



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO DE  
PINTURAS ACRÍLICAS DE USO ARTÍSTICO POR  
TÉCNICAS ANALÍTICAS Y MICROSCÓPICAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

**PABLO ARTURO AGUILAR RODRÍGUEZ**

Ciudad de México

2019





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

**Presidente:** Prof. José Federico del Río Portilla

**Vocal:** Prof. Nuria Esturau Escofet

**Secretario:** Prof. Elizabeth Reyes López

**1er Suplente:** Prof. Tania Rojo Portillo

**2do Suplente:** Prof. Iran Ocaña Ríos

### **Sitio donde se desarrolló el tema:**

LABORATORIO UNIVERSITARIO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Y LABORATORIO NACIONAL DE CIENCIAS PARA LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL, INSTITUTO DE QUÍMICA, **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

### **ASESOR DEL TEMA:**

---

Dra. Nuria Esturau Escofet

### **SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

Dra. Sandra Zetina Ocaña

### **SUSTENTANTE:**

---

Pablo Arturo Aguilar Rodríguez

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a la Facultad de Química (FQ) y al Instituto de Química (IQ), por mi formación profesional y las facilidades brindadas para concluir mis estudios.

Al Instituto de Química y al programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IR402417, por las becas otorgadas para la realización de este proyecto.

A todas las sedes del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) fundado con los proyectos CONACYT: LN 279740, LN293904, LN299076 y al Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN) del IQ fundado con el proyecto CONACYT: 0224747 y la UNAM.

A la Dra. Nuria Esturau Escofet, por su tiempo, el extenso apoyo brindado, por permitirme integrarme a su grupo de investigación su guía y asesoría en el presente trabajo.

A la Dra. Sandra Zetina Ocaña por la supervisión técnica, por la información brindada para contextualizar el presente proyecto, por la asesoría en los análisis de superficie de capas pictóricas por técnicas microscópicas y MEB-EDS.

A la Dra. Marisol Reyes Lezama, a la M. en C. Mayra León Santiago y al M. en C. Everardo Tapia Mendoza del LANCIC-IQ por los estudios de FTIR y Pi-CG/EM. al Dr. Manuel Espinoza Pesqueira y a Víctor Santos del LANCIC-IIE por los estudios de cortes transversales en MEB-EDS y por la preparación de muestras para estudios microscópicos.

A la Dra. María del Carmen García González del IQ por la capacitación en el equipo de espectrometría de masas.

**ÍNDICE**

<b>ÍNDICE .....</b>	<b><i>i</i></b>
<b>ABREVIATURAS.....</b>	<b><i>iii</i></b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>OBJETIVO GENERAL .....</b>	<b>4</b>
<b>Objetivos Particulares.....</b>	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Formulación de la pintura acrílica .....</b>	<b>5</b>
1.1.1. Resina acrílica.....	5
1.1.2. Pigmentos .....	7
1.1.3. Extendedores de pigmento.....	8
<b>1.2. Técnicas analíticas .....</b>	<b>8</b>
1.2.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier .....	8
1.2.2. Análisis Directo en Tiempo Real acoplado a Espectrometría de Masas. ....	9
1.2.3. Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases con detección de Espectrometría de Masas .....	10
1.2.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear .....	10
1.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X .....	11
<b>1.3. Técnicas analíticas usadas en el estudio de patrimonio cultural .....</b>	<b>12</b>
<b>CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1. Manufactura de paneles de prueba.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2. Envejecimiento acelerado .....</b>	<b>15</b>
<b>2.3. Condiciones experimentales de las técnicas analíticas .....</b>	<b>15</b>
2.3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	15
2.3.2. Análisis Directo en Tiempo Real acoplado a Espectrometría de Masas. ....	15
2.3.3. Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases con detección de Espectrometría de Masas .....	16
2.3.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear .....	16

---

2.3.5. Microscopía Óptica.....	18
2.3.6. Microscopía Digital por Fibra Óptica.....	18
2.3.7. Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X .....	19
<b>CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y ANÁLISIS.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Caracterización de pinturas acrílicas.....</b>	<b>20</b>
3.1.1. Aglutinante acrílico.....	20
3.1.2. Tensoactivo .....	28
3.1.3. Pigmentos .....	31
3.1.4. Extendedores de pigmento.....	56
<b>3.2. Envejecimiento acelerado.....</b>	<b>59</b>
3.2.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear .....	61
3.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	64
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X .....	67
<b>CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES.....</b>	<b>74</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>76</b>
Anexo I: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier .....	76
Anexo II: Resonancia Magnética Nuclear .....	77
Anexo III: Microscopía Electrónica de Barrido .....	82
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>84</b>

---

## ABREVIATURAS

<b>COSY</b>	Espectroscopia de Correlación Nuclear ( <i>Correlation Spectroscopy</i> )
<b>EA</b>	Acrilato de etilo ( <i>Ethyl Acrylate</i> )
<b>DART-EM</b>	Análisis Directo en Tiempo Real acoplado a Espectrometría de Masas
<b>FTIR</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i> )
<b>HMBC</b>	Espectroscopia de Correlación Heteronuclear de Enlaces Múltiples ( <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> )
<b>ed-HSQC</b>	Espectroscopia de Coherencia Heteronucler con Cuanto Sencillo editado ( <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> )
<b>MD</b>	Microscopía Digital por Fibra Óptica
<b>EMA</b>	Metacrilato de etilo ( <i>Ethyl Methacrylate</i> )
<b>MEB-EDS</b>	Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X
<b>MMA</b>	Metacrilato de metilo ( <i>Methyl Methacrylate</i> )
<b>MO</b>	Microscopía Óptica
<b>NUS</b>	Muestreo No Uniforme ( <i>Non-Uniform Sampling</i> )
<b>Pi-CG/EM</b>	Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases con detección de Espectrometría de Masas
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>t<sub>R</sub></b>	Tiempo de Retención

---

## RESUMEN

El estudio químico de materiales y de sus procesos de degradación en bienes de patrimonio cultural ha tenido un notable desarrollo en la última década, no solamente en el ámbito de la conservación y restauración, sino también en el ámbito académico, lo cual ha permitido desarrollar protocolos de evaluación y seguimiento del deterioro en dichos bienes.

La presente investigación tiene como objetivo profundizar en los estudios de caracterización y envejecimiento acelerado de pinturas acrílicas en emulsión de la marca Politec<sup>®</sup>, las cuales fueron usadas ampliamente en obras de patrimonio cultural mexicano a partir de la década de 1950.

Se estudiaron ocho pinturas en las que se identificó el aglutinante acrílico, el tensoactivo, los pigmentos orgánicos e inorgánicos, las cargas y los extendedores de pigmento, con diferentes técnicas instrumentales analíticas y microscópicas. Como parte del estudio de envejecimiento acelerado en todas las pinturas se observó la pérdida del tensoactivo, de los extendedores de pigmento, y en dos de ellas además la pérdida del aglutinante acrílico.

La información generada en esta investigación puede ser usada en el estudio de obras de patrimonio cultural que hayan empleado pinturas acrílicas en emulsión, principalmente aquellas expuestas a la intemperie como es el caso de pinturas murales.



## INTRODUCCIÓN

La presente investigación forma parte de las actividades del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) cuyo objetivo es la caracterización de objetos y materiales del patrimonio cultural. Una de las líneas de investigación es el estudio de los materiales usados en el arte moderno mexicano y su proceso de envejecimiento.

En 1940 las primeras pinturas acrílicas base solvente de uso industrial salieron al mercado y en la década siguiente varias marcas desarrollaron pinturas acrílicas en emulsión de uso artístico como: Liquitex (Permant Pigments, U.S.A), Aqua- tec (Bocour Artists' Colors, U.S.A), Cryla (George Rowney & Sons, U.K.), Hyplar (Grumbacher, U.S.A), Shiva Acrylic (Shiva Artists' Colors, U.S.A).<sup>1</sup>

En México, el pintor José L. Gutiérrez (1900-1986) patentó y produjo en el Instituto Politécnico Nacional (IPN) las pinturas acrílicas en emulsión de uso artístico marca Politec®; las cuales fueron usadas ampliamente por artistas mexicanos de renombre como: Gunther Gerzso (1915-2000), David Alfaro Siqueiros (1896-1974), Carlos Mérida (1891-1984), Jorge González Camarena (1908-1980), Rufino Tamayo (1899-1991). Gutiérrez afirmó en 1966 que el 90 % del muralismo mexicano usaba formulaciones desarrolladas en el "Taller de ensaye de materiales plásticos" del IPN que él dirigía.<sup>2</sup>

Uno de los principales problemas de la pintura acrílica en emulsión cuando está expuesta a la intemperie es la exposición al agua, ya que algunos de los aditivos presentes en la pintura y oligómeros del polímero son hidrosolubles.<sup>1</sup>

Anteriormente, en nuestro grupo de trabajo se realizó un estudio que tuvo como fin implementar metodologías analíticas y microscópicas para la caracterización de pinturas acrílicas. En dicha investigación se realizó el estudio del aglutinante acrílico tipo Primal AC33 de Rohm and Haas y de dos pinturas acrílicas en emulsión marca Politec®: Rojo toluidina 309 y Amarillo hansa 307. Como parte del estudio, las muestras acrílicas fueron sometidas a condiciones simuladas de

envejecimiento acelerado, se encontró la pérdida del tensoactivo, la formación de fisuras en la capa pictórica, la pérdidas de cargas y extendedores.<sup>3</sup>

El presente trabajo expande los objetivos del estudio previo a todas las pinturas acrílicas en emulsión de la marca Politec® de color naranja, amarillo y rojo, disponibles comercialmente. Se aplicaron las metodologías previamente utilizadas en el grupo de trabajo y se implementaron nuevas metodologías de análisis. Además, se profundizó en la comprensión de los procesos de degradación de las pinturas acrílicas.

La caracterización de los componentes orgánicos se realizó con las técnicas de: espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN), análisis directo en tiempo real acoplado a espectrometría de masas (DART-EM) y pirólisis acoplada a cromatografía de gases con detección de espectrometría de masas (Pi-CG/EM). Mientras que la caracterización de componentes inorgánicos se realizó por medio de: espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido acoplado a espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (MEB-EDS). Adicionalmente para seguir el proceso de envejecimiento se empleó: microscopía óptica (MO), microscopía digital (MD), RMN, FTIR y MEB-EDS.

---

## **OBJETIVO GENERAL**

Caracterizar la composición orgánica e inorgánica de ocho pinturas acrílicas en emulsión de uso artístico y evaluar el efecto del envejecimiento acelerado sobre ellas.

### **Objetivos Particulares**

- Emplear metodologías analíticas y microscópicas para la caracterización de las pinturas acrílicas en emulsión marca Politec®: Amarillo claro 327, Amarillo medio 318, Amarillo pastel 329, Ocre 303, Rojo 314, Rojo carmín 319, Rojo óxido 305 y Naranja 308.
- Identificar los componentes orgánicos mayoritarios presentes en las pinturas mediante RMN, FTIR y DART-EM.
- Identificar los componentes inorgánicos mayoritarios presentes en las pinturas mediante FTIR y MEB-EDS.
- Estudiar el efecto del envejecimiento acelerado en una cámara con radiación UV, temperatura y humedad, sobre la capa pictórica de las ocho pinturas acrílicas mediante <sup>1</sup>H-RMN, FTIR, MD, MO y MEB-EDS.
- Realizar un estudio comparativo del comportamiento de las pinturas en las condiciones estudiadas.

## CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

### 1.1. Formulación de la pintura acrílica

Las pinturas acrílicas en emulsión son sistemas metaestables de dos fases. Los sólidos (cargas inorgánicas, resina acrílica, pigmentos, entre otros) son dispersados en una fase acuosa. A continuación, se describen los principales componentes de una pintura acrílica.

#### 1.1.1. Resina acrílica

Los polímeros son moléculas de alto peso molecular formadas por la repetición de una estructura elemental llamada monómero. El término resina acrílica hace referencia a un conjunto de polímeros; los cuales son ésteres derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico, unidos entre sí por enlaces covalentes (Figura 1).

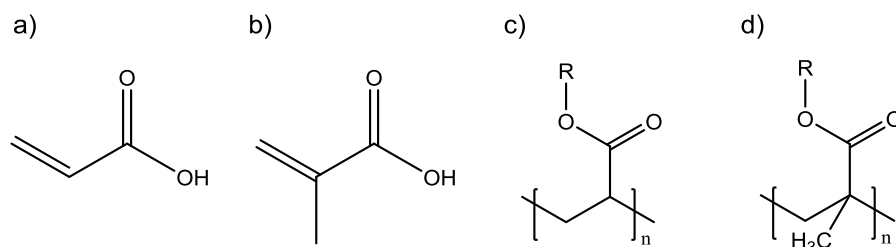


Figura 1. Estructura de a) ácido acrílico, b) ácido metacrílico, c) poli(acrilato) d) poli(metacrilato) R: *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>3</sub>, -H, etc.

Los bloques de construcción de los poliacrilatos y polimetacrilatos son derivados de los respectivos ácidos carboxílicos donde el grupo hidroxilo (-OH) es reemplazado por un grupo alcóxido (-ROH). Un éster es la combinación de un ácido carboxílico y un alcohol con la pérdida de una molécula de agua.<sup>4</sup>

Se denomina polimerización al proceso de convertir una mezcla de monómeros en un polímero. El proceso sintético de polimerización se puede dividir en dos tipos de acuerdo con su mecanismo de polimerización: por condensación y por adición (también denominada polimerización en cadena), este último tipo de polimerización se divide a su vez en: polimerización iónica (catiónica y aniónica), radicalaria y coordinativa. La polimerización de acrilatos y metacrilatos para la producción de pinturas acrílicas en emulsión es de tipo aditiva, radicalaria.<sup>5</sup>

La polimerización radicalaria de monómeros vinílicos consta de tres pasos, iniciación, propagación y terminación. La reacción comienza con la adición de un iniciador de polimerización a la mezcla de reacción, comúnmente de tipo peróxido o azoico, para formar una especie activa de tipo radicalaria que abstrae un electrón del enlace  $\pi$  del monómero vinílico formando un nuevo radical.

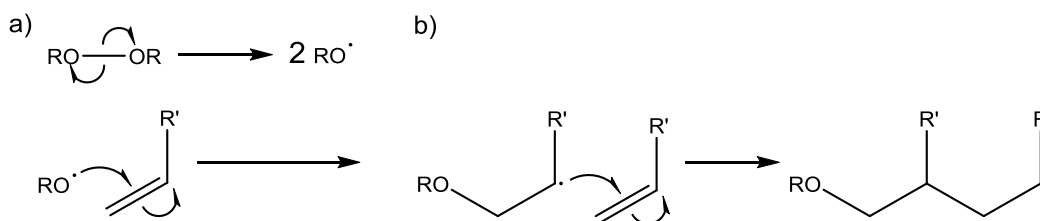


Figura 2. Mecanismo de a) iniciación y b) propagación de polimerización.

Este proceso se conoce como transferencia de cadena y se repite hasta que dos macrorradicales formen un enlace  $\sigma$  (Figura 3a) o que ocurra una desproporción, donde un macrorradical abstrae un protón en posición  $\alpha$  de un segundo macroradical formando un enlace  $\pi$  (Figura 3b).

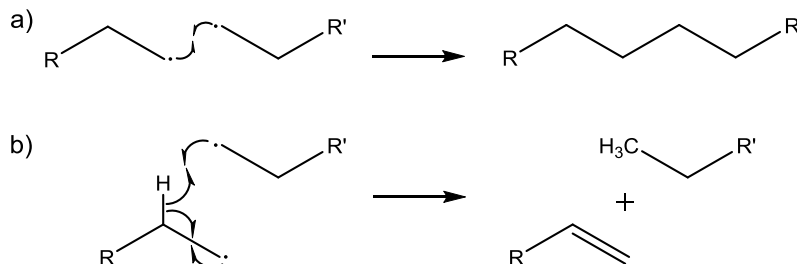


Figura 3. Terminación de polimerización radicalaria por a) combinación y b) desproporción radicalaria.

Cuando se polimerizan más de una especie monomérica se denomina copolimerización. Para establecer el nombre de un copolímero se escribe el prefijo *poli*, se abre paréntesis, se mencionan los monómeros que conforman al polímero en orden alfabético, entre cada monómero se escribe el prefijo -co- y finalmente se cierra el paréntesis.<sup>6</sup> De forma industrial, los procesos de polimerización más comunes son: las síntesis en bulto, fase gaseosa, suspensión, solución y emulsión. Actualmente las resinas acrílicas se sintetizan en emulsión para evitar el uso de disolventes orgánicos volátiles, que podrían resultar tóxicos para los usuarios del material plástico al ser inhalados. Una emulsión es un sistema

coloidal en el que un líquido es dispersado en otro en el que no es miscible. La polimerización en emulsión requiere de cuatro elementos: una fase continua acuosa, monómero (usualmente más de uno), tensoactivo catiónico o no iónico e iniciador de polimerización soluble en agua (comúnmente persulfatos de sodio, potasio o amonio). Previo a la polimerización, se adiciona un tensoactivo en la fase acuosa por encima de su concentración micelar crítica (CMC) para formar agregados moleculares denominados micelas. Posteriormente se adiciona el monómero a la mezcla tensoactivo-agua y se agita el sistema. Los monómeros de acrilatos y metacrilatos son poco solubles en agua, al agitar el sistema la mayor parte de los monómeros son dispersados en la fase acuosa dentro de micelas. La polimerización comienza con la adición de un iniciador en la fase acuosa donde inicia la transferencia de cadena con los monómeros de acrilato y metacrilato. A medida que aumenta la longitud de cadena, el macroradical se vuelve menos soluble en la fase acuosa, por lo que difunde dentro de las micelas en donde continúa la polimerización. Con este tipo de polimerización se obtienen partículas de tamaño entre  $0.01$  y  $1.0 \times 10^{-6}$  m.<sup>7,8</sup>

### 1.1.2. Pigmentos

Los pigmentos son partículas coloridas, blancas, negras o fluorescentes de naturaleza orgánica e inorgánica que alteran la apariencia de una superficie por la absorción selectiva y/o dispersión de la luz. A diferencia de los tintes, los pigmentos son partículas que no se ven afectadas física o químicamente por el medio en el que son dispersados, por lo que mantienen su estructura durante todo el proceso de coloración.

La nomenclatura de todos los pigmentos está normalizada en el *Colour Index* publicado por *The Society of Dyers and Colourists* en el cual se le asigna un nombre único conocido como *Colour Index Name*. Esta nomenclatura divide a los pigmentos por color con una clave alfanumérica. PO hace referencia a pigmentos naranjas, PR a rojos, PY a amarillos y PB a azul (Figura 4).<sup>8,9</sup>

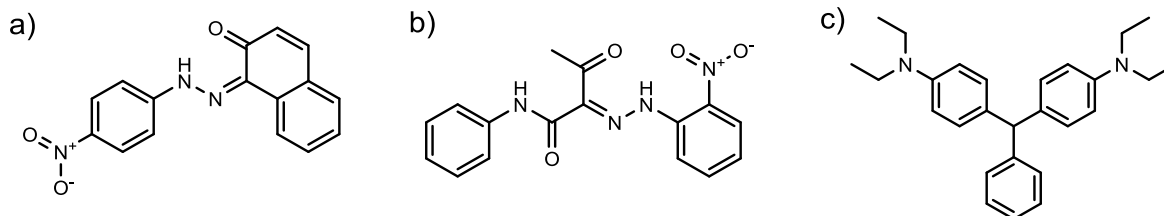


Figura 4. Ejemplo de pigmentos a) PR 1, b) PY 1 y c) PB 1.

### 1.1.3. Extendedores de pigmento

Los extendedores de pigmento tienen dos propósitos en la pintura acrílica, como material de relleno y para modificar sus propiedades físicas (absorción de aceites, resistencia a la penetración de humedad, reducción de brillo, entre otras). Entre los extendedores de pigmento más usados se encuentran carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), esteatita (Talco,  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), mica ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), wollastonita ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), entre otros.<sup>9</sup>

## 1.2. Técnicas analíticas

En el estudio y caracterización de los compuestos de pinturas artísticas se debe considerar que su formulación son mezclas complejas por lo que sus procesos de degradación son variables. Por este motivo, es necesario el uso combinado de distintas técnicas para el análisis cualitativo y cuantitativo de estos materiales.

### 1.2.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

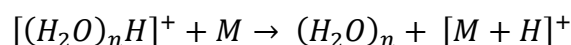
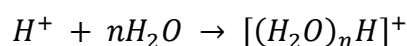
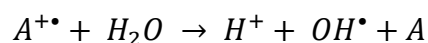
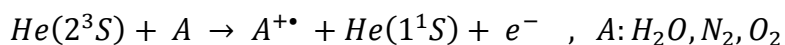
Un espectro de infrarrojo es esencialmente la superposición de bandas de vibración de grupos funcionales específicos. La espectroscopia infrarroja implica la evaluación de los movimientos vibracionales de torsión, flexión y tensión de los átomos en una molécula tras la interacción con la radiación infrarroja. En esta técnica la región del espectro electromagnético empleado es el infrarrojo medio que cubre las frecuencias de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  (región de "frecuencia de grupo",  $4000$ – $1300 \text{ cm}^{-1}$ , y la región de huellas digitales,  $1300$ – $650 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>8,9</sup> En el Anexo I: se amplía la información del principio y fundamento de la técnica.

En el ámbito de la conservación de patrimonio cultural FTIR se ha empelado para la caracterización y estudio de materiales complejos con múltiples componentes y capas como son: secciones transversales de murales, colorantes en fibras naturales y residuos de materiales orgánicos en restos arqueológicos.<sup>10</sup>

### 1.2.2. Análisis Directo en Tiempo Real acoplado a Espectrometría de Masas.

Un espectro de masas es un histograma de la intensidad de un analito o fragmento ionizado en función de su relación masa/carga. No todos los espectros de masas son iguales, en algunos se observan señales correspondientes a los fragmentos tras un proceso de ionización con alta energía como la ionización por impacto electrónico (EI, 70 eV) y en otros sólo el ion molecular.

La fuente de ionización DART es de tipo ionización química (CI) de baja energía (1-5 kV) por lo que en el espectro obtenido sólo se observa el ion molecular del analito con su respectivo conjunto isotópico, ya que en la CI no promueve rupturas o reordenamientos del analito para estabilizar la carga.<sup>11</sup> La fuente de iones DART puede dividirse en tres partes: la primera donde los átomos o moléculas del gas neutro, comúnmente He, son activadas para formar una corriente de gas de átomos metaestables de He\* (He 2<sup>3</sup>s), la segunda consta de un calefactor auxiliar que aumenta la temperatura del gas y por último una zona de ionización donde los principales componentes del aire (H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) son sometidos a una ionización de Penning la cual ocurre debido a que la energía de excitación de la corriente de He\* excede el potencial de ionización de los componentes del aire formando un ion radical A<sup>+•</sup>, el cual abstrae un electrón de una molécula de agua del medio la cual se disocia en un radical hidróxido y protón el cual, a través de puentes de hidrogeno, forma una especie donadora de H<sup>+</sup> el cual ioniza la muestra (M).<sup>12</sup>





En el ámbito de la conservación del patrimonio cultural se ha empleado para identificar simultáneamente múltiples tintes orgánicos en fibras textiles<sup>13,14</sup> y para identificar la presencia de aceite de castor y glicerol en manuscritos descubiertos en el siglo XX en el Mar Muerto.<sup>15</sup>

### **1.2.3. Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases con detección de Espectrometría de Masas**

El principal problema para estudiar polímeros por CG/EM es que las muestras deben de ser vaporizadas por calentamiento, lo cual es poco viable debido al alto peso molecular de los polímeros. Sin embargo, los polímeros de alto peso molecular pueden analizarse por CG/EM mediante el uso de un pirolizador, el cual sirve para fragmentar un polímero en moléculas de bajo peso molecular. La fragmentación se da como resultado de la excitación térmica para generar macroradicales que se someten a  $\beta$ -eliminaciones, reordenamientos moleculares, reacciones de óxido-reducción, reacciones de sustitución y adición.<sup>16</sup>

En el ámbito de conservación de patrimonio cultural esta técnica ha sido empleada para identificar la composición de aglutinantes orgánicos sintéticos y naturales presentes en obras pictóricas, identificar consolidantes aplicados en restauraciones, identificar pigmentos orgánicos y determinar el mecanismo de degradación térmico de polímeros sintéticos, entre otros.<sup>17-21</sup>

### **1.2.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear**

La RMN de líquidos aporta información de la estructura y dinámica de compuestos ya sean puros o en mezclas. La principal información obtenida de un espectro de RMN es: el desplazamiento químico, el acoplamiento espín-espín, la relajación de espín y el intercambio químico. Los núcleos más estudiados por esta técnica son:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  y  $^{31}\text{P}$ . Además de los experimentos monodimensionales (1D) se pueden adquirir experimentos bidimensionales (2D), que presentan la ventaja de permitir mejorar la dispersión de las señales en una segunda dimensión, y brindan información estructural de conectividad y dinámica entre los núcleos.

El núcleo de todos los átomos puede caracterizarse por un número cuántico de espín nuclear  $I$ , que puede tener valores mayores o iguales a cero en múltiplos de  $\frac{1}{2}$ . Al inicio de un experimento de RMN la mayoría de los espines nucleares están alineados de forma paralela con el campo magnético  $B_0$ , al aplicar un pulso de radiofrecuencia con duración, amplitud y fase específica, la magnetización rota fuera de equilibrio con un ángulo específico, eventualmente la magnetización regresa a una posición de equilibrio paralela al campo  $B_0$ , durante este proceso se emiten señales de radiofrecuencia las cuales son adquiridas y representadas en gráficos de intensidad de radiofrecuencia emitida contra tiempo que representa la caída libre de la inducción (FID), que posteriormente es procesada para obtener lo que se conoce como el espectro de RMN que es intensidad de señal en función de la frecuencia (pm). En el Anexo II: se amplía la información del principio y fundamento de la técnica.

En el ámbito de la conservación de patrimonio cultural la RMN se ha empleado por ejemplo para el estudio de polímeros utilizados en conservación y/o restauración y para la identificación de aglutinantes y pigmentos orgánicos.<sup>3, 23, 23</sup>

### **1.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X**

La microscopía electrónica de barrido se basa en la generación de un haz de electrones mediante un filamento de tungsteno, que es finamente enfocado para generar imágenes de alta resolución y profundidad de foco.<sup>5</sup>

Los rayos x característicos se generan cuando un electrón secundario deja una vacante electrónica en un átomo de la muestra. El átomo ionizado promueve una transición electrónica de un orbital con menor energía de ionización, al rellenar la vacante electrónica se genera en el proceso un fotón de rayos X debido a la diferencia de energía de ionización. En el Anexo III: se amplía la información del principio y fundamento de la técnica.<sup>24</sup>

MEB-EDS es una técnica de análisis químico de superficie utilizada ampliamente en el ámbito de la conservación de patrimonio cultural para caracterizar la

composición elemental en la superficie e interfaces de objetos artísticos y arqueológicos a través de microanálisis de electrones.<sup>25-27</sup>

### 1.3. Técnicas analíticas usadas en el estudio de patrimonio cultural

El presente trabajo se centra en el estudio de pinturas acrílicas en emulsión. En la Tabla 1 se da un resumen de los estudios encontrados en la bibliografía que sirven como antecedentes. En varios trabajos realizan la caracterización de resinas acrílicas por diferentes técnicas analíticas, en su mayoría aplicadas a la conservación de patrimonio cultural, en algunos también al estudio de los procesos de envejecimiento de dichos materiales.

Tabla 1. Aplicaciones de técnicas instrumentales al estudio de pinturas acrílicas.

Aplicación	Técnicas analíticas	Año	Ref.
Estudio de polímeros base agua para la conservación y restauración de patrimonio cultural.	TGA, DSC, RMN, FTIR	2001	23
Estudio de la estabilidad fotooxidativa de poliacrilatos protectores paraloid.	FTIR, Pi-CG/EM	2001	28
Análisis de pinturas sintéticas.	Pi-CG/EM	2001	17
Caracterización de pinturas acrílicas en emulsión de uso artístico.	Pi-CG/EM, RMN, SEC*, FTIR, TGA	2003	29
Estudio de aglutinantes en Yellow Island de Jackson Pollock y Break Point de Fiona Banner.	THM-CG/EM **, FTIR	2004	30
Estudio de aglutinantes orgánicos de pinturas.	RMN	2006	31
Análisis de pigmentos en secciones transversales de pinturas.	MEB-EDS	2007	25
Caracterización de películas de pintura acrílica base de agua y medición de su permeabilidad al vapor de agua.	MEB-EDS, XRD***	2006	32
Técnicas de análisis térmico aplicadas al estudio del patrimonio cultural.	DTG****, TMA*****	2007	33
Caracterización de resinas sintéticas comerciales aplicadas al arte moderno y la conservación.	Pi-CG/EM, FTIR, THM-CG/EM	2009	21
Efectos de los tratamientos de limpieza con agua en películas de pinturas acrílicas de uso artístico.	FTIR, $\mu$ -FTIR	2009	34
Análisis del peso molecular de polímeros.	RMN	2011	35

Estudio de pinturas acrílicas comerciales: envejecimiento acelerado por UV.	FTIR, Pi-CG/EM	2012	36
Estudio sobre dos nuevas formulaciones de pintura en emulsión: W&N y acrílicos Golden Open.	FTIR, Pi-CG/EM, MEB-EDS	2012	37
Estudios de pinturas acrílicas, alquidáticas y de acetato de polivinilo, y la influencia de pigmentos inorgánicos. Envejecimiento acelerado por UV.	FTIR, Pi-CG/EM, THM-CG/EM	2016	38
Caracterización de pinturas acrílicas y estudio de envejecimiento acelerado por UV.	RMN, Pi-CG/EM, DART, MEB-EDS, $\mu$ XRD	2017	3

\* SEC: Cromatografía de exclusión molecular

\*\* THM-CG/EM: Hidrólisis y metilación asistida térmicamente acoplado a cromatografía de gases con detección por espectrometría de masas.

\*\*\* XRD: Difracción de rayos X

\*\*\*\* DTG: Termogravimetría derivativa.

\*\*\*\*\* TMA: Análisis termomecánico

## CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

En la presente investigación se estudiaron las siguientes pinturas acrílicas en emulsión marca Politec®:

- Amarillo claro 327
- Amarillo medio 318
- Amarillo pastel 329
- Ocre 303
- Rojo 314
- Rojo carmín 319
- Rojo óxido 305
- Naranja 308

Las pinturas Amarillo medio y Naranja fueron proporcionadas por la materioteca del LANCIC-IIE, UNAM y fueron adquiridas alrededor del 2006. El resto de las pinturas se compraron a finales del 2018 al iniciar la investigación, por lo que podrían tener formulaciones diferentes.

