . & Markowicz, A. A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. (Marcel Dekker, Inc., 2018). doi:10.1201/9780203908709
- 138. Johansson, S. A. E., Campbell, J. L. & Malmqvist, K. G. *Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. (Wiley, 1995).

Anexo 1. Regiones de análisis XRF en los azulejos analizados y su descripción

En este anexo se señalan las áreas de análisis obtenidas a través de fluorescencia de rayos X portátil, mediante el equipo Tracer III SD Bruker en los azulejos y fragmentos estudiados en este trabajo de investigación. Cada una de las áreas es rectangular de 6mm x 5mm, por lo que también se le consideran como regiones de análisis puntual.

Las regiones puntuales de análisis aquí reportadas corresponden a la información de todos los azulejos de Ciudad de México, Puebla y Lima recolectada para este estudio. Es posible que no todos los puntos tomados se utilizaran posteriormente en el estudio estadístico, sobre todo si se encontró que dichos puntos estaban contaminados con más de un color puro. A continuación se detallan las características de las regiones puntuales de análisis.

Tabla 17. Características de azulejos y puntos analizados con pXRF en complejo Del Carmen, CDMX.

		Ciudad de	México – Compl	ejo arquitectónico	Del Carmen
		Ten	nplo	Ex cor	nvento
		Capilla lateral 2 (izquierda)	Capilla lateral 1 (derecha)	Altar 2 (panel frontal)	Altar 3 (cubierta de altar)
Deco	oración	Santa Teresa	Escudo Carmelita	Escudo Carmelita	Motivo radial
eler	erficial del mento ectónico	(2.5 x1)m ²	(2.5 x1)m ²	(2.5 x1)m ²	(2.5 x0.85)m ²
	erficial del e azulejos	(2x1) m ²	(1.5 x1)m ²	(1.5 x1)m ²	(2 x0.5)m ²
azulejos	iero de totales en panel	105	77	77	32
	iero de analizados	50	10	44	11
Puntos	de análisis	76	27	94	49
Colores	Всо	5	5	36	15
	Ver	15	6	11	7
	AzOsc	15	3	10	7
	AzCl	13	3	6	5
	Ama	11	2	11	7
	Ana	8	0	10	7
	Neg	3	3	5	0
	Pas*	6	5	5	1

*NOTA: La apariencia de la pasta a simple vista y de forma general fue anaranjada-rosácea y compacta sin embargo, para clasificarlo se requeriría sin duda de algún estudio colorimétrico.

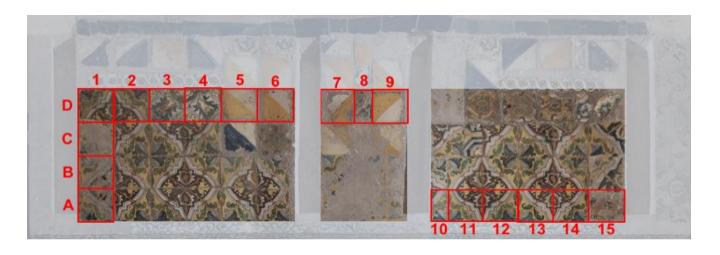
Los puntos de análisis recolectados en los azulejos de los paneles de El Carmen en función de su ubicación dentro del panel y de su color son reportados a continuación. Los números corresponden al nombre del punto de análisis colectado y el color a la región del azulejo sobre el cual se tomó el análisis, siendo cada uno de los colores autexplicativo a excepción dell color gris de las letras que es correspondiente al color blanco en los azulejos y el color café resaltado en negritas correspondiente a la pasta descarapelada y expuesta del azulejo. La descripción de la pasta (color, apariencia) fue realizada a simple vista y se recomienda en el futuro, hacer un estudio colorimétrico.



	Α	В	С	D	E	F	G	н	1	J	K
1	007,052, 053, <mark>054, 055,</mark> 056		009	057,058, 059,060		024		104, 105, 106, 107			
2	010		011			023,079, 080,081, 082			029		
3	013,061, 062,063, 064,065								097,098, 099,100, 101,102, 103		
4	014			070,071, 072,073, 074	022,075, 076, 077 , 078	083,084, 085,086, 096			042	133	
5	015	018	066,067, 068,069	019	037	038,087, 088,089, 090,091, 092,093		046		043	132
6					021,095	039,094		041			
7										131	

Ciudad de México. Ex convento Del Carmen: Criptas. Altar 2

Ciudad de México. Ex convento Del Carmen: Criptas. Cubierta de Altar 3



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
D															
С				383								405			
В			381	356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366						384, 385, 386, 387, 388, 389, 390	391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402			407	
A		382	345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355									406		403, 404	

Ilustración 4. Distribución de los puntos de análisis tomados con pXRF en la cubierta del Altar 3 de Criptas, ex convento Del Carmen, CDMX.

Ex convento del Carmen: Templo. Capilla lateral izquierda



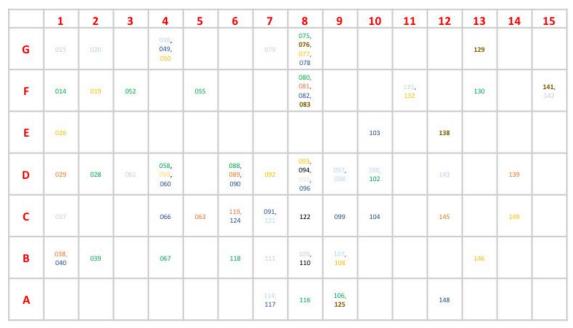
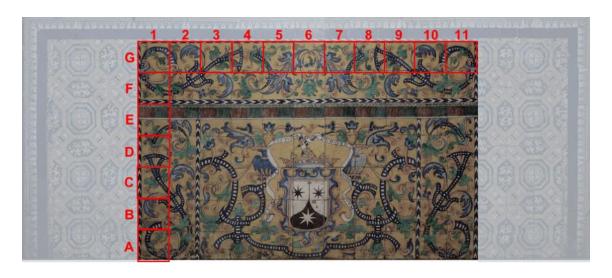


Ilustración 5. Distribución de los puntos de análisis tomados con pXRF en la Capilla lateral izquierda, templo Del Carmen, CDMX

Ex convento del Carmen: Templo. Capilla lateral derecha



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
G			055		054						
F						053		051, 052	050		
E											
D					039	022,028,	035, 036, 037				
С						001,003, 004,011, 012,013, 016,018					
В						005, 006, 007 008, 009, <mark>034</mark>					
A											

Ilustración 6. Distribución de los puntos de análisis tomados con pXRF en la Capilla lateral derecha, templo Del Carmen, CDMX

A continuación, se muestran los resultados para Lima y Puebla. La abreviatura de los colores se señala a continuación:

Tabla 18. Abreviaturas para los colores en azulejos.

Abreviatura	Color
В	Blanco
AO	Azul Oscuro
AC	Azul Claro
Am	Amarillo
An	Anaranjado
V	Verde
VO	Verde Oscuro
P	Pasta

El volumen de los fragmentos está dado por la medida de la base (b), altura (h) y grosor (g).

Tabla 19. Características de los azulejos y puntos analizados con pXRF de Lima, Perú.

	Lima-	ex convento d	e Sa	n Fra	ncisco)					
Nombre del	Volumen	Descripción		Pun	tos de	anális	is cole	cta	dos		Puntos
fragmento	(bxhxg)	de la pasta		(colores)						Totales	
	(cm³)		В	AO	AC	Am	An	٧	VO	Р	
		Anaranjada									
LimSF_Az01	(5.9x1.4x2.0)	rosácea y	3	0	0	3	3	3	0	3	15
		compacta									
		Anaranjada									
LimSF_Az02	(4.1x3.9x1.9)	rosácea y	3	3	3	3	3	0	0	3	18
		compacta									
		Anaranjada									
LimSF_Az03	(8.8x3.7x2.3)	rosácea y	0	3	0	0	0	0	0	3	6
		compacta									
		Anaranjada									
LimSF_Az04	(13.1x6.8x2.1)	rosácea y	3	4	0	3	3	3	3	3	22
		compacta									

Tabla 20. Características de los azulejos y puntos analizados con pXRF de Puebla, México.

	Puebla- excavac	ciones del Paseo	de S	an Fı	ranci	sco				
Nombre del	Volumen	Descripción de	F	unto	s de a	nálisis	cole	ctad	os	Puntos
azulejo	(bxhxg)	la pasta	(colores)							Totales
	(cm³)		В	AO	AC	Am	An	٧	Р	
PueSF Az01	(13.7x13.7x20.1)	Anaranjada rojiza y	3	3	3	3	3	3	3	21
Puesr_Azo1	(13.7X13.7X20.1)	compacta	3	3	3	3	3	3	ס	21
PueSF_Az02	Anaranjada		3	3	3	3	3	3	3	21
PueSF_Az03	(13.5x13.5x20.4)	Blanca amarillenta y desmoronable	3	3	3	3	3	3	3	21
PueSF_Az04 (13.9x13.9x20.8) Anaranjada café compacta		3	3	3	3	3	3	3	21	

Anexo 2. Regiones de análisis PIXE en los azulejos analizados en LANCIC

En este anexo se indican las características de las regiones puntuales de análisis obtenidas mediante espectroscopía PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*) sobre los fragmentos de azulejo encontrados en Lima y sobre los azulejos encontrados en Puebla.

Tabla 21. Características de los puntos analizados por PIXE en azulejos de Lima, Perú. Se incluye la localización de la región puntual dentro del azulejo, el número de mediciones y el color de las mismas. Entre paréntesis se indica el nombre del punto de análisis.

Lima-ex convento	de San Franc	isco		
Imagen	Nombre	Med	diciones	Colores
iiiageii	Nombre	Total	Individual	Colores
			1 (003)	Blanco
			1 (004)	Verde
			1 (005)	Amarillo
000	LimSF_Az01	8	1 (006)	Anaranjado
	_		1 (007)	Azul Claro
			1 (008)	Café
			2 (009, 010)	Pasta (lateral)
			1 (013)	Anaranjado
			1 (014)	Azul Oscuro
(P)	LimSF_Az02	7	2 (015)	Blanco
	LIIIISF_AZUZ	,	1 (016)	Azul Claro
Office			1 (017)	Amarillo
0,7			1 (018)	Pasta
Mal	LimSF_Az03	2	1 (020)	Azul Oscuro
020	LIIIISI _A203	۷	1 (021)	Pasta
			1 (022)	Blanco
			1 (023)	Anaranjado
			1(024)	Negro
	LimSF_Az04	9	2(025, 027)	Amarillo
			1 (026)	VerdeOscuro
			1 (028)	Verde
			1 (029)	AzulOscuro

025 027 028 027 023 025		1 (030)	Pasta (lateral)
--	--	---------	--------------------

Tabla 22. Características de los puntos analizados por PIXE en azulejos de Puebla, México.

Puebla- excav	aciones del Paseo	de San Fr	ancisco	
Imagen	Nombre	Me	diciones	Colores
		Total	Individual	
- AD 000			1 (027)	Blanco
			1 (028)	AzulClaro
			1 (029)	Negro
029 020	PueSF_Az01	8	1 (030)	AzulOscuro
033*	1 4631 _7 (201		1 (031)	Anaranjado
			1 (032)	Verde
034			1 (033)	Amarillo
			1 (034)	Pasta
	PueSF_Az02	2	1 (037)	Pasta
037			1 (038)	Blanco
	PueSF_Az03	2	1 (035)	Pasta (Atrás)
036			1 (036)	Blanco
	PueSF_Az04	11	1 (016)	Amarillo

The same of the sa	3 (017, 018, 022)	AzulClaro
7	1 (019)	AzulOscuro
024 027 029	1 (020)	Verde
	1 (021)	Anaranjado
023022	1 (023)	Blanco
026	2 (024, 025)	Pasta
433	1 (029)	Negro

Anexo 3. Identificación de los elementos químicos presentes en los colores observados a través de XRF.

En este anexo se presenta un espectro de XRF de cada uno de los colores (azul claro, azul oscuro, verde, amarillo, anaranjado y negro) para que se puedan observar los elementos presentes en cada color y además se indiquen los elementos característicos de este color. Los elementos característicos (o diagnósticos) son aquellos que, al compararse contra un espectro de esmalte, aumentan notablemente en la intensidad de fluorescencia y/o que aparecen solamente en un color específico.

Azules

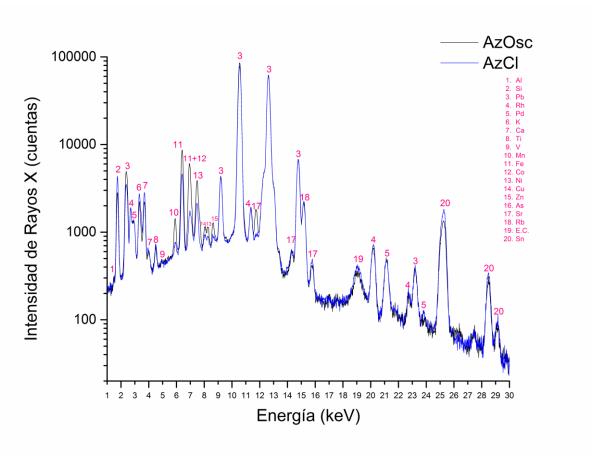


Imagen 44. El espectro de XRF del color azul oscuro corresponde al punto 090, y el azul claro al punto 100, ambos tomados en el frontal de altar de la Capilla 2, del templo de El Carmen.

De acuerdo a la composición elemental de los azules observados (Imagen 44), podemos deducir que el tono claro de azul está compuesto por los mismos elementos que el azul oscuro, sin embargo, tiene una menor cantidad de cobalto y mayor contenido de estaño, lo que apunta a que se pueda tratar del mismo agente colorante que el azul oscuro pero diluido en esmalte blanco.

Como se puede observar en la imagen, la línea de emisión Ka del Co (6.93 keV) se traslapa con la Kb de Fe ((7.06 keV), por lo que este pico incluye la contribución de ambos elementos y fue necesario, en base a la relación ((Fekb/Feka)=0.17), calcular la contribución del Co-Ka, esto lo realiza directamente el programa ARTAX de Bruker.

Los elementos presentes en el color azul oscuro son: Al, Si, Pb, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Rb y Sn.

Los elementos característicos de este color son: Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mn.

Verde

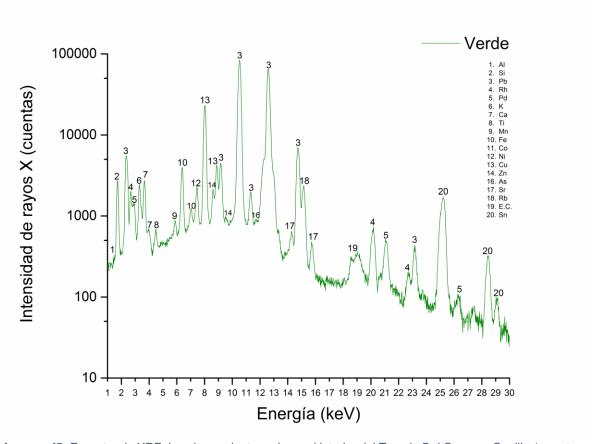


Imagen 45. Espectro de XRF de color verde, tomado en el interior del Templo Del Carmen, Capilla 1, punto 053.

El color verde como se puede ver en su espectro de rayos X (Imagen 45) está constituido por un compuesto de cobre, posiblemente óxido de cobre, como se puede observar en el aumento relativo en el pico correspondiente a este elemento.

Los elementos presentes en el color verde son: Al, Si, Pb, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Rb y Sn.

Los elementos característicos de este color son: Cu, Zn, Mn.

Amarillo

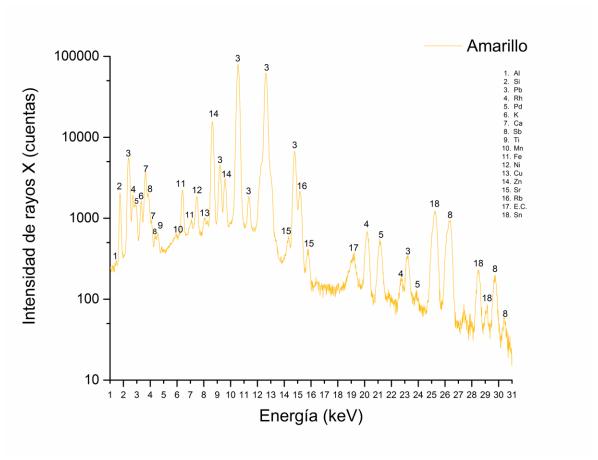


Imagen 46. Espectro XRF para el punto 092 de la Capilla 2 del Templo Del Carmen, correspondiente a color amarillo.

En el espectro de rayos X del color amarillo (Imagen 46) se pueden ver los elementos Pb, Sn, Sb y Zn en altas intensidades, además, no hay presencia de As ni V (probables impurezas relacionadas a otros colores). La presencia de zinc en amarillo en mayólicas ya ha sido reportada^{85,87,88} sin ser el elemento que intervenga en la coloración amarilla, probablemente asociado a una impureza de los componentes.

Los elementos presentes en el color verde son: Al, Si, Pb, K, Ca, Sb, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Rb y Sn.

Los elementos característicos de este color son: Zn, Sb, Fe (por su bajo contenido) y Ca.

Anaranjado

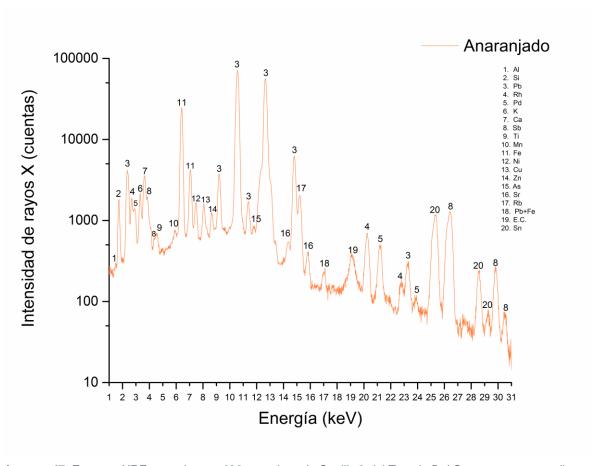


Imagen 47. Espectro XRF para el punto 029 tomado en la Capilla 2 del Templo Del Carmen, correspondiente a color anaranjado.

En el espectro de rayos X del color anaranjado (Imagen 47), a grandes rasgos, se pueden observar los mismos elementos químicos que en el color amarillo: Pb, Sn, Sb (sin alta presencia de Zn); sin embargo hay un aumento considerable en el contenido de Fe. También para el anaranjado se presenta As, por lo que se puede inferir que esta coloración posiblemente esté formada de la preparación para formar el pigmento amarillo (probablemente antimoniato de plomo) pero también se le agregan tierras rojas, como por ejemplo, óxidos de hierro, para formar el pigmento anaranjado.

Los elementos presentes en el color anaranjado son: Al, Si, Pb, K, Ca, Sb, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Rb y Sn.

Los elementos característicos de este color son: Zn, Sb, Fe (por su alto contenido), Ca y As.

Negro

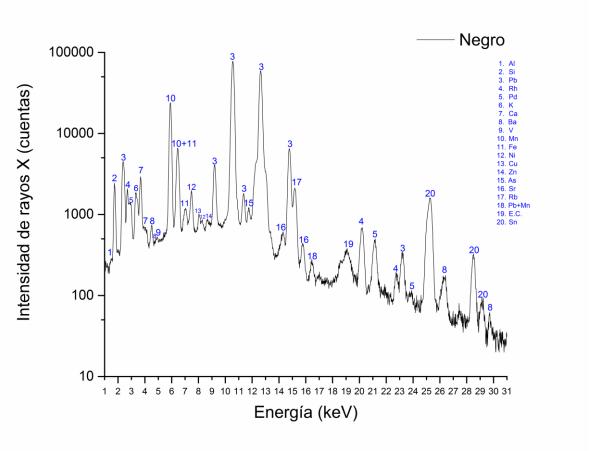


Imagen 48. Espectro XRF para el punto 094 del altar 2 de las Criptas del ex convento Del Carmen.

En el espectro de XRF para el color negro (Imagen 48), se observan los elementos químicos típicos del esmalte y además los elementos diagnóstico para este color, como son el Mn y el Ba.

Los elementos presentes en el color anaranjado son: Al, Si, Pb, K, Ca, Ba, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Rb y Sn.

Los elementos característicos de este color son: Mn y Ba.

Anexo 4: Relación de intensidades obtenidas por XRF portátil

Las tablas siguientes muestran el valor de la Intensidad de rayos X (cuentas) de un elemento característico dado normalizado al silicio de esa misma medición. Los elementos analizados son 19: Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Rb, Sr, Zr, Sn, Sb. Estas tablas están divididas en función a la región del azulejo analizada, siendo las regiones la pasta cerámica, el esmalte (blanco), y el color en la decoración azul oscuro, amarillo y verde. Para cada color, dentro de cada azulejo, se tomó el promedio del valor de los puntos tomados. Los azulejos están ordenados en función al grupo de composición al que pertenece de acuerdo al análisis de cúmulos.

Tabla 23. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para las pastas cerámicas. La incertidumbre promedio asociada a la medición es de ±12%. No. de azulejos analizados: 24, número de mediciones totales:39, "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

Grupo	n	Azulejo	Al	K	Ca	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb
	2	LimSF-Az03-Pas	10.5	0.7	46.8	0.6	ND	ND	0.4	22.9	ND	0.9	0.1	1.8	ND	2.7	0.1	1.7	0.5	ND	ND
	3	LimSF-Az01-Pas	0.1	1.1	4.8	0.9	0.1	ND	0.5	27.9	ND	0.4	0.1	0.2	ND	1.1	0.2	0.6	0.3	ND	ND
	3	PueSF-Az02-Pas	ND	0.3	7.3	0.4	ND	ND	0.2	10.6	ND	0.4	0.1	0.2	ND	0.6	ND	0.5	0.2	ND	ND
LIM-PUE	3	PueSF-Az04-Pas	0.1	1.0	23.5	0.9	0.1	ND	0.4	22.9	ND	0.8	0.1	0.2	ND	1.0	0.1	1.0	0.4	ND	ND
LIIVI-PUE	3	PueSF-Az03-Pas	0.1	0.6	20.3	0.6	ND	ND	0.2	14.7	ND	0.6	0.1	0.1	ND	0.9	0.1	1.0	0.2	ND	ND
	3	LimSF-Az02-Pas	0.1	1.1	15.2	0.6	ND	ND	0.3	17.9	ND	0.5	0.1	0.1	ND	0.8	0.1	0.7	0.3	ND	ND
	3	LimSF-Az04-Pas	0.1	8.0	17.1	0.6	ND	ND	0.3	17.1	ND	0.5	0.1	0.2	ND	1.0	0.1	0.7	0.3	ND	ND
	3	PueSF-Az01-Pas	0.1	0.9	18.4	0.6	0.1	ND	0.3	16.8	ND	0.6	0.1	0.1	ND	1.0	0.1	0.9	0.3	ND	ND
	1	CdMx-C1-Pas-B6	ND	0.7	1.7	0.2	ND	ND	0.3	2.5	0.1	1.1	16.0	0.9	4.2	66.8	0.1	0.2	0.2	2.5	0.1
	1	CdMx-C1-Pas-F9	0.1	1.9	36.9	2.0	0.2	ND	0.8	47.6	0.4	1.5	0.6	0.5	ND	3.6	0.3	1.9	0.9	ND	ND
	1	CdMx-C2-Pas-G13	0.1	1.4	23.1	1.4	0.1	0.1	0.5	29.1	0.3	8.0	0.3	0.2	0.1	1.0	0.1	1.2	0.6	ND	ND
	1	CdMx-C1-Pas-G3	0.1	1.1	23.2	1.3	0.1	ND	0.5	29.7	0.3	1.0	0.4	0.4	0.1	2.6	0.1	1.1	0.6	0.1	ND
	1	CdMx-C2-Pas-F8	0.1	2.5	41.0	8.0	0.1	0.1	0.4	26.2	6.2	3.7	8.0	0.3	13.7	4.8	0.6	3.1	0.6	ND	ND
	1	CdMx-C1-Pas-G5	0.2	2.3	53.2	1.1	0.1	0.1	0.6	29.3	0.3	1.3	0.6	0.3	0.1	5.6	0.1	3.7	0.7	0.2	ND
	1	CdMx-C1-Pas-D7	0.1	1.4	73.5	0.9	0.2	0.3	0.5	19.7	0.4	1.8	8.0	0.5	0.6	5.6	0.1	3.8	0.9	0.2	0.1
CDMX	1	CdMx-C2-Pas-F15	0.1	1.2	26.7	1.3	0.1	ND	0.6	32.8	0.3	1.1	0.3	0.3	ND	1.4	0.1	1.4	0.8	ND	ND
CDIVIX	1	CdMx-C2-Pas-E12	0.1	1.0	21.9	1.3	0.1	ND	0.5	27.7	0.3	8.0	0.2	0.2	0.1	1.6	0.1	1.1	0.5	ND	ND
	1	CdMx-C2-Pas-G8	0.1	1.1	28.1	2.0	0.1	ND	0.7	37.9	0.4	1.1	0.6	0.3	ND	3.2	0.1	1.2	0.7	0.1	ND
	1	CdMx-C2-Pas-A9	0.1	1.4	32.9	2.1	0.2	1.1	0.7	42.9	0.5	1.2	0.5	1.1	0.3	4.4	0.1	1.3	8.0	ND	ND
	1	CdMx-A2-AzK5-Pas	ND	0.5	18.6	0.5	0.1	0.1	0.4	16.8	1.1	1.4	0.2	0.4	0.6	16.8	0.1	1.6	0.5	8.0	ND
	1	CdMx-A2-AzJ4-Pas	ND	0.6	8.0	0.4	ND	0.1	0.6	12.5	ND	0.7	0.1	1.7	0.3	14.5	ND	1.2	0.3	0.6	0.4
	1	CdMx-A2-AzJ7-Pas	ND	1.2	23.9	1.3	0.1	0.2	0.9	40.4	ND	1.7	0.4	2.3	0.4	18.5	0.1	1.7	0.9	0.6	0.4
	1	CdMx-A3C-AzB11-Pas	0.1	0.7	35.3	0.7	ND	0.1	0.7	19.6	ND	1.9	0.2	0.3	0.7	31.1	0.2	2.1	0.2	0.5	ND
	1	CdMx-A3C-AzB10-Pas	0.1	0.5	32.6	8.0	0.1	0.1	0.4	20.1	ND	1.6	0.3	0.3	0.8	32.0	0.2	2.0	0.2	0.5	ND