### 2.1. Manufactura de paneles de prueba

Se formaron películas de entre 150 y 200  $\mu\text{m}$  de pintura acrílica sobre portaobjetos de vidrio para crear los paneles de prueba. Se empleó vidrio como soporte de las películas para eliminar cualquier interacción con los soportes especialmente durante el proceso de envejecimiento acelerado. La pintura se aplicó siguiendo la metodología de la ASTM D823-18 con un portaobjetos de vidrio simulando la metodología *Doctor Blade* como se muestra en la Figura 5.<sup>39</sup> La aplicación de la pintura no fue homogénea dando como resultado algunos surcos en la capa pictórica.

Se manufacturaron tres paneles de prueba para cada pintura estudiada, los cuales se dejaron secar en el laboratorio durante una semana previo a su análisis.

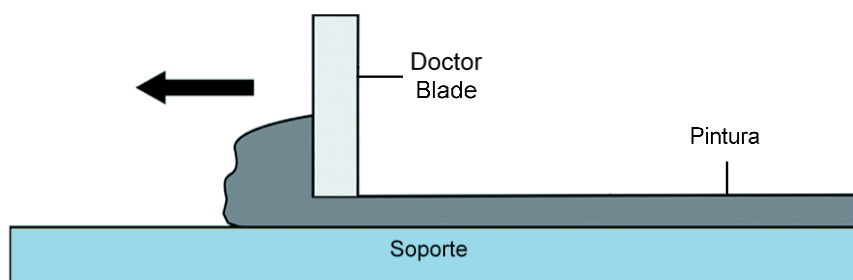


Figura 5. Formación de películas acrílicas.

## **2.2. Envejecimiento acelerado**

Se empleó una cámara de envejecimiento acelerado *ATLAS UVCON Ultra/Violet-Condensation Weathering Device*, equipada con lámparas de UV-A de longitud de onda de 340 nm con temperatura de operación promedio de 60 °C. La humedad relativa dentro de la cámara no se controló, sin embargo, se operó bajo las condiciones y requerimientos establecidos en el manual de operación para el óptimo funcionamiento del equipo.

La cámara de envejecimiento opera alternando ciclos de radiación y calentamiento con ciclos de condensación a temperatura ambiente. Cada ciclo dura en promedio cuatro horas. Se tomaron muestras de las pinturas para su análisis a las 0, 12, 48, 156, 296, 500 y 976 h de envejecimiento acelerado (no se toman en cuenta periodos de condensación).

## **2.3. Condiciones experimentales de las técnicas analíticas**

A continuación, se describen los equipos empleados en los análisis realizados y las condiciones experimentales empleadas.

### **2.3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier**

Los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro Cary 670 FTIR (Agilent Technologies). La resolución fue de 4  $\text{cm}^{-1}$ . El intervalo de trabajo fue de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . El muestreo se realizó con ATR por lo que la muestra sólida no requirió tratamiento previo. Se empleó el software Origin 8.5 para el procesado y análisis de los espectros.

### **2.3.2. Análisis Directo en Tiempo Real acoplado a Espectrometría de Masas.**

Para el análisis de masas se empleó un espectrómetro JEOL, The AccuTOF JMS-T100LC con modo de ionización DART (19.8 eV) con baja resolución. Las muestras no requirieron tratamiento previo. Se empleó el software MestReNova 12.0.0 para el análisis de los espectros.

### **2.3.3. Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases con detección de Espectrometría de Masas**

Los experimentos de pirólisis se llevaron a cabo con un pirolizador (CDS 5250 Pyroprobe, Analytical Inc.) acoplado para el análisis a un cromatógrafo de gases (Agilent 7890B) con un espectrómetro de masas (Agilent 5977A). La pirólisis se llevó a cabo a 600 °C por 10 s. La temperatura de la interfase con el CG-EM fue de 250 °C y la del inyector de 280 °C. La separación se realizó en una columna capilar HP-5ms (5 % difenilo-95 % polidimetilsiloxano, 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm, Agilent). El programa de temperatura utilizado para el horno fue: 50 °C por 3 min, incrementándose a 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 300 °C y se mantuvo esa temperatura por 5 min. El tiempo total de análisis fue de 42 min. El gas acarreador fue helio (99.999 %) con flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. Las temperaturas de la línea de transferencia y fuente de ionización fueron 310 y 230-250 °C. Los espectros de masas se adquirieron en modo de ionización positiva con impacto electrónico a 70 eV. La identificación se realizó en modo de barrido total del espectro (SCAN) de 10 a 750 m/z. Para la adquisición de datos se utilizó el software MassHunter y los fragmentos pirolizados fueron identificados con la librería de masas NIST v. 14.

### **2.3.4. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear**

#### **2.3.4.1. Preparación de Muestras**

Para el análisis por RMN se pesaron aproximadamente 5 mg de pintura en viales de 4 mL. Se adicionaron 0.6 mL de clorofomo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) con grado de deuteración 99.8 %. Posteriormente se sonicaron por cinco minutos, se extrajo el sobrenadante con una pipeta Pasteur y se transfirió a tubos de RMN de 5 mm de diámetro y 103.5 mm de largo.

#### **2.3.4.2. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear**

Se empleó un espectrómetro Bruker Avance III HD 700 MHz para <sup>1</sup>H (campo magnético de 16.44 T, Figura 6), equipado con una con una sonda criogénica CPTCI (criosonda) de tres canales para <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C/<sup>15</sup>N con bobina de gradientes en el eje z.



Figura 6. Espectrómetro Bruker Avance III HD 700 MHz (campo magnético de 16.4 T).

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

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



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

Los espectros ed-HSQC fueron adquiridos con la secuencia `hsqcedetgpsisp2.3` (TD: 2K, AQ: 0.16s, d1: 1.5s, ds: 32, NS: 32 y NUS: 50 %). Los espectros HMBC fueron adquiridos con la secuencia `hmbcetgpl3nd` (TD: 2K, AQ: 0.15s, d1: 1.5s, ds: 16, NS: 32 y NUS: 50 %).

#### **2.3.4.3. Procesamiento de espectro y análisis**

Los espectros se procesaron con el software MestReNova 12.0.0. Para los experimentos 1D se ajustó la fase manualmente, se corrigió la línea base con el método de ajuste Splines, se apodizó a 0.3 Hz ( $^1\text{H}$ -RMN), 1 Hz (1D-DOSY). En los experimentos HSQC se corrigió la fase de forma manual.

#### **2.3.5. Microscopía Óptica**

Se empleó un microscopio Axioimager Karl ZEISS, con resolución de 1600 x 1200 píxeles virtuales. Se emplearon filtros de polarización, campo oscuro, campo claro, polarización lambda y una fuente de iluminación de arco de Xenon, con dos filtros UV de 430-465 nm y 465-500 nm. Las magnificaciones empleadas fueron 20x, 100x y 200x.

Las muestras de pintura Naranja y Rojo fueron seleccionadas para un análisis más profundo y se prepararon como especímenes materialógicos (cortes transversales). Fueron incluidas en resina metacrílica p(dimetacrilato de tetrametileno-co-metacrilato de metilo) Ctruers ClaroCit Liquid y posteriormente pulidas con lijas de carburo de silicio.

#### **2.3.6. Microscopía Digital por Fibra Óptica**

Se empleó el microscopio digital de super-resolución Keyence VHX-5000, con poder de resolución igual a 1600 x 1200 píxeles virtuales, se capturaron las imágenes para visualizar la topografía de la superficie. Se estudiaron los paneles de prueba directamente sin realizar toma de muestras ni preparación previa. La magnificación empleada fue de 20x.

---

### **2.3.7. Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X**

Las micrografías y mapeos químicos elementales fueron obtenidos con un microscopio electrónico de barrido marca Karl Zeiss modelo EVO LSM 800 equipado con una microsonda QUANTAX EDS X-Flash 30 mm<sup>2</sup> en modo presión variable con electrones retrodispersos y secundarios. Las condiciones y parámetros para obtener cada imagen están descritos al pie de cada figura.

Las muestras no requirieron preparación, únicamente se montaron con cinta de carbón sobre el portamuestras para promover su conductividad, además, se indujo un flujo de nitrógeno para evitar la carga electromagnética sobre la superficie.

### CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Tabla 2 se muestran las técnicas instrumentales empleadas para la caracterización de las diferentes pinturas acrílicas.

Tabla 2. Técnicas instrumentales empleadas en la caracterización de las pinturas acrílicas.

Pintura	Técnica Instrumental				
	FTIR	RMN (1D y 2D)	Pi-CG/EM	DART-EM	MEB-EDS
Amarillo claro 327	✓	✓	✓	✓	
Amarillo medio 318	✓	✓	✓	✓	
Amarillo pastel 329	✓	✓	✓	✓	
Ocre 303	✓	✓	✓		
Rojo 314	✓	✓	✓	✓	✓
Rojo carmín 319	✓	✓	✓	✓	
Rojo óxido 305	✓	✓	✓		
Naranja 308	✓	✓	✓		✓

#### 3.1. Caracterización de pinturas acrílicas

##### 3.1.1. Aglutinante acrílico

La caracterización estructural del copolímero acrílico se llevó a cabo con las técnicas: Pi-CG/EM, RMN y FTIR.

##### 3.1.1.1. Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases con detección de Espectrometría de Masas

Los principales productos obtenidos en la descomposición térmica de las muestras de pintura acrílica fueron: monómeros, dímeros, trímeros y fragmentos del pigmento orgánico. En la Figura 8 se muestra el pirocromatograma obtenido de la pirólisis de la pintura Rojo 314. Los picos a menores  $t_R$  corresponden a los monómeros: EA, MMA y EMA (Figura 7) con  $t_R$  de 2.90, 2.95 y 3.67 min, respectivamente.

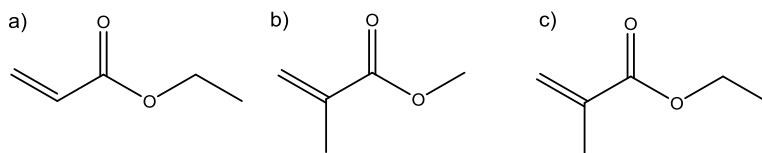


Figura 7. Estructuras a) MMA, b) EMA y c) EA.

Es importante mencionar que el monómero EMA puede estar en el polímero, pero también puede formarse durante la pirólisis de copolímeros que contienen EA y MMA, por lo que su presencia en el polímero requiere confirmación.<sup>29</sup>

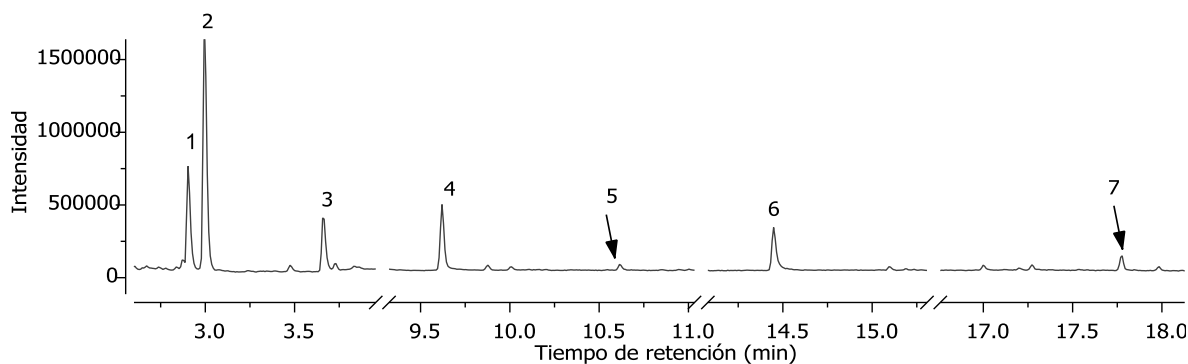


Figura 8. Pirocromatograma de la pintura acrílica Politec® Rojo 314. Se identificaron los siguientes componentes: 1. EA ( $t_R$  2.90 min), 2. MMA ( $t_R$  2.95 min), 3. EMA ( $t_R$  3.67 min), 4 y 6 fragmentos del pigmento PR 112 ( $t_R$  9.62 y 14.45 min), 5. Sesquímero MMA-EA ( $t_R$  10.61 min), y 7. trímero T EA-EA-MMA ( $t_R$  17.79 min). Condiciones cromatográficas en la sección 2.3.3.

En la Figura 10a-c se muestran los espectros de masas de los monómeros identificados en los cuales se observa el ion molecular, su conjunto isotópico y el patrón de fragmentación. En la Figura 10d se muestra el espectro de masas del sesquímero MMA-EA; debido a que no se observa el ion molecular, se identificó por las señales correspondientes a la pérdida de un metoxilo  $[M-OMe]^+$  ( $m/z$  157.1) y de un etoxilo  $[M-OEt]^+$  ( $m/z$  143.1) formados por la ruptura  $\alpha$  al carbonilo. Similar al caso anterior la Figura 10e muestra el espectro de masas del trímero EA-EA-MMA, el cual se identificó por las señales correspondientes a la pérdida de un metoxilo ( $m/z$  269.0) y un etoxilo ( $m/z$  255.1), ya que no se observa el ion molecular.

Para confirmar o descartar la posible presencia del EMA se analizaron las señales obtenidas para los oligómeros del copolímero. De haber un sesquímero EMA-EMA o EMA-MMA se observaría una señal en el pirocromatograma con  $m/z$  171.1 debido a la ruptura  $\alpha$  y pérdida de un etoxilo o metoxilo respectivamente. En la

Tabla 3 se muestran las posibles combinaciones de EA, MMA y EMA para generar un trímero y las rupturas  $\alpha$  que podría sufrir cada combinación, ninguna de estas señales se identificó en el pirocromatograma, por lo que se descarta la presencia de EMA. En la Figura 9 muestra un mecanismo propuesta para la formación de EMA durante la pirólisis del aglutinante acrílico.

Tabla 3. Configuraciones posibles y masa/carga de rupturas  $\alpha$  de trímeros con EA, MMA y EMA.

Trímeros	m/z de la ruptura $\alpha$		
	EA	MMA	EMA
EMA-EMA-EMA	-	-	313.2
EA-EMA-EMA	299.19	-	299.19
MMA-EMA-EMA	-	313.2	299.19
EA-MMA-EMA	285.17	299.19	285.17
MMA-MMA-EMA	-	299.19	285.17
EA-EA-EMA	285.17	-	285.17

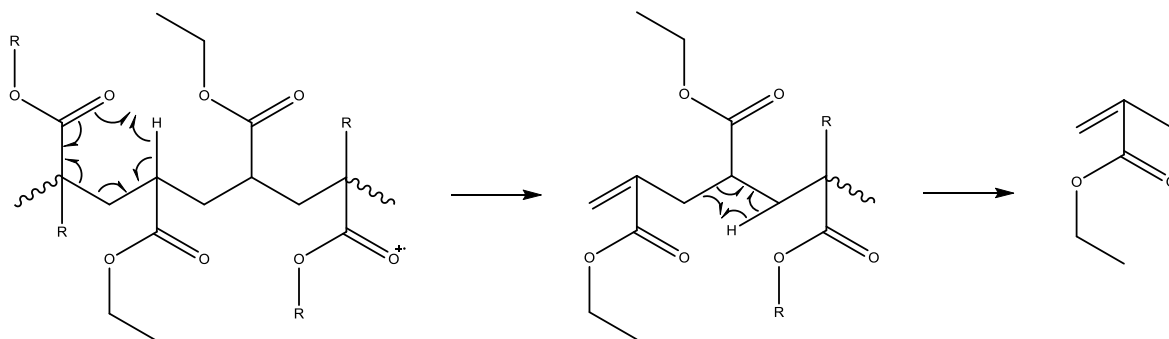


Figura 9. Posible mecanismo de formación de EMA durante la pirólisis.

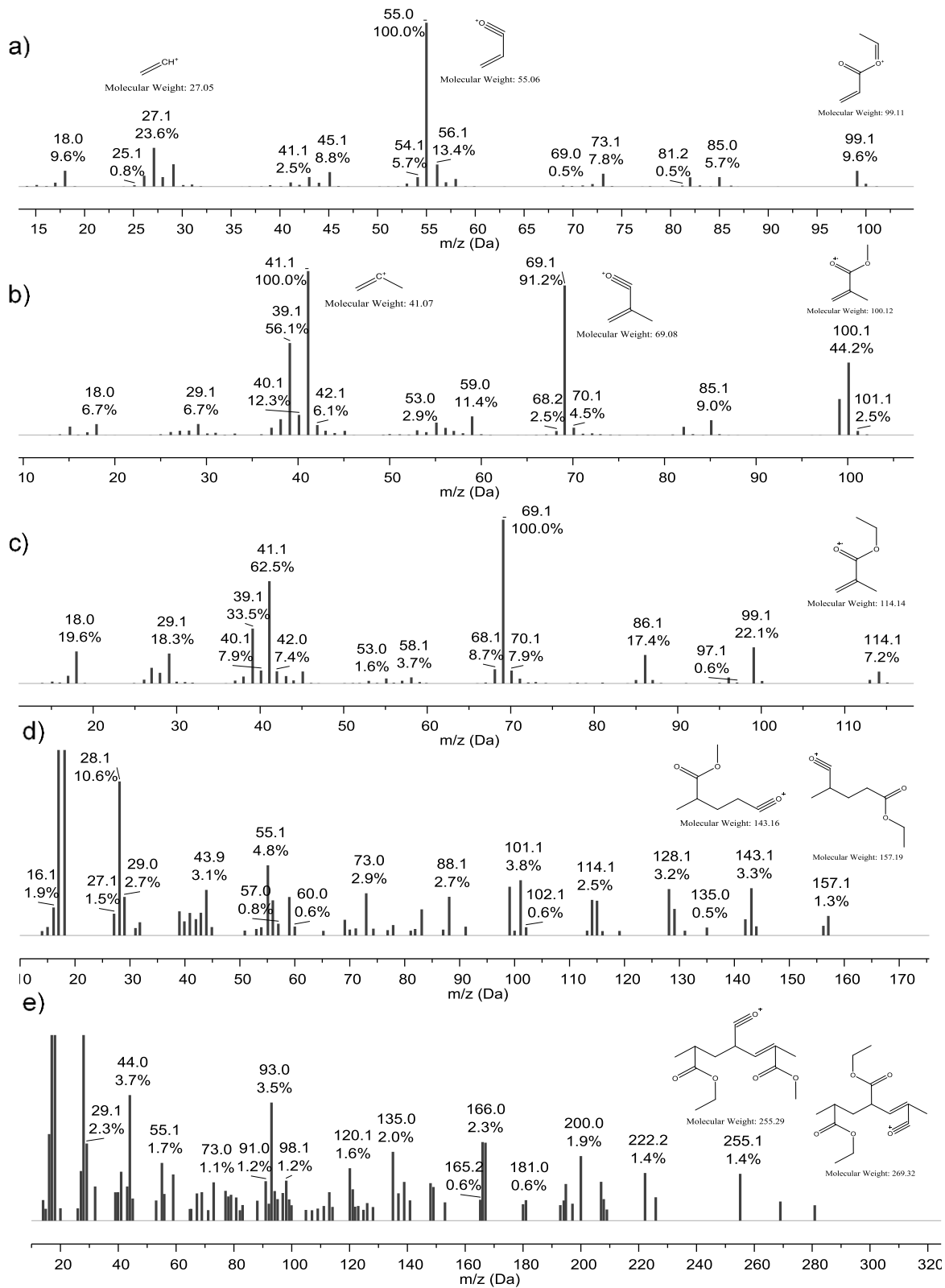


Figura 10. Espectros de masas de a) EA, b) MMA, c) EMA, d) sesquimero MMA-EA, e) trimero EA-EA-MMA.

### 3.1.1.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 11 se muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la pintura acrílica Rojo 314. Se observan señales finas que, como se explicará en el presente capítulo corresponden al disolvente ( $\delta^1\text{H}$  7.26 ppm), al tensoactivo ( $\delta^1\text{H}$  0.7, 1.33, 1.69, 3.64 ppm) al pigmento ( $\delta^1\text{H}$  2.45, 6.71, 7.42, 7.53, 7.65, 8.33, 8.41 16.66 ppm) y al tetrametilsilano (TMS,  $\delta^1\text{H}$  0ppm). Mientras que las señales anchas corresponden al aglutinante acrílico ( $\delta^1\text{H}$  1.01, 1.25, 1.64, 2.29, 3.59, 4.11 ppm).

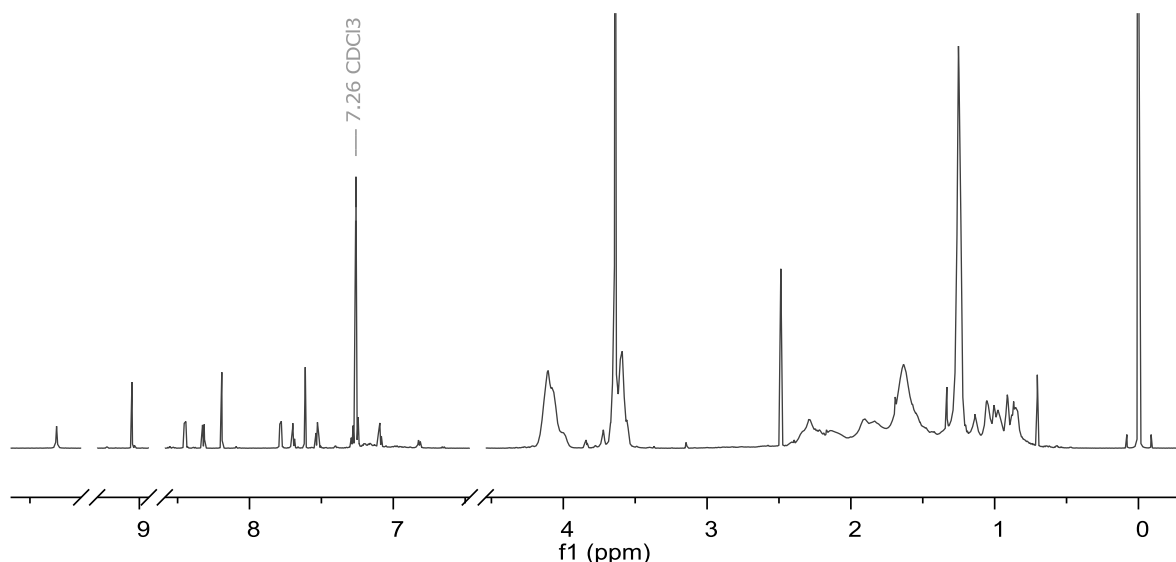


Figura 11. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la pintura acrílica Politec® Rojo 314.

La Figura 12 muestra los espectros 1D-DOSY de la pintura acrílica Rojo 314 a diferentes potencias de gradiente, lo cual nos permite analizar especies con diferentes radios hidrodinámicos. En la Figura 12a, se observa que con baja potencia de gradiente las señales de la mezcla son prácticamente iguales a las que aparecen en un experimento  $^1\text{H}$ -RMN. En la Figura 12b, con potencia de gradiente intermedia, se observa una atenuación total de las señales del pigmento orgánico ( $\delta^1\text{H}$ : 2.49, 7.09, 7.25, 7.28, 7.78, 8.32, 9.05 y 11.32 ppm) y del disolvente ( $\delta^1\text{H}$ : 7.26), que son moléculas relativamente pequeñas con coeficientes de difusión más grandes y se observa que las señales del tensoactivo están parcialmente atenuadas ( $\delta^1\text{H}$ : 0.7, 1.33, 1.69, 6.82 y 7.25 ppm). En la Figura 12c, con mayor potencia de gradiente, se observa la atenuación de todas las señales

excepto las señales anchas del copolímero acrílico, que por su tamaño es el que tiene menor coeficiente de difusión.

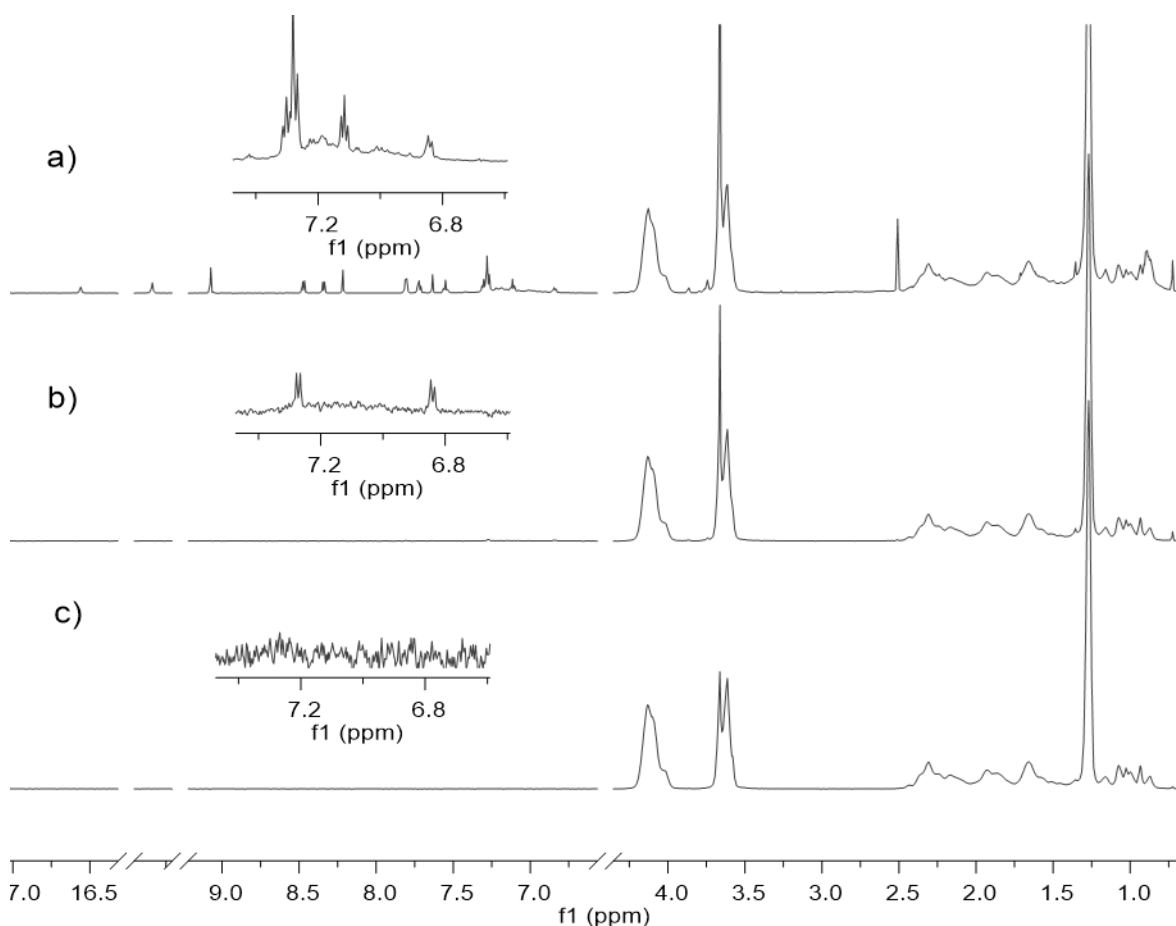


Figura 12. Espectros 1D-DOSY pintura acrílica Politec® Rojo 314 (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) a)  $g=9.61 \text{ Gauss cm}^{-1}$ , b)  $g=30.38 \text{ Gauss cm}^{-1}$ , c)  $g=47.00 \text{ Gauss cm}^{-1}$ .

En la Figura 13 se muestra la estructura del aglutinante acrílico elucidado y los espectros superpuestos ed-HSQC (morado-magenta) y HMBC (verde) de la pintura Rojo 314. Al analizarlos se observa que H5 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  1.25/14.27 ppm) correlaciona con C4 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  4.11/60.67 ppm), estas señales corresponden al etoxilo del monómero EA. El protón del metileno H4 correlaciona con el carbono de carbonilo C3 ( $\delta^{13}\text{C}$  174.66 ppm) lo que indica la presencia de un éster. H1 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  1.64/36.05 ppm) y H2 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  2.29/41.48 ppm) correlacionan con C3 lo que indica que se trata del monómero EA.

Por otra parte, H6 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  3.59/51.96 ppm) corresponde a un metoxilo el cual correlaciona con el carbono de carbonilo C7 ( $\delta^{13}\text{C}$  176.90 ppm). H9 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$



1.91/35.61 ppm) y H10 (1.01/20.22 ppm) correlacionan con C7 y el carbono cuaternario C8 ( $\delta^{13}\text{C}$  40.74 ppm) lo cual corresponde al monómero MMA. La Tabla 4 resume la asignación y desplazamientos químicos del copolímero identificado.