Tabla 24. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para el esmalte blanco. La incertidumbre promedio asociada a la medición es de ±12%. No. de azulejos analizados: 48, número de mediciones totales:66. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

Grupo	n	Azulejo	Αl	K	Ca	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb
	3	LimSF-Az04-Bco	ND	0.8	0.4	0.1	ND	ND	0.1	1.4	ND	0.5	0.3	0.3	0.4	32.9	ND	ND	0.1	1.3	ND
	3	LimSF-Az02-Bco	ND	0.6	0.7	0.1	ND	ND	0.1	1.6	0.2	0.6	0.1	0.3	0.8	34.5	ND	ND	0.1	1.3	ND
LIM-PUE	3	PueSF-Az01-Bco	ND	0.8	0.6	0.1	ND	ND	0.1	1.4	ND	0.5	0.2	ND	ND	32.3	ND	ND	0.1	1.2	0.6
LIIVI-PUE	3	PueSF-Az02-Bco	ND	0.9	0.5	0.1	ND	ND	0.1	1.3	ND	0.5	0.6	0.2	ND	35.4	ND	ND	0.1	1.8	ND
	3	PueSF-Az03-Bco	ND	8.0	0.5	0.1	ND	ND	ND	1.3	ND	0.5	0.2	0.1	ND	35.7	ND	ND	0.1	1.7	ND
	3	PueSF-Az04-Bco	ND	0.9	0.6	0.2	ND	ND	0.1	1.5	ND	0.6	0.7	0.4	ND	38.9	ND	ND	0.1	1.8	ND
	1	CdMx-A2-AzE4-Bco	ND	0.5	0.4	0.1	ND	ND	ND	0.9	ND	0.5	0.1	0.1	ND	35.6	0.1	ND	0.1	1.5	ND
	1	CdMx-A2-AzB4-Bco	ND	1.1	8.0	0.1	ND	ND	2.3	1.5	0.1	0.6	0.1	0.3	ND	35.6	0.1	ND	0.1	1.4	ND
	1	CdMx-A2-AzE5-Bco	ND	0.6	0.4	0.1	ND	ND	0.1	0.9	ND	0.5	0.1	0.1	ND	33.6	0.1	ND	0.1	1.4	ND
	1	CdMx-A2-AzF6-Bco	ND	0.7	0.5	0.1	ND	ND	ND	1.1	ND	0.5	0.1	ND	ND	37.4	0.1	ND	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-A2-AzI2-Bco	ND	0.5	0.5	0.1	ND	ND	1.4	1.1	0.1	0.6	0.1	0.3	ND	40.4	0.1	ND	0.1	1.7	ND
	1	CdMx-A2-AzA5-Bco	ND	0.5	0.6	0.1	ND	ND	0.7	1.2	ND	0.6	0.4	0.3	ND	41.9	0.1	ND	0.1	1.7	ND
	1	CdMx-A2-AzD2-Bco	ND	0.5	0.6	0.1	ND	ND	3.6	1.6	0.3	0.7	0.2	0.2	ND	42.2	0.1	ND	0.1	1.7	ND
	1	CdMx-A3C-AzC12-Bco	ND	0.5	1.0	0.1	ND	ND	0.2	2.1	0.1	0.9	0.2	ND	ND	65.5	0.3	ND	0.1	1.1	ND
CDMX	2	CdMx-A3C-AzB11-Bco	0.1	0.6	1.0	0.1	ND	ND	0.2	2.1	ND	0.9	0.2	ND	0.1	65.7	0.2	ND	0.1	1.0	ND
	1	CdMx-A2-AzD6-Bco	ND	0.9	0.9	0.1	ND	ND	2.0	3.2	1.3	1.2	0.2	0.1	0.8	46.4	0.1	ND	0.1	1.9	ND
	1	CdMx-A2-AzF2-Bco	ND	0.6	0.5	0.1	ND	ND	2.5	1.6	0.3	0.6	0.1	0.1	0.3	35.2	0.1	ND	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-A2-AzI4-Bco	ND	8.0	0.5	0.1	ND	ND	1.7	1.8	0.5	0.7	0.1	0.1	0.2	38.5	0.1	ND	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-A2-AzJ1-Bco	ND	8.0	0.4	0.1	ND	ND	1.6	1.6	0.4	0.7	0.1	ND	0.3	37.9	0.1	ND	0.1	1.6	ND
<u> </u>	1	CdMx-A2-AzD5-Bco	ND	0.6	0.6	0.1	ND	ND	2.2	1.8	0.5	8.0	0.2	0.2	0.3	40.3	0.1	ND	0.1	1.7	ND
	1	CdMx-A3C-AzA12-Bco	0.1	0.4	1.7	0.1	ND	ND	0.6	3.0	0.1	0.9	0.2	0.1	0.2	61.8	0.2	ND	0.1	1.0	ND
	1	CdMx-A2-AzB1-Bco	ND	0.7	0.4	0.1	ND	ND	3.7	1.1	0.1	0.6	0.1	3.5	ND	46.3	0.1	ND	0.1	1.6	0.4
	1	CdMx-A2-AzA1-Bco	ND	0.4	0.4	0.1	ND	ND	3.8	1.8	0.6	0.9	0.2	3.4	0.7	51.2	0.1	ND	0.1	1.7	0.4

Grupo	n	Azulejo	Al	K	Ca	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb
	2	CdMx-A3C-AzA3-Bco	ND	0.6	0.9	0.1	ND	ND	0.2	2.1	0.1	0.8	0.3	ND	0.4	62.5	0.2	ND	0.1	1.0	ND
	1	CdMx-C2-G1-Bco	ND	0.7	0.5	0.1	ND	ND	ND	1.1	ND	0.6	0.1	0.1	ND	38.7	0.1	0.1	0.1	1.6	ND
	3	CdMx-C1-B6-Bco	ND	0.8	0.7	0.1	ND	ND	0.1	1.1	ND	0.7	0.2	0.1	0.4	46.7	0.1	0.1	0.1	1.8	ND
	2	CdMx-C1-C6-Bco	ND	0.7	0.6	0.1	ND	ND	ND	1.0	ND	0.6	0.2	0.1	0.3	41.4	0.1	0.1	0.1	1.7	ND
	1	CdMx-A2-AzF5-Bco	ND	0.4	0.5	0.1	ND	ND	ND	1.0	0.1	0.6	0.2	0.1	0.2	42.1	0.1	ND	0.1	1.7	ND
	1	CdMx-A2-AzK1-Bco	ND	0.6	0.6	0.1	ND	ND	0.2	1.4	0.3	0.7	0.6	0.4	0.1	40.3	0.1	ND	0.1	1.9	ND
	1	CdMx-C2-F15-Bco	ND	0.6	0.6	0.1	ND	ND	0.1	1.2	ND	0.5	0.1	ND	ND	38.0	0.2	0.1	0.1	1.4	ND
	1	CdMx-C2-B7-Bco	ND	0.6	0.7	0.1	ND	ND	0.1	1.2	ND	0.6	0.1	0.5	ND	41.0	0.1	0.1	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-A2-AzK6-Bco	ND	0.7	0.6	0.1	ND	ND	0.2	1.2	0.1	0.6	0.1	0.2	ND	38.6	0.1	ND	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-A2-AzK2-Bco	ND	0.5	0.4	0.1	ND	ND	0.4	1.1	0.1	0.6	0.1	0.1	ND	39.0	0.1	ND	0.1	1.7	ND
	1	CdMx-A2-AzG2-Bco	ND	0.5	0.4	0.1	ND	ND	0.1	1.1	0.1	0.6	0.1	0.1	ND	37.7	0.1	ND	0.1	1.8	ND
	1	CdMx-A2-AzF1-Bco	ND	0.6	0.3	0.1	ND	ND	0.3	1.0	0.1	0.5	0.1	ND	ND	35.5	0.1	ND	0.1	1.5	ND
CDMX	1	CdMx-A2-AzC2-Bco	ND	0.8	0.5	0.1	ND	ND	4.7	1.5	0.1	0.6	0.2	0.2	ND	41.6	0.1	ND	0.1	1.7	ND
	1	CdMx-A3C-AzC4-Bco	0.1	0.6	2.5	0.1	ND	ND	0.2	3.4	0.1	1.1	0.4	0.1	ND	76.3	0.3	ND	0.1	1.1	ND
	1	CdMx-A2-AzH6-Bco	ND	0.7	1.0	0.2	ND	ND	3.0	3.5	1.6	1.3	0.2	0.3	1.7	51.5	0.1	ND	0.1	2.1	ND
	1	CdMx-A2-AzG4-Bco	ND	0.4	0.5	0.1	ND	ND	0.1	1.1	0.1	0.7	0.2	0.6	ND	46.3	0.1	ND	0.1	1.9	ND
	1	CdMx-A2-AzA4-Bco	ND	0.5	0.5	0.1	ND	ND	1.4	1.7	0.5	0.7	0.1	ND	0.2	37.8	0.1	ND	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-A2-AzK4-Bco	ND	0.7	0.4	0.1	ND	ND	1.3	1.1	0.1	0.5	0.1	0.3	ND	33.7	0.1	ND	0.1	1.4	ND
	1	CdMx-A3C-AzB10-Bco	0.1	0.9	8.0	0.1	ND	ND	0.3	1.9	ND	0.6	0.1	0.1	ND	47.9	0.2	ND	0.1	0.8	ND
	1	CdMx-A2-AzG1-Bco	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.0	0.1	ND	ND	ND	ND
	1	CdMx-A2-AzE6-Bco	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.0	0.1	ND	ND	ND	ND
	1	CdMx-A2-AzG6-Bco	ND	0.6	8.0	0.1	ND	ND	0.1	1.3	0.1	0.7	0.4	0.5	0.1	49.0	0.1	ND	0.1	2.0	ND
	1	CdMx-A2-AzH5-Bco	ND	0.6	0.7	0.1	ND	ND	1.0	1.6	0.3	0.7	0.1	0.1	ND	46.2	0.1	ND	0.1	1.8	ND
	1	CdMx-A2-AzB6-Bco	ND	0.7	0.7	0.1	ND	ND	1.8	2.7	0.8	1.0	0.2	0.1	8.0	45.4	0.1	ND	0.1	1.9	ND
	2	CdMx-A3C-AzB4-Bco	ND	0.5	1.4	0.1	ND	ND	0.2	2.6	0.1	1.1	0.3	0.1	0.3	77.4	0.2	ND	0.1	1.2	ND

Tabla 25. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para el color azul oscuro. La incertidumbre promedio asociada a la medición es de ±12%. No. de azulejos analizados: 34, número de mediciones totales:51. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

Grupo	n	Azulejo	Αl	К	Ca	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb
	3	PueSF-Az04-AzOsc	ND	1.0	0.6	0.2	ND	ND	0.1	6.7	4.2	2.6	8.0	0.7	3.9	48.4	ND	ND	0.1	1.9	ND
	3	PueSF-Az01-AzOsc	ND	1.1	0.6	0.2	ND	ND	0.1	6.7	4.1	2.6	0.9	0.2	3.0	49.8	ND	ND	0.1	1.9	ND
	4	LimSF-Az04-AzOsc	ND	1.1	8.0	0.2	ND	ND	3.4	7.3	4.3	1.8	0.4	1.6	3.9	50.1	ND	ND	0.1	1.7	ND
LIM-PUE	3	LimSF-Az03-AzOsc	ND	1.0	1.1	0.2	ND	ND	0.1	5.2	3.2	1.7	0.3	0.2	3.9	50.5	ND	ND	0.1	0.9	ND
	3	PueSF-Az02-AzOsc	ND	1.1	0.5	0.1	ND	ND	0.2	6.4	4.0	2.4	0.4	0.3	4.0	44.2	ND	ND	0.1	1.9	ND
	3	LimSF-Az02-AzOsc	ND	0.7	0.4	0.1	ND	ND	0.2	8.0	6.5	2.8	0.4	0.6	4.7	56.2	ND	ND	0.2	1.4	ND
	3	PueSF-Az03-AzOsc	ND	1.0	0.7	0.2	ND	ND	0.2	6.5	4.6	3.2	0.5	0.2	5.5	58.6	ND	ND	0.1	2.0	ND
	1	CdMx-C2-AzC10-AzOsc	ND	8.0	0.5	0.1	ND	ND	8.0	5.7	4.4	2.6	0.2	ND	1.5	55.8	0.2	0.1	0.1	1.5	ND
	1	CdMx-C2-AzC6-AzOsc	ND	0.6	8.0	0.1	ND	ND	8.0	4.6	3.3	1.8	0.4	0.2	2.5	48.1	0.2	0.1	0.1	1.5	ND
	1	CdMx-C2-AzB1-AzOsc	ND	1.0	0.9	0.1	ND	ND	0.6	4.9	3.4	2.0	0.2	0.3	1.9	51.4	0.1	0.1	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-C2-AzA7-AzOsc	ND	8.0	1.1	0.2	ND	ND	0.6	6.8	3.6	2.2	0.3	0.4	2.9	63.8	0.3	0.1	0.1	2.0	ND
	1	CdMx-A2-AzH1-AzOsc	ND	1.0	0.3	0.1	ND	ND	1.9	8.5	5.8	2.9	0.3	0.9	6.7	49.7	0.2	ND	0.1	1.8	ND
	1	CdMx-A2-AzD4-AzOsc	ND	0.6	0.5	0.1	ND	ND	0.1	6.8	4.4	2.4	0.3	0.1	4.9	54.5	0.2	ND	0.1	1.8	ND
	1	CdMx-A2-AzC5-AzOsc	ND	0.7	0.6	0.1	ND	ND	1.7	3.9	2.4	1.6	0.4	0.3	3.1	52.1	0.1	ND	0.1	1.9	ND
CDMX	1	CdMx-A2-AzI3-AzOsc	ND	0.6	0.5	0.1	ND	ND	0.1	3.9	2.1	1.6	0.3	0.4	2.5	54.4	0.1	ND	0.1	1.9	ND
	1	CdMx-C2-AzG8-AzOsc	ND	8.0	0.5	0.1	ND	ND	0.5	3.8	2.5	1.6	0.2	0.3	1.3	44.5	0.1	0.1	0.1	1.5	ND
	1	CdMx-A2-AzF5-AzOsc	ND	0.5	0.5	0.1	ND	ND	0.1	3.8	2.1	1.4	0.2	0.1	2.0	44.9	0.1	ND	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-C2-AzC7-AzOsc	ND	0.5	0.6	0.1	ND	ND	8.0	4.6	3.4	2.1	0.3	0.1	1.1	52.4	0.2	0.1	0.1	1.5	ND
	1	CdMx-C2-AzC9-AzOsc	ND	0.7	8.0	0.1	ND	ND	1.5	5.3	3.5	2.1	0.3	0.2	1.9	57.9	0.3	0.1	0.1	2.0	ND
	1	CdMx-C2-AzE10-AzOsc	ND	8.0	0.5	0.1	ND	ND	0.9	8.0	6.2	3.4	0.2	0.3	2.8	57.0	0.3	0.1	0.1	1.5	ND
	1	CdMx-C2-AzA12-AzOsc	ND	0.7	0.9	0.1	ND	ND	0.8	8.2	4.5	2.4	0.2	0.4	3.9	55.6	0.4	0.1	0.1	1.8	ND
	1	CdMx-C2-AzF8-AzOsc	ND	0.8	0.5	0.1	ND	ND	1.0	3.8	2.4	1.7	0.3	8.0	1.0	57.4	0.2	0.1	0.1	1.6	ND

Grupo	n	Azulejo	Αl	K	Ca	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb
	1	CdMx-C2-AzD6-AzOsc	ND	0.5	0.6	0.1	ND	ND	0.4	4.2	2.7	1.7	0.2	0.3	1.3	54.4	0.2	0.1	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-C2-AzG4-AzOsc	ND	0.5	0.5	0.1	ND	ND	0.3	3.5	2.0	1.4	0.2	0.1	1.3	49.0	0.1	0.1	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-C1-AzD5-AzOsc	ND	0.7	0.5	0.1	ND	ND	0.1	4.6	2.7	1.6	1.3	0.1	2.9	49.0	0.1	0.1	0.1	1.9	ND
	1	CdMx-A2-AzA3-AzOsc	ND	0.6	0.4	0.1	ND	ND	0.1	5.4	3.7	2.0	0.5	0.2	3.7	45.9	0.1	ND	0.1	1.6	ND
	1	CdMx-A2-AzD1-AzOsc	ND	0.6	0.4	0.1	ND	ND	2.3	4.8	3.2	2.1	0.3	0.1	2.9	60.9	0.1	ND	0.2	1.8	ND
CDMX (cont.)	1	CdMx-A3C-AzB10-AzOsc	ND	0.6	1.4	0.1	ND	ND	0.3	3.1	1.4	3.9	0.2	0.1	1.2	61.7	0.3	ND	0.1	1.0	ND
CDIVIX (COIIC.)	1	CdMx-C2-AzD8-AzOsc	ND	0.6	0.7	0.2	ND	ND	0.3	2.8	1.3	1.3	0.3	0.2	0.1	60.7	0.2	0.1	0.1	2.2	ND
	2	CdMx-C1-AzC6-AzOsc	ND	0.9	0.6	0.1	ND	ND	1.2	4.8	2.6	1.7	0.2	0.2	3.1	50.1	0.1	0.1	0.1	2.0	ND
	1	CdMx-C2-AzD4-AzOsc	ND	0.7	0.7	0.1	ND	ND	0.4	4.7	2.7	1.6	0.7	0.4	2.1	47.5	0.1	0.1	0.1	1.7	ND
	1	CdMx-A2-AzA1-AzOsc	ND	0.5	0.3	0.1	ND	ND	0.4	6.5	4.8	2.6	0.3	0.2	5.1	47.9	0.2	ND	0.1	1.5	ND
	1	CdMx-A2-AzE4-AzOsc	ND	0.7	0.5	0.1	ND	ND	0.1	5.5	3.8	2.2	0.3	0.2	3.1	48.0	0.2	ND	0.1	1.6	ND
	2	CdMx-A3C-AzB4-AzOsc	0.1	0.3	1.5	0.1	ND	ND	0.3	4.0	3.4	9.5	0.6	0.3	4.2	78.7	0.3	ND	0.2	1.1	ND

Tabla 26. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para el color amarillo. La incertidumbre promedio asociada a la medición es de ±12%. No. de azulejos analizados: 30, número de mediciones totales:46. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

Grupo	n	Azulejo	Al	K	Ca	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb
	3	LimSF-Az04-Ama	ND	0.8	1.2	0.2	ND	ND	0.2	2.2	ND	1.1	0.4	21.2	0.6	74.0	ND	ND	0.2	2.4	1.8
	3	LimSF-Az02-Ama	ND	0.5	2.8	0.2	ND	ND	0.2	3.1	0.1	1.0	0.2	9.7	ND	60.8	ND	ND	0.2	1.6	1.6
LIM-PUE	3	PueSF-Az03-Ama	ND	0.6	1.1	0.2	ND	ND	0.1	2.6	0.1	0.9	0.5	9.5	0.3	66.5	ND	ND	0.1	2.7	1.6
LIIVI-PUE	3	PueSF-Az02-Ama	ND	0.7	0.9	0.2	ND	ND	0.5	2.7	0.1	8.0	1.2	5.3	0.4	57.9	ND	ND	0.2	2.9	0.9
	3	PueSF-Az04-Ama	0.1	0.6	1.5	0.3	ND	ND	0.2	3.2	0.1	1.0	1.1	12.5	ND	74.0	ND	ND	0.2	3.1	2.2
	3	PueSF-Az01-Ama	ND	0.7	1.0	0.2	ND	ND	0.1	2.4	ND	0.8	0.5	5.7	ND	53.6	ND	ND	0.1	2.5	0.9
	1	CdMx-A2-AzD4-Ama	ND	0.3	0.7	0.1	ND	ND	0.2	1.3	0.1	1.0	0.2	13.2	ND	73.3	0.2	ND	0.1	2.1	1.7
	1	CdMx-C2-AzF11-Ama	ND	0.5	1.0	0.1	ND	ND	0.1	1.2	0.1	1.0	0.2	16.6	0.7	75.0	0.1	0.2	0.1	2.0	2.1
	1	CdMx-A2-AzC5-Ama	ND	0.4	0.5	0.1	ND	ND	0.1	1.1	ND	0.9	0.4	10.2	0.1	62.8	0.1	ND	0.1	1.9	1.3
	1	CdMx-C2-AzF2-Ama	ND	0.6	0.7	0.1	ND	ND	0.1	1.2	0.1	0.9	1.0	11.7	0.1	66.8	0.1	0.1	0.1	2.0	1.4
	1	CdMx-A2-AzD1-Ama	ND	0.3	0.5	0.1	ND	ND	0.1	1.2	0.1	0.9	0.2	10.6	0.3	65.8	0.1	ND	0.1	1.9	1.3
	1	CdMx-C2-AzG8-Ama	ND	0.7	0.6	0.1	ND	ND	0.1	1.1	0.1	8.0	0.2	13.3	ND	59.3	0.1	0.1	0.1	1.7	1.5
	1	CdMx-C2-AzD4-Ama	ND	0.5	8.0	0.2	ND	ND	0.1	1.2	0.1	8.0	0.7	14.6	ND	62.6	0.1	0.2	0.1	2.0	1.8
СБМХ	1	CdMx-C2-AzG4-Ama	ND	0.5	0.9	0.2	ND	ND	0.1	1.5	0.1	1.2	0.2	17.8	ND	83.3	0.2	0.2	0.2	2.3	2.3
CDIVIX	1	CdMx-C2-AzE1-Ama	ND	0.7	0.9	0.2	ND	ND	0.1	1.3	0.1	1.0	1.1	17.4	ND	75.2	0.2	0.2	0.2	2.1	2.0
	1	CdMx-C2-AzD7-Ama	ND	0.4	1.0	0.1	ND	ND	0.1	1.3	ND	1.1	0.2	12.7	ND	77.9	0.2	0.2	0.2	2.0	1.7
	1	CdMx-C2-AzB9-Ama	ND	0.7	1.6	0.1	ND	ND	0.2	1.6	0.1	1.3	0.2	19.8	ND	95.6	0.3	0.2	0.2	2.6	2.2
	1	CdMx-A2-AzF5-Ama	ND	0.3	0.5	0.1	ND	ND	0.4	1.1	0.1	0.7	0.1	7.6	0.1	53.2	0.1	ND	0.1	1.6	1.1
	2	CdMx-C1-AzD6-Ama	ND	0.7	1.1	0.2	ND	ND	0.1	1.4	0.1	0.9	0.2	15.8	0.1	68.6	0.1	0.2	0.2	2.1	1.8
	1	CdMx-C2-AzC14-Ama	ND	0.4	0.7	0.1	ND	ND	0.1	1.3	0.1	0.9	0.3	13.6	0.1	68.2	0.1	ND	0.2	1.9	1.7
	1	CdMx-A2-AzF2-Ama	ND	0.6	0.5	0.1	ND	ND	0.1	1.0	0.1	0.9	0.2	14.4	0.9	66.7	0.1	0.2	0.2	2.0	1.8
	1	CdMx-A2-AzF4-Ama	ND	0.7	0.8	0.1	ND	ND	0.1	1.2	0.1	0.9	0.2	13.5	0.3	65.2	0.1	0.1	0.1	1.7	1.6

Grupo	n	Azulejo	Al	K	Ca	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb
	1	CdMx-A2-AzE4-Ama	ND	0.3	0.5	0.1	ND	ND	0.1	1.1	0.1	0.9	0.2	14.5	0.2	65.0	0.2	ND	0.1	1.9	1.8
	1	CdMx-A2-AzH1-Ama	ND	0.7	0.5	0.1	ND	ND	0.1	1.1	ND	0.8	0.2	12.4	0.2	62.0	0.2	ND	0.1	1.8	1.5
	1	CdMx-A2-AzA3-Ama	ND	0.5	0.5	0.1	ND	ND	0.1	1.1	ND	8.0	0.2	11.1	0.1	60.8	0.2	ND	0.1	1.7	1.5
CDMX	1	CdMx-A2-AzA1-Ama	ND	0.3	0.4	0.1	ND	ND	0.1	1.0	0.1	8.0	0.1	10.6	0.4	62.2	0.1	ND	0.1	1.8	1.3
(cont.)	2	CdMx-A3C-AzB11-Ama	ND	0.4	0.5	0.1	ND	ND	0.1	1.0	ND	8.0	0.2	10.9	0.2	63.6	0.1	ND	0.1	1.9	1.3
	2	CdMx-A3C-AzA3-Ama	ND	0.3	0.4	0.2	ND	ND	0.1	1.0	0.1	0.9	0.4	8.9	0.1	61.4	0.1	ND	0.1	2.0	1.0
	1	CdMx-A3C-AzB10-Ama	0.1	0.4	2.4	0.1	ND	ND	0.2	2.3	0.1	1.1	0.6	0.1	ND	90.1	0.3	ND	0.2	1.7	0.4
	2	CdMx-A3C-AzB4-Ama	ND	0.4	1.6	0.1	ND	ND	0.3	2.4	0.1	1.3	0.6	0.1	0.6	101.8	0.3	ND	0.2	1.9	0.7