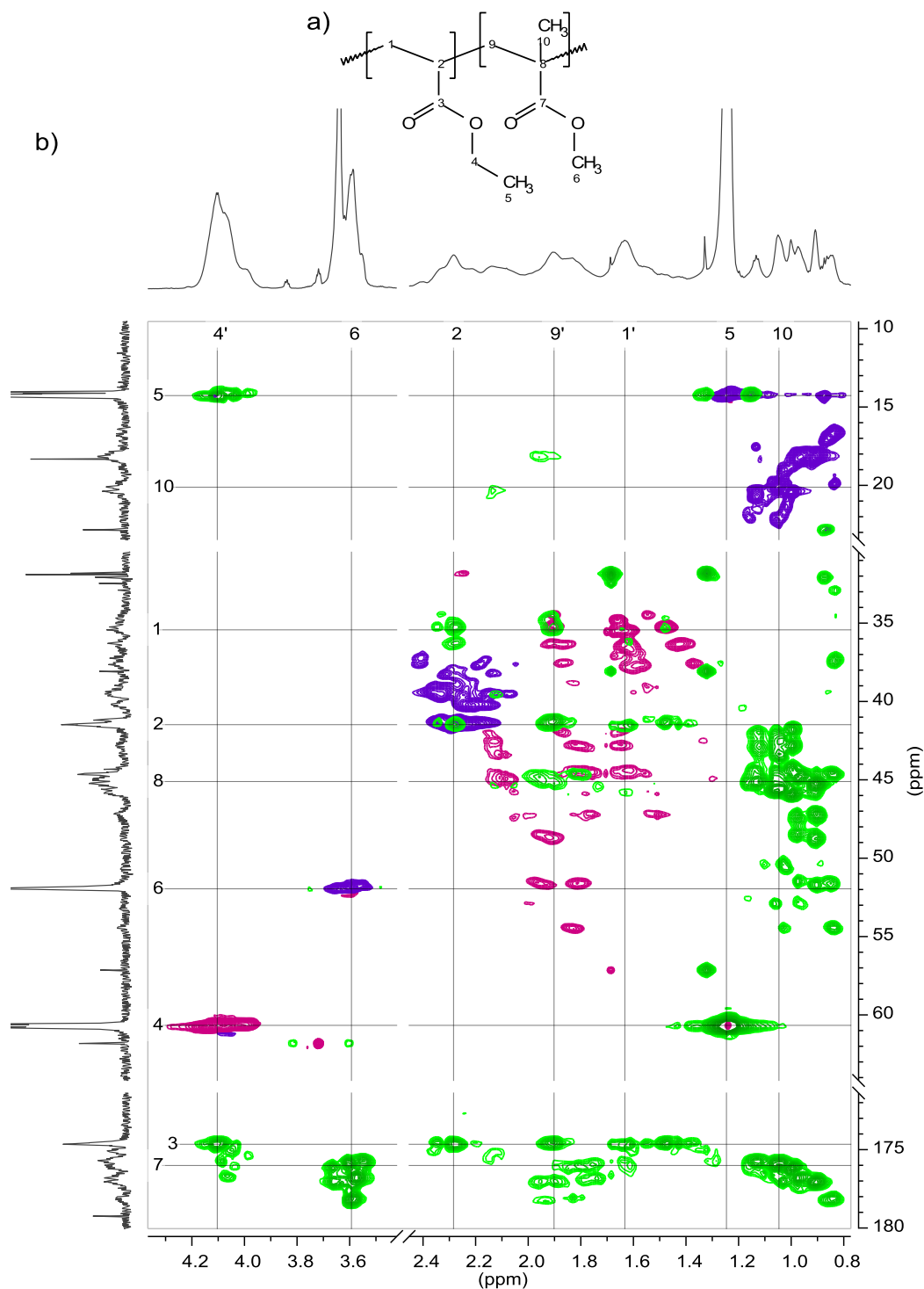


Figura 13. a) Estructura y asignación del copolímero b) Espectro (700 MHz) HSQC (morado-magenta) y HMBC (verde) de la pintura acrílica Politec® Rojo 314. Se muestra la asignación de señales de los monómeros EA y MMA.

Tabla 4. Desplazamientos químicos de los monómeros EA y MMA del aglutinante acrílico en  $CDCl_3$ .

Numeración	$\delta^1H$ / ppm	$\delta^{13}C$ / ppm	Numeración	$\delta^1H$ / ppm	$\delta^{13}C$ / ppm
1	1.64	36.05	6	3.59	51.96
2	2.29	41.48	7	-	176.9
3	-	174.66	8	-	40.74
4	4.11	60.67	9	1.91	35.61
5	1.25	14.27	10	1.01	20.22

Una vez que se determinó la estructura del copolímero acrílico se calculó la proporción de EA:MMA a partir de la integral del área bajo la curva de las señales en  $^1H$ -RMN con desplazamiento químico  $\delta^1H$  1.25 y 3.59 ppm. Al deconvolucionar las señales e integrar se obtuvo una relación 13:2.

### 3.1.1.3. Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 14 muestra el espectro FTIR de la pintura Rojo 314, el cual se comparó en la *Infrared and Raman Users Group Spectral Database* (IRUG) con el espectro *ISR00014* proporcionado por el Getty Conservation Institute (GCI) que corresponde al acrílico en emulsión p(MMA-co-EA).<sup>40</sup>

Las señales identificadas que corresponden al copolímero acrílico se muestran en la Figura 14 y la asignación de las bandas identificadas en la Tabla 5.

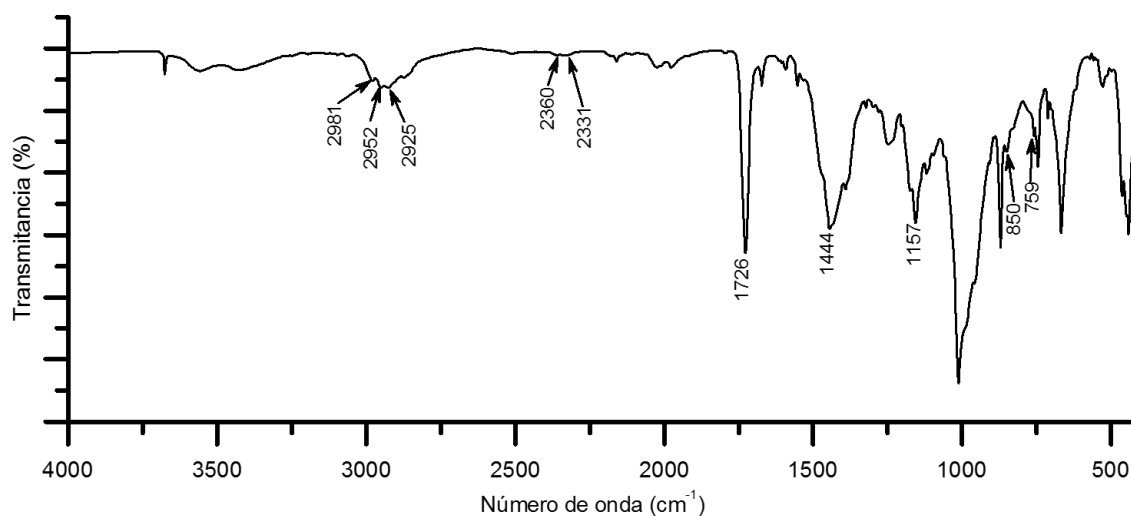


Figura 14. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Rojo 314. Se señalan bandas características del aglutinante acrílico (FITR, 16 scans, resolución:  $4\text{ cm}^{-1}$ ).

Tabla 5. Asignación y apariencia de bandas identificadas del copolímero acrílico en la Figura 14. <sup>41</sup>

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Apariencia	Asignación
2980 - 2920	Multiplete	Estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ) de C-H
1726	Señal fina	Estiramiento simétrico de C=O de éster
1475 - 1365	Señal ancha	Balanceo en el plano (rocking, $\delta_{as}$ ) de -CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> - y tijereteo en el plano (scissoring $\delta_s$ ) de -CH <sub>3</sub>
1200-1100	Señal ancha	$\nu_s$ de C-O
759	Señal fina	Torsiones fuera del plano (twisting, $\tau$ ) de -CH <sub>2</sub> -

### 3.1.2. Tensoactivo

El peso molecular del tensoactivo no hace viable su análisis por DART-EM. En Pi-CG/EM no se identificaron fragmentos de la estructura del tensoactivo. En FTIR las señales características del tensoactivo se encuentran de 1020 a 1180 cm<sup>-1</sup>, las señales en ese intervalo se suman a la señal de la vibración del enlace Si-O-Si de los extendedores, lo cual dificulta su interpretación. Por todo ello el tensoactivo solo fue caracterizado por experimentos de 1D y 2D RMN.

#### 3.1.2.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 15 se muestra el espectro COSY, la estructura del tensoactivo elucidado y los espectros sobrepuestos ed-HSQC y HMBC de la pintura Rojo 314. A continuación, se describe el proceso de elucidación del tensoactivo:

- En espectro COSY se observa la correlación del doblete H7 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  7.25/126.63 ppm) con el doblete H8 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  6.82/113.91 ppm), y en el espectro HMBC los protones H7 y H8 correlacionan con C7 ( $\delta^{13}\text{C}$  126.63 ppm) y C8 ( $\delta^{13}\text{C}$  113.91 ppm), lo cual indica la presencia de un benceno *para*-sustituido.
- El protón H8 correlaciona con el carbón cuaternario C6 ( $\delta^{13}\text{C}$  142.44 ppm). Los protones H5 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  1.33/31.82 ppm) y H3 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  1.69/57.14 ppm) correlacionan con C6. Se sabe que H3 es metileno ya que con el experimento ed-HSQC se pueden diferenciar metinos y metilos de metilenos, en función de la fase de la señal (representada con diferentes colores). H5 en cambio, es un metilo que correlaciona con un carbono

magnéticamente igual al que está unido a un enlace (C5), con el carbono de metileno C3 y el carbono cuaternario C4 ( $\delta^{13}\text{C}$  38.76 ppm). Esto indica la sustitución de dos metilos y un metileno al carbono cuaternario C4.

- El protón H1 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  0.70/31.91 ppm) correlaciona con C3 y con un carbono magnéticamente igual al que está unido a un enlace (C1). Esto indica que el carbono de metileno C3 y tres metilos se encuentran unidos al carbono cuaternario C2 ( $\delta^{13}\text{C}$  32.06 ppm). La estructura representada por las señales del 1 al 9 forman la parte de la cadena lipofílica del tensoactivo.
- El protón H10 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  4.11/67.29 ppm) correlaciona con el carbono cuaternario C9 ( $\delta^{13}\text{C}$  156.52 ppm) del anillo aromático *para*-sustituido, considerando la ramificación de C6, el desplazamiento químico de C10 indica estar enlazado a oxígeno. Además, en el COSY H10 correlaciona con H11 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  3.84/69.73 ppm) que son los metilenos del primer etoxilo unido a la parte lipofílica del tensoactivo.
- El protón H11 correlaciona con C12 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  3.84/70.68 ppm) que corresponde a la cadena etoxilada del tensoactivo.
- Se identificó el último monómero de la cadena por la correlación de H13 con C14 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  3.73/61.85 ppm) de metileno y la correlación de H15 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  3.78/61.85 ppm) con C14. La cadena etoxilada formada por los átomos señalados del 10 al 15 forman la parte hidrofílica del tensoactivo.

Para determinar el grado de polimerización de la cadena etoxilada del tensoactivo, se realizó la deconvolución de las señales de 3.53 a 3.69 ppm, para integrar únicamente la señal correspondiente a los metilenos de la cadena etoxilada. Se normalizó a nueve la integral del protón H1 ( $\delta^1\text{H}$  0.7 ppm), lo que resultó en una integral de 153.17 protones en la señal de metilenos. Esto indica un grado de polimerización  $n=40$ . Este compuesto es un derivado polietoxilado del 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol. Comercialmente se conoce como Triton X-405. En la Tabla 6 se presenta la asignación de molécula, los desplazamientos químicos y la multiplicidad de las señales.

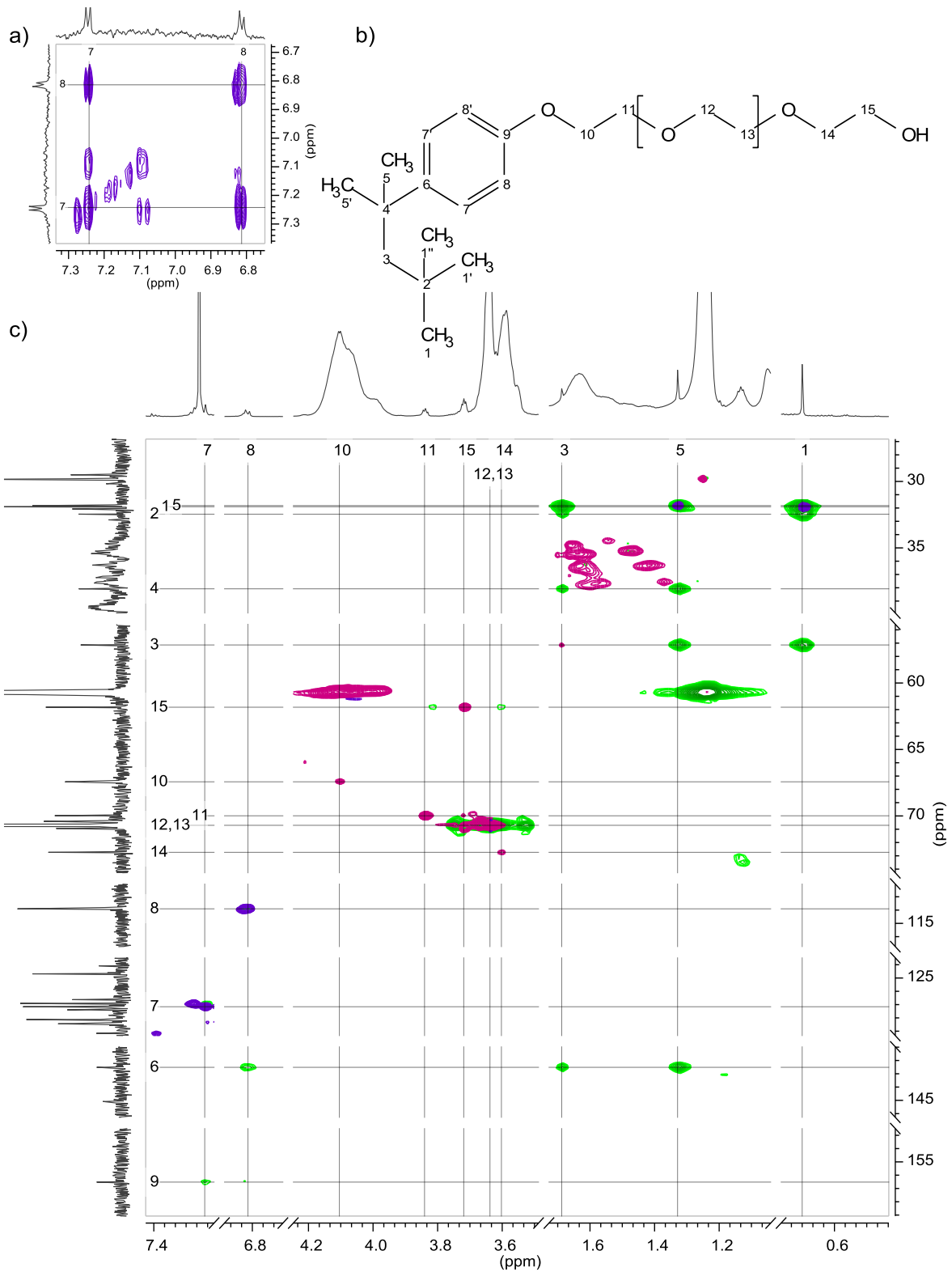


Figura 15. a) Ampliación del espectro (700 MHz) COSY, las trazas de <sup>1</sup>H-RMN fueron sustituidas por el experimento 1D-DOSY con gradiente de 30.38 Gauss cm<sup>-1</sup> de la Figura 12b para que se puedan observar las señales del tensoactivo ya que las del pigmento están atenuadas. b) Estructura y asignación del tensoactivo elucidado c) Espectros (700 MHz) HSQC (morado-magenta) y HMBC (verde) de la pintura acrílica Politec® Rojo 314.

Tabla 6. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento ( $\text{CDCl}_3$ ) del tensoactivo.

Numeración	$\delta$ $^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta$ $^{13}\text{C}$ / ppm	Numeración	$\delta$ $^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta$ $^{13}\text{C}$ / ppm
1	0.7 (s)	31.91	8	6.82 (d, 8.18)	113.91
2	-	32.06	9	-	156.52
3	1.69 (s)	57.14	10	4.11 (t)	67.29
4	-	38.76	11	3.84 (t, 4.90)	69.73
5	1.33 (s)	31.82	12,13	3.64 (m)	70.68
6	-	142.44	14	3.73 (t, 4.11)	61.85
7	7.25 (d, 8.30)	126.63	15	3.78(t, 4.26)	61.85

s= singulete, d= doblete, t= triplete, dd= doble de dobles, td= triple de dobles, m= multiplete

### 3.1.3. Pigmentos

Los pigmentos orgánicos presentes en las pinturas acrílicas se estudiaron por RMN, DART-EM, Pi-CG/EM y FTIR

#### 3.1.3.1. Pintura Amarillo Claro 327 y Amarillo medio 318 (PY 74)

##### 3.1.3.1.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 16 se muestra la ampliación del espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la pintura Amarillo medio 318, en el cual se muestran las regiones con las señales integradas pertenecientes al pigmento.

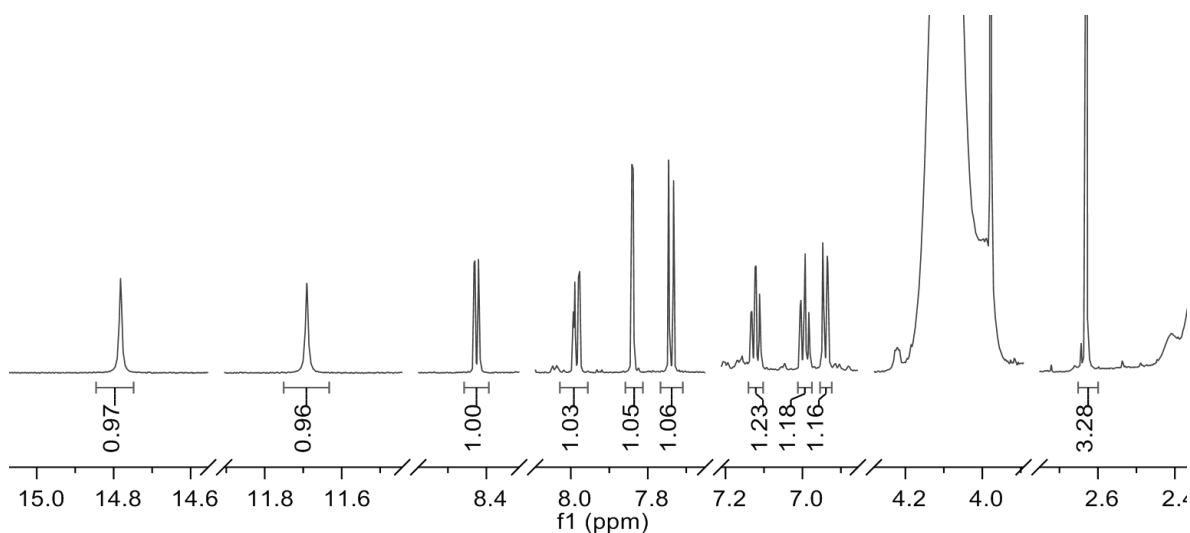


Figura 16. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la pintura acrílica Politec® Amarillo medio 318. Ampliación a las señales del pigmento amarillo hansa (PY 74) con valores de integración.

En la Figura 17 se muestra el espectro COSY, la estructura del pigmento elucidado y los espectros sobrepuestos ed-HSQC y HMBC.

En el espectro HMBC (Figura 17c) se observa que H1 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  4.08/56.74 ppm) que corresponde a un metoxilo, correlaciona con el carbono cuaternario C2 ( $\delta^{13}\text{C}$  147.86 ppm), el singulete H3 ( $\delta^1\text{H}$  7.84 ppm) y el doblete H6 ( $\delta^1\text{H}$  7.74 ppm) correlacionan con C2, C4 ( $\delta^{13}\text{C}$  144.19 ppm) y C7 ( $\delta^{13}\text{C}$  137.02 ppm). En la Figura 17a se observa la correlación de H6 con H5 ( $\delta^1\text{H}/\delta^{13}\text{C}$  7.99/118.06 ppm), ambos dobletes por lo que se identificó que las señales de C2-7 pertenecen a un sistema aromático *tri*-sustituido.

El protón H8 ( $\delta^1\text{H}/$  14.78 ppm) es una señal ancha que no correlaciona con algún carbono por lo que se trata de un heteroátomo protonado, además correlaciona con C6, C7 y C9 ( $\delta^{13}\text{C}$  129.80 ppm). El protón de metilo unido a carbonilo H11 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  2.63/26.52 ppm) correlaciona con el carbono de carbonilo C10 ( $\delta^{13}\text{C}$  199.66 ppm) y con el carbono cuaternario C9. Por experimentos 2D HSQC de  $^{15}\text{N}$ -RMN se sabe que H8 está unido a un nitrógeno (el experimento no se muestra). Con esta información se determina que el carbono C9 no se encuentra protonado ya que se favorece la protonación del enlace azo para formar una 2-oxohidrazona, que a su vez forma dos anillos de seis miembros a través de dos puentes de hidrógeno entre el protón del nitrógeno, el oxígeno de C10 y el metoxilo unido a C1, pues ambos se encuentran en posición  $\gamma$  a H8.

En el espectro COSY (Figura 17a) se observa la correlación de H15 ( $\delta^1\text{H}$  8.43 ppm) con H16 ( $\delta^1\text{H}$  6.99 ppm), de H16 con H17 ( $\delta^1\text{H}$  7.12 ppm) y este último a su vez con H18 ( $\delta^1\text{H}$  6.94 ppm), lo cual indica que pertenecen a un benceno *orto*-sustituido. H13, H17 y H20 correlacionan con el carbono cuaternario C19 ( $\delta^{13}\text{C}$  149.51 ppm), lo cual indica que pertenecen al mismo sistema aromático. H20 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  3.98/56.13 ppm) corresponde a un metoxilo unido a C19. H13 ( $\delta^1\text{H}$ , 11.69 ppm) corresponde a un heteroátomo protonado ya que no correlaciona a un enlace con algún carbono.

En el espectro HMBC no se alcanza a observar correlación del NH13 con el carbono de carbonilo C12; sin embargo, en estudios previos se analizó el pigmento PY 3 que al igual que el PY 74 pertenecen a la familia de los pigmentos hansa, con la diferencia de ser un compuesto diclorado en vez de dimetoxilado, y en ese sí se observa. El desplazamiento químico del carbono esta reportado en 161.24 ppm,<sup>42</sup> y en nuestro caso en el espectro de <sup>13</sup>C en el eje horizontal de la Figura 12b se observa un carbono cuaternario con  $\delta^{13}\text{C}$  161.95 ppm, el cual se identifica como el carbono C12 que une ambos sistemas aromáticos. En la Tabla 7 se presentan los desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales identificadas.

Tabla 7. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento ( $\text{CDCl}_3$ ) del pigmento amarillo hansa (PY 74).

Numeración	$\delta^1\text{H/ppm}$ (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C} /$ ppm	Numeración	$\delta^1\text{H/ppm}$ (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C} /$ ppm
1	4.08 (s)	56.74	11	2.63 (s)	26.52
2	-	147.86	12	-	161.95
3	7.84 (s)	106.81	13	11.69 (s)	-
4	-	144.19	14	-	127.03
5	7.99 (dd, 8.82, 2.26)	118.06	15	8.43 (dd, 8.01, 1.56)	121.10
6	7.74 (d, 8,93)	113.61	16	6.99 (td, 7.86, 1.14)	121.00
7	-	137.02	17	7.12 (td, 8.03, 1.86)	125.1
8	14.78 (s)	-	18	6.94 (dd, 8.07,1.01)	110.5
9	-	129.8	19	-	149.51
10	-	199.66	20	3.98 (s)	56.13

s= singulete, d= doblete, t= triplete, dd= doble de dobles, td= triple de dobles, m= multiplete



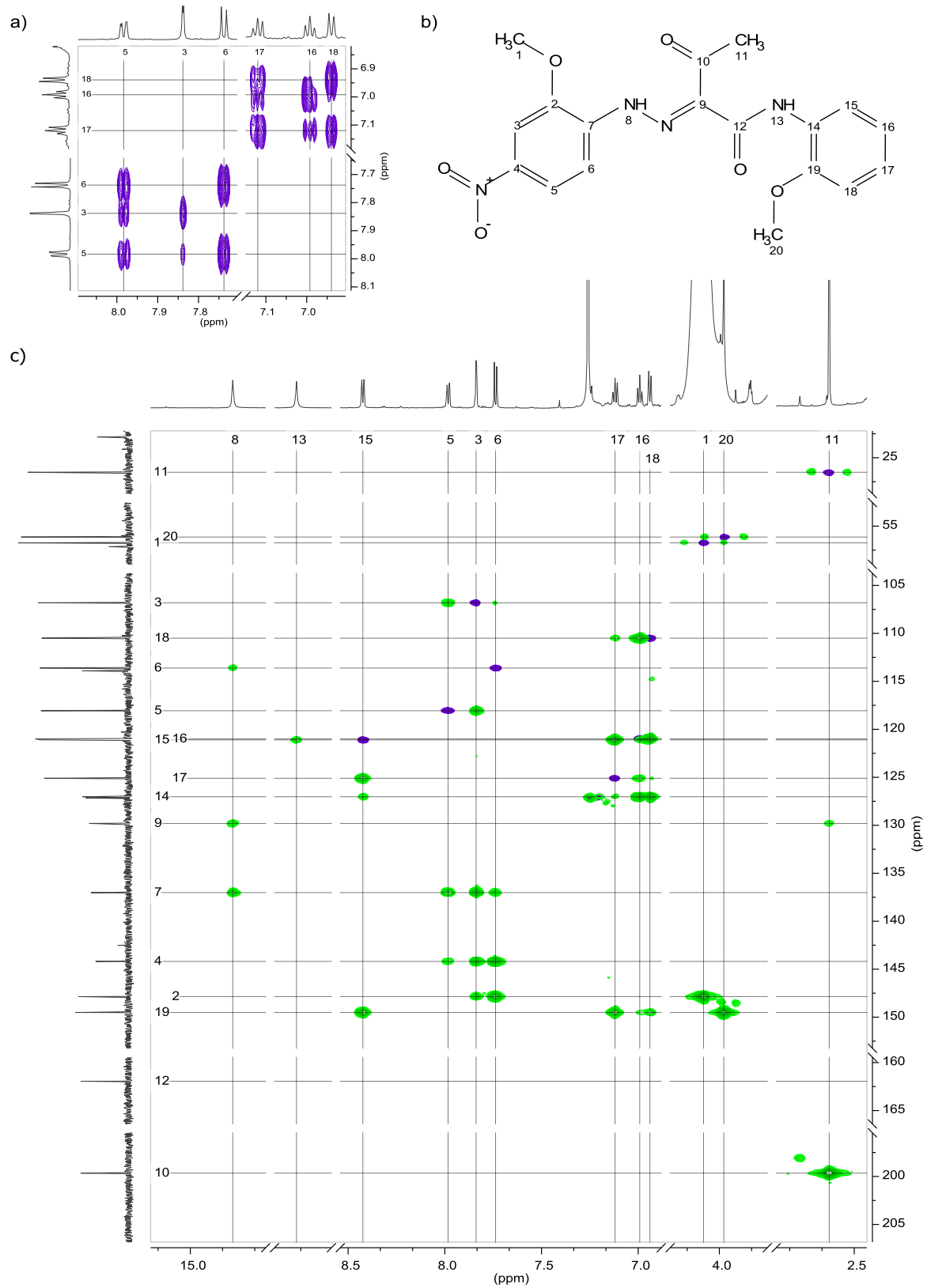


Figura 17. Espectros (700 MHz) a) Ampliación COSY, b) Estructura y asignación del pigmento PY 74 elucidado, c) HSQC (morado-magenta) y HMBC (verde) de la pintura acrílica Politec® Amarillo medio 318.

### 3.1.3.1.2. Análisis Directo en Tiempo Real acoplado a Espectrometría de Masas

En la Figura 18 se muestra una ampliación del espectro de masas de la pintura Amarillo 318 donde se muestra el ion molecular protonado  $[C_{18}H_{18}N_4O_6+H]^+$  del pigmento PY 74 y su conjunto isotópico. La contribución isotópica teórica de  $18^{13}C$ ,  $4^{15}N$  y  $6^{16}O$  a la señal de  $[(M+H)+1]^+$  es de 21.52 % y para  $[(M+H)+2]^+$  de 3.71 %. Al normalizar el pico de  $m/z$  387.2 al 100 % las señales de  $m/z$  388.2 y 389.2 tienen una intensidad relativa de 20.11 y 4.73 %, respectivamente. La diferencia entre el valor teórico y el experimental se debe a la interferencia del ruido con la señal, sin embargo, confirma la presencia del pigmento PY 74 en la pintura Amarillo medio 318. <sup>11</sup>

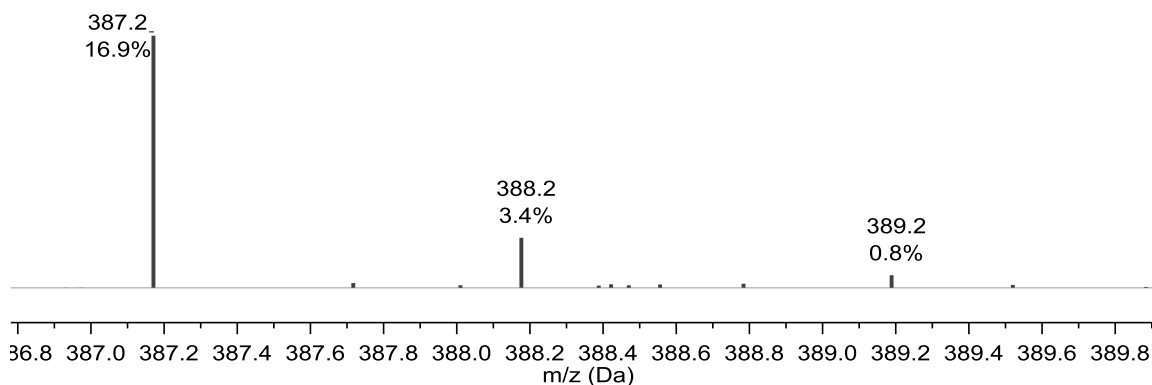


Figura 18. Espectro de masas de la pintura acrílica Politec® Amarillo medio 318 pigmento amarillo PY 74 (DART-EM/TOF, 19.8 eV).

### 3.1.3.1.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 19 muestra una ampliación del espectro FTIR de la pintura Amarillo medio 318, el cual se comparó en la IRUG con el espectro *IOD00510* proporcionado por la *Tate Gallery* que corresponde al pigmento PY 74.

Las señales identificadas que corresponden al pigmento PY 74 se señalan en la Figura 19 y la asignación de las bandas identificadas en la Tabla 8.

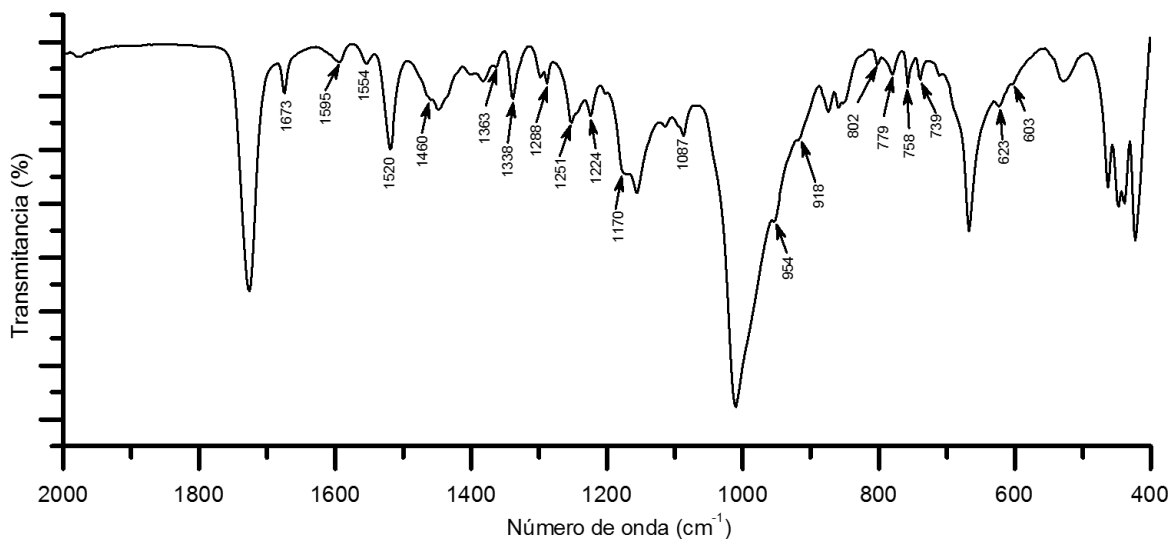


Figura 19. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Amarillo medio 318. Se señalan bandas características del pigmento amarillo hansa (PY 74) (FIR, 16 scans, resolución: 4  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabla 8. Asignación y apariencia de bandas identificadas del pigmento PY 74 en la Figura 19.<sup>41</sup>

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Apariencia	Asignación
1673	Señal fina	Estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ) de carbonilo C=O de amida
580 - 1620	Multiplete	Estiramiento asimétrico ( $\nu_{as}$ ) del grupo nitro (-NO <sub>2</sub> )
1554	Señal ancha de baja intensidad	Tijereteo en el plano (scissoring $\delta_s$ ) del enlace N-H
1520, 1338	Señal ancha de intensidad media	$\nu_s$ de enlace azoico N=N
1475 - 1363	Multiplete	Balaceo en el plano (rocking, $\delta_{as}$ ) de -CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> - y $\delta_s$ de -CH <sub>3</sub>
1275 - 1200	Singulete	Vibración arC-O-alC
1200 - 1100	Singulete	$\nu_s$ de C-O de metil éster
758	Singulete	Torsiones fuera del plano (twisting, $\tau$ ) de -CH <sub>2</sub> -

### 3.1.3.2. Pintura Amarillo pastel 329 (PY 3)

Como se mencionó anteriormente los pigmentos PY 74 y PY 3 pertenecen al grupo de pigmentos hansa, los cuales se derivan del acoplamiento azoico entre derivados de anilina y acetoacetilaminobenceno.<sup>43</sup>

#### 3.1.3.2.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 20 se muestra la ampliación del espectro <sup>1</sup>H-RMN de la pintura Amarillo pastel 329, en el cual se muestran las regiones con las señales pertenecientes al pigmento y la integración de las señales. La principal diferencia

en el espectro de la Figura 20 y Figura 16 es la ausencia de las señales con  $\delta^1\text{H}$  4.08 y 3.98 ppm que corresponden a metoxilos del pigmento PY 74.

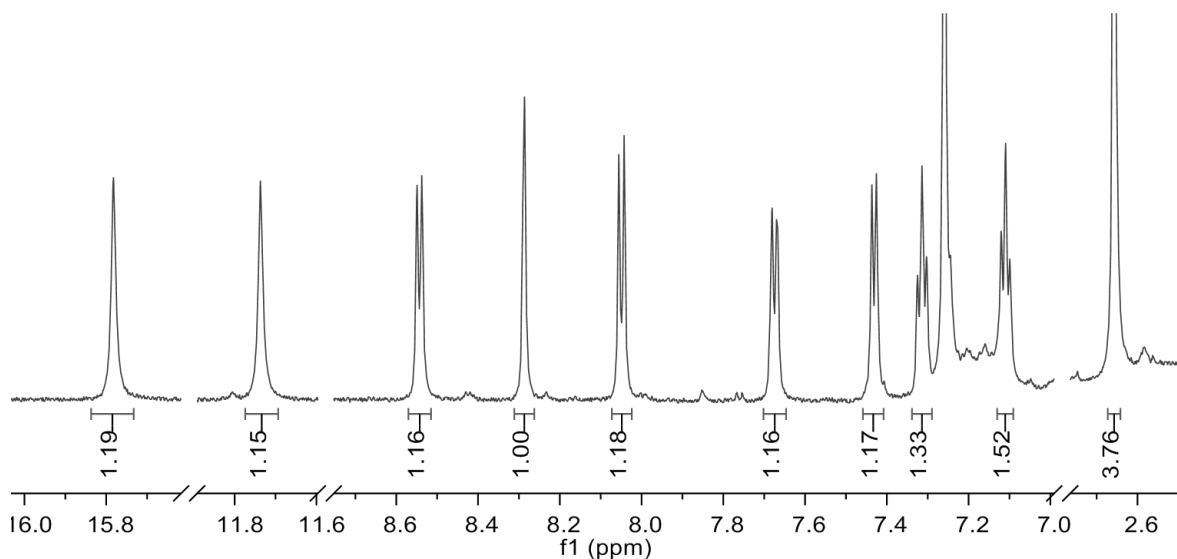


Figura 20. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la pintura acrílica Politec® Amarillo pastel 329. Acercamiento a las señales del pigmento amarillo hansa (PY 3) con valores de integración.

En la Figura 21 se muestra el espectro COSY, la estructura del pigmento elucidado y los espectros sobrepuestos ed-HSQC y HMBC de la pintura acrílica Amarillo pastel 329. Al igual que en la Figura 17b se identificaron dos sistemas aromáticos *orto* y *tri*-sustituido, la formación de una oxohidrazona, en este caso favorecido por la formación de puentes de hidrógeno con oxígenos de la metil cetona y el grupo nitro que sustituye al metoxilo del pigmento PY 74. En la Tabla 9 se presentan los desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales identificadas.

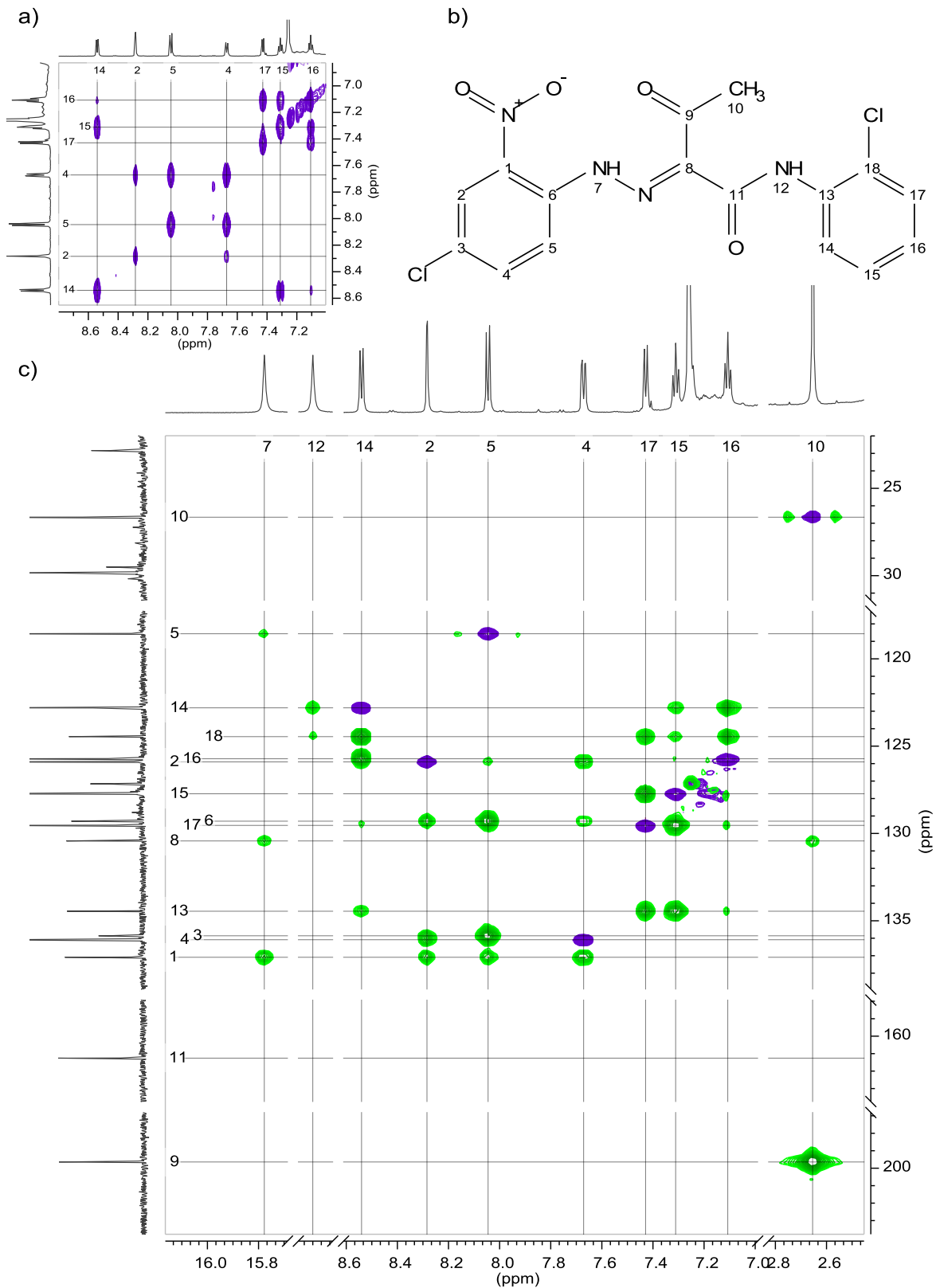


Figura 21. a) Espectros (700 MHz) a) Ampliación COSY, b) Estructura y asignación del pigmento PY 74 elucidado, c) HSQC (morado-magenta) y HMBC (verde) de la pintura acrílica Politec® Amarillo pastel 329.

Tabla 9. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento ( $\text{CDCl}_3$ ) del pigmento amarillo limón (PY 3).

Numeración	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	Numeración	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm
1	-	137.10	10	2.66 (s)	26.66
2	8.29 (s)	125.91	11	-	161.27
3	-	135.87	12	11.74 (s)	-
4	7.67 (d, 8.38)	136.08	13	-	134.46
5	8.05 (d, 9.03)	118.57	14	8.54 (d, 7.96)	122.82
6	-	129.31	15	7.31 (t, 7.59)	127.74
7	15.78 (s)	-	16	7.11 (t, 7.82)	125.73
8	-	130.44	17	7.43 (d, 7.74)	129.55
9	-	199.65	18	-	124.47

### 3.1.3.2.2. Análisis Directo en Tiempo Real acoplado a Espectrometría de Masas

En la Figura 22 se muestra una ampliación del espectro de masas de la pintura Amarillo pastel 329 donde se muestra el ion molecular protonado  $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4+\text{H}]^+$  del pigmento PY 3 y su conjunto isotópico. La contribución isotópica teórica de  $^{16}\text{C}$ ,  $^{237}\text{Cl}$ ,  $^{415}\text{N}$  y  $^{416}\text{O}$  a la señal  $[(\text{M}+\text{H})+1]^+$  es de 18.50 % y para  $[(\text{M}+\text{H})+2]^+$  de 65.90 %. Al normalizar el pico de  $m/z$  395.1 al 100 %, las señales de  $m/z$  396.1 y 397.1 tienen una intensidad relativa de 21.20 y 62.95 %, respectivamente. La diferencia entre el valor teórico y el experimental se debe a la interferencia del ruido con la señal; sin embargo, se confirma la presencia del pigmento diclorado PY 3 en la pintura Amarillo pastel 329.

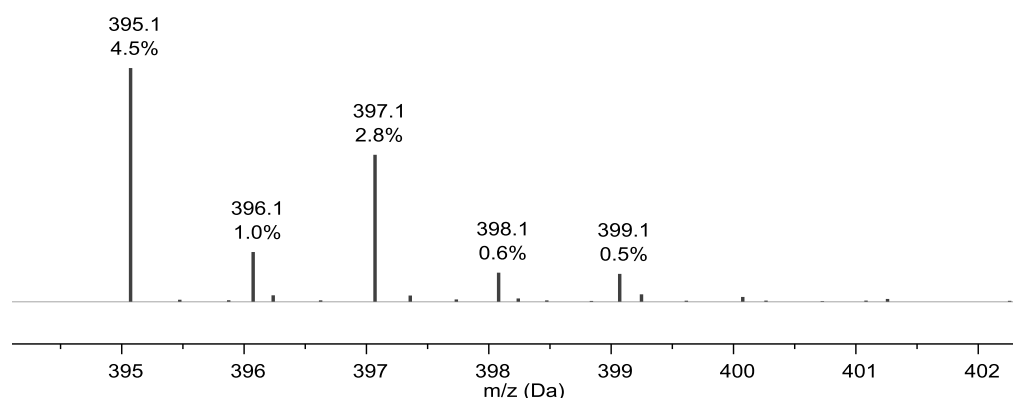


Figura 22. Espectro de masas de la pintura acrílica Politec® Amarillo pastel 329. Se muestra el ion molecular  $[\text{M}+\text{H}]^+$  y conjunto isotópico del pigmento amarillo limón (PY 3) (DART-EM/TOF, 19.8 eV).

### 3.1.3.2.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 23 muestra una ampliación del espectro FTIR de la pintura Amarillo pastel 329, el cual se comparó en la IRUG con el espectro *IOD00290* proporcionado por el *Philadelphia Museum of Art* que corresponde al pigmento PY 3.<sup>40</sup> Las señales identificadas que corresponden al pigmento PY 3 se señalan en la Figura 23 y la asignación de las bandas identificadas en la Tabla 10.

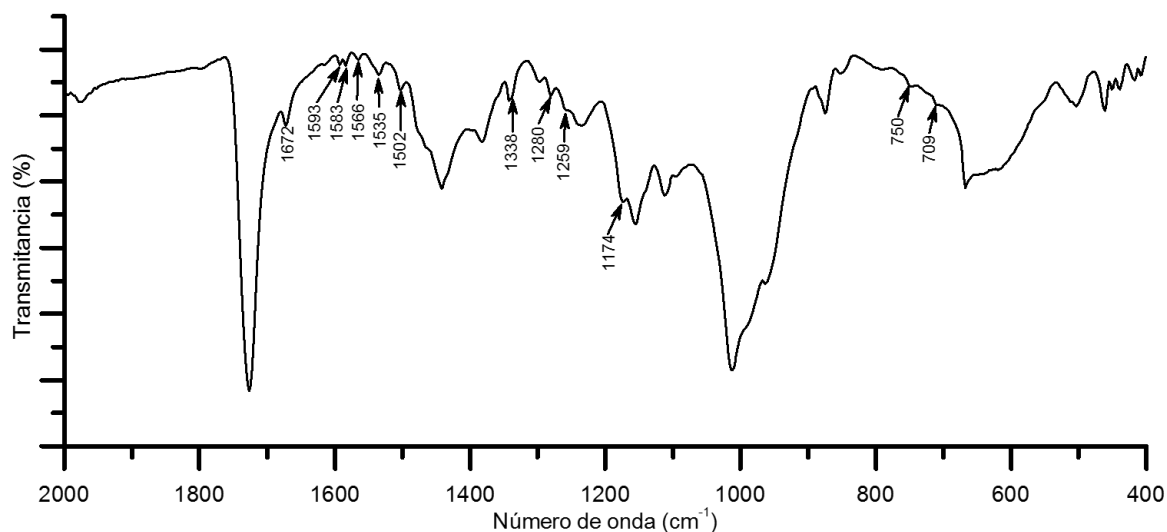


Figura 23. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Amarillo pastel 329. Se señalan bandas características del pigmento amarillo limón (PY 3) (FITR, 16 scans, resolución: 4  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabla 10. Asignación y apariencia de bandas identificadas del pigmento PY 3 en la Figura 23.<sup>41</sup>

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Apariencia	Asignación
1672	Señal fina	Estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ) de carbonilo C=O de amida.
1583 - 1593	Doblete	Estiramiento asimétrico ( $\nu_{as}$ ) del grupo nitro (-NO <sub>2</sub> )
1566	Doblete	Tijereteo en el plano (scissoring $\delta_s$ ) del enlace N-H de la amida
1502, 1338	Señal ancha de baja intensidad	$\nu_s$ del enlace azo N=N
1487 - 1363	Multiplete	Balaceo en el plano (rocking, $\delta_{as}$ ) de -CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> - y $\delta_s$ de -CH <sub>3</sub>
750	Señal ancha de baja intensidad	Torsiones fuera del plano (twisting, $\tau$ ) de -CH <sub>2</sub> -

### 3.1.3.3. Pintura Ocre 303 (PY 42)

#### 3.1.3.3.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 24 muestra el espectro FTIR de la pintura Ocre 303, el cual se comparó en la IRUG con el espectro *IMP00188* proporcionado por el *Philadelphia Museum of Art* y con el espectro *R050142.0* de la base de datos del proyecto RRUFF que corresponden con el mineral goetita usado como pigmento  $\text{FeO}(\text{OH})$ .<sup>40,44</sup>

Las señales identificadas que corresponden al pigmento PY 42 se señalan en la Figura 24. Las señales en  $3112$ ,  $897$  y  $794 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ), tijereteo en el plano (scissoring  $\delta_s$ ) y balanceo en el plano (rocking,  $\delta_{as}$ ) de hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), la señal en  $667 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\nu_s$  del enlace Fe-O.<sup>45</sup>

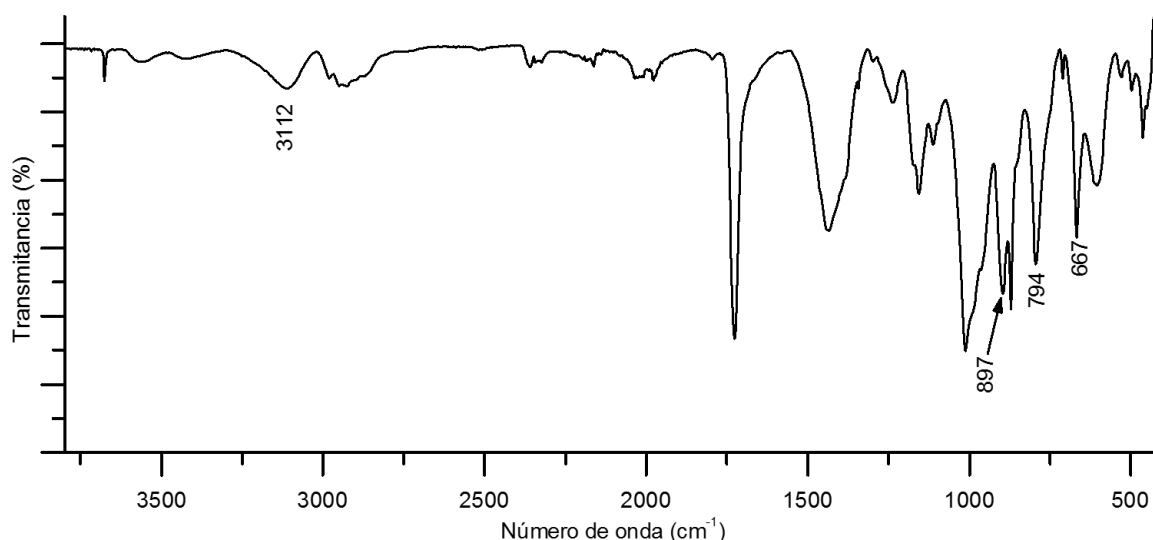


Figura 24. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Ocre 303. Se señalan bandas características del pigmento inorgánico goetita (PY 42) (FITR, 16 scans, resolución:  $4 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.1.3.4. Pintura Naranja 308 (PO 13)

#### 3.1.3.4.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 25 se muestra la ampliación del espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la pintura Naranja 308 en el cual se muestran las regiones con las señales pertenecientes al pigmento y su integración.



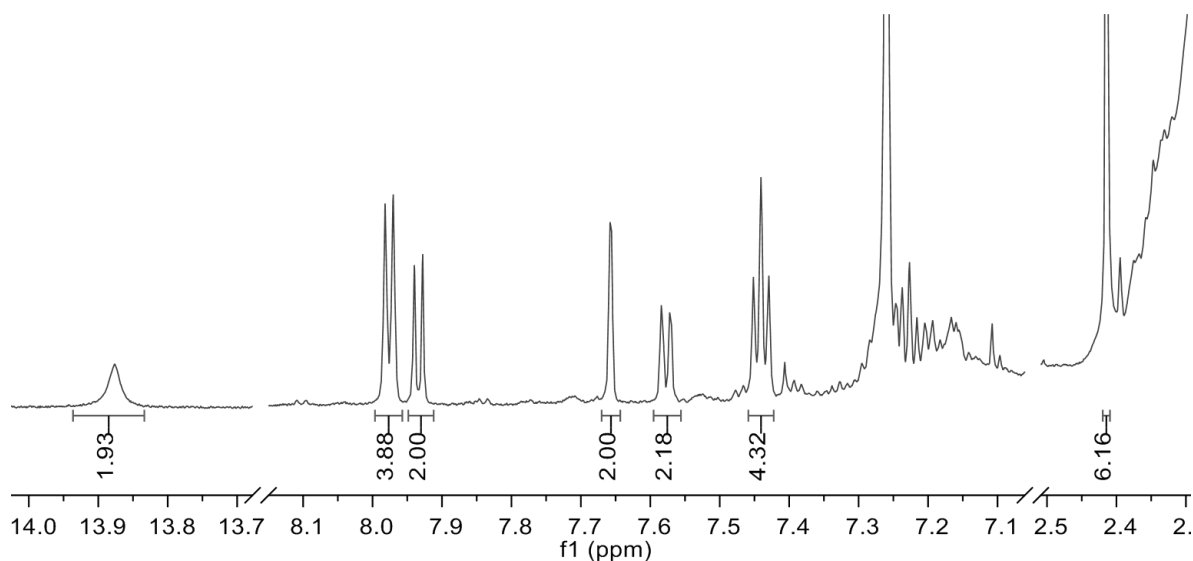


Figura 25. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la pintura acrílica Politec® Naranja 308. Acercamiento a las señales del pigmento naranja bencidina (PO 13) con valores de integración.

En la Figura 26 se muestra el espectro COSY, la estructura del pigmento elucidado y los espectros sobrepuestos ed-HSQC y HMBC de la Naranja 308.

En COSY (Figura 26a) se muestra la correlación de H1 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  7.23/125.55 ppm) con H2 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  7.44/129.14 ppm) y de H2 con H3 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  7.98/118.85 ppm). En el espectro HMBC (Figura 26c) se observa la correlación de H2 con C2 y de H3 con C3, lo cual indica un sistema aromático *mono*-sustituido. H11 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  7.93/116.44 ppm) correlaciona en el espectro COSY con H12 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  7.58/126.59 ppm), este último correlaciona en el espectro HMBC con C14 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  7.66/128.04 ppm). H14 es un doblete, ya que correlaciona con H12 con una constante de acoplamiento de 2 Hz. H14 correlaciona con los carbonos cuaternarios C10 ( $\delta^{13}\text{C}$  137.71 ppm) y C15 ( $\delta^{13}\text{C}$  122.49 ppm). Lo anterior indica la presencia de un sistema aromático *tri*-sustituido formado por C10-15.

El protón de metilo H8 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ , 2.41/12.05 ppm) correlaciona en el espectro HMBC con los carbonos cuaternarios C6 ( $\delta^{13}\text{C}$  148.57 ppm) y C7 ( $\delta^{13}\text{C}$  131.05 ppm). La señal de protón de H9 ( $\delta^1\text{H}$ , 13.88 ppm) es ancha y no correlaciona con alguna señal de carbono, por lo que se trata de un heteroátomo protonado. H9 correlaciona con C6 y C10, lo cual indica que el sistema aromático formado por C10-15 se encuentra unido a través de un heteroátomo a C6, sin embargo, no se

observa correlación de estas señales con el sistema aromático formado por las señales C1-4. Se identificó que corresponden al pigmento naranja bencidina al comparar el espectro  $^1\text{H-RMN}$  de la pintura Naranja 308 con el reportado en la literatura.<sup>46</sup> En la Tabla 11 se resumen la numeración, desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales identificadas.

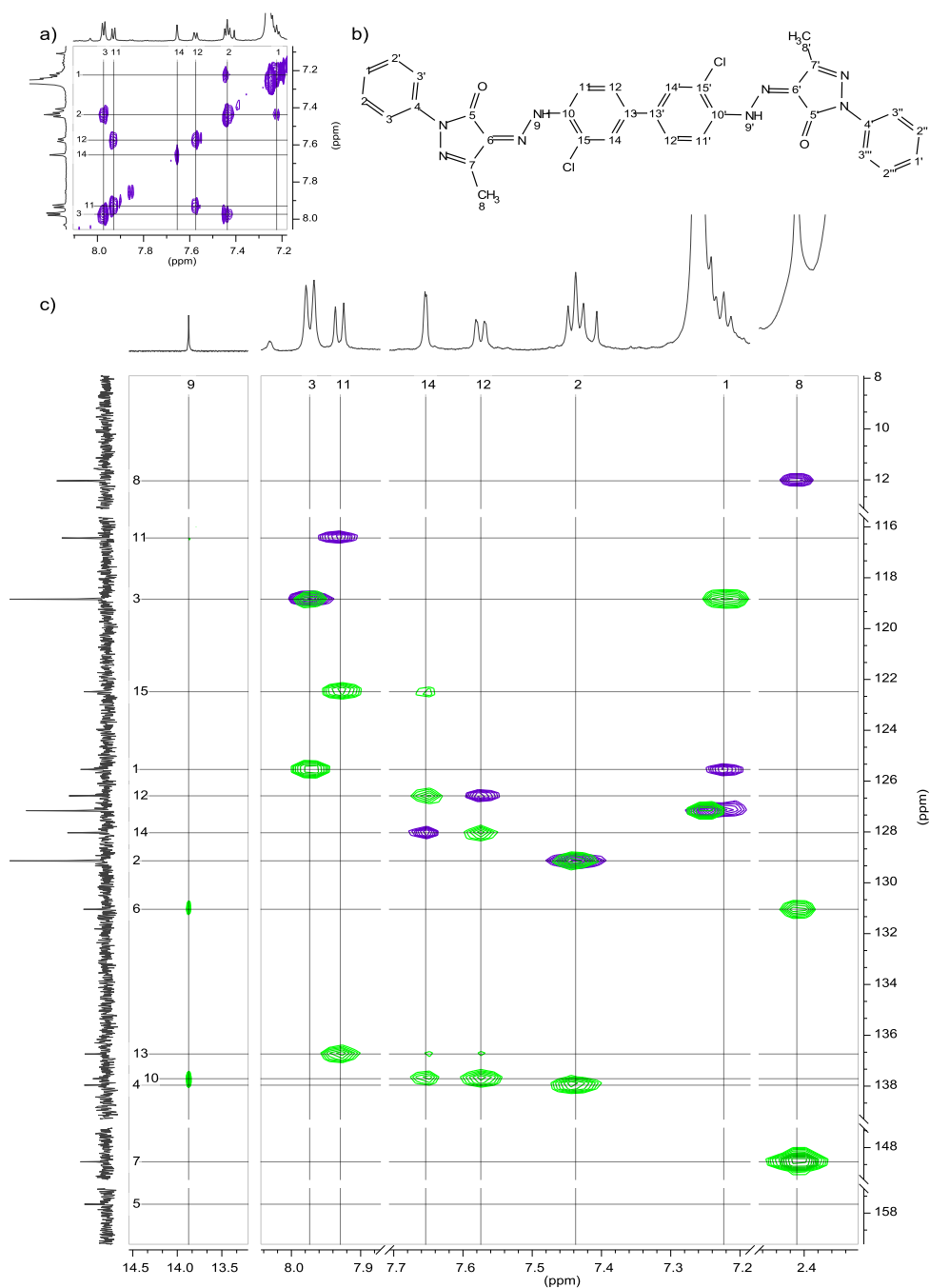


Figura 26. Espectro (700 MHz) a) Ampliación COSY b) Estructura y asignación del pigmento PO 13 c) HSQC (morado-magenta) y HMBC (verde) de la pintura acrílica Politec® Naranja 308.

Tabla 11. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento ( $\text{CDCl}_3$ ) del pigmento bencidina (PO 13).

Numeración	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	Numeración	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm
1	7.23 (m)	125.55	9	13.88 (s)	-
2	7.44 (t, 7.80)	129.14	10	-	137.71
3	7.98 (d, 8.17)	118.85	11	7.93 (d, 8.50)	116.44
4	-	137.97	12	7.58 (dd, 8.50, 2)	126.59
5	-	157.66	13	-	136.75
6	-	131.04	14	7.66 (d, 2)	128.04
7	-	148.56	15	-	122.49
8	2.41 (s)	12.05			

### 3.1.3.4.2. Pirólisis acoplada a Cromatografía de Gases con detección de Espectrometría de Masas

No fue posible analizar el pigmento PO 13 por DART-EM, ya que éste descompone a  $260^\circ\text{C}$  y su temperatura de fusión está por encima de  $320^\circ\text{C}$ , sin embargo, fue posible identificar un fragmento del pigmento diclorado por Pi-CG/EM (Figura 27).

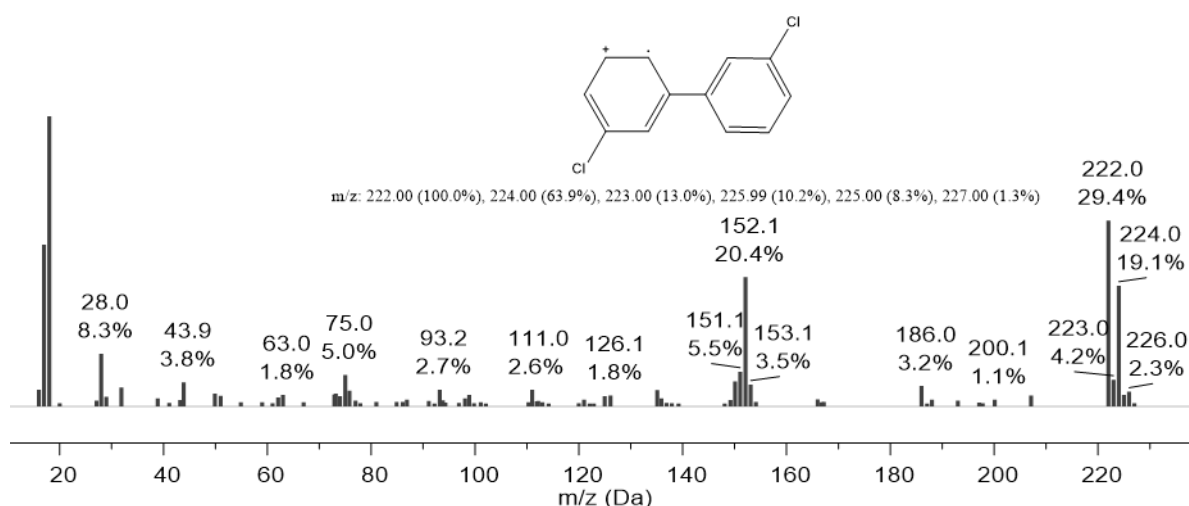


Figura 27. Espectro de masas Pi-CG/EM pintura acrílica Politec® Naranja 308. Tiempo de retención 17.02 min.