Tabla 27. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para el color verde. La incertidumbre promedio asociada a la medición es de ±12%. No. de azulejos analizados: 24, número de mediciones totales:37. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

Grupo	n	Azulejo	Al	K	Ca	Ti	٧	Cr	Mn	Fe	Со	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Zr	Sn	Sb
	3	PueSF-Az03-Ver	ND	0.9	0.8	0.2	ND	ND	0.2	2.2	0.1	0.8	10.9	0.5	0.3	5ND	ND	ND	0.1	1.9	0.1
	3	PueSF-Az02-Ver	ND	0.9	0.7	0.2	ND	ND	0.7	2.3	0.1	0.7	3.7	0.7	0.2	41.9	ND	ND	0.1	2.0	ND
LIM-PUE	3	LimSF-Az04-Ver	ND	0.8	0.7	0.2	ND	ND	1.9	2.1	0.1	0.7	7.7	2.5	0.3	41.8	ND	ND	0.1	1.6	0.1
	3	PueSF-Az04-Ver	ND	0.9	0.8	0.2	ND	ND	0.2	2.6	0.1	0.8	9.3	0.8	ND	46.2	ND	ND	0.1	1.9	0.1
	3	PueSF-Az01-Ver	ND	0.9	0.6	0.1	ND	ND	0.3	2.1	0.1	0.7	4.3	0.5	ND	39.1	ND	ND	0.1	1.8	ND
	1	CdMx-C2-AzD4-Ver	ND	0.7	1.1	0.2	ND	ND	0.2	2.2	0.1	0.9	12.4	0.7	ND	57.6	0.1	0.1	0.2	2.1	ND
	1	CdMx-C2-AzB4-Ver	ND	0.5	1.0	0.1	ND	ND	0.2	2.5	0.1	0.9	17.9	1.1	ND	56.9	0.2	0.1	0.1	2.0	0.1
	1	CdMx-C2-AzB6-Ver	ND	0.9	1.3	0.2	ND	ND	0.4	3.7	0.2	1.2	21.6	1.6	0.4	66.3	0.1	0.2	0.2	2.3	0.1
	1	CdMx-C1-AzF3-Ver (F6)	ND	0.7	0.8	0.1	ND	ND	0.2	1.8	0.1	8.0	13.0	0.6	ND	57.2	0.1	0.1	0.1	2.1	ND
	2	CdMx-C1-AzF8-Ver	ND	0.7	0.7	0.1	ND	ND	0.2	1.8	ND	0.8	11.8	8.0	ND	52.0	0.1	0.1	0.1	1.9	0.1
	1	CdMx-C2-AzA8-Ver	ND	0.5	1.8	0.2	ND	ND	0.6	4.2	0.2	1.3	38.0	2.0	1.3	75.1	ND	0.2	0.2	2.4	0.2
	2	CdMx-C1-AzD7-Ver	ND	0.6	0.8	0.2	ND	ND	0.3	2.6	0.1	1.1	26.8	1.1	0.8	67.2	0.1	0.2	0.2	2.4	0.1
	1	CdMx-C2-AzF13-Ver	ND	0.5	0.9	0.1	ND	ND	0.2	1.8	0.1	0.9	14.0	0.7	0.5	55.1	0.1	0.1	0.1	1.9	ND
	1	CdMx-C1-AzC6-Ver	ND	0.8	0.6	0.1	ND	ND	0.2	1.7	0.1	0.6	2.9	0.9	0.2	38.7	0.1	0.1	0.1	1.7	ND
CDMX	1	CdMx-C2-AzG8-Ver	ND	1.0	1.2	0.2	ND	ND	0.3	2.5	0.1	1.2	24.4	1.1	ND	75.3	0.2	0.2	0.2	2.4	0.1
	1	CdMx-C2-AzF8-Ver	ND	0.6	8.0	0.2	ND	ND	0.2	1.7	0.1	1.0	16.3	0.4	ND	74.2	0.2	0.1	0.2	2.0	ND
	1	CdMx-C2-AzD2-Ver	ND	1.0	0.9	0.2	ND	ND	0.3	2.5	0.1	1.0	12.6	0.9	ND	64.2	0.1	0.2	0.2	2.2	0.1
	1	CdMx-C2-AzD10-Ver	ND	0.6	1.3	0.2	ND	ND	0.4	3.2	0.2	1.0	23.2	1.4	ND	60.8	0.2	0.1	0.1	2.3	0.1
	1	CdMx-C2-AzD6-Ver	ND	0.5	1.1	0.2	ND	ND	0.2	2.1	ND	1.0	19.9	0.4	ND	63.4	0.2	0.1	0.1	2.1	ND
	1	CdMx-C2-AzB2-Ver	ND	0.6	1.2	0.2	ND	ND	0.3	2.7	0.1	1.0	19.9	1.2	ND	61.0	0.1	0.1	0.2	2.1	0.1
	1	CdMx-C2-AzF5-Ver	ND	0.7	0.9	0.2	ND	ND	0.2	2.2	0.1	0.9	20.0	0.9	0.3	62.3	0.2	0.1	0.2	2.0	ND
	1	CdMx-C2-AzF3-Ver	ND	0.4	0.9	0.1	ND	ND	0.2	1.7	0.1	8.0	13.4	0.4	0.2	57.9	0.1	0.1	0.1	2.0	ND
	1	CdMx-C2-AzA9-Ver	ND	0.7	1.9	0.2	ND	ND	0.7		0.4		53.0	2.5	1.6	84.3	ND	0.2	0.2	2.8	0.2
	2	CdMx-A3C-AzA3-Ver	0.1	0.5	2.0	0.2	ND	ND	0.5	3.6	0.1	1.1	8.8	0.1	0.1	87.9	0.2	ND	0.2	1.3	0.1

Anexo 5: Estimación cuantitativa de la concentración elemental en la referencia secundaria (azulejos de Lima y Puebla) a través de PIXE.

Las tablas siguientes corresponden a la concentración elemental calculada para distintas regiones en cada uno de los azulejos encontrados en Lima (LimSF-AzO1 a LimSF-AzO4) y en Puebla (PueSF-AzO1 a PueSF-AzO4) a través de PIXE utilizando las referencias de vidrio NIST SRM 1411 y SRM1412 y de suelo Montana 2711. Las regiones corresponden a la pasta cerámica, el esmalte (blanco) y los colores amarillo, anaranjado, azul oscuro, azul claro, verde y negro. Las concentraciones están reportadas en porcentaje en peso (wt%) si están por encima del 1% (elementos mayoritarios, para mayores del 5%, y minoritarios, para menores) y reportada en partes por millón (µg/g) si se encuentran en porcentajes menores al 1% en la matriz cerámica (elementos traza).

Tabla 28. Composición elemental encontrada en la pasta cerámica de los azulejos. La incertidumbre asociada a la medición es de ±8% para elementos mayoritarios y minoritarios y de ±10% para los elementos traza. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

		•	oritari (wt%)	os	Mi	noritaı (wt%)						Traza (µg/g					
n	Azulejo	Si	Ca	Αl	Fe	K	S	Ti	Cl	Mn	Sr	Zn	Р	Cu	Cr	Zr	As
3	LimSF-Az01-Pas	28.9	4.9	9.3	5.0	2.5	0.4	484	511	83	49	25	141	ND	ND	27	11
1	LimSF-Az02-Pas	22.1	15.1	5.7	3.8	1.0	3.0	271	1061	212	44	16	ND	16	ND	24	23
1	LimSF-Az03-Pas	15.5	34.4	0.0	2.9	0.9	3.7	755	ND	184	177	62	ND	22	ND	ND	ND
1	LimSF-Az04-Pas	22.2	16.8	6.0	3.2	2.3	1.4	355	ND	44	46	24	ND	12	ND	30	28
1	PueSF-Az01-Pas	33.6	7.0	4.7	2.3	1.2	0.4	ND	ND	ND	51	58	ND	19	96	18	ND
1	PueSF-Az02-Pas	22.1	21.8	5.9	3.3	1.4	0.4	502	ND	138	53	ND	ND	ND	ND	24	ND
1	PueSF-Az03-Pas	19.3	26.8	5.7	4.0	1.0	0.4	298	ND	ND	70	ND	ND	ND	ND	18	ND
3	PueSF-Az04-Pas	20.3	14.2	4.3	2.6	1.1	0.9	ND	481	ND	37	24	ND	11	ND	ND	ND

Tabla 29. Composición elemental encontrada en el esmalte blanco de los azulejos. La incertidumbre asociada a la medición es de ±8% para elementos mayoritarios y minoritarios y de ±10% para los elementos traza. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

		Mayor (wt		N	linor w	itario	os						Traza (µg/g)					
n	Azulejo	Si	Pb	Sn	K	Αl	Ca	Fe	Cl	Sb	S	Cu	Ti	Zn	Р	Sr	Mn	Cr
1	LimSF-Az01-Bco	21.9	34.2	3.1	1.5	3.2	1.5	360	ND	ND	ND	398	76	45	317	51	ND	27
3	LimSF-Az02-Bco	30.6	17.4	3.8	3.1	1.5	1.2	390	ND	421	ND	71	116	110	ND	20	18	ND
1	LimSF-Az04-Bco	29.0	21.6	2.6	4.0	1.1	0.9	398	224	771	ND	128	93	148	ND	18	56	ND
1	PueSF-Az01-Bco	29.6	14.2	4.8	4.4	2.0	1.2	460	450	ND	683	79	203	23	ND	ND	ND	ND
1	PueSF-Az02-Bco	29.3	16.3	5.7	4.1	2.1	1.2	410	232	ND	ND	118	120	71	ND	13	29	ND
1	PueSF-Az03-Bco	28.8	18.1	5.0	4.4	1.9	1.2	400	199	ND	ND	77	71	ND	ND	21	23	ND
1	PueSF-Az04-Bco	28.6	16.7	4.7	4.6	1.6	1.2	422	468	ND	510	138	ND	124	ND	ND	ND	ND

Tabla 30. Composición elemental encontrada en el color amarillo de los azulejos. La incertidumbre asociada a la medición es de ±8% para elementos mayoritarios y minoritarios y de ±10% para los elementos traza. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

		Ma	ayoritario (wt%)	os		Mi	norita (wt%)						aza g/g)		
n	Azulejo	Pb	Si	Sb	K	Sn	Αl	Zn	Ca	Fe	Cu	Cl	Ni	P	Sr
1	LimSF-Az01-Ama	44.9	16.8	5.8	0.3	1.1	2.0	0.1	0.5	258	169	725	ND	ND	ND
1	LimSF-Az02-Ama	28.7	19.8	8.3	2.9	2.6	1.1	2.7	0.9	334	130	451	ND	ND	44
3	LimSF-Az04-Ama	27.3	19.3	9.3	3.6	0.9	1.3	4.4	1.1	515	143	ND	44	177	27
1	PueSF-Az01-Ama	22.4	20.6	9.3	2.8	3.5	2.5	0.7	2.0	522	177	504	ND	ND	ND
1	PueSF-Az04-Ama	23.3	17.5	14.6	2.9	2.8	2.3	1.2	1.4	545	484	ND	19	ND	ND

Tabla 31. Composición elemental encontrada en el color anaranjado de los azulejos. La incertidumbre asociada a la medición es de ±8% para elementos mayoritarios y minoritarios y de ±10% para los elementos traza. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

			oritar (wt%)	ios		Mi	norita (wt%						Traza (µg/g	-		
n	Azulejo	Pb	Si	Sb	Fe	Ca	K	Αl	Sn	Cu	Zn	Р	Ti	Mn	Sr	Cl
1	LimSF-Az01-Ana	45.5	15.1	5.1	2.9	0.9	0.8	1.3	0.0	108	41	621	ND	ND	ND	ND
1	LimSF-Az02-Ana	25.6	10.7	12.0	5.7	10.6	1.6	2.7	1.5	136	245	ND	128	114	57	845
1	LimSF-Az04-Ana	26.3	21.0	8.1	3.0	1.0	3.8	1.5	0.0	147	681	509	75	33	46	ND
1	PueSF-Az01-Ana	24.1	19.8	9.6	2.3	0.0	3.5	2.5	2.8	125	67	ND	257	ND	ND	ND
1	PueSF-Az04-Ana	24.9	13.2	18.4	3.4	0.7	2.7	2.8	0.0	216	166	947	ND	ND	ND	ND

Tabla 32. Composición elemental encontrada en el color azul oscuro de los azulejos. La incertidumbre asociada a la medición es de ±8% para elementos mayoritarios y minoritarios y de ±10% para los elementos traza. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

			ritarios t%)			Mi	norita (wt%)								raza g/g)			
n	Azulejo	Si	Pb	K	Fe	As	Sn	Αl	Ca	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Mn	Ti	Р	Cl
1	LimSF-Az02-AzOsc	26.7	26.1	3.0	1.3	0.8	2.0	1.2	0.8	0.8	183	127	96	32	40	66	ND	ND
1	LimSF-Az03-AzOsc	26.6	21.8	4.7	1.6	1.3	2.3	1.3	1.8	1.1	326	152	69	37	31	162	305	340
3	LimSF-Az04-AzOsc	23.5	23.1	4.5	2.1	1.5	8.0	1.1	1.3	0.9	225	180	892	44	2197	119	173	414
1	PueSF-Az01-AzOsc	24.2	20.9	3.9	1.8	2.6	1.9	1.6	1.4	1.1	463	160	33	26	ND	ND	ND	ND
1	PueSF-Az04-AzOsc	27.1	18.2	3.3	1.8	2.3	1.2	1.6	0.9	1.3	524	181	107	ND	49	97	507	ND