### 3.1.3.4.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 28 muestra una ampliación del espectro FTIR de la pintura Naranja 308, el cual se comparó en la IRUG con el espectro *IOD00543* proporcionado por la Tate Gallery que corresponde al pigmento PO 13.<sup>40</sup>

Las señales identificadas que corresponden al pigmento PO 13 se señalan en la Figura 28 y la asignación de las bandas identificadas en la Tabla 12.

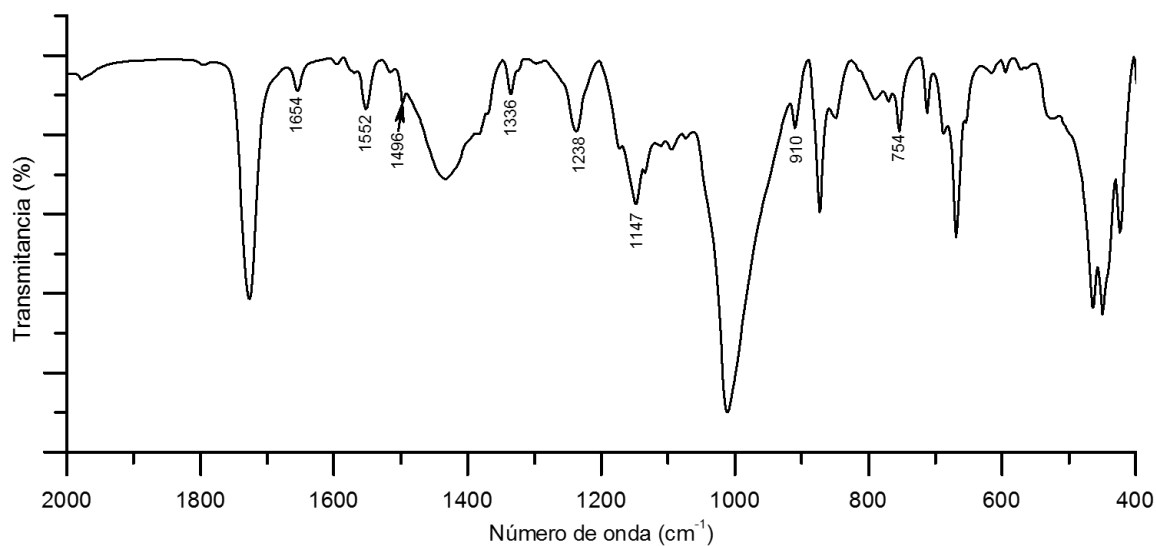


Figura 28. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Naranja 308. Se señalan bandas características.

Tabla 12. Asignación y apariencia de bandas identificadas del pigmento PO 13 en la Figura 28.<sup>41</sup>

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Apariencia	Asignación
1654	Señal fina	Estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ) de carbonilo C=O de una cetona conjugada
1552	Singulete de baja intensidad	Tijereteo en el plano (scissoring $\delta_s$ ) del enlace N-H de la amida primaria
1336	Doblete de baja intensidad	$\nu_s$ del enlace azo N=N
1238	Singulete de intensidad media	Equilibrio cetoenólico del carbonilo con el protón del nitrógeno en la posición $\gamma$ (arC-OH)
1147	Doblete de intensidad media	$\delta_s$ del enlace arC-H
754	Doblete de baja intensidad	Anillo heteroaromático de cinco miembros con nitrógeno

### 3.1.3.5. Pintura Rojo Carmín 319 (PR 3)

#### 3.1.3.5.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 29 se muestra la ampliación del espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la pintura Rojo carmín 319 en el cual se muestran las regiones con las señales pertenecientes al pigmento y su integración.

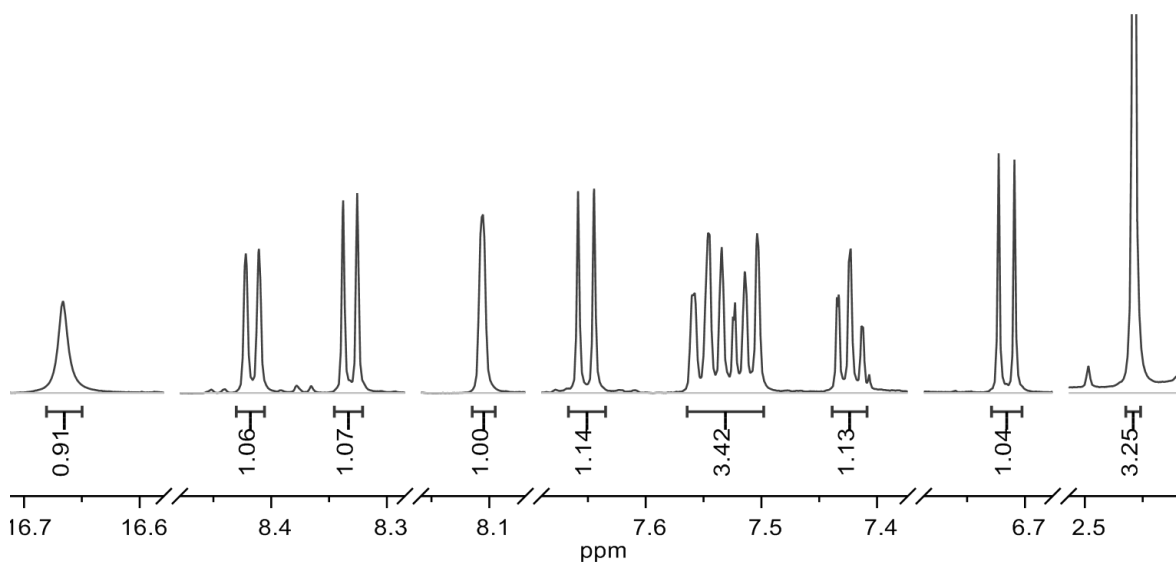


Figura 29. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la pintura acrílica Politec® Rojo carmín 319. Acercamiento a las señales del pigmento rojo toluidina (PR 3) con valores de integración.

En la Figura 30 se muestra el espectro COSY, la estructura del pigmento elucidado y los espectros sobrepuestos ed-HSQC y HMBC de la pintura acrílica Rojo carmín 319.

En el COSY (Figura 30a) se observa la correlación de H9 ( $\delta^1\text{H}$  8.41 ppm) con el multiplete que integra para tres con  $\delta^1\text{H}$  7.53 ppm, en este mismo desplazamiento el multiplete correlaciona con el triplete H7 ( $\delta^1\text{H}$  7.42 ppm), este último correlaciona a su vez con el multiplete con  $\delta^1\text{H}$  7.51 ppm, lo cual indica un benceno *orto*-sustituido. En el HMBC (Figura 30c) se observa la correlación de H6 con C4 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  7.65/143.26 ppm). H4 correlaciona con H3 (COSY,  $\delta^1\text{H}$  6.71 ppm) y con el carbono de carbonilo C2 (HMBC,  $\delta^{13}\text{C}$  180.83 ppm). H3 y H9 correlacionan con el carbón cuaternario C11 ( $\delta^{13}\text{C}$  132.81 ppm), lo cual indica que

el benceno *orto*-sustituido antes mencionado forma parte de un naftol sustituido en las posiciones 1 y 2.

El protón H1 es una señal ancha que no correlaciona con algún carbono, lo cual indica corresponde a heteroátomo protonado, el cual además con C11 del naftol. Esto ubica en posición  $\gamma$  al carbonilo formado un ciclo de seis miembros a través de un puente de hidrógeno formando una oxohidrazona.

El protón H1 correlaciona con C13 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  8.33/117.99 ppm) y C18 ( $\delta^{13}\text{C}$  137.31 ppm). H13 correlaciona con H14 ( $\delta^1\text{H}$  7.55 ppm), el cual a su vez correlaciona con C15 ( $\delta^{13}\text{C}$  20.85 ppm), este último por su desplazamiento se identifica como un metilo. El protón del metilo 15H correlaciona con C17 (HMBC,  $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  8.10/125.97 ppm). El singulete H17 correlaciona con C12 ( $\delta^{13}\text{C}$  135.76 ppm), el cual se encuentra unido al heteroátomo protonado, lo que indica la presencia de un benceno *tri*-sustituido. En la Tabla 13 se presentan los desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales identificadas.

Tabla 13. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento ( $\text{CDCl}_3$ ) del pigmento rojo toluidina (PR 3).

Numeración	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	Numeración	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm
1	16.66 (s)	-	10	-	133.49
2	-	180.83	11	-	132.81
3	6.71 (d, 9.57)	127.28	12	-	135.76
4	7.65 (d, 9.68)	143.26	13	8.33 (d, 8.50)	117.99
5	-	129.06	14	7.55 (d, 8.07)	136.82
6	7.51 (d, 7.41)	129.29	15	2.45 (s)	20.85
7	7.42 (t, 7.20)	127.79	16	-	134.56
8	7.53 (t, 7.51)	129.69	17	8.1 (s)	125.97
9	8.41 (d, 7.96)	122.96	18	-	137.31

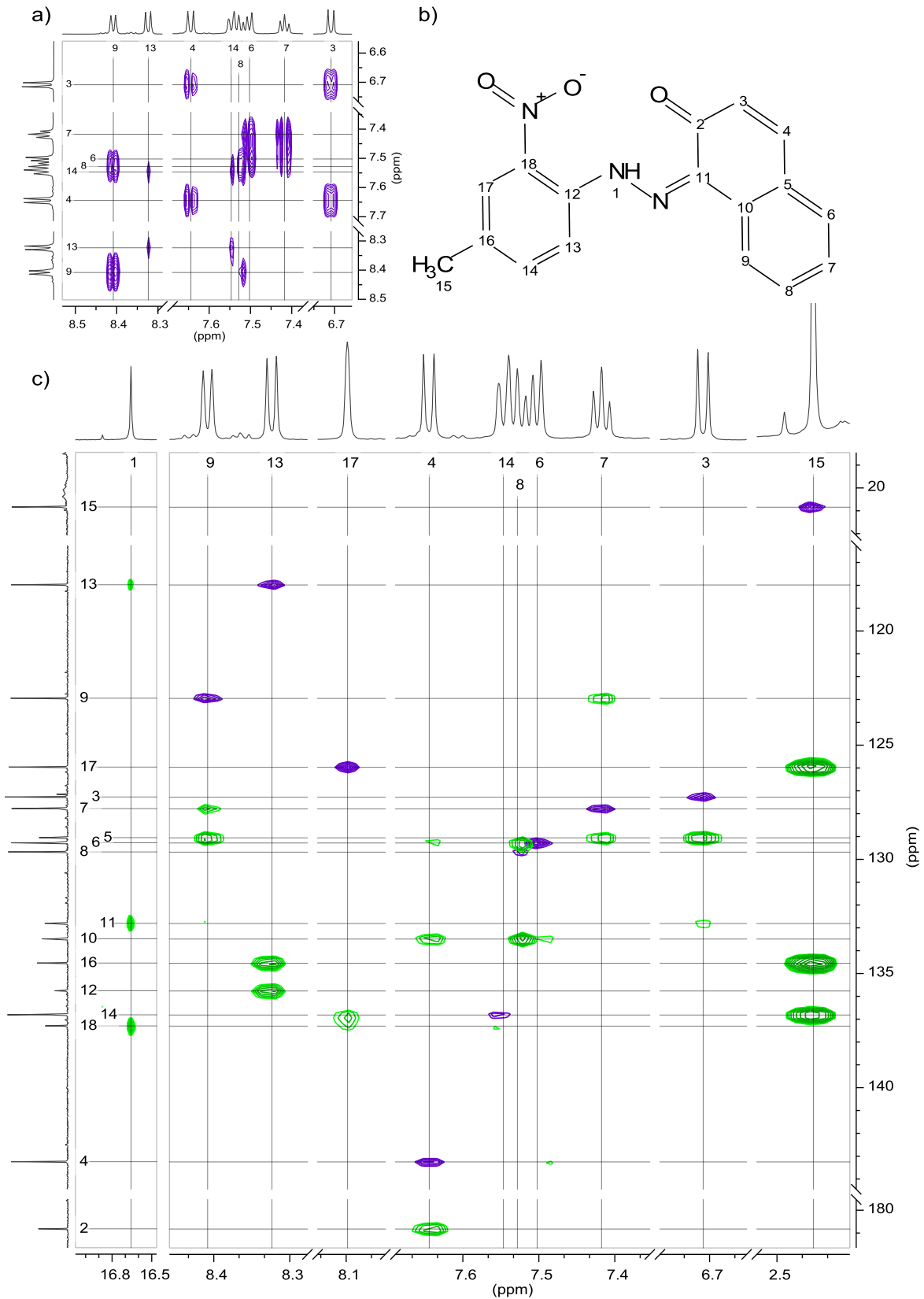


Figura 30. Espectro (700 MHz) a) Ampliación COSY b) Estructura y asignación del pigmento PR 3 c) HSQC (morado-magenta) y HMBC (verde) de la pintura acrílica Polítec® Rojo carmin 319.

### 3.1.3.5.2. Análisis Directo en Tiempo Real acoplado a Espectrometría de Masas

En la Figura 31 se muestra una ampliación del espectro de masas de la pintura Rojo carmín 319 donde se muestran el ion molecular del pigmento PR 3  $[M]^+$  ( $m/z$  307), el ion molecular protonado  $[C_{17}H_{13}N_3O_3+H]^+$  ( $m/z$  308), que en este caso es el pico base del espectro, y el ion  $[2M+H]^+$  ( $m/z$  615). La contribución isotópica teórica de  $^{17}C$ ,  $^{15}N$  y  $^{16}O$  a la señal  $[(M+H)+1]^+$  es de 19.93 %, la diferencia se debe a la contribución del conjunto isotópico de la señal  $[M]^+$  a la señal  $[M+H]^+$  y  $[(M+H)+1]^+$ .

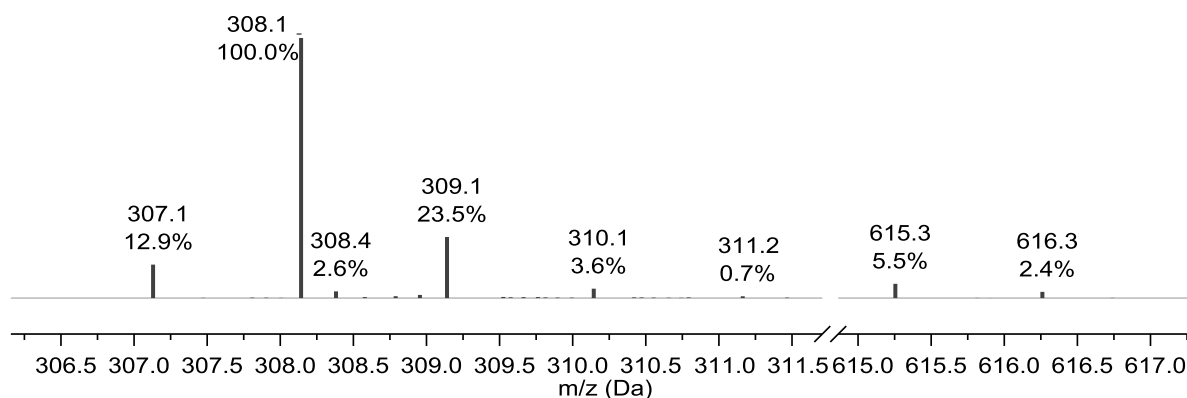


Figura 31. Espectro de masas de la pintura acrílica Politec® Rojo carmín 319. Se muestra el ion molecular  $[M+H]^+$  y conjunto isotópico del pigmento rojo toluidina (PR 3) (DART-EM/TOF, 19.8 eV).

### 3.1.3.5.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 32 muestra una ampliación del espectro FTIR de la pintura Naranja 308, el cual se comparó en la IRUG con el espectro *IOD00466* proporcionado por la *Tate Gallery* que corresponde al pigmento PR 3.<sup>40</sup>

Las señales identificadas que corresponden al pigmento PR 3 se muestran en la Figura 32 y la asignación de las bandas identificadas en la Tabla 14.



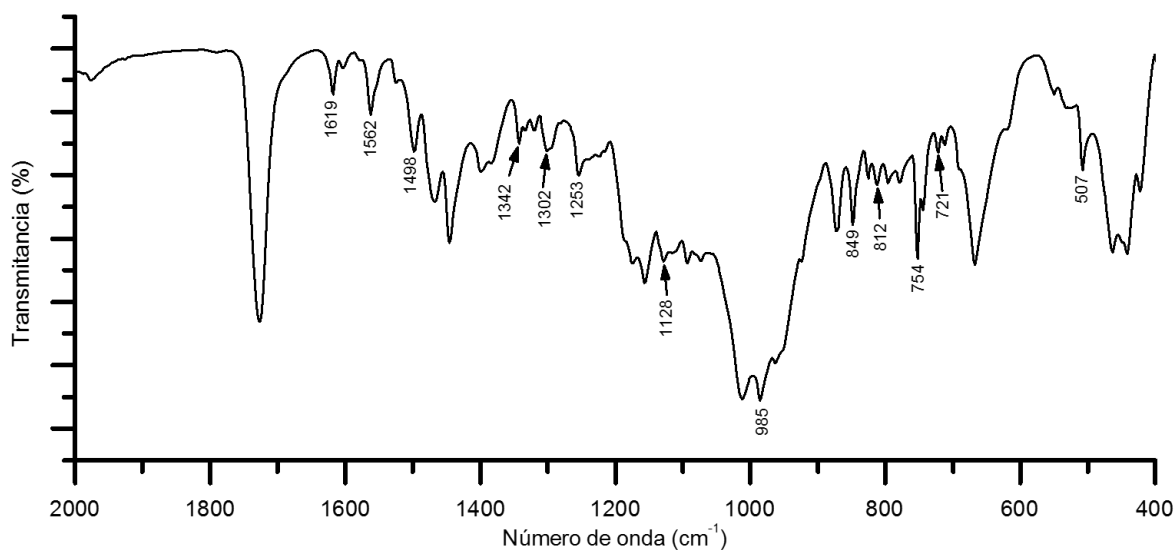


Figura 32. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Rojo carmín 319. Se señalan bandas características del pigmento rojo toluidina (PR 3) (FITR, 16 scans, resolución: 4  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabla 14. Asignación y apariencia de bandas identificadas del pigmento PR 3 en la Figura 32. <sup>41</sup>

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Apariencia	Asignación
1619	Señal fina	Enlace C-O de un carbonilo en equilibrio cetoenólico que forma puentes de H intramoleculares
1562	Singulete de baja intensidad	Tijereteo en el plano (scissoring $\delta_s$ ) del enlace N-H de la amina primaria
1498	Multiplete de intensidad media	Estiramiento simétrico $\nu_s$ del enlace azo N=N
1253	Multiplete	Equilibrio cetoenólico del carbonilo con el protón del nitrógeno en la posición $\gamma$ (arC-OH)
1128	Multiplete	$\delta_s$ del enlace arC-H
754	Multiplete	$\delta_s$ del enlace N-H

### 3.1.3.6. Pintura Rojo 314 (PR 112)

#### 3.1.3.6.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 33 se muestra la ampliación del espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la pintura Rojo 314 en el cual se muestran las regiones con las señales pertenecientes al pigmento y su integración.

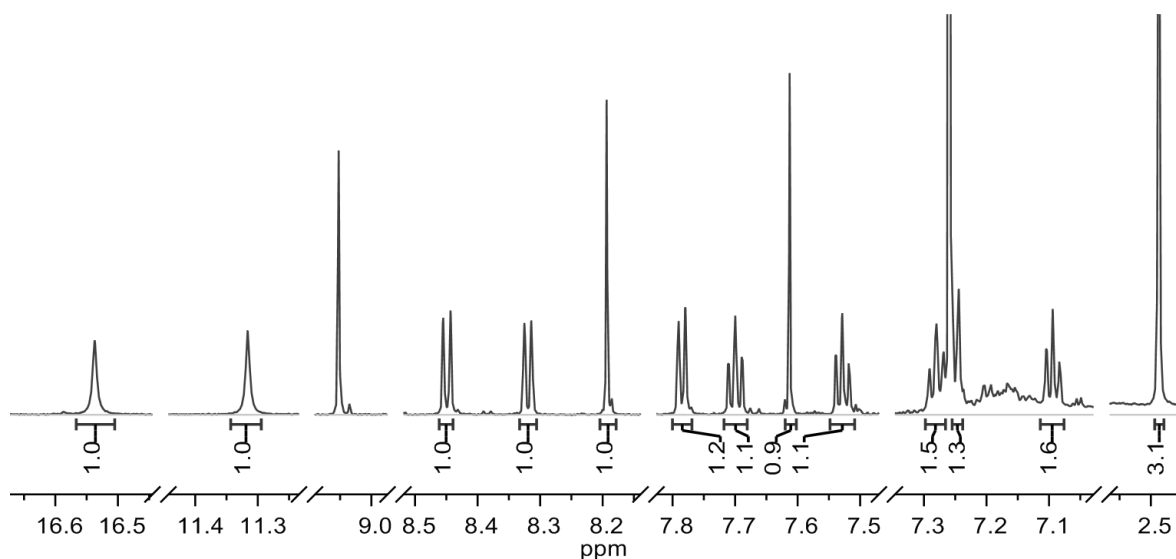


Figura 33. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la pintura acrílica Politec® Rojo 314. Acercamiento a las señales del pigmento rojo naftol (PR 112) con valores de integración.

En la Figura 34 se muestra el espectro COSY, la estructura del pigmento elucidado y los espectros sobrepuestos ed-HSQC y HMBC de la pintura acrílica Rojo 314.

En el espectro COSY se muestra la correlación de H3 ( $\delta^1\text{H}$  7.25 ppm) con H4 ( $\delta^1\text{H}$  7.09 ppm), de H4 con H5 y de H5 ( $\delta^1\text{H}$  7.28 ppm) con H6 ( $\delta^1\text{H}$  8.32 ppm). H8 ( $\delta^1\text{H}$  11.32 ppm) es una señal ancha que pertenece a un heteroátomo protonado. En la Figura 34c se observa la correlación a tres enlaces de H8 con C6 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  8.32/122.19 ppm). H1 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  2.49/18.33 ppm) correlaciona con C3 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  7.25/130.56 ppm), lo cual indica la presencia de un benceno *orto*-sustituido.

En el espectro COSY se observa la relación de H13 ( $\delta^1\text{H}$  7.78 ppm) con H14, H14 ( $\delta^1\text{H}$  7.53 ppm) con H15 y H15 ( $\delta^1\text{H}$  7.70 ppm) con H16 ( $\delta^1\text{H}$  8.45 ppm), lo cual indica que pertenecen a un benceno *orto*-sustituido. H13 correlaciona con C11 ( $\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$  9.05/150.13 ppm). H11 correlaciona con el carbono de carbonilo C9 ( $\delta^{13}\text{C}$  179.25 ppm) y el carbono unido a oxígeno C19 ( $\delta^{13}\text{C}$  161.47 ppm). H16 correlaciona con C18 ( $\delta^{13}\text{C}$  132.49 ppm), con el que no correlaciona algún protón a un enlace. Lo que indica que el benceno *orto*-sustituido mencionado anteriormente pertenece a un naftol sustituido en las posiciones 1-3.

En el experimento HMBC se observa que los singuletes H22 ( $\delta^1\text{H}$  7.61 ppm) y H25 ( $\delta^1\text{H}$  8.19 ppm) correlacionan con C21 ( $\delta^{13}\text{C}$  138.56 ppm), C23 ( $\delta^{13}\text{C}$  129.96 ppm), C24 ( $\delta^{13}\text{C}$  138.64 ppm) y C26 ( $\delta^{13}\text{C}$  133.29 ppm), lo cual indica que pertenecen a un benceno *tetra*-sustituido. En la Tabla 15 se resumen la numeración, desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales identificadas.

Tabla 15. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento ( $\text{CDCl}_3$ ) del pigmento rojo naftol (PR 112).

Numeración	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	Numeración	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J/Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm
1	2.49 (s)	18.33	14	7.53 (t, 6.94)	128.13
2	-	128.46	15	7.70 (t, 7.04)	132.13
3	7.25 (m)	130.56	16	8.45 (d, 8.07)	122.46
4	7.09 (t, 7.42)	124.69	17	-	134.17
5	7.28 (t, 7.80)	126.92	18	-	132.49
6	8.32 (d, 7.74)	122.19	19	-	161.47
7	-	136.93	20	16.54 (s)	-
8	11.32 (s)	-	21	-	138.56
9	-	179.25	22	7.61 (s)	131.22
10	-	126.63	23	-	129.96
11	9.05 (s)	150.13	24	-	121.44
12	-	126.63	25	8.19 (s)	118.29
13	7.78 (d, 7.21)	131.66	26	-	133.29

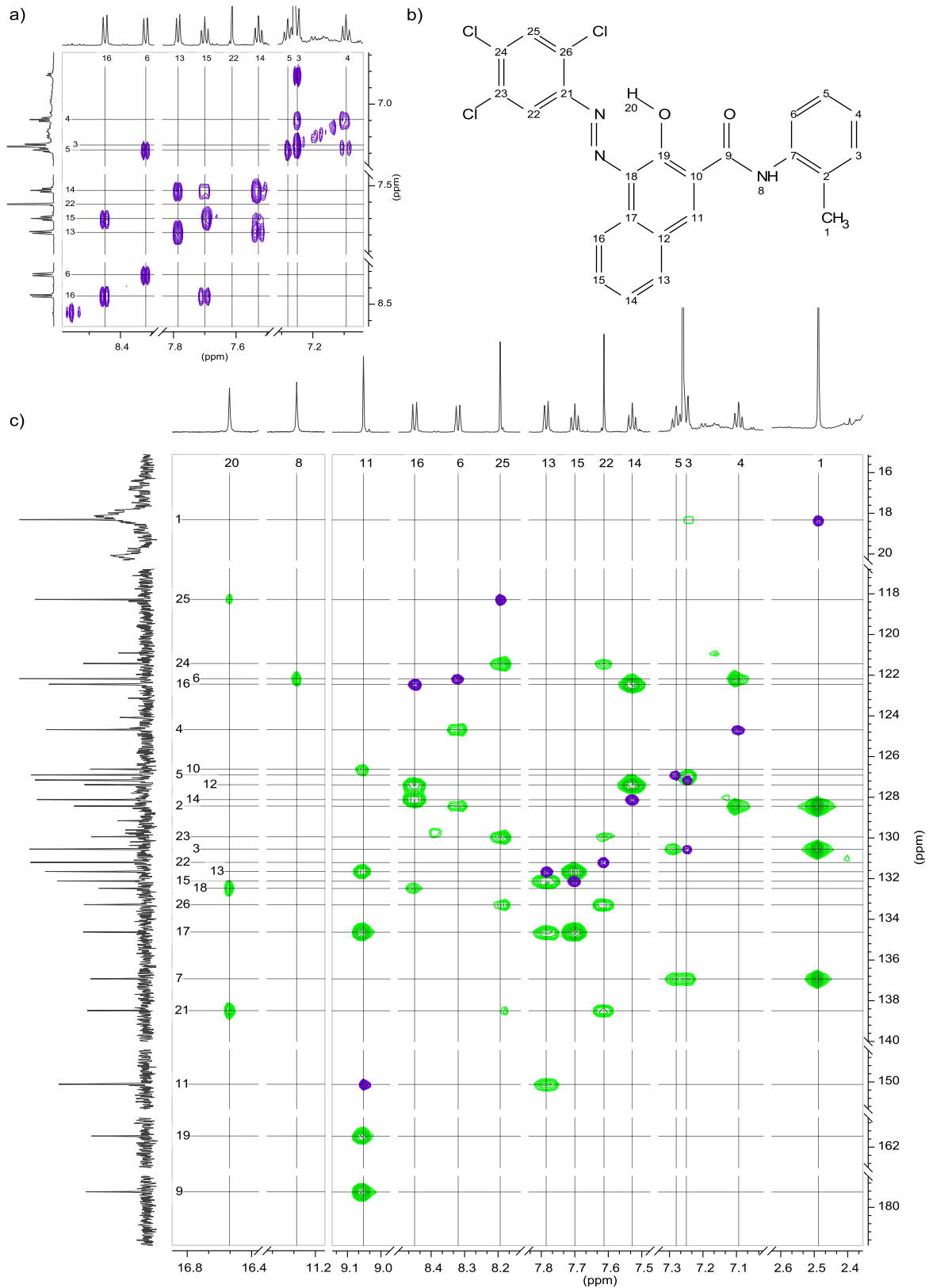


Figura 34. Espectros (700 MHz) a) Ampliación COSY b) Estructura y asignación del pigmento PR 112 c) HSQC (morado-magenta) y HMBC (verde) de la pintura acrílica Politec® Rojo 314.

### 3.1.3.6.2. Análisis Directo en Tiempo Real acoplado a Espectrometría de Masas

En la Figura 35 se muestra una ampliación del espectro de masas de la pintura Rojo 314 donde se muestra el ion molecular protonado del pigmento PR 112  $[C_{24}H_{16}Cl_3N_3O_2+H]^+$  ( $m/z$  484.1). La contribución isotópica teórica de  $24^{13}C$ ,  $3^{35}Cl$ ,  $3^{15}N$  y  $2^{16}O$  a la señal  $[(M+H)+1]^+$  es de 27.59 % y para  $[(M+H)+2]^+$  de 98.04 %. Al normalizar el pico de  $m/z$  484.1 al 100 %, las señales de  $m/z$  485.1 y 486.1 tienen una intensidad relativa de 29.05 y 105.03 %, respectivamente.

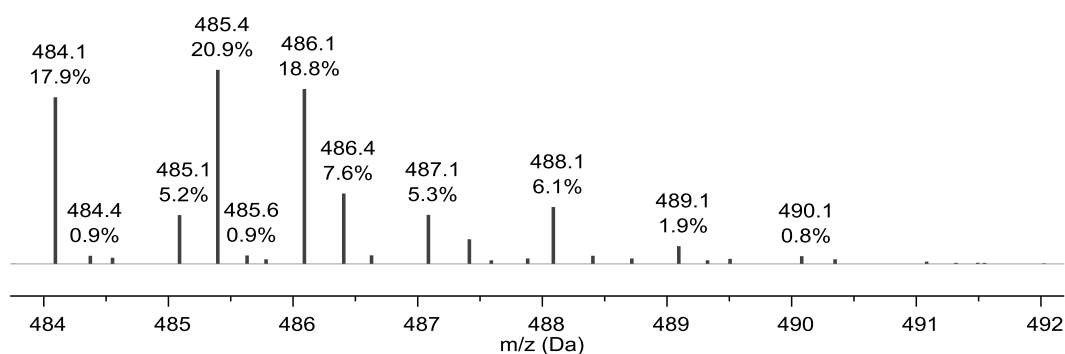


Figura 35. Espectro de masas de la pintura acrílica Politec® Rojo 314. Se muestra el ion molecular  $[M+H]^+$ , conjunto isotópico del pigmento rojo naftol (PR 112) y picos correspondientes a estándar de polietilenglicol (DART-EM/TOF, 19.8 eV).

### 3.1.3.6.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La Figura 36 muestra una ampliación del espectro FTIR de la pintura Rojo 314, el cual se comparó en la IRUG con el espectro IOD00367 proporcionado por el Philadelphia Museum of Art que corresponde al pigmento PR 112.<sup>40</sup>

Las señales identificadas que corresponden al pigmento PR 112 se señalan en la Figura 36 y la asignación de las bandas identificadas en la Tabla 16.

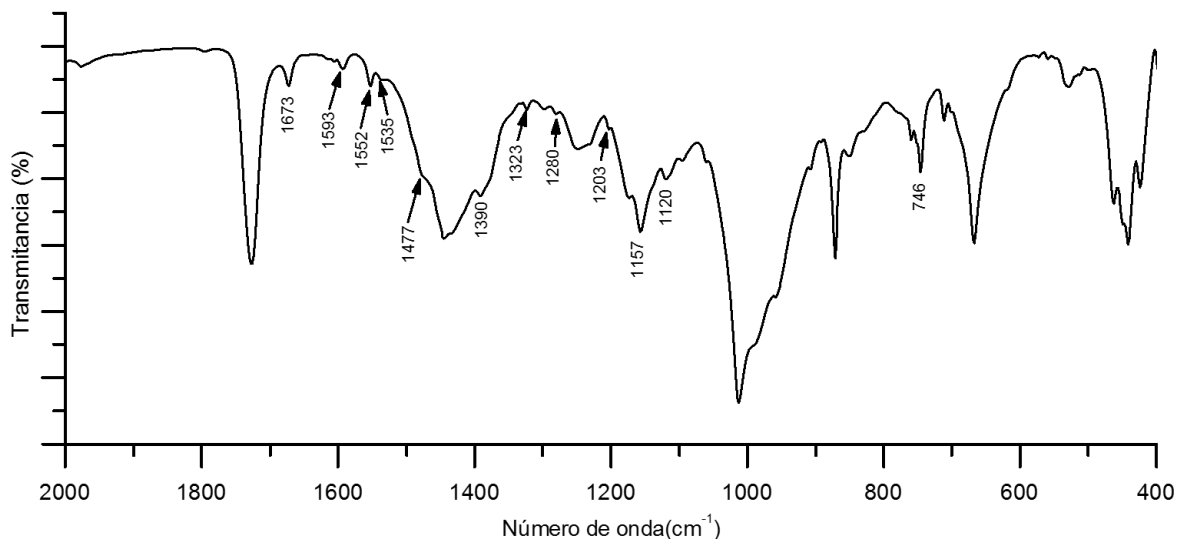


Figura 36. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Rojo 314. Se señalan bandas características del pigmento rojo naftol (PR 112) (FITR, 16 scans, resolución: 4  $\text{cm}^{-1}$ ).

Tabla 16. Asignación y apariencia de bandas identificadas del pigmento PR 112 en la Figura 36.<sup>41</sup>

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Apariencia	Asignación
1673	Señal fina	Estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ) del enlace C=O de carbonilo de amida
1593	Hombro	Tijereteo en el plano (scissoring $\delta_s$ ) del enlace N-H
1593	Singulete de baja intensidad	Estiramiento simétrico del enlace C=C
1552	Singulete de baja intensidad	Estiramiento simétrico $\nu_s$ del enlace azo N=N
1390	Hombro	Tijereteo en el plano del enlace C-H de metilo
1203	Hombro	Estiramiento simétrico del enlace arC-OH
746	Singulete	Tijereteo en el plano del enlace N-H

### 3.1.3.7. Pintura Rojo óxido 305 (Pigmento PR 101)

#### 3.1.3.7.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

La Figura 37 muestra el espectro FTIR de la pintura Rojo óxido 305, el cual se comparó en la IRUG con el espectro *IMP00364* proporcionado por el Instituto de Ciencias de la Universidad de Islandia y con el espectro *R040024.1* de la base de datos del proyecto RRUFF que corresponden a óxido de hierro (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PR 101).<sup>40,44</sup> En el espectro se señalan vibraciones transversales doblemente degeneradas a 528 y 439  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyen a la hematita.<sup>45</sup>

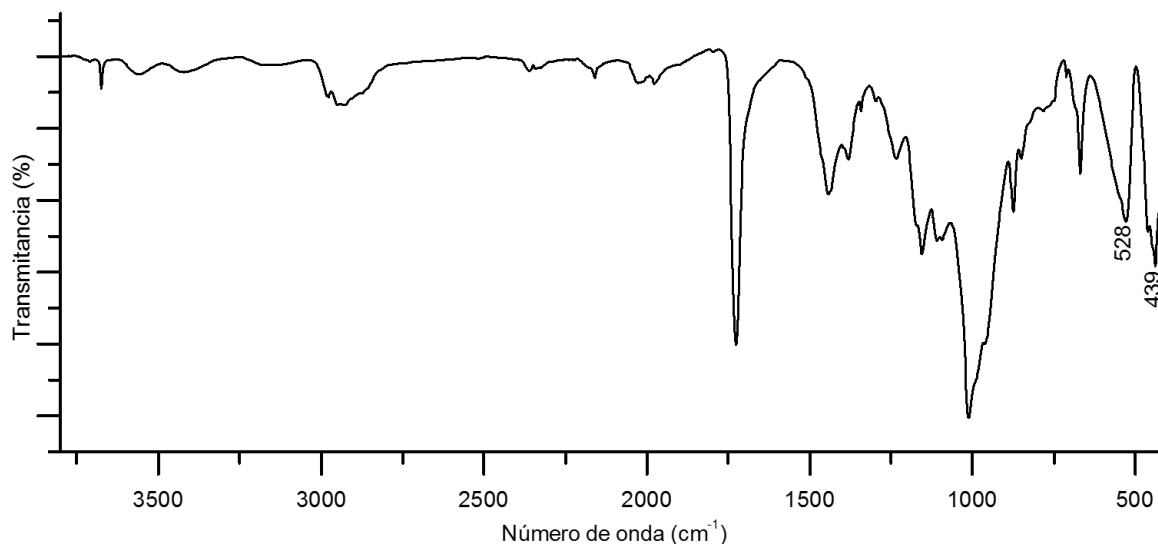


Figura 37. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Rojo óxido 305. Se señalan bandas características del pigmento inorgánico rojo óxido (PR 101) (FIR, 16 scans, resolución: 4  $\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.1.4. Extendedores de pigmento

#### 3.1.4.1. Talco

La Figura 38 muestra el espectro FTIR de la pintura Naranja (319), el cual se comparó en la IRUG con el espectro *IMP00113* proporcionado por el Philadelphia Museum of Art y con el espectro *R040137.1* de la base de datos del proyecto RRUFF que corresponden al extensor de pigmento talco  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .<sup>40,44</sup> La señal en  $667 \text{ cm}^{-1}$  se debe a la adsorción simétrica ( $\delta_s$ ) en el plano del enlace Si-O, la señal en  $1012 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional de estiramiento asimétrico ( $\nu_{as}$ ) del enlace Si-O-Si.<sup>47</sup>

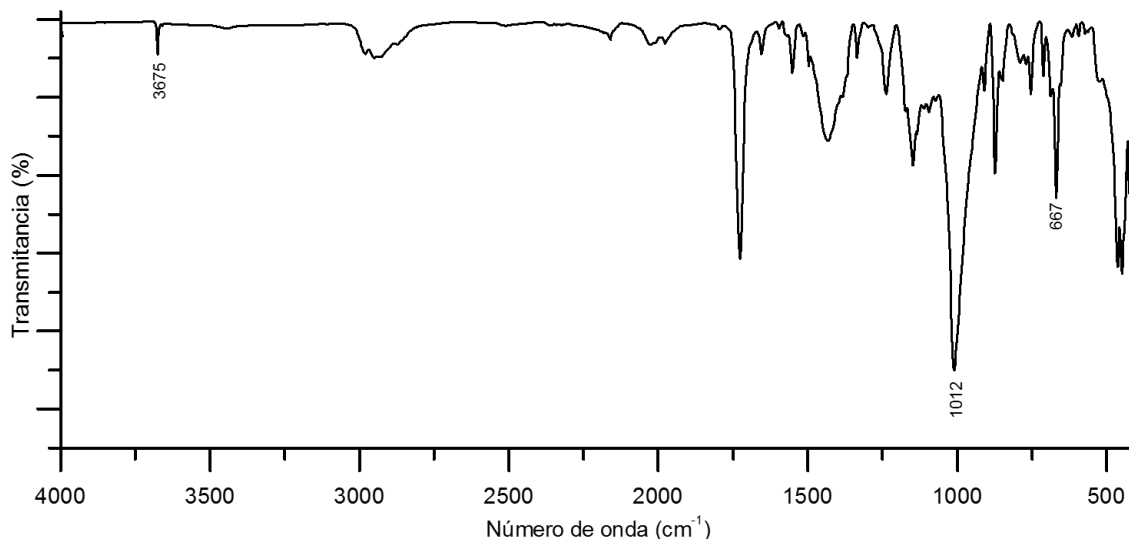


Figura 38. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Naranja 308. Se señalan bandas características de talco ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ) (FITR, 16 scans, resolución:  $4\text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.1.4.2. Calcita

La Figura 39 muestra el espectro FTIR de la pintura Naranja 308, el cual se comparó en la IRUG con el espectro *IMP00192* proporcionado por el Philadelphia Museum of Art y con el espectro *R040070.1* de la base de datos del proyecto RRUFF que corresponden al extensor de pigmento calcita  $CaCO_3$ .<sup>40,44</sup> Las señales en  $1411$ ,  $873$  y  $711\text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones simétricas del enlace C-O.

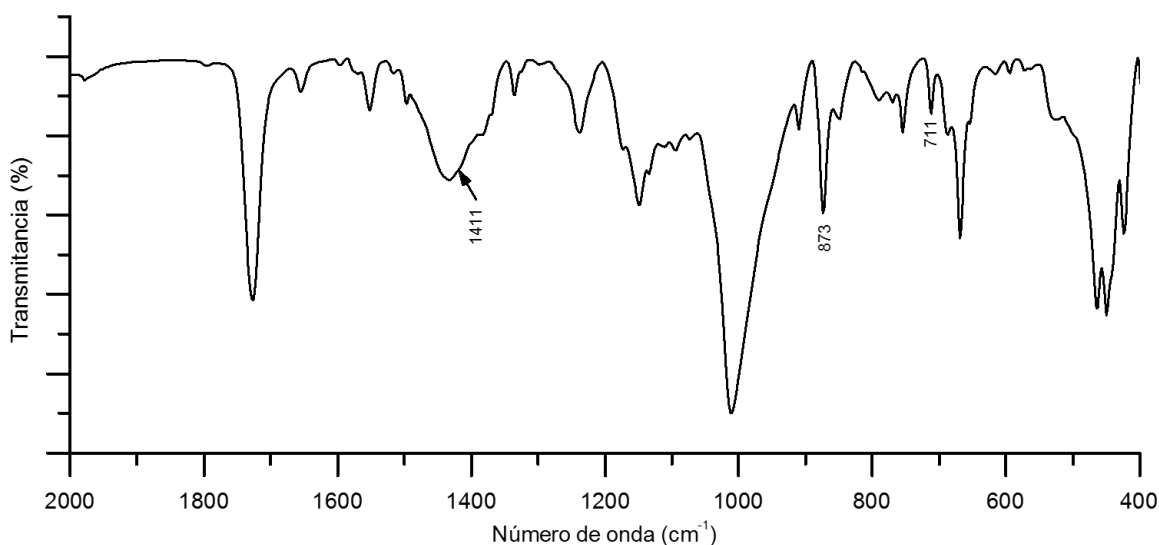


Figura 39. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Naranja (319). Se señalan bandas características de calcita ( $CaCO_3$ ) (FITR, 16 scans, resolución:  $4\text{ cm}^{-1}$ ).



### 3.1.4.3. Cuarzo

La Figura 40 muestra una ampliación del espectro FTIR de la pintura Naranja (319), el cual se comparó en la IRUG con el espectro *IMP00322* proporcionado por el Straus Center for Conservation, Harvard University Art Museums y con el espectro *R040031.1* de la base de datos del proyecto RRUFF que corresponden al extensor de pigmento cuarzo  $\text{SiO}_2$ .<sup>40,44</sup>

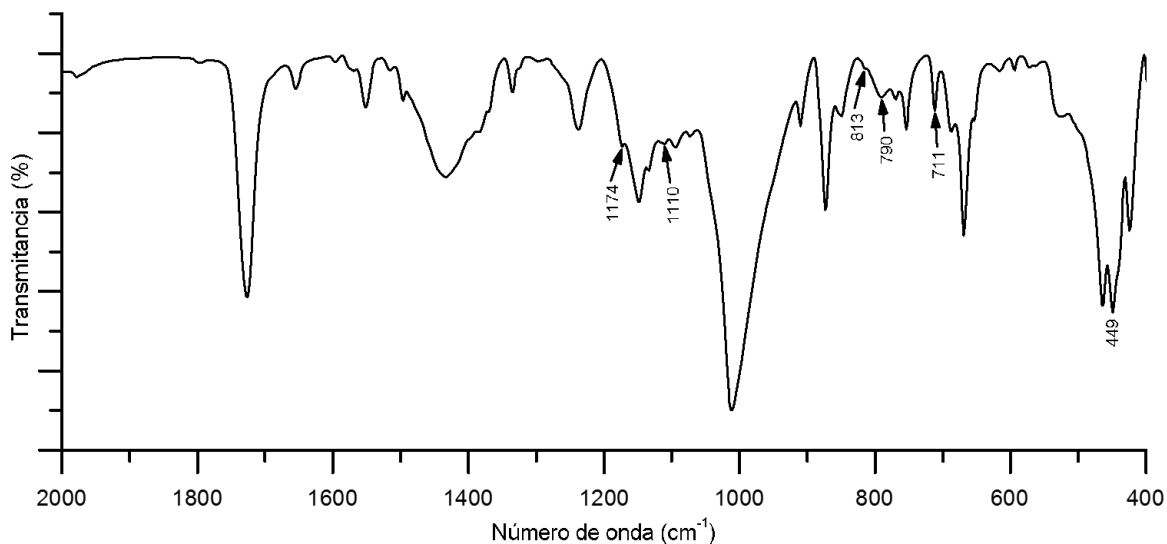


Figura 40. Espectro FTIR de la pintura acrílica Polítec® Naranja 308. Se señalan bandas características de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) (FITR, 16 scans, resolución:  $4 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 3.1.4.4. Diatomeas

En la Figura 41 se muestra la micrografía MEB de la pintura acrílica Naranja 308, se observan partículas con una distribución de tamaño de  $3\text{-}30 \mu\text{m}$  de forma irregular a excepción de la diatomea que tiene una forma cilíndrica. Las partículas de entre  $5\text{-}10 \mu\text{m}$  se encuentran distribuidas de forma homogénea en las regiones más oscuras de la imagen.

El mapeo EDS indica que la composición de la diatomea es principalmente silicio. Se observa una concentración de magnesio y silicio en la partícula de aproximadamente  $30 \mu\text{m}$ , lo cual confirma la presencia del talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Se identificó calcio en partículas de  $3\text{-}10 \mu\text{m}$ , lo cual confirma la presencia de  $\text{CaCO}_3$ , las partículas más pequeñas de calcio forman aglomerados. El mapeo EDS de carbono indica que las regiones más oscuras corresponden a la

presencia de compuestos orgánicos (posiblemente el aglutinante acrílico). Se detectó cloro distribuido en las regiones más oscuras, que puede relacionarse con el pigmento PO 13, que es un compuesto diclorado previamente identificado en la pintura Naranja 308.

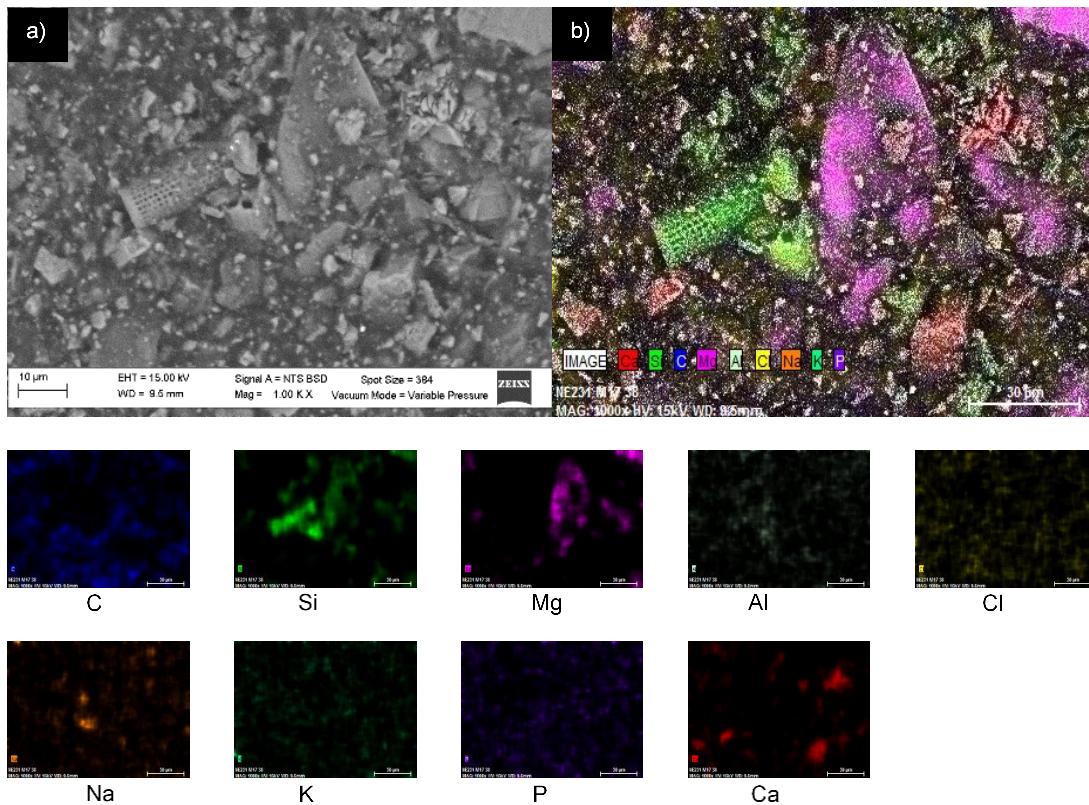


Figura 41. a) Micrografía MEB 1000x capa pictórica de la pintura acrílica Politec® Naranja 308 b) Mapeo EDS y correspondientes mapeos elementales (C, Si, Mg, Al, Cl, Na, K, P y Ca).

### 3.2. Envejecimiento acelerado

Dos de los tres paneles de pruebas fueron sometidos a envejecimiento acelerado. La Tabla 17 muestra los tiempos en que se muestrearon los paneles de pruebas y las técnicas instrumentales utilizadas para monitorear la degradación de los componentes de la pintura acrílica.

Tabla 17. Técnicas empleadas durante el estudio de envejecimiento acelerado.

Tiempo de envejecimiento acelerado [h]	Técnicas instrumentales						
	FTIR	<sup>1</sup> H-RMN	Pi-CG/EM	DART-EM	MO	MD	MEB-EDS
0	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
12	✓	✓	-	-	-	-	-
48	✓	✓	-	-	-	-	-
156	✓	✓	-	-	-	-	-
296	✓	✓	-	-	-	-	-
500	✓	✓	-	-	-	-	-
976	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Durante el proceso de envejecimiento las pinturas Amarillo claro 327, Amarillo pastel 329, Ocre 303, Rojo 314, Rojo carmín 319 y Rojo óxido 305 no presentaron cambios aparentes de coloración durante el estudio. No fue perceptible que las capas pictóricas de estas pinturas cambiaran sus propiedades físicas durante la toma de muestras. Sin embargo, las pinturas Amarillo medio 318 y Naranja 308, presentaron una apariencia blanquecina a partir de las 500 h de envejecimiento acelerado como se muestra en la Figura 42. Además, cambiaron considerablemente sus propiedades físicas: disminuyó su elasticidad, se tornó quebradiza, aumentó su rigidez y la adherencia de la capa pictórica al soporte de vidrio



Figura 42. Micrografía Digital 20x de la pintura Naranja 308 con tiempo de envejecimiento 976 h. La sección izquierda fue cubierta con papel aluminio durante el envejecimiento acelerado mientras que la sección derecha fue expuesta directamente a radiación UV (340 nm).

### 3.2.1. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 43, se muestra la ampliación de los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de las pinturas Amarillo claro 327, Amarillo pastel 329, Rojo 314 y Rojo carmín 319 en el intervalo de desplazamiento químico de 3.5 a 4.2 ppm antes del envejecimiento acelerado (espectro superior) y después de 976 h (espectro parte inferior). En dichas pinturas, se observa la disminución de la señal con  $\delta^1\text{H}$  3.64 ppm de la cadena etoxilada del tensoactivo.

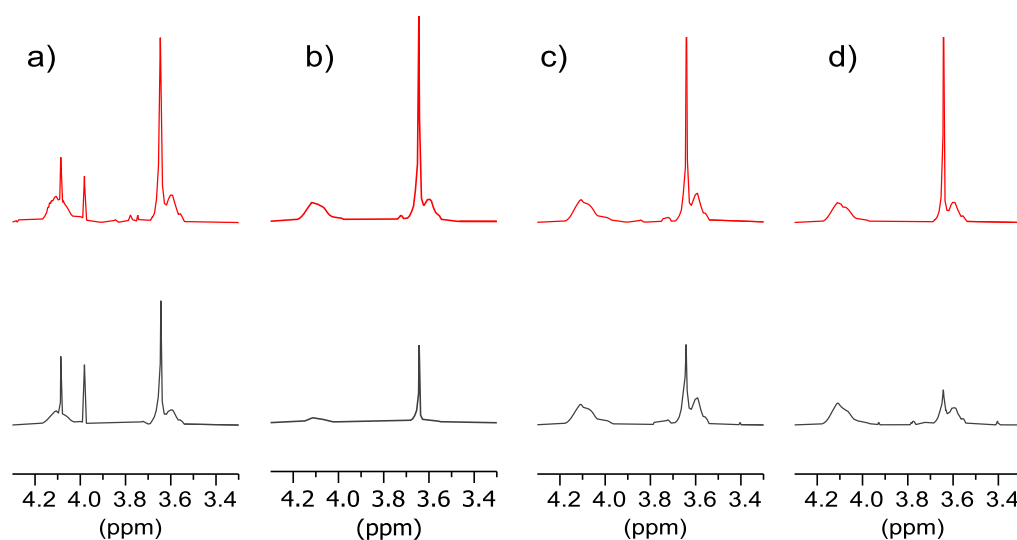


Figura 43. Ampliación de los espectros  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) antes (superior) y después de envejecimiento acelerado por 976 h. (inferior) de las pinturas acrílicas Politec®: a) Amarillo claro 327, b) Amarillo pastel 329, c) Rojo 314 y d) Rojo carmín 319.

Está reportado que el tensoactivo puede sufrir una termooxidación, en la cual una especie radicalaria ataca la cadena etoxilada, abstrayendo un radical hidrógeno ( $\text{H}^\bullet$ ), lo que provoca la formación de un macroradical, el cual en contacto con agua presente y el oxígeno del medio genera un grupo peróxido. Este grupo sufre una ruptura homolítica del enlace O-O, seguido de otra ruptura homolítica de la cadena, lo cual genera un aldehído y una especie radicalaria, esta última se descompone en formaldehído como se muestra en la Figura 44.<sup>48</sup>

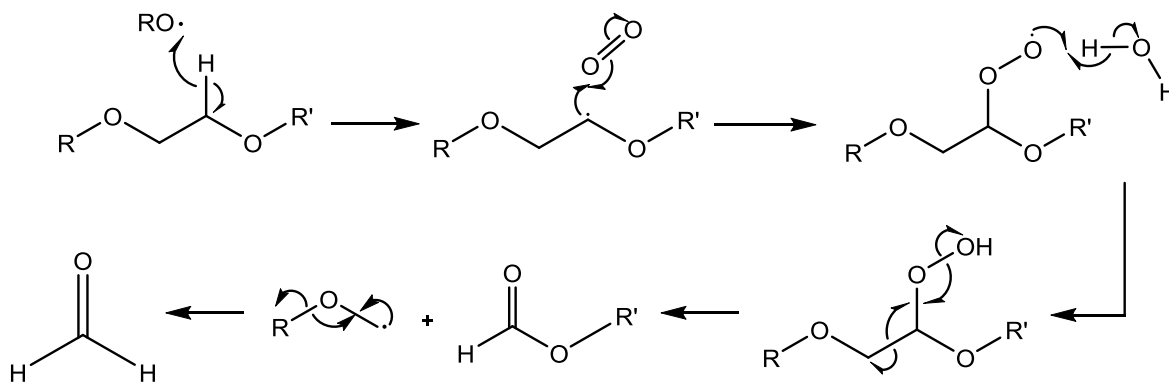


Figura 44. Mecanismo de termooxidación del tensoactivo. Formación de ácido fórmico y formaldehído.<sup>48</sup>

En la Figura 45 se muestran los espectros  $^1\text{H}$ -RMN antes del envejecimiento acelerado (espectro superior) y después de 976 h (espectro inferior) de las pinturas Amarillo medio 318 y Naranja 308, respectivamente. En éstos, igual que en las pinturas Amarillo claro 327, Amarillo pastel 329, Rojo 314 y Rojo carmín 319 se observa la disminución en la intensidad de las señales de la cadena etoxilada del tensoactivo ( $\delta^1\text{H}$  3.64 ppm), además de la disminución de la intensidad de las señales anchas con  $\delta^1\text{H}$  1.64, 2.29, 4.11, 1.25, 3.59, 1.91, y 1.01 ppm, que corresponden al aglutinante acrílico. Debido a esto, el estudio se centró en comparar el proceso de envejecimiento acelerado de las pinturas Naranja 308 y Rojo 314.

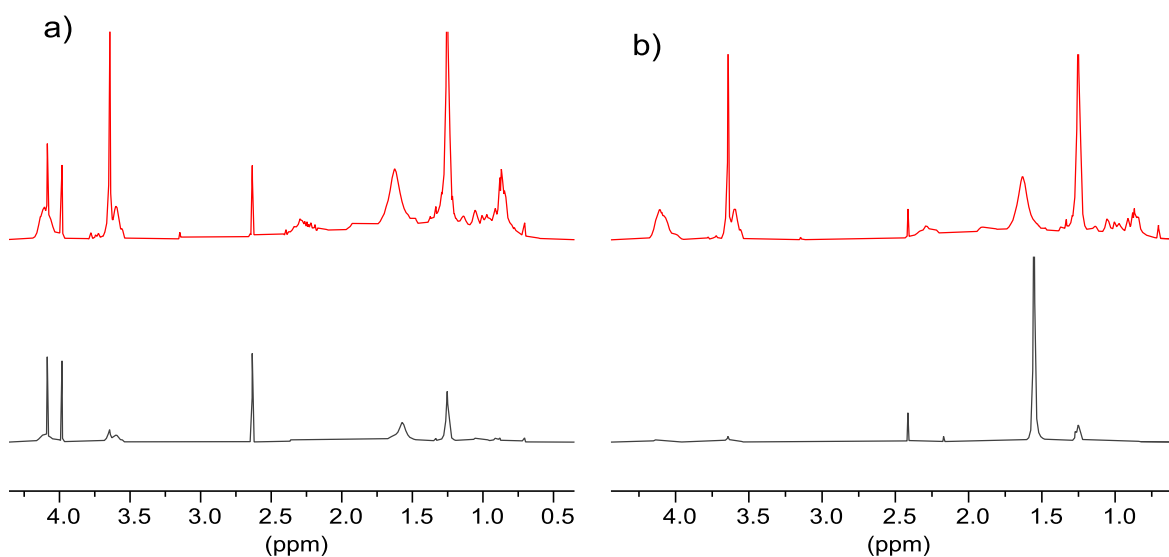


Figura 45. Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) antes del envejecimiento acelerado (superior) y 976 h después, de las pinturas acrílicas Politec® a) Amarillo medio b) Naranja 308.

### 3.2.1.1. Pintura Naranja 308

En la Figura 46 se muestran los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de la pintura Naranja 308 a diferentes tiempos de envejecimiento. En ellos, se observa el aumento en la intensidad de la señal con  $\delta^1\text{H}$  1.55 ppm, la cual corresponde a agua; posiblemente proveniente de la humedad de la cámara de envejecimiento.

Como se mencionó en la sección 3.2.1, la intensidad relativa de las señales del aglutinante acrílico ( $\delta^1\text{H}$  4.11, 3.59, 2.29, 1.91, 1.25, 1.01 ppm) disminuyen a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento acelerado. Esto podría deberse a la disminución en la solubilidad del aglutinante acrílico en  $\text{CDCl}_3$ . Además, se hicieron pruebas de solubilidad y se determinó que el aglutinante acrílico de la pintura envejecida 976 h es insoluble en la mayoría de los disolventes de uso común a temperatura ambiente.