Tabla 33. Composición elemental encontrada en el color azul claro de los azulejos. La incertidumbre asociada a la medición es de ±8% para elementos mayoritarios y minoritarios y de ±10% para los elementos traza. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

		•	ritarios t%)	I	Minor wt)		3						Traza (µg/g					
n	Azulejo	Si	Pb					Fe	Со	Cu	Ni	Sr	P	As	Mn	Zn	Ti	Cl
1	LimSF-Az01-AzCl	23.5	32.4	3.5	1.4	2.7	1.0	446	69	126	11	47	ND	ND	37	78	37	375
1	LimSF-Az02-AzCl	30.7	19.7	2.5	2.9	1.3	0.9	548	157	65	30	33	349	492	30	149	158	ND
1	PueSF-Az01-AzCl	28.0	17.8	7.3	3.6	1.2	0.6	491	172	58	65	26	852	420	428	ND	ND	ND
3	PueSF-Az04-AzCl	29.0	16.3	5.0	3.5	2.0	1.2	572	134	148	51	ND	586	306	ND	172	85	ND

Tabla 34. Composición elemental encontrada en el color verde de los azulejos. La incertidumbre asociada a la medición es de ±8% para elementos mayoritarios y minoritarios y de ±10% para los elementos traza. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

		Mayor (wt				orita wt%	rios)						Tra (µg	aza (/g)				
n	Azulejo	Si	Pb	K	Sn	Αl	Ca	Cu	Fe	Zn	Cl	Mn	Ti	Со	As	Sb	Р	Ni
1	LimSF-Az01-Ver	19.9	36.6	1.4	3.9	3.1	0.8	1.7	331	61	ND	ND	80	ND	ND	802	ND	ND
1	LimSF-Az04-Ver	28.5	20.6	4.0	3.0	1.2	1.2	1.6	545	326	143	98	126	40	250	ND	ND	15
1	PueSF-Az01-Ver	24.6	21.5	3.7	6.5	1.5	1.4	1.0	687	79	553	163	ND	41	280	ND	ND	21
1	PueSF-Az04-Ver	26.6	20.2	3.9	3.5	1.8	1.3	1.5	726	167	410	39	156	64	ND	ND	904	26
3	LimSF-Az04-VerOsc	23.1	24.8	4.4	0.0	1.0	1.0	0.3	2540	539	160	1221	144	885	1961	3714	171	213

Tabla 35. Composición elemental encontrada en el color negro de los azulejos. La incertidumbre asociada a la medición es de ±8% para elementos mayoritarios y minoritarios y de ±10% para los elementos traza. "n" es el número de repeticiones. "ND" indica que la presencia de dicho elemento no se detectó.

		Mayor (wt				Mi	norita (wt%)								aza g/g)			
n	Azulejo	Si	Pb	Mn	n K Sn Al Fe Ca Sb Cl				Cl	As	Cu	Со	Ti	Zn	Ni	Ва		
1	LimSF-Az01-Neg	14.3	44.7	1.1	0.8	0.8	2.0	2.0	1.0	5.9	566	ND	232	ND	61	188	ND	ND
1	PueSF-Az01-Neg	26.9	14.1	4.6	3.8	4.4	2.1	1.7	1.5	0.0	ND	431	75	210	ND	ND	82	383
1	PueSF-Az04-Neg	24.7	14.7	7.1	4.2	3.0	1.8	1.7	1.2	0.0	479	271	212	100	199	84	53	ND

Anexo 6: Concentración estimada de los elementos mayoritarios (>1%) en el esmalte vítreo y la pasta cerámica.

Este anexo contiene la concentración estimada de los elementos presentes en el esmalte vítreo y en la pasta cerámica. La estimación de los azulejos del grupo Lima-Puebla fue realizada con el uso de referencias primarias (referencias del NIST) a través de la espectroscopía PIXE. Al grupo Lima-Puebla también se le conoce como conjunto de referencia secundario. La estimación de la concentración del grupo CDMX hizo uso de las concentraciones obtenidas en el conjunto de referencia secundario.

Para la estimación del grupo CDMX se usaron solamente los elementos que en el conjunto de referencia secundario fueran mayores al 1% y por tanto, en este anexo se presentan solamente los elementos mayores al 1% en peso, en ambos grupos.

Las concentraciones aquí reportadas se encuentran en relación a los elementos y a sus óxidos. Las concentraciones de los óxidos fueron calculadas con la relación entre los pesos moleculares de los elementos y sus óxidos correspondientes. Se utilizó el óxido que es más probable que se encuentre en la cerámica de mayólica.

En las tablas aquí presentadas se indica, en rojo, el promedio y la desviación estándar (D.E.) de las concentraciones de cada grupo. Dichos valores corresponden a los reportados en el texto en la Tabla 14, Tabla 15 (para el esmalte) y Tabla 16 (para la pasta cerámica).

a) Esmalte Vítreo

Tabla 36. Concentración estimada para los elementos mayoritarios en el esmalte (blanco) para el grupo Lim-Pue. Todos los valores están reportados en porcentaje en peso (wt%). En rojo se señala el promedio de la concentración elemental para el grupo. "n" corresponde al número de mediciones hechas mediante PIXE. "D.E." es "desviación estándar". Número de azulejos analizados: 6, número de puntos totales: 8.

				Porce	entaje ei	n peso (wt%)	
Grupo	n	Azulejo	Sn	Pb	Si	Ca	K	Αl
LIM-PUE	1	PueSF_Az01-Bco	4.8	14.2	29.6	1.2	4.4	2.0
	1	PueSF_Az02-Bco	5.7	16.3	29.3	1.2	4.1	2.1
	1	PueSF_Az03-Bco	5.0	18.1	28.8	1.2	4.4	1.9
	1	PueSF_Az04-Bco	4.7	16.7	28.6	1.2	4.6	1.6
	3	LimSF_Az02-Bco	3.8	17.4	30.6	1.2	3.1	1.5
	1	LimSF_Az04-Bco	2.6	21.6	29.0	0.9	4.0	1.1
		PROMEDIO	4.4	17.4	29.3	1.1	4.1	1.7
		D.E.	1.1	2.5	0.7	0.1	0.5	0.4

Tabla 37. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos mayoritarios en el esmalte (blanco) para el grupo Lim-Pue. Todos los valores están reportados en porcentaje en peso (wt%). En rojo se señala el promedio de la concentración elemental para el grupo. "n" corresponde al número de mediciones hechas mediante PIXE. "D.E." es "desviación estándar". Número de azulejos analizados: 6, número de puntos totales: 8.

				Porc	entaje e	n peso (wt%)	
Grupo	n	Azulejo	SnO ₂	PbO	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Al_2O_3
LIM-PUE	1	PueSF_Az01-Bco	6.1	15.3	63.3	1.7	5.3	3.8
	1	PueSF_Az02-Bco	7.3	17.5	62.6	1.6	5.0	4.0
	1	PueSF_Az03-Bco	6.3	19.5	61.7	1.6	5.3	3.7
	1	PueSF_Az04-Bco	6.0	18.0	61.3	1.7	5.6	3.0
	3	LimSF_Az02-Bco	4.8	18.8	65.5	1.7	3.8	2.8
	1	LimSF_Az04-Bco	3.3	23.3	62.1	1.2	4.9	2.1
		PROMEDIO	5.6	18.7	62.7	1.6	5.0	3.2
		D.E.	1.4	2.6	1.5	0.2	0.6	0.7

Tabla 38. Concentración estimada para los elementos mayoritarios en el esmalte (blanco) para el grupo CDMX. Todos los valores están reportados en porcentaje en peso (wt%). En rojo se señala el promedio de la concentración elemental para el grupo. "n" corresponde al número de mediciones hechas mediante XRF. "D.E." es "desviación estándar". Número de azulejos analizados: 42, número de puntos totales: 50.

				Porcer	ntaje en	peso (wt%)	
Grupo	n	Azulejo	Sn	Pb	Si	Ca	K	Αl
CDMX	1	CdMx-A2-AzA1-Bco	3.0	14.0	27.3	1.0	2.2	0.4
	1	CdMx-A2-AzB1-Bco	3.1	13.9	27.6	1.0	3.4	0.1
	1	CdMx-A2-AzC2-Bco	3.4	13.4	27.8	1.1	4.1	0.8
	1	CdMx-A2-AzD2-Bco	3.0	12.5	27.4	1.0	2.8	0.5
	1	CdMx-A2-AzA4-Bco	3.5	13.3	28.2	1.1	3.0	1.3
	1	CdMx-A2-AzA5-Bco	3.5	13.6	27.9	1.1	3.0	1.3
	3	CdMx-A2-AzB6-Bco	3.5	13.4	27.5	1.1	3.3	0.6
	1	CdMx-A2-AzB4-Bco	3.0	12.8	28.2	1.2	5.4	1.6
	1	CdMx-A2-AzD5-Bco	3.6	13.5	28.0	1.1	3.3	1.1
	1	CdMx-A2-AzD6-Bco	3.4	13.4	27.4	1.3	4.1	1.1
	1	CdMx-A2-AzE4-Bco	3.7	14.0	28.8	1.1	3.3	1.6
	1	CdMx-A2-AzF2-Bco	3.7	13.5	28.6	1.1	3.6	1.1
	1	CdMx-A2-AzF1-Bco	3.6	13.8	28.7	1.0	4.0	0.4
	1	CdMx-A2-AzJ1-Bco	3.4	13.3	28.2	1.0	4.3	1.6
	1	CdMx-A2-AzK1-Bco	3.9	13.5	28.0	1.1	3.2	0.8
	1	CdMx-A2-AzG2-Bco	3.9	13.4	28.2	1.0	3.0	0.2
	1	CdMx-A2-AzI2-Bco	3.8	14.0	28.2	1.1	2.9	0.5
	1	CdMx-A2-AzK2-Bco	3.9	13.9	28.3	1.0	3.0	0.6
	1	CdMx-A2-AzG4-Bco	3.7	14.1	27.7	1.1	2.6	1.0
	1	CdMx-A2-AzE5-Bco	3.7	13.9	29.0	1.0	3.9	1.2
	1	CdMx-A2-AzF5-Bco	3.5	13.8	27.9	1.1	2.5	0.3
	1	CdMx-A2-AzF6-Bco	3.7	13.8	28.5	1.1	4.2	0.8
	1	CdMx-A2-AzG6-Bco	3.6	14.0	27.5	1.2	3.1	0.5
	1	CdMx-A2-AzH6-Bco	3.4	13.6	27.1	1.2	3.1	0.6
	1	CdMx-A2-AzI4-Bco	3.4	13.3	28.1	1.1	4.3	0.5
	1	CdMx-A2-AzK4-Bco	3.6	13.7	28.9	1.1	4.2	1.6
	1	CdMx-A2-AzK6-Bco	3.7	13.9	28.4	1.2	4.0	0.9
	1	CdMx-A2-AzH5-Bco	3.5	14.1	27.7	1.2	3.4	0.2
	2	CdMx-A3C-AzB4-Bco	1.5	15.2	26.4	1.3	2.1	2.7
	2	CdMx-A3C-AzA3-Bco	1.7	15.1	27.0	1.2	2.9	3.4
	1	CdMx-A3C-AzC4-Bco	1.4	14.7	26.4	1.7	2.4	2.7
	1	CdMx-A3C-AzC12-Bco	1.7	15.6	27.0	1.2	2.6	2.7
	1	CdMx-A3C-AzB10-Bco	1.6	14.3	27.7	1.2	4.3	6.0
	2	CdMx-A3C-AzB11-Bco	1.6	15.0	26.8	1.2	2.6	3.8
	1	CdMx-A3C-AzA12-Bco	1.5		27.0			4.8
	2	CdMx-C1-Bco-C6	3.6	14.0	28.1	1.1	3.9	0.2
	3	CdMx-C1-Bco-B6	3.3	13.7	27.5	1.1	3.8	0.4
	1	CdMx-C2-Bco-B7	3.3	13.7	28.0	1.2	3.5	0.7
	1	CdMx-C2-Bco-B8	3.5	14.1	29.0	1.1	3.4	0.4
	1	CdMx-C2-Bco-D8	3.3	13.4	27.0	1.1	2.5	0.1
	1	CdMx-C2-Bco-F15	3.3	13.9	28.5	1.1	3.8	0.5
	1	CdMx-C2-Bco-G1	3.5	13.8	28.3	1.1	3.8	0.1
		PROMEDIO	3.2	13.9	27.9	1.1	3.4	1.2
		D.E.	8.0	0.6	0.7	0.1	0.7	1.3

Tabla 39. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos mayoritarios en el esmalte (blanco) para el grupo CDMX. Todos los valores están reportados en porcentaje en peso (wt%). En rojo se señala el promedio de la concentración elemental para el grupo. "n" corresponde al número de mediciones hechas mediante XRF. "D.E." es "desviación estándar". Número de azulejos analizados: 42, número de puntos totales: 50.