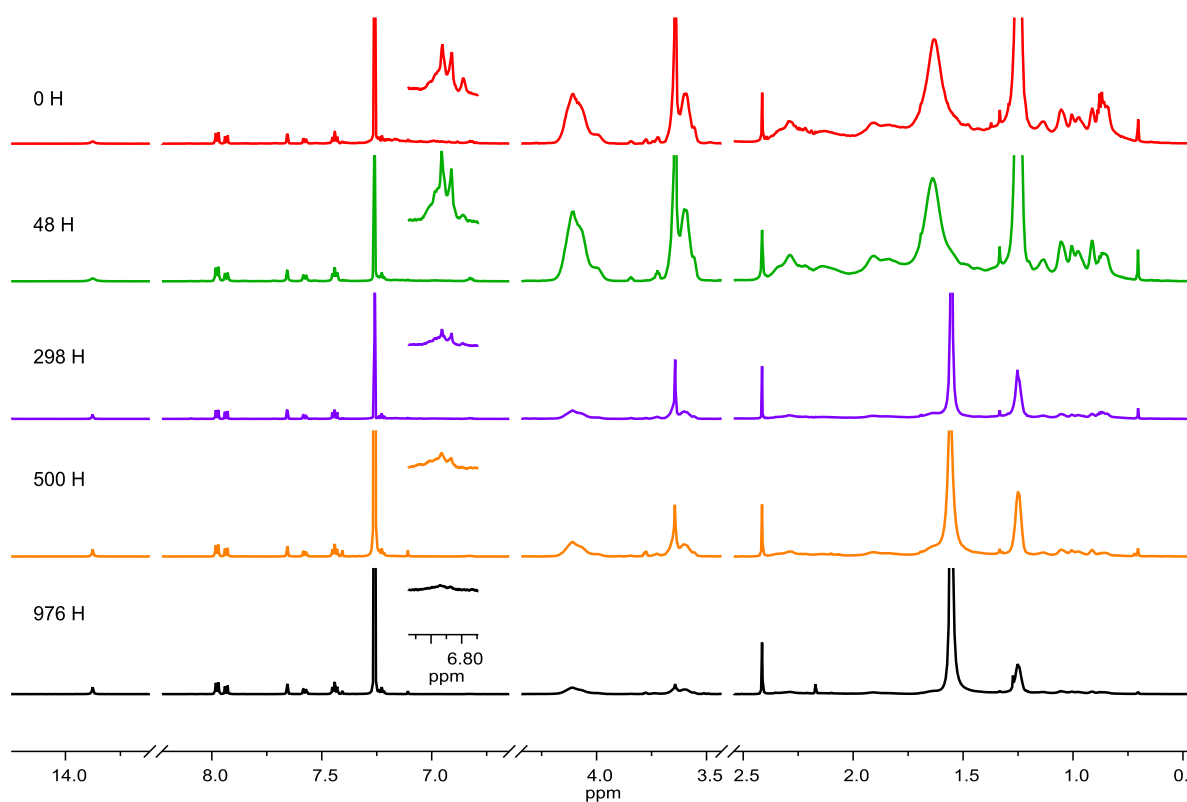


Figura 46. Espectros  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la pintura acrílica Politec® Naranja 308. Se indican los tiempos de envejecimiento acelerado en cada espectro, aumenta de forma descendiente.

### 3.2.2. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

#### 3.2.2.1. Pintura Rojo 314

La Figura 47 muestra los espectros de FTIR de la pintura Rojo 314 a diferentes tiempos de envejecimiento acelerado. Principalmente se observa la disminución en la intensidad relativa de las señales del talco en  $667\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s$ , Si-O) y  $1012\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ , Si-O-Si), así como de calcita en  $873\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ , C-O). Esto posiblemente se debe a la pérdida de material inorgánico, como se reportó previamente en el grupo de investigación.<sup>3</sup>

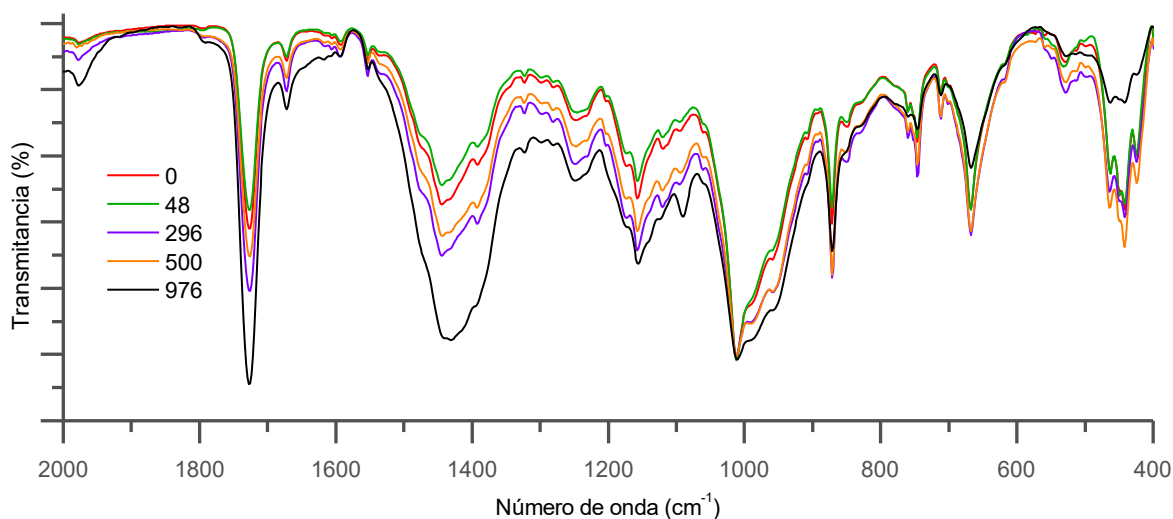


Figura 47. Espectro FTIR de la pintura acrílica Polítec® Rojo 314 a diferentes tiempos de envejecimiento acelerado. Normalizado respecto a la banda de  $1012\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al talco (FTIR, 6 scans, resolución:  $4\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 3.2.2.1. Pintura Naranja 308

La Figura 48 muestra los espectros de FTIR de la pintura Naranja 308 a diferentes tiempos de envejecimiento acelerado. Principalmente se observa que la intensidad de las señales correspondientes al pigmento PO 13 ( $1654$ ,  $1552$ ,  $1496$ ,  $1336$ ,  $1147$ ,  $910$  y  $754\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento acelerado, lo cual concuerda con el cambio de coloración de la capa pictórica.

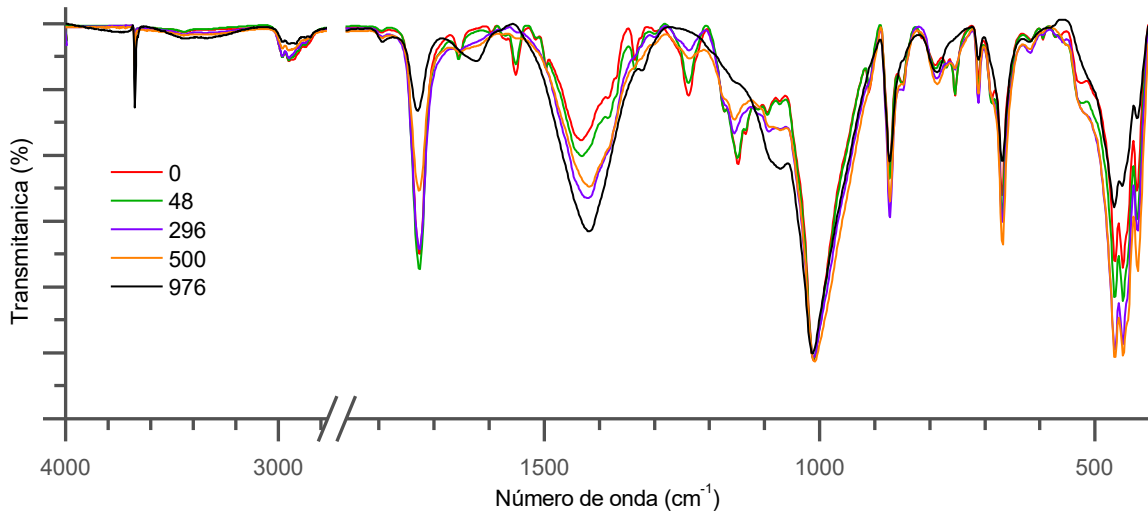


Figura 48. Espectro FTIR de la pintura acrílica Politec® Naranja 308 a diferentes tiempos de envejecimiento acelerado. Normalizado respecto a la banda de  $1012\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al talco. (FTIR, 16 scans, resolución:  $4\text{ cm}^{-1}$ ).

Las señales del aglutinante acrílico correspondientes al estiramiento simétrico de C-H ( $2980 - 2920\text{ cm}^{-1}$ ) y C=O ( $1726\text{ cm}^{-1}$ ) disminuyen con el tiempo de envejecimiento acelerado, lo cual podría explicarse según lo descrito en la literatura por la pérdida de ramificaciones de ésteres de etilo a partir de la formación de un oxiradical y la posterior  $\beta$  eliminación de la ramificación para formar una cetona (Figura 49).<sup>49</sup> El oxiradical se forma a partir de la abstracción de un radical hidrógeno en un carbono terciario de la cadena polimérica, seguido de la reacción con oxígeno y agua (de la matriz polimérica) para la formación de un hidroperóxido, y su posterior ruptura homolítica.

En los espectros se observa el incremento en la intensidad de la señal en  $1792\text{ cm}^{-1}$ , según lo descrito en la literatura puede corresponder a la formación de una  $\gamma$  lactona a partir de un carbonilo en posición  $\delta$  al oxiradical. Esta ciclación también generará la pérdida de un etoxilo.<sup>50</sup>



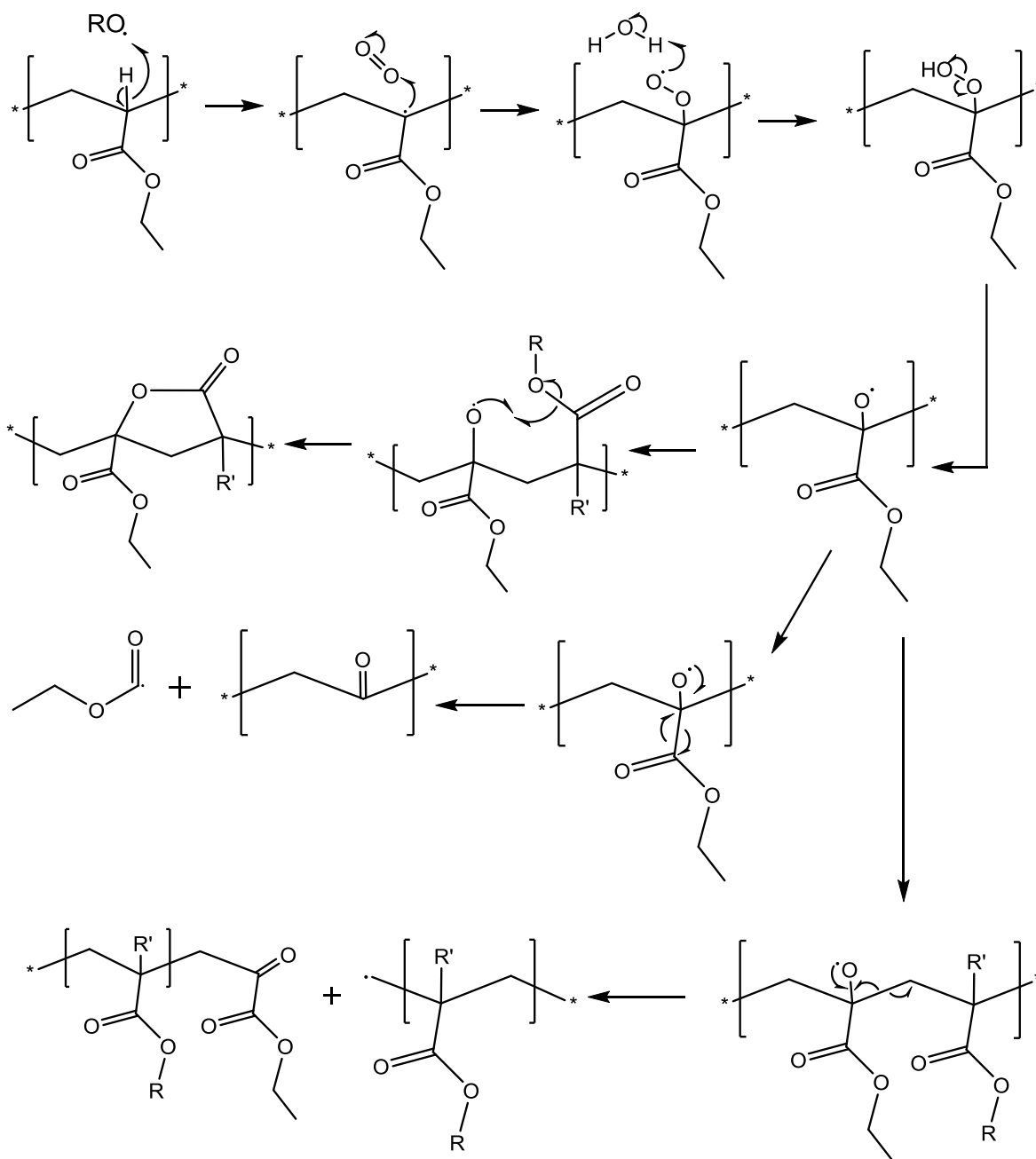


Figura 49. Posible mecanismo de termooxidación del aglutinante acrílico.<sup>49, 50</sup>

El aumento de la señal en  $1419\text{ cm}^{-1}$ , inicialmente fue asignada a balanceo en el plano (rocking,  $\delta_{as}$ ) de  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  y tijereteo en el plano (scissoring  $\delta_s$ ) de  $-\text{CH}_3$ , sin embargo, al no aumentar las señales en  $3000 - 2900\text{ cm}^{-1}$ , el aumento observado se podría atribuir al estiramiento simétrico y asimétrico del  $(\text{COO})^-$  de la hidrólisis de los monómeros que originan policarboxilatos.

También se observa la aparición gradual de una señal en  $1622\text{ cm}^{-1}$ , la cual podría corresponder a la vibración de un carboxilato coordinado con calcio, ya que se ha reportado la interacción de disolventes orgánicos con calcita a través de puentes de hidrógeno,<sup>51</sup> la coordinación de policarboxilatos con iones calcio que actúan como agentes entrecruzantes de las cadenas poliméricas,<sup>52</sup> y el monitoreo por MEB de la formación de películas de policarboxilatos en partículas de calcita, donde las longitudes de onda  $1538 - 1530$  corresponden a las vibraciones  $\text{COOCa}^+$ .<sup>53</sup> Con base en la información anterior es posible suponer un proceso simultáneo de hidrólisis y coordinación del polímero como se muestra en la Figura 50. El proceso inicia con el ataque nucleofílico del agua al carbonilo para formar un hemiacetal, y la posterior pérdida de un alcohol. La hidrólisis del polímero forma ácidos carboxílicos acrílicos y metacrílicos, los cuales se coordinan por puentes de hidrógeno a la superficie de la calcita.

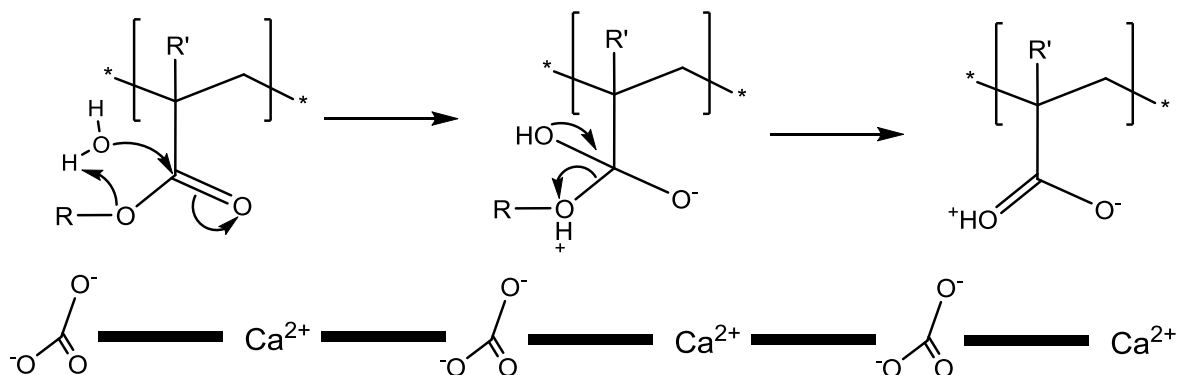


Figura 50. Mecanismo de hidrólisis y formación del complejo  $\text{Ca}[p(\text{MMA-co-EA})]$ .

### 3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X

#### 3.2.3.1. Pintura Rojo 314

En la Figura 51 se muestran las micrografías de la superficie de la pintura Rojo 314 antes del envejecimiento acelerado y 976 h después. En la Figura 51a se observa que en su mayoría las partículas inorgánicas que se encuentran embebidas en la matriz polimérica de la pintura tienen un tamaño menor a  $20\ \mu\text{m}$ . Además, no se observa la presencia de diatomeas. En la Figura 51b se observa la formación de grietas en la capa pictórica y la disminución de material orgánico.

Las cargas inorgánicas siguen sumergido en la matriz polimérica la cual se distribuye, aunque en menor proporción, de manera homogénea.

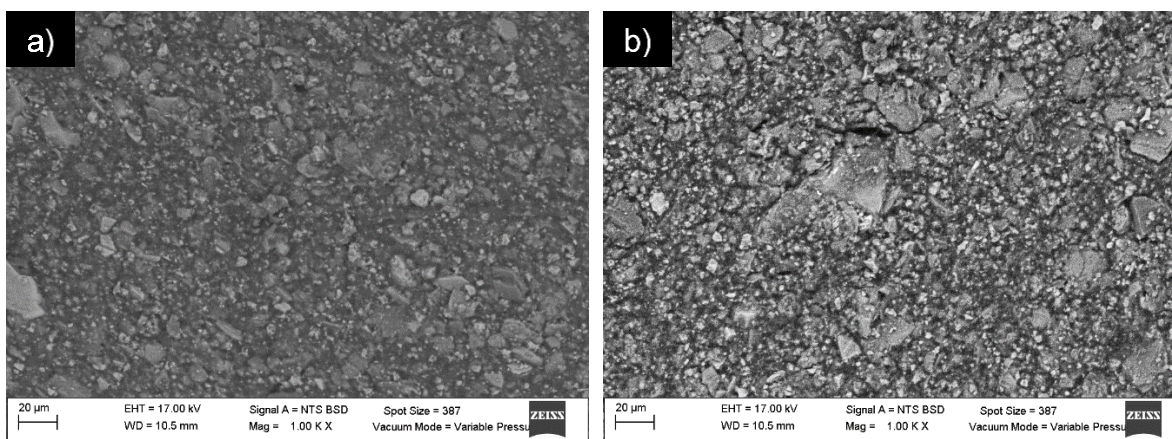


Figura 51. Micrografía MEB 1000x de la capa pictórica de la pintura Naranja 308. Envejecimiento acelerado: a) 0h y b) 976 h.

En la Figura 52 se muestran micrográficas de cortes transversales de la capa pictórica de la pintura Rojo 314 antes del envejecimiento acelerado. En la Figura 52a se observan cargas inorgánicas de entre 2 y 6 µm embebidas de forma homogénea en la matriz polimérica. En la Figura 52b se muestran los mapeos EDS, se observa que las regiones con mayor cantidad de Si no corresponden a diatomeas sino a partículas de cuarzo de aproximadamente 3 µm. También se observan partículas de talco (contienen Mg y Si), y otras, de alrededor de 3 µm que contienen Mg asociado a Ca, posiblemente carbonato de magnesio. La presencia de Cl se asocia al pigmento triclorado PR 112 que se encuentra distribuido en la matriz acrílica.

La micrografía bajo radiación UV (Figura 52c) muestra que la matriz acrílica con pigmento rojo tiene cierta fluorescencia naranja, se distingue principalmente el polímero de apariencia amorfa, mientras que las cargas inorgánicas tienen apariencia opaca. La superficie de la capa pictórica no presenta deformaciones aparentes a este aumento.

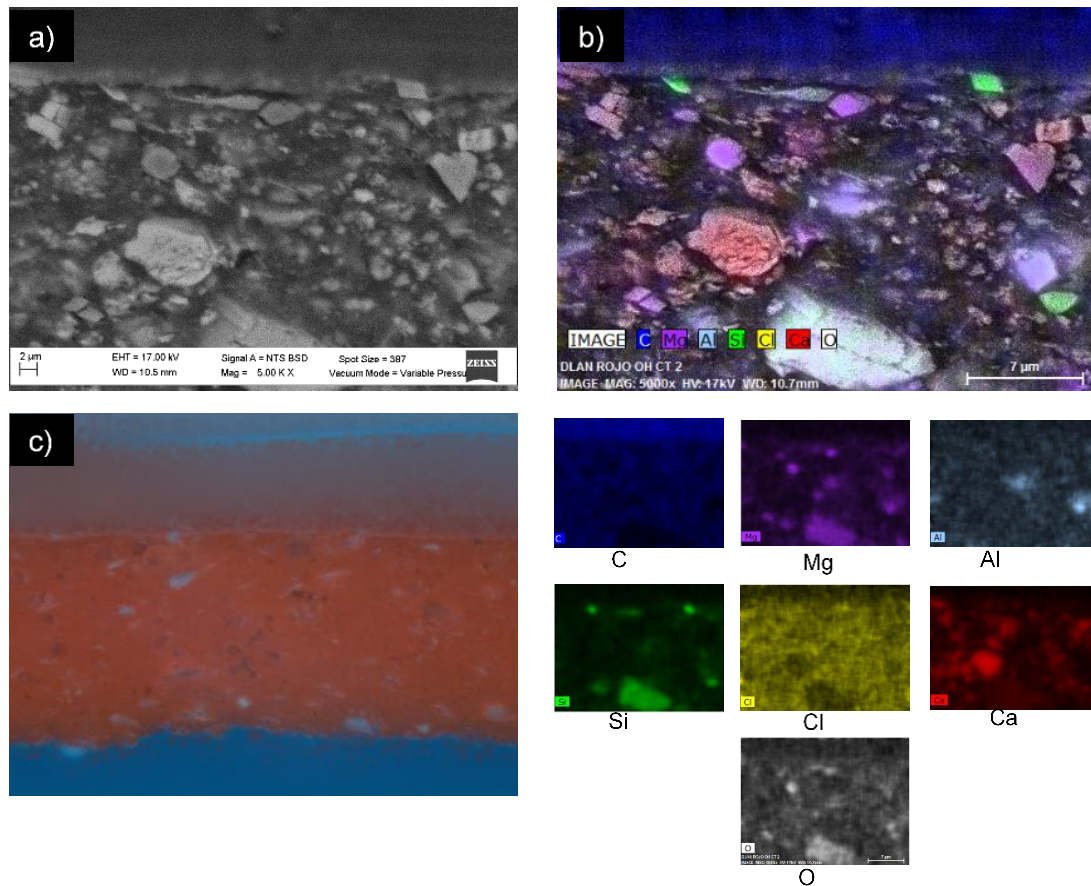


Figura 52. Micrografías de cortes transversales de la capa pictórica de la pintura acrílica Politec® Rojo 314 con tiempo de envejecimiento acelerado 0 h a) Imagen MEB 5000x de la capa pictórica, b) Mapeo elemental EDS y c) Microscopía óptica digital 50x filtro UV de 460 a 490 nm.

En la Figura 53 se muestran micrografías de cortes transversales de la capa pictórica de la pintura Rojo 314 con 976 h de envejecimiento acelerado. En comparación con la Figura 52a, en la Figura 53a se observa una proporción menor de cargas inorgánicas con tamaño entre 2 - 6  $\mu\text{m}$ , y el predominio de cargas mayores a 6  $\mu\text{m}$ . En estudios previos en el grupo de investigación se reportó la pérdida de material inorgánico (partículas inorgánicas de entre 2 - 6  $\mu\text{m}$ ) producto de la pérdida del tensoactivo, con lo que se explica la disminución de las señales en infrarrojo del talco en  $667\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_s$ , Si-O),  $1012\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ , Si-O-Si) así como de calcita en  $873\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ , C-O).<sup>3</sup> No se observan fragmentaciones de las cargas inorgánicas. En la Figura 53b se observa que el pigmento triclorado PR 112 sigue disperso en la matriz polimérica, la cual forma la superficie de la capa pictórica por lo que no se aprecia cambio de color en la pintura.



La Figura 53c es similar a la Figura 52 ya que se observa una distribución similar de los materiales, la superficie de la capa pictórica no sufrió deformaciones apreciables a este aumento.

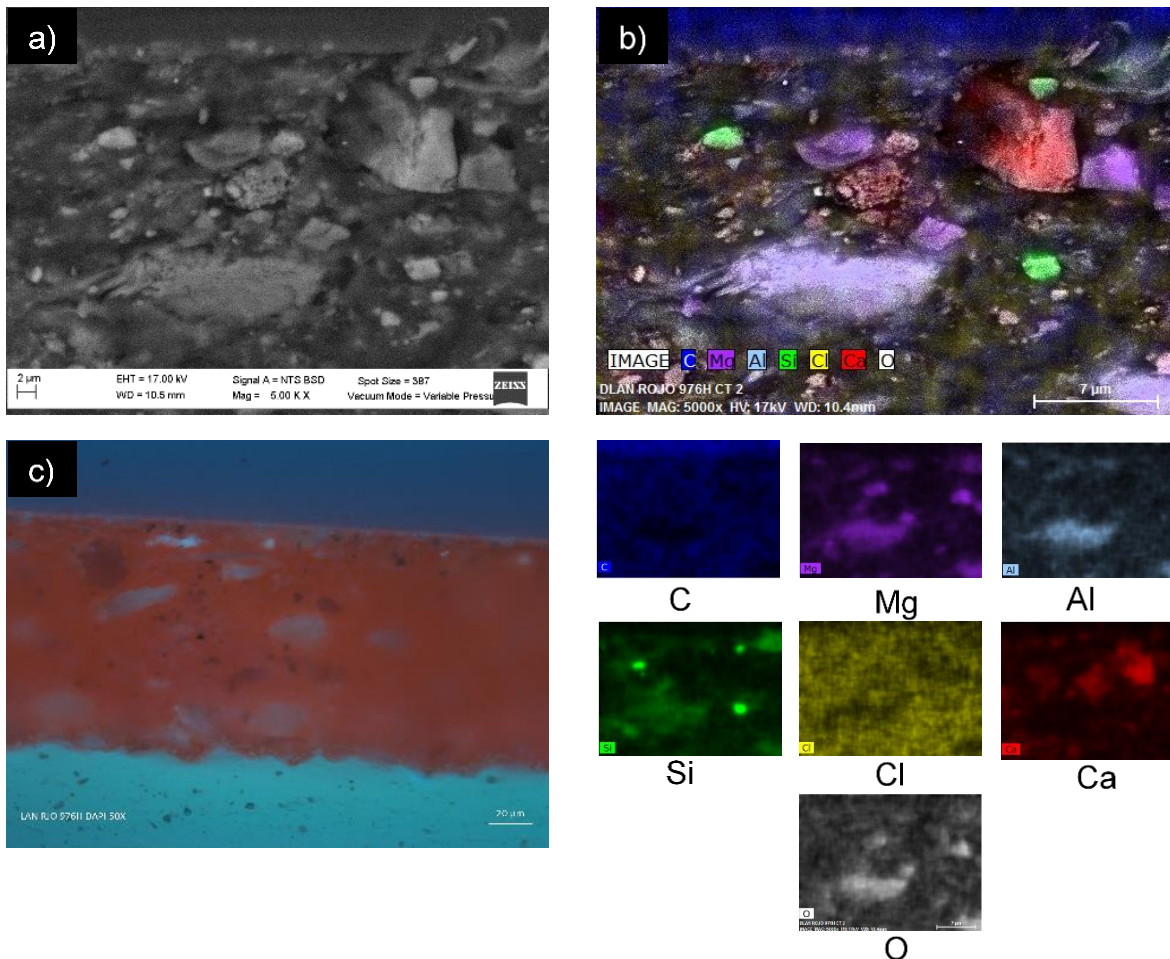


Figura 53. Micrografías de cortes transversales de la capa pictórica de la pintura acrílica Politec® Rojo 314 con tiempo de envejecimiento acelerado 976 h a) Imagen MEB 5000x de la capa pictórica, b) Mapeo elemental EDS y c) Microscopía óptica digital 50x filtro UV de 460 a 490 nm.

### 3.2.3.1. Pintura Naranja 308

La Figura 54 muestra las micrografías de la superficie de la pintura Naranja 308 antes y a las 976 h de envejecimiento acelerado. En la Figura 54a se observa la presencia de cargas inorgánicas embebidas en la matriz acrílica, opaca y amorfa. Las partículas tienen un tamaño menor a 10 μm, a excepción de algunas partículas de carbonato de calcio o diatomeas. En la Figura 54b también se observa una distribución homogénea de aglomerados de partículas de

aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , pero entre los cuales se perdió material orgánico en comparación con la Figura 54a.

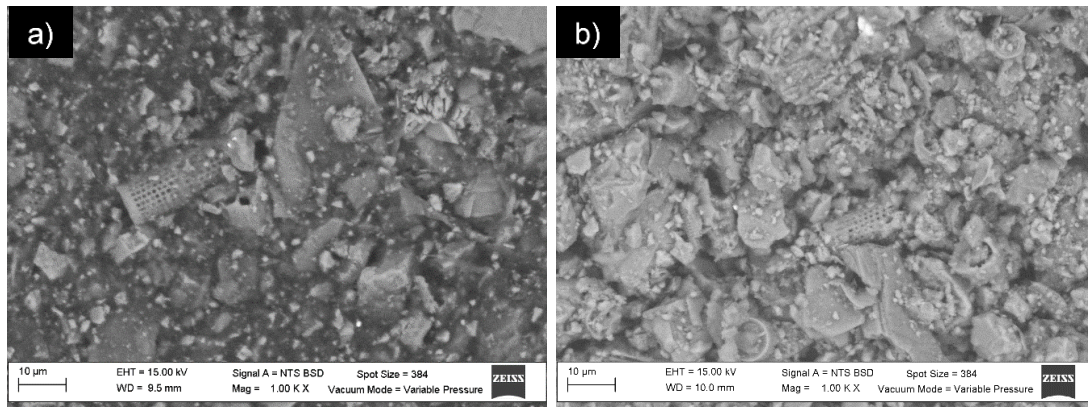


Figura 54. Micrografía MEB 1000x de la capa pictórica de la pintura Naranja 308. Envejecimiento acelerado: a) 0 h b) 976 h.