				Porce	ntaje e	n peso (wt%)	
Grupo	n	Azulejo	SnO ₂	PbO	SiO ₂	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃
CDMX	1	CdMx-A2-AzA1-Bco	3.8	15.1	58.4	1.4	2.6	0.8
	1	CdMx-A2-AzB1-Bco	3.9	14.9	59.1	1.4	4.1	0.2
	1	CdMx-A2-AzC2-Bco	4.3	14.4	59.5	1.5	4.9	1.5
	1	CdMx-A2-AzD2-Bco	3.8	13.5	58.5	1.5	3.3	1.0
	1	CdMx-A2-AzA4-Bco	4.5	14.3	60.3	1.5	3.7	2.4
	1	CdMx-A2-AzA5-Bco	4.4	14.7	59.7	1.5	3.6	2.5
	3	CdMx-A2-AzB6-Bco	4.5	14.4	58.8	1.6	4.0	1.2
	1	CdMx-A2-AzB4-Bco	3.9	13.8	60.3	1.7	6.5	2.9
	1	CdMx-A2-AzD5-Bco	4.5	14.5	59.9	1.5	4.0	2.1
	1	CdMx-A2-AzD6-Bco	4.4	14.4	58.6	1.8	4.9	2.0
	1	CdMx-A2-AzE4-Bco	4.7	15.1	61.7	1.5	4.0	3.0
	1	CdMx-A2-AzF2-Bco	4.7	14.5	61.1	1.5	4.3	2.1
	1	CdMx-A2-AzF1-Bco	4.6	14.9	61.5	1.4	4.8	0.8
	1	CdMx-A2-AzJ1-Bco	4.3	14.3	60.2	1.4	5.2	3.0
	1	CdMx-A2-AzK1-Bco	4.9	14.6	59.9	1.5	3.9	1.5
	1	CdMx-A2-AzG2-Bco	4.9	14.5	60.4	1.4	3.7	0.3
	1	CdMx-A2-AzI2-Bco	4.8	15.1	60.4	1.5	3.5	0.9
	1	CdMx-A2-AzK2-Bco	4.9	15.0	60.6	1.5	3.6	1.2
	1	CdMx-A2-AzG4-Bco	4.6	15.2	59.3	1.5	3.1	1.9
	1	CdMx-A2-AzE5-Bco	4.8	15.0	62.1	1.5	4.7	2.3
	1	CdMx-A2-AzF5-Bco	4.5	14.8	59.8	1.5	3.0	0.5
	1	CdMx-A2-AzF6-Bco	4.7	14.9	60.9	1.6	5.1	1.6
	1	CdMx-A2-AzG6-Bco	4.5	15.1	58.8	1.7	3.8	0.9
	1	CdMx-A2-AzH6-Bco	4.3	14.7	58.1	1.7	3.7	1.1
	1	CdMx-A2-AzI4-Bco	4.3	14.3	60.1	1.5	5.2	0.9
	1	CdMx-A2-AzK4-Bco	4.6	14.8	61.9	1.5	5.1	3.0
	1	CdMx-A2-AzK6-Bco	4.7	15.0	60.7	1.6	4.8	1.6
	1	CdMx-A2-AzH5-Bco	4.4	15.1	59.3	1.6	4.1	0.4
	2	CdMx-A3C-AzB4-Bco	1.9	16.4	56.6	1.8	2.5	5.0
	2	CdMx-A3C-AzA3-Bco	2.1	16.2	57.8	1.6	3.5	6.4
	1	CdMx-A3C-AzC4-Bco	1.8	15.8	56.4	2.3	2.9	5.2
	1	CdMx-A3C-AzC12-Bco	2.2	16.8	57.8	1.7	3.1	5.2
	1	CdMx-A3C-AzB10-Bco	2.0	15.5	59.2	1.7	5.2	11.4
	2	CdMx-A3C-AzB11-Bco	2.0	16.1	57.4	1.6	3.2	7.2
	1	CdMx-A3C-AzA12-Bco	1.9	16.0	57.7	2.1	2.6	9.1
	2	CdMx-C1-Bco-C6	4.6	15.1	60.2	1.6	4.7	0.3
	3	CdMx-C1-Bco-B6	4.2	14.8	58.9	1.6	4.5	0.7
	1	CdMx-C2-Bco-B7	4.2	14.7	59.9	1.6	4.2	1.4
	1	CdMx-C2-Bco-B8	4.4	15.2	62.0	1.6	4.1	0.8
	1	CdMx-C2-Bco-D8	4.2	14.4	57.7	1.5	3.0	0.1
	1	CdMx-C2-Bco-F15	4.2	15.0	60.9	1.6	4.5	1.0
	1	CdMx-C2-Bco-G1	4.5	14.9	60.6	1.5	4.6	0.1
		PROMEDIO	4.0	14.9	59.6	1.6	4.0	2.3
		D.E.	1.0	0.7	1.4	0.2	0.9	2.5

b) Pasta cerámica

Tabla 40. Concentración estimada para los elementos mayoritarios en la pasta cerámica para el grupo Lim-Pue. Todos los valores están reportados en porcentaje en peso (wt%). En rojo se señala el promedio de la concentración elemental para el grupo. "n" corresponde al número de mediciones hechas mediante PIXE. "D.E." es "desviación estándar". Número de azulejos analizados: 8, número de puntos totales: 23.

			P	orcenta	e en pe	eso (wt%	5)
Grupo	n Azu	lejo	Αl	Si	K	Ca	Fe
LIM-PUE	2 Pue	SF-Az02-Pas	5.9	22.1	1.4	21.8	3.3
	3 Pue	SF-Az03-Pas	5.7	19.3	1.0	26.8	4.0
	3 Pue	SF-Az04-Pas	4.3	20.3	1.1	14.2	2.6
	3 Pue	SF-Az01-Pas	4.7	33.6	1.2	7.0	2.3
	3 Lim	SF-Az01-Pas	9.3	28.9	2.5	4.9	5.0
	3 Lim	SF-Az02-Pas	5.7	22.1	1.0	15.1	3.8
	3 Lim	SF-Az03-Pas	0.0	15.5	0.9	34.4	2.9
	3 Lim	SF-Az04-Pas	6.0	22.2	2.3	16.8	3.2
		PROMEDIO	5.1	23.1	1.3	17.8	3.4
		D.E.	2.6	5.7	0.6	9.8	0.9

Tabla 41. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos mayoritarios en la pasta cerámica para el grupo Lim-Pue. Todos los valores están reportados en porcentaje en peso (wt%). En rojo se señala el promedio de la concentración elemental para el grupo. "n" corresponde al número de mediciones hechas mediante PIXE. "D.E." es "desviación estándar". Número de azulejos analizados: 8, número de puntos totales: 23

			Por	centaj	e en p	eso (v	vt%)
Grupo	n	Azulejo	AI_2O_3	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
LIM-PUE	2	PueSF-Az02-Pas	11.1	47.2	1.7	30.6	4.7
	3	PueSF-Az03-Pas	10.7	41.3	1.2	37.5	5.7
	3	PueSF-Az04-Pas	8.2	43.4	1.4	19.9	3.7
	3	PueSF-Az01-Pas	8.8	72.0	1.4	9.9	3.2
	3	LimSF-Az01-Pas	17.6	61.7	3.0	6.8	7.2
	3	LimSF-Az02-Pas	10.7	47.2	1.2	21.2	5.4
	3	LimSF-Az03-Pas	0.0	33.2	1.1	48.2	4.1
	3	LimSF-Az04-Pas	11.3	47.4	2.7	23.5	4.6
		PROMEDIO	9.8	49.2	1.7	24.7	4.8
		D.E.	4.9	12.2	0.7	13.8	1.2

Tabla 42. Concentración estimada para los elementos mayoritarios en la pasta cerámica para el grupo CDMX. Todos los valores están reportados en porcentaje en peso (wt%). En rojo se señala el promedio de la concentración elemental para el grupo. "n" corresponde al número de mediciones hechas mediante XRF. "D.E." es "desviación estándar". Número de azulejos analizados: 16, número de puntos totales: 16.

				Porcenta	je en pe	so (wt%)	
Grupo	n	Azulejo	Αl	Si	K	Ca	Fe
CDMX	1	CdMx-A2-AzJ7-Pas	0.9	21.8	1.0	7.6	2.6
	1	CdMx-A2-AzK5-Pas	0.3	22.1	0.9	9.5	2.1
	1	CdMx-A2-AzJ4-Pas	1.8	22.5	1.1	6.0	2.3
	1	CdMx-A3C-AzB10-Pas	1.5	21.9	0.8	13.8	2.0
	1	CdMx-A3C-AzB11-Pas	1.2	21.9	0.9	15.0	2.0
	1	CdMx-C1-Pas-B6	0.7	22.5	1.2	0.0	1.3
	1	CdMx-C1-Pas-D7	1.5	21.7	1.0	26.2	1.8
	1	CdMx-C1-Pas-F9	1.4	21.8	1.2	12.6	2.9
	1	CdMx-C1-Pas-G5	4.8	22.0	1.7	27.5	2.7
	1	CdMx-C1-Pas-G3	2.3	22.1	1.2	12.6	2.9
	1	CdMx-C2-Pas-A9	2.8	21.9	1.2	14.9	3.2
	1	CdMx-C2-Pas-E12	3.8	22.3	1.3	15.8	3.3
	1	CdMx-C2-Pas-F15	2.9	22.1	1.2	15.4	3.2
	1	CdMx-C2-Pas-F8	0.9	21.7	1.3	12.8	2.0
	1	CdMx-C2-Pas-G13	4.1	22.3	1.6	16.5	3.4
	1	CdMx-C2-Pas-G8	2.7	22.1	1.2	15.3	3.4
		PROMEDIO	2.1	22.0	1.2	13.8	2.6
		D.E.	1.3	0.3	0.2	6.7	0.6

Tabla 43. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos mayoritarios en la pasta cerámica para el grupo CDMX. Todos los valores están reportados en porcentaje en peso (wt%). En rojo se señala el promedio de la concentración elemental para el grupo. "n" corresponde al número de mediciones hechas mediante XRF. "D.E." es "desviación estándar". Número de azulejos analizados: 16, número de puntos totales: 16.

			Po	rcentaj	e en p	eso (wt	:%)
Grupo	n	Azulejo	Al_2O_3	SiO ₂	K_2O	CaO	Fe ₂ O ₃
CDMX	1	CdMx-A2-AzJ7-Pas	1.7	46.5	1.2	10.6	3.8
	1	CdMx-A2-AzK5-Pas	0.6	47.2	1.0	13.2	3.0
	1	CdMx-A2-AzJ4-Pas	3.3	48.2	1.3	8.4	3.2
	1	CdMx-A3C-AzB10-Pas	2.8	46.8	1.0	19.3	2.9
	1	CdMx-A3C-AzB11-Pas	2.2	46.8	1.1	21.0	2.9
	1	CdMx-C1-Pas-B6	1.3	48.1	1.4	0.0	1.9
	1	CdMx-C1-Pas-D7	2.8	46.5	1.3	36.6	2.6
	1	CdMx-C1-Pas-F9	2.7	46.5	1.5	17.6	4.2
	1	CdMx-C1-Pas-G5	9.2	47.0	2.0	38.5	3.9
	1	CdMx-C1-Pas-G3	4.3	47.2	1.4	17.6	4.2
	1	CdMx-C2-Pas-A9	5.3	46.9	1.4	20.8	4.6
	1	CdMx-C2-Pas-E12	7.1	47.8	1.5	22.2	4.7
	1	CdMx-C2-Pas-F15	5.4	47.3	1.5	21.6	4.6
	1	CdMx-C2-Pas-F8	1.6	46.4	1.6	18.0	2.9
	1	CdMx-C2-Pas-G13	7.8	47.8	1.9	23.1	4.8
	1	CdMx-C2-Pas-G8	5.2	47.2	1.4	21.4	4.8
		PROMEDIO	3.9	47.1	1.4	19.4	3.7
		D.E.	2.5	0.6	0.3	9.4	0.9

Anexo 7: Relación Sn/Pb en esmalte cerámico

En este anexo se muestra la relación Sn/Pb calculada a partir de las estimaciones a la concentración de dichos elementos realizadas y mostradas en el Anexo 6. Los valores aquí mostrados estuvieron calculados en base a la siguiente relación: (Concentración de Sn/Concentración de Pb) x 100; y por tanto son porcentuales.

Tabla 44. Cálculo de la relación Sn/Pb porcentual (columna extrema derecha) para el grupo Lima-Puebla. Las columnas "Sn" y "Pb" muestran la concentración estimada para estos elementos de acuerdo a lo descrito en el Anexo 6. "D.E." significa desviación estándar.

Grupo			Sn	Pb	
	n	Azulejo	(porcentaj	e en peso	(Sn/Pb)x100
LIM-PUE			wt	%)	
Puebla	1	PueSF_Az01-Bco	4.8	14.2	33.7
	1	PueSF_Az02-Bco	5.7	16.3	35.2
	1	PueSF_Az03-Bco	5.0	18.1	27.6
	1	PueSF_Az04-Bco	4.7	16.7	28.4
			PROM	EDIO ± D.E.	31.2 ± 3.8
Lima	3	LimSF-Az02-Bco	3.8	17.4	21.9
	1	LimSF-Az04-Bco	2.6	21.6	11.9
PROMEDIO ± D.E.				16.9 ± 7.0	
	8	PROM	26.5 ± 8.6		

Tabla 45. Cálculo de la relación Sn/Pb porcentual (columna extrema derecha) para el grupo CDMX (ex convento y templo Del Carmen). En rojo se indica el promedio de la relación Sn/Pb porcentual para cada subgrupo de la CDMX, CdMx-A2 es el nombre del subgrupo que contiene a los azulejos en el frontal de Altar 2 en las Criptas del ex convento. CdMx-A3 corresponde a los azulejos presentes en la cubierta del Altar 3 en las Criptas del ex convento. CdMx-C1 incluye a los azulejos colocados en la capilla lateral 1 del templo, mientras que CdMx-C2 a los de la capilla lateral 2. "D.E." significa desviación estándar.

Grupo			Sn	Pb	(0 (0)) 465	
CDMX	n	Azulejo	(porcentaje	en peso wt%)	(Sn/Pb)x100	
CdMx-A2	1	CdMx-A2-AzA1-Bco	3.0	14.0	21.5	
	1	CdMx-A2-AzB1-Bco	3.1	13.9	22.1	
	1	CdMx-A2-AzC2-Bco	3.4	13.4	25.2	
	1	CdMx-A2-AzD2-Bco	3.0	12.5	23.6	
	1	CdMx-A2-AzA4-Bco	3.5	13.3	26.6	
	1	CdMx-A2-AzA5-Bco	3.5	13.6	25.4	
	3	CdMx-A2-AzB6-Bco	3.5	13.4	26.4	
	1	CdMx-A2-AzB4-Bco	3.0	12.8	23.7	
	1	CdMx-A2-AzD5-Bco	3.6	13.5	26.4	
	1	CdMx-A2-AzD6-Bco	3.4	13.4	25.7	
	1	CdMx-A2-AzE4-Bco	3.7	14.0	26.7	
	1	CdMx-A2-AzF2-Bco	3.7	13.5	27.3	
	1	CdMx-A2-AzF1-Bco	3.6	13.8	26.2	
	1	CdMx-A2-AzJ1-Bco	3.4	13.3	25.2	
	1	CdMx-A2-AzK1-Bco	3.9	13.5	28.6	
	1	CdMx-A2-AzG2-Bco	3.9	13.4	29.0	
	1	CdMx-A2-AzI2-Bco	3.8	14.0	27.1	
	1	CdMx-A2-AzK2-Bco	3.9	13.9	27.8	
	1	CdMx-A2-AzG4-Bco	3.7	14.1	25.9	
	1	CdMx-A2-AzE5-Bco	3.7	13.9	26.9	
	1	CdMx-A2-AzF5-Bco	3.5	13.8	25.8	
	1	CdMx-A2-AzF6-Bco	3.7	13.8	27.1	
	1	CdMx-A2-AzG6-Bco	3.6	14.0	25.4	
	1	CdMx-A2-AzH6-Bco	3.4	13.6	24.8	
	1	CdMx-A2-AzI4-Bco	3.4	13.3	25.3	
	1	CdMx-A2-AzK4-Bco	3.6	13.7	26.4	
	1	CdMx-A2-AzK6-Bco	3.7	13.9	26.8	
	1	CdMx-A2-AzH5-Bco	3.5	14.1	24.7	
	-	CONTAINE FIELDS DOC	3.3	PROMEDIO± D.E.	25.8 ± 1.7	
CdMx-A3	2	CdMx-A3C-AzB4-Bco	1.5	15.2	10.1	
Culvix A3	2	CdMx-A3C-AzA3-Bco	1.7	15.1	11.1	
	1	CdMx-A3C-AzC4-Bco	1.4	14.7	9.8	
	1	CdMx-A3C-AzC12-Bco	1.7	15.6	10.9	
	1	CdMx-A3C-AzB10-Bco	1.6	14.3	11.1	
	2	CdMx-A3C-AzB10-Bco	1.6	15.0	10.5	
	1	CdMx-A3C-AzA12-Bco	1.5	14.8	10.1	
	-	CUIVIX ASC AZAIZ BEO	1.5	PROMEDIO± D.E.	10.5 ± 0.5	
CdMx-C1	2	CdMx-C1-Bco-C6	3.6	14.0	26.0	
COIVINGE	3	CdMx-C1-Bco-B6	3.3	13.7	24.3	
	3	CUIVIX-C1-DC0-D0	ა.ა	PROMEDIO± D.E.	25.1 ± 1.2	
CdMx-C2	1	CdMx-C2-Bco-B7	3.3	13.7	24.0	
CUIVIX-CZ	1 1				24.0 24.7	
		CdMx-C2-Bco-B8	3.5	14.1		
	1	CdMx-C2-Bco-D8	3.3	13.4	24.7	
	1	CdMx-C2-Bco-F15	3.3	13.9	23.8	
	1	CdMx-C2-Bco-G1	3.5	13.8	25.5	
	50			PROMEDIO± D.E. DEL GRUPO± D.E.	24.5 ± 0.7	
	23.1 ± 5.8					

Índice de imágenes

Imagen 28. Azulejos en unidades de cuatro azulejos de motivo de rombo encontrado o	en el
interior de las Criptas y en el Templo (lambrín)	76
Imagen 29. Azulejo LimSF_Az02	77
Imagen 30. Azulejo LimSF_Az01, imagen visible y microfotografía	78
Imagen 31. Azulejo LimSF_Az01, microfotografía y EDX	80
Imagen 32. Azulejo LimSF_Az01, EDX de pasta cerámica	81
Imagen 33. Azulejo LimSF_Az02 microfotografía SEM y mapeo elemental	84
Imagen 34. Azulejo LimSF_Az01 microfotografía SEM y mapeo elemental	85
Imagen 35. Espectro de XRF para una región de pasta y una región de esmalte	87
Imagen 36. Dendograma basado en la composición elemental correspondiente a las	
pastas cerámicas	90
Imagen 37. Dendograma basado en la composición elemental correspondiente a la re	gión
del esmaltado blanco	92
Imagen 38. Dendograma basado en la composición elemental de la región de color az	ul
oscuro de los azulejos	93
Imagen 39. Dendograma de la composición elemental para el color amarillo y	
dendograma para el color verde	94
Imagen 40. (Izq) Azulejos encontrados en cubierta de Altar 3 de Criptas, Del Carmen,	
CDMX. (Der.) Azulejos encontrados en Puebla asociados al ex convento de San	
	95
Imagen 41. Detalles de la cubierta del Altar 3 del ex convento Del Carmen donde se	
pueden ver las imperfecciones en la decoración	104
Imagen 42. Frontal de Altar de Santa Justa y Santa Rufina	105
Imagen 43. Fotografías tomadas de los azulejos colocados en los lambrines de la Capil	
(lateral izquierda) del Templo Del Carmen, Ciudad de México	
Imagen 44. Espectro de XRF correspondiente al color azul oscuro	
Imagen 45. Espectro de XRF correspondiente al color verde	
Imagen 46. Espectro XRF correspondiente al color amarillo	
Imagen 47. Espectro XRF correspondiente al color anaranjado	
Imagen 48. Espectro XRF correspondiente al color negro	134

Índice de ilustraciones

l lustración 1. Diagrama con la secuencia de la implementación de las técnicas al estud	lio
de objetos de patrimonio cultural	51
Ilustración 2. Esquematización de la propuesta metodológica aplicada al presente cas	o de
estudio	67
llustración 3. Distribución de los puntos de análisis tomados con pXRF en Altar 2 de	
Criptas, ex convento Del Carmen, CDMX	122
I lustración 4. Distribución de los puntos de análisis tomados con pXRF en la cubierta d	lel
Altar 3 de Criptas, ex convento Del Carmen, CDMX	122
Ilustración 5. Distribución de los puntos de análisis tomados con pXRF en la Capilla lat	eral
izquierda, templo Del Carmen, CDMX	123
Ilustración 6. Distribución de los puntos de análisis tomados con pXRF en la Capilla lat	eral
derecha, templo Del Carmen, CDMX	124

Índice de tablas

Tabla 1. Etapas del proceso de manufactura para la obtención de loza estannífera	. 29
Tabla 2. Modificación en los materiales ceramicos en función de la temperatura de	
cocción	. 32
Tabla 3. Metodología aplicada al caso de estudio en detalle	. 68
Tabla 4. Instrumentación y condiciones para la técnica fotográfica FCIR aplicada al caso	de
estudio.	. 68
Tabla 5. Instrumentación y condiciones para la microscopía óptica aplicada al caso de	
estudio.	. 69
Tabla 6. Instrumentación y condiciones para la microscopía electrónica aplicada al caso	de
estudio.	
Tabla 7. Instrumentación y condiciones para la FRX portátil aplicada al caso de estudio.	. 69
Tabla 8. Instrumentación y condiciones para la espectroscopía PIXE aplicada al caso de	
estudio	
Tabla 9. Relación de cambio en el color de las imágenes visible y FCIR para los azulejos.	. 73
Tabla 10. Comparación del cambio de colores en la imagen visible e IRFC para lo	
observado en este trabajo contra mayólicas italianas así como el cromóforo asocia	
al color reportado para las últimas	
Tabla 11. Resultados de análisis elemental de la pasta cerámica de acuerdo a espectro d	
EDX para LimSF_Az01.	.81
Tabla 12. Relación de las regiones de azulejos con los elementos presentes y una	
identificación propuesta para los materiales que las constituyen	. 88
Tabla 13. Proporciones de los elementos principales estimadas en función de las	
intensidades de rayos X (espectros de XRF) para los dos grupos encontrados en el	
	.91
Tabla 14. Concentración estimada de los elementos principales presentes en la región	
vítrea (promedio por grupo, siendo un grupo Lima-Puebla y otro CDMX)	. 98
Tabla 15. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos principales	
presentes en la región vítrea de los dos grupos de azulejos Lima-Puebla y CDMX	. 98
Tabla 16. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos principales	
presentes en las pastas	. 99
Tabla 17. Características de azulejos y puntos analizados con pXRF en complejo Del	
Carmen, CDMX1	
Tabla 18. Abreviaturas para los colores en azulejos. 1	
Tabla 19. Características de los azulejos y puntos analizados con pXRF de Lima, Perú 1	
Tabla 20. Características de los azulejos y puntos analizados con pXRF de Puebla, México	
Tabla 21. Características de los puntos analizados por PIXE en azulejos de Lima, Perú 1	
Tabla 22. Características de los puntos analizados por PIXE en azulejos de Puebla, Méxic	
	128
Tabla 23. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para las pastas	
cerámicas1	136

Tabla 24. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para el esma	lte
blanco	137
Tabla 25. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para el color	· azul
oscuro	139
Tabla 26. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para el color	
amarillo	141
Tabla 27. Intensidad de rayos X elemental normalizada a la del silicio para el color	verde
	143
Tabla 28. Composición elemental encontrada en la pasta cerámica de los azulejos.	144
Tabla 29. Composición elemental encontrada en el esmalte blanco de los azulejos.	145
Tabla 30. Composición elemental encontrada en el color amarillo de los azulejos	145
Tabla 31. Composición elemental encontrada en el color anaranjado de los azulejo	s146
Tabla 32. Composición elemental encontrada en el color azul oscuro de los azulejo	os 146
Tabla 33. Composición elemental encontrada en el color azul claro de los azulejos.	147
Tabla 34. Composición elemental encontrada en el color verde de los azulejos	147
Tabla 35. Composición elemental encontrada en el color negro de los azulejos	148
Tabla 36. Concentración estimada para los elementos mayoritarios en el esmalte (blanco)
para el grupo Lim-Pue	150
Tabla 37. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos mayori	
el esmalte (blanco) para el grupo Lim-Pue	
Tabla 38. Concentración estimada para los elementos mayoritarios en el esmalte (blanco)
para el grupo CDMX	
Tabla 39. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos mayori	
el esmalte (blanco) para el grupo CDMX	
Tabla 40. Concentración estimada para los elementos mayoritarios en la pasta cer	
para el grupo Lim-Pue	
Tabla 41. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos mayori	
la pasta cerámica para el grupo Lim-Pue	
Tabla 42. Concentración estimada para los elementos mayoritarios en la pasta cer	
para el grupo CDMX	
Tabla 43. Concentración estimada de los óxidos asociados a los elementos mayori	
la pasta cerámica para el grupo CDMX	
Tabla 44. Cálculo de la relación Sn/Pb porcentual (columna extrema derecha) para	
grupo Lima-Puebla	
Tabla 45. Cálculo de la relación Sn/Pb porcentual (columna extrema derecha) para	
grupo CDMX (ex convento y templo Del Carmen)	156