En Figura 55 se presentan micrografías de cortes transversales de la pintura Naranja 308 antes del envejecimiento acelerado, en las figuras la superficie de la pintura es la parte superior de la imagen. En la Figura 55a y Figura 55b se observan cargas inorgánicas de entre 2 y 10  $\mu\text{m}$ , de talco, calcita y fragmentos de diatomeas, inmersos en la matriz polimérica, distribuidos de forma homogénea. Las superficies de las pinturas son continuas. En los mapeos EDS de la Figura 55b además se observa la presencia de Cl (indicado en amarillo) que se debe al pigmento diclorado PO 13.

En la Figura 55c la matriz polimérica presenta fluorescencia color naranja, se ha reportado que el pMMA presenta fluorescencia con la longitud de onda irradiada.<sup>54</sup> También se observan estrías delgadas distribuidas homogéneamente en la matriz polimérica, que corresponden a las cargas inorgánicas, que no tienen fluorescencia. La superficie de la capa pictórica no presenta deformaciones visibles a este acercamiento.

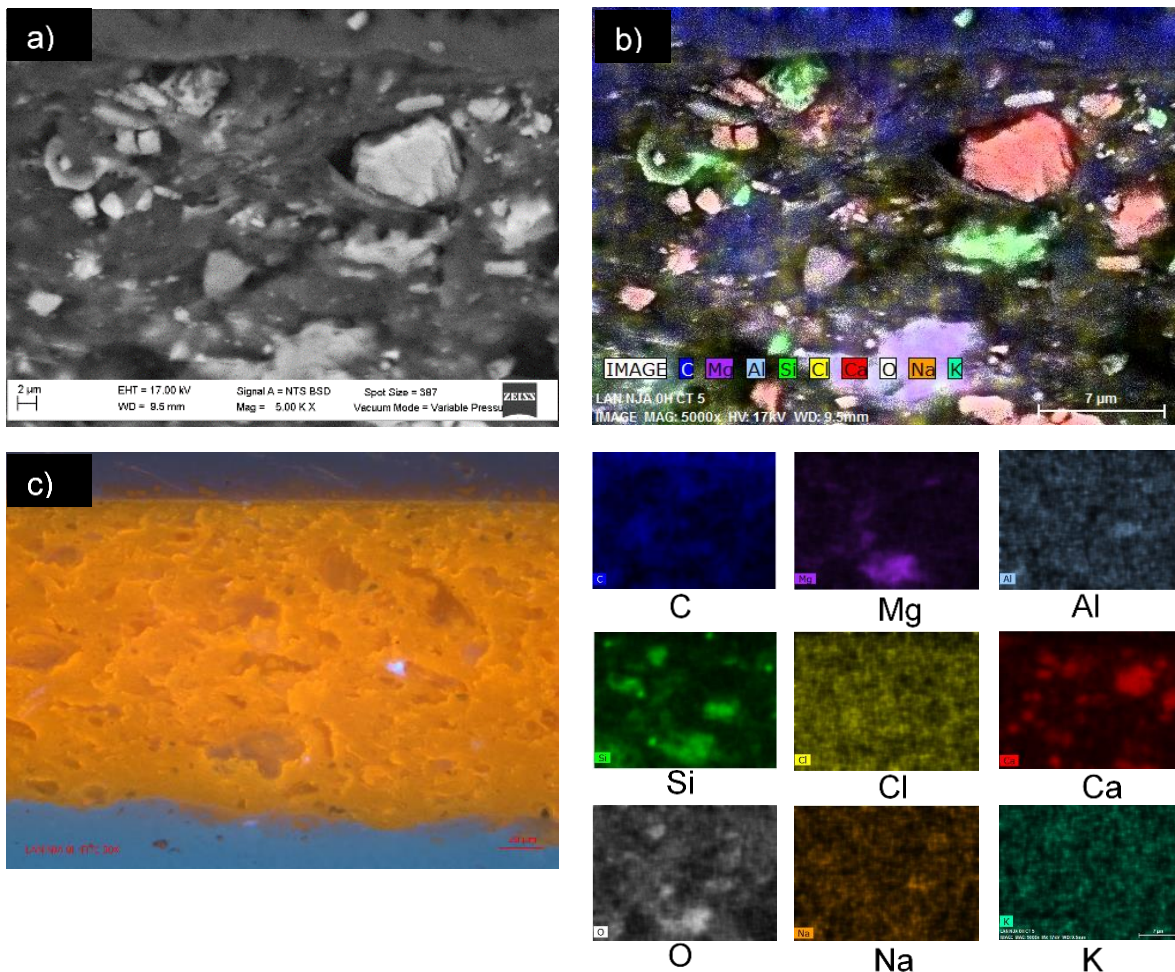


Figura 55. Micrografías de cortes transversales de la pintura acrílica Politec® Naranja 308 con tiempo de envejecimiento acelerado 0 h a) Imagen MEB 5000x de la capa pictórica b) Mapeo elemental EDS c) Microscopía óptica digital 50x filtro UV de 460 a 490 nm.

La Figura 56 presenta micrografías de cortes transversales de la pintura Naranja 308 con 976 h de envejecimiento acelerado. En la Figura 56a se observa una redistribución de las cargas inorgánicas, e incluso se mezclan con la resina preparativa, mientras que antes del envejecimiento, se encontraban embebidas en la matriz polimérica y claramente se ve la separación de la matriz preparativa. En la Figura 56a se observan además fisuras en la superficie de las cargas inorgánicas, lo cual genera partículas de tamaño menor a 2 μm. En la Figura 56b se observa que el pigmento orgánico PO 13 visible por el Cl continúa distribuido en el polímero.

En la Figura 56c se observa que las cargas inorgánicas que inicialmente eran amorfas y estaban distribuidas de forma homogénea, ahora tienen una forma



elongada, orientadas de forma paralela a la capa pictórica y se concentran cerca de la superficie de la capa, misma que presenta irregularidades visibles a este aumento. No se observan regiones brillantes como en la Figura 55c.

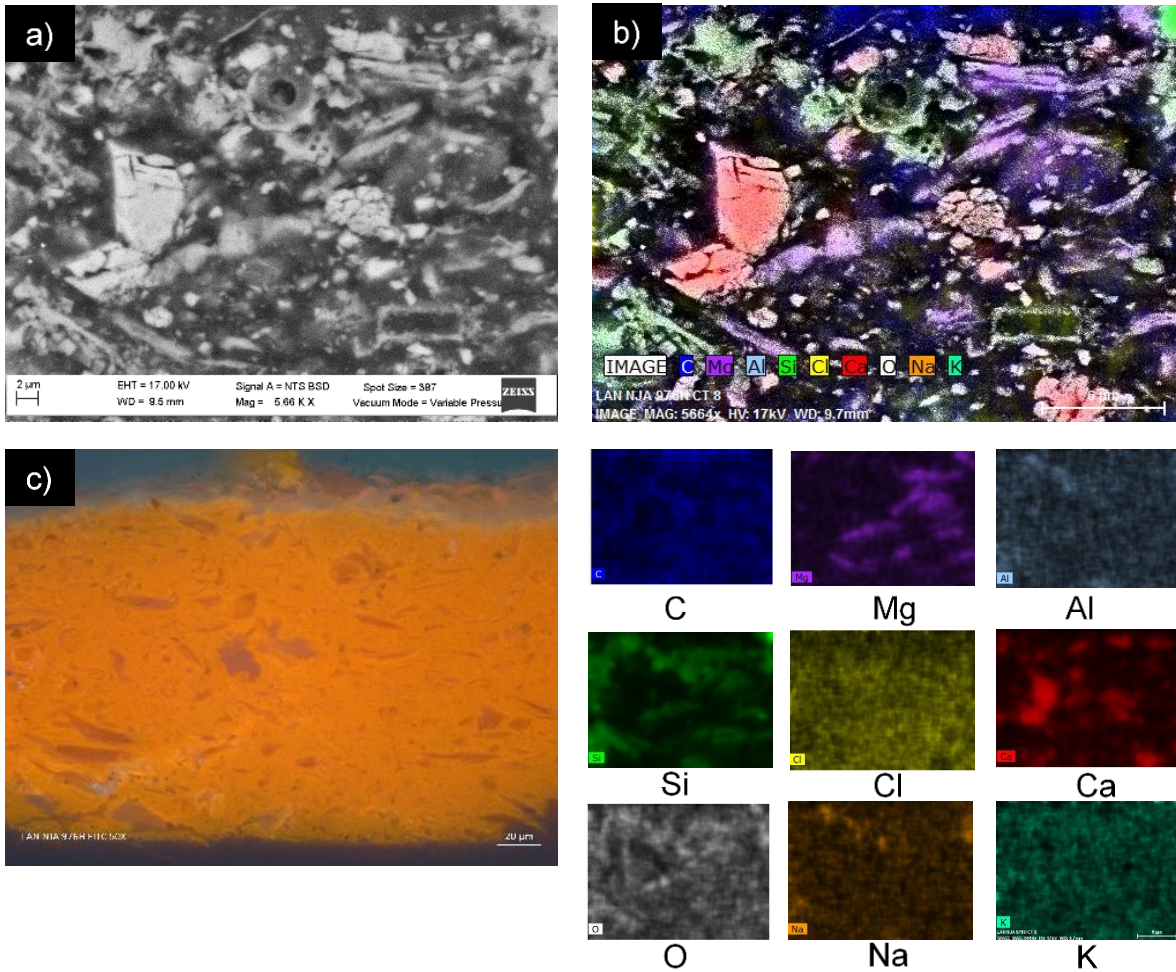


Figura 56. Micrografías de cortes trasversales de la capa pictórica de la pintura acrílica Politec® Naranja 308 con tiempo de envejecimiento acelerado 976 h a) Imagen MEB 5000x de la capa pictórica b) Mapeo elemental EDS c) Microscopía óptica digital 50x filtro UV de 465 nm.



## CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

Los resultados experimentales presentados confirman que la combinación de las técnicas instrumentales Pi-CG/EM, RMN, DART-EM, FTIR y MEB-EDS permitieron la identificación de los componentes mayoritarios, orgánicos e inorgánicos, presentes en las pinturas. Además, las técnicas  $^1\text{H}$ -RMN, FTIR y MEB-EDS permitieron realizar el seguimiento del envejecimiento acelerado de las pinturas, lo que aporta información muy relevante en la generación de protocolos de restauración y conservación. En concreto se pueden citar como contribuciones de la tesis lo siguiente:

- Se determinó la composición monomérica del copolímero poli[(acrilato de etilo)-co-(metacrilato de metilo)] presente en las ocho pinturas.
- Se elucidó la estructura del tensoactivo polietoxilado derivado del 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y se determinó el grado de polimerización de la cadena etoxilada en la formulación de las ocho pinturas.
- Se elucidó la estructura de los pigmentos orgánicos presentes en las pinturas: PY 74 en Amarillo claro 327, PY 74 en Amarillo medio 318, PY 3 en Amarillo pastel 329, PO 13 en Naranja 308, PR 112 en Rojo 314 y PR 3 en Rojo carmín 319.
- Se identificaron los pigmentos inorgánicos en las pinturas: PY 42 en Ocre 303 y PR 101 en Rojo óxido 305.
- Se identificó talco, calcita y óxido de silicio en la composición de las ocho pinturas. La presencia de diatomeas solo se identificó en la pintura Naranja 308.
- En el estudio de envejecimiento acelerado por  $^1\text{H}$ -RMN se observó la disminución en intensidad relativa de las señales correspondientes al tensoactivo en las ocho pinturas.
- En el estudio de envejecimiento acelerado por FTIR se observó la disminución en intensidad relativa de las señales correspondientes a la calcita y al óxido de silicio en las ocho pinturas.

- En el estudio de envejecimiento acelerado por MEB-EDS de las pinturas Rojo 314 y Naranja 308 sometidas a 976 h de envejecimiento acelerado se observó la disminución de material inorgánico de entre 2-6  $\mu\text{m}$  de la superficie de las pinturas.
- En el estudio de envejecimiento acelerado por  $^1\text{H}$ -RMN de la pintura Naranja 308 y Amarillo medio 318, a diferencia del resto de las pinturas, se observó el incremento en intensidad relativa de la señal correspondiente a agua, lo cual puede indicar hinchamiento del aglutinante acrílico. Se observa también la disminución en intensidad de las señales correspondientes al aglutinante acrílico debido a la disminución de la solubilidad de la pintura en  $\text{CDCl}_3$ .
- En el estudio de envejecimiento acelerado por FTIR de la pintura Naranja 308 y Amarillo medio 318 se observó el incremento en intensidad de señales correspondientes al carbonilo y la disminución de la señal característica de los poliácridatos, posiblemente debido a la formación de oxiradicales que promueven reacciones intramoleculares en el aglutinante acrílico. También se observa la disminución de las señales correspondientes al pigmento lo cual podría explicar el cambio de coloración de la pintura.
- En el estudio por MEB-EDS del corte transversal de la pintura Naranja 308 sometida a 976 h de envejecimiento acelerado muestra la disminución de material orgánico de la superficie de capa pictórica.
- Las últimas tres conclusiones coinciden en que las pinturas Naranja 308 y Amarillo medio 318 tienen procesos de degradación diferente a las otras seis pinturas que podría deberse a diferencias en su formulación como la presencia de aditivos, fotoestabilizadores, plastificantes o diferente grado de polimerización del aglutinante acrílico.

## ANEXOS

### Anexo I: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

#### Principio

La vibración de IR es causada por una transición cuántica entre dos niveles de energía, por lo que las posiciones de las señales se definen en términos de unidades de energía. Sin embargo, los átomos pueden tratarse como oscilantes que obedecen la ley de Hooke. La frecuencia de vibración se considera igual a la frecuencia de radiación absorbida y es proporcional a la diferencia de energía.

Para la oscilación armónica simple de una molécula diatómica, el valor de la frecuencia de vibración  $\nu$  del modo fundamental, en  $\text{cm}^{-1}$ , está descrito por la relación:

$$\nu = 130.3 \left( f \left[ \frac{1}{\mu} \right] \right)^{1/2}$$

donde  $f$  es la constante de fuerza (rigidez) del enlace en Newtons por metro y  $\mu$  es la masa atómica reducida. Es por ello que la diferencia de energía se define en una unidad dependiente de  $\nu$ , el número de onda,  $\text{cm}^{-1}$ , que es el recíproco de la longitud de onda medida en centímetros. <sup>55</sup>

#### Fundamento

La mayoría de los espectrómetros de FTIR se basan en el interferómetro de Michelson (Figura 57). En este, un haz colimado se proyecta en un divisor de haz que lo divide en dos haces con intensidades aproximadamente iguales. Estos dos haces inciden contra espejos que los reflejan al divisor de haz donde se recombinan, creando interferencia y luego proceden al detector. Al mover uno de los espejos se crea una diferencia de trayectoria óptica variable entre los dos haces. A medida que cambia la trayectoria, los dos haces entran y salen desfasados entre sí del divisor de haz, alternando interferencias constructivas y destructivas. La radiación monocromática produce una señal senoidal, cuya frecuencia es directamente proporcional al número de onda llamada

interferograma. El interferograma se puede convertir en el espectro mediante una transformación de Fourier.<sup>16</sup>

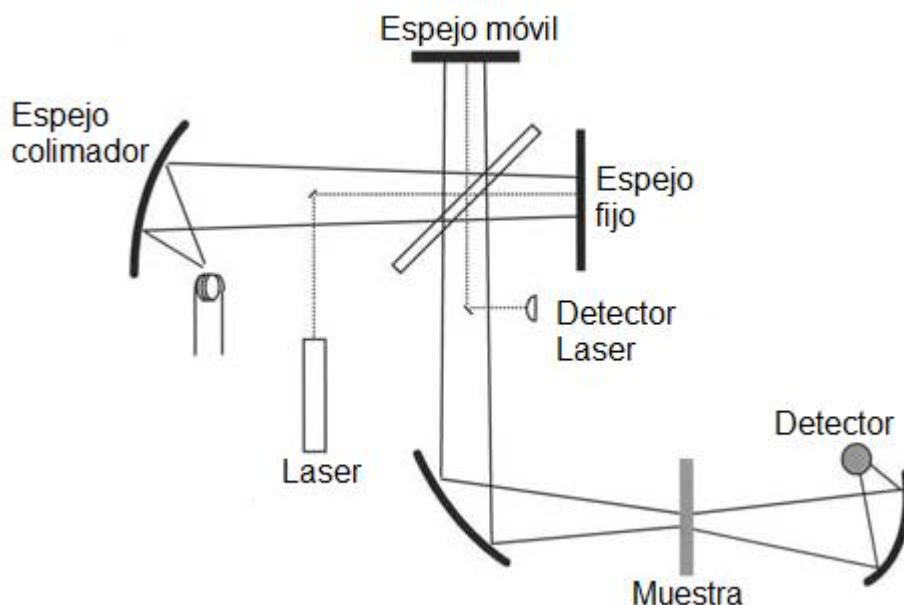


Figura 57. Arreglo óptico de un espectrómetro de FTIR.

## Anexo II: Resonancia Magnética Nuclear

### Principio

La RMN se basa en una propiedad mecanocuántica llamada espín nuclear, este observable está asociado al operador momento angular total de espín,  $\hat{I}^2$  el cual está relacionado con el número cuántico de espín,  $I$  de la siguiente forma:<sup>56</sup>

$$\hat{I}^2\Psi = I(I + 1)\Psi$$

Donde  $I$  puede ser igual a cero, lo cual implica que el núcleo no posee momento angular entero en el caso de bosones o fraccionario para fermiones. El momento angular de espín nuclear,  $P$  tiene magnitud:

$$P = \sqrt{I(I + 1)}\hbar$$

De acuerdo con la teoría cuántica,  $P$  es una cantidad vectorial y está cuantizada. Lo cual implica que el número máximo de componentes de momento angular

nuclear de espín en la dirección z de un sistema cartesiano en unidades de  $\hbar$  está definido por:

$$P_z = \hbar m_I$$

Donde  $m_I$  es el número cuántico magnético que caracteriza los correspondientes eigenestados del núcleo. De acuerdo con la condición cuántica:

$$m_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I$$

El número total de posibles eigenestados o niveles de energía está dado por  $2I + 1$ . Para el caso de  $I = \frac{1}{2}$  existen dos estados o niveles de energía:  $m_I = \frac{1}{2}$  denominado  $\alpha$  (espín arriba) y  $m_I = -\frac{1}{2}$  denominado  $\beta$  (espín abajo).<sup>57</sup>

El momento angular de espín nuclear se relaciona con el momento magnético nuclear de espín  $\mu$  a través de una constante de proporcionalidad de la siguiente forma:

$$\mu = \gamma P$$

Donde  $\gamma$  es el radio giromagnético, el cual es una constante particular para cada tipo de núcleo y puede ser positivo o negativo dependiendo del sentido de rotación nuclear.

Al aplicar un campo magnético  $B_0$  (estrictamente densidad de flujo magnético) los espines nucleares se alinean en un número discreto de orientaciones ya que la energía debida al campo magnético se encuentra cuantizada. La magnitud de la energía en dirección al campo se describe como:

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\mu_z B_0$$

Donde  $\mu_z$  es la proyección  $\mu$  en  $B_0$ , esta ecuación puede reescribirse como:

$$E = -\gamma \hbar m_I B_0$$

Que corresponde a la energía de los  $2I + 1$  eigenestados, con una diferencia de energía  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$  entre niveles adyacentes.

La RMN ocurre cuando un espín nuclear cambia su estado debido a la absorción de energía proveniente de radiación electromagnética a una frecuencia determinada para cumplir con la regla de selección  $\Delta m = \pm 1$ .

$$h\nu = \Delta E = \gamma \hbar B_0$$

La frecuencia de resonancia del espín nuclear se refiere a la precesión de Larmor análogo al movimiento de un giroscopio, en donde  $B_0$  impone un torque en el vector de momento magnético lo cual lo hace describir una trayectoria cónica alrededor del campo magnético  $B_0$ .<sup>58,59</sup>

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Aunque la frecuencia de resonancia depende principalmente de  $\gamma$ , también depende de los alrededores directos del núcleo. Al aplicar  $B_0$  los electrones de los átomos y moléculas circulan alrededor del núcleo, similar a la corriente eléctrica en un anillo conductor. La corriente de electrones induce un campo magnético local  $B_{ind}$  el cual se opone a  $B_0$ . El campo magnético efectivo experimentado por los núcleos es diferente a  $B_0$  y se expresa de la siguiente forma:

$$B = B_0 - B_{ind} = B_0 - \sigma B_0 = B_0(1 - \sigma)$$

Donde  $\sigma$  es la constante de apantallamiento, la cual está determinada por la estructura electrónica de la molécula en la vecindad del núcleo. Por lo que la frecuencia de resonancia se escribe como:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$$

Los espines nucleares no solamente interactúan con campos magnéticos aplicados o inducidos, también interactúan con otros espines nucleares a través de electrones de enlaces químicos que los conectan. Para las moléculas en solución, esta interacción se denomina acoplamiento espín-espín. El efecto de este acoplamiento en un par de espines es la modificación de los niveles de energía en proporción al número cuántico magnético de ambos espines nucleares

y de la constante de acoplamiento  $J$  que cuantifica la fuerza de interacción espín-espín de la siguiente forma:

$$\nu_0 = \nu_0^A - \sum_{i \neq A} J_{Ai} m_i$$

### Generación de un espectro de Resonancia Magnética Nuclear

La RMN ocurre cuando la muestra es irradiada con un pulso de radio frecuencias (RF) de alta energía y corta duración (ancho de pulso) a una frecuencia discreta (frecuencia portadora). Cuando el pulso de RF es aplicado, el vector de magnetización  $M$  se desvía del *eje z* en la dirección del *eje y*. Cuando el pulso de RF se apaga, solo el campo magnético  $B_0$  actúa sobre el vector  $M$ , lo que inicia una precesión alrededor del *eje z* con la frecuencia de Larmor característica del núcleo para regresar al equilibrio térmico los estados de espín. Las componentes  $x, y$  del movimiento de  $M$  durante su precesión generan una señal dependiente del tiempo denominada *decaimiento libre de la inducción* (FID) que disminuye a medida que el vector  $M$  se relaja. La transformada de Fourier de la FID le da el dominio de frecuencias normal al espectro de RMN.<sup>57</sup>

### Partes del espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear

El espectrómetro de RMN consta principalmente de seis partes (Figura 58): *Consola* la cual controla todos los aspectos de funcionamiento del espectrómetro, *imán súper conductor* (bobina manufacturada de una aleación niobio/estaño) que genera el campo magnético necesario para inducir las transiciones de RMN, *sistema preamplificador* el cual transmite y amplifica las señales de RMN, *sonda* la cual transmite señales de radiofrecuencia que excitan la muestra y recibe la respuesta emitida, *sistema de bloqueo de campo (lock)* el cual identifica la señal emitida por el deuterio y *sistema de homogeneidad* (shims) que consta de un conjunto de bobinas a temperatura ambiente que compensan cualquier variación en el campo magnético del imán.<sup>59,60</sup>

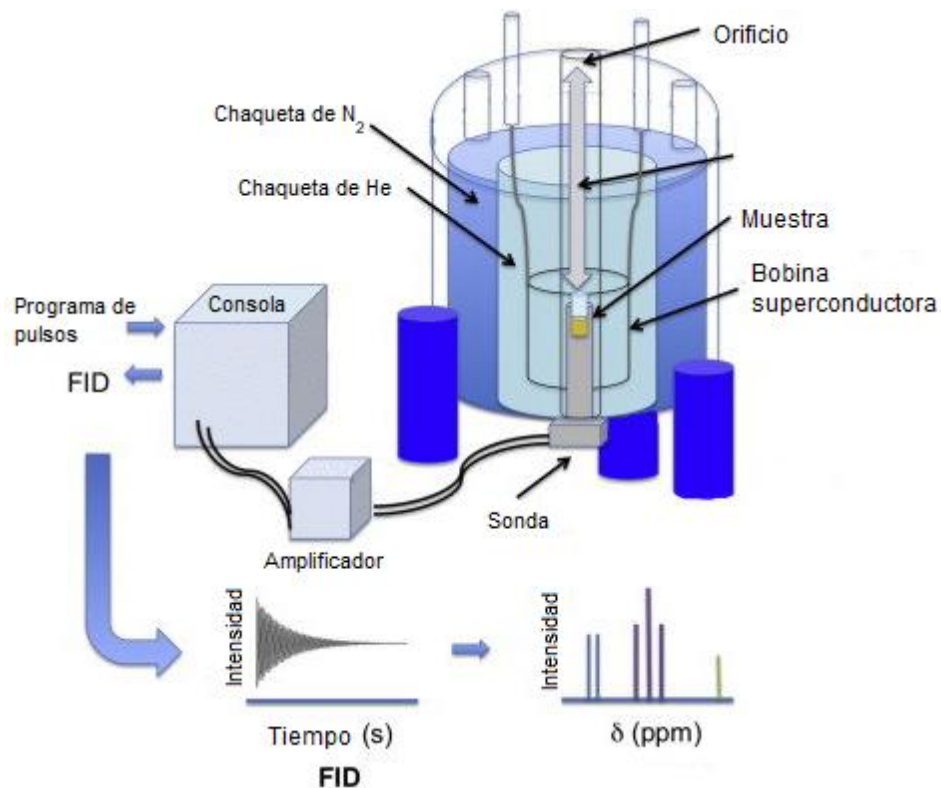


Figura 58. Diagrama simplificado de un espectrómetro de RMN.

### Espectroscopia de difusión por RMN

Un pulso de gradiente en el *eje z* paralelo al campo magnético  $B_0$  genera una variación en la densidad de flujo magnético. El gradiente se genera con una bobina de gradientes ubicada en el interior de la sonda adicional a la bobina de radiofrecuencias.

Los cambios producidos en la frecuencia de Larmor por un pulso de gradiente  $+\Delta G_z$  aplicado en el *eje z* pueden ser eliminados por un segundo pulso  $-\Delta G_z$  de polaridad contraria siempre y cuando el intervalo de tiempo  $\Delta t$  entre los dos pulsos sea corto (Figura 59a). De aumentar  $\Delta t$  el proceso de autodifusión de las moléculas puede cambiar la posición de los espines nucleares en el *eje z* lo cual provocaría que el cambio producido en la frecuencia de Larmor por el primer pulso de gradiente no pueda ser neutralizado, como consecuencia la señal detectada sería atenuada (Figura 59b).<sup>57</sup>



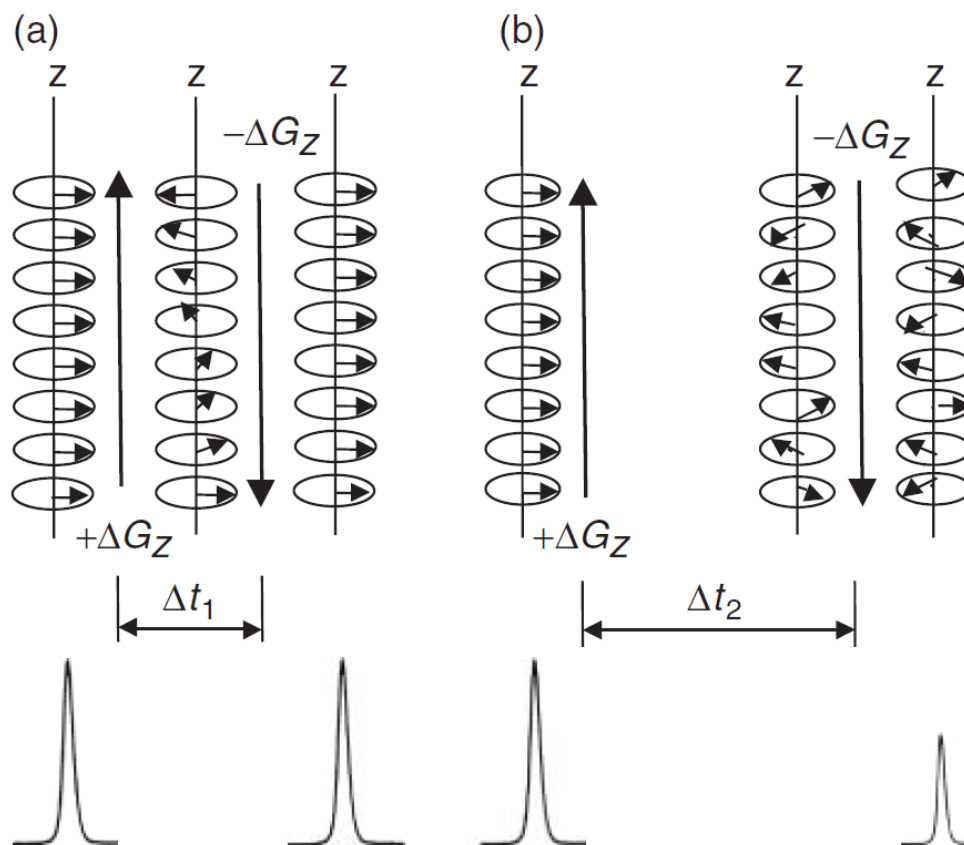


Figura 59. Efecto de dos gradientes de polaridad inversa en a) un tiempo  $\Delta t_1$  b)  $\Delta t_2 > \Delta t_1$ .

### Anexo III: Microscopía Electrónica de Barrido

#### Fundamento

La imagen MEB es una construcción geométrica creada digitalmente en la que un haz enfocado de electrones se dirige a un área de la muestra con coordenadas  $x$ - $y$ . Cada ubicación muestreada por el haz de electrones incidente es medida con el detector apropiado y la medición analógica registrada es convertida a un valor digital equivalente (Figura 60). La ubicación de los haces ( $xy$ ) y sus respectivas intensidades ( $I_j$ ) generan paquetes de información ( $x, y, I_j$ ) donde el sub índice  $j$  representa las diversas señales disponibles: electrones retrodispersos (BSE), electrones secundarios (SE), rayos X, etc.<sup>24</sup>

Los electrones secundarios se generan cuando el haz de electrones proveniente del cátodo (fuente de electrones) dispersa de forma inelástica los electrones de la capa de valencia de la muestra, en el caso de enlaces iónicos y covalentes, o de

la banda de conducción en el caso de los metales. Los electrones secundarios tienen baja energía (menor a 50 eV) por lo que proporcionan información principalmente del relieve o topografía de la muestra.<sup>61</sup>

Los electrones retrodispersos (BSE) se generan cuando un electrón del haz primario es dispersado elásticamente por el núcleo de un átomo fuera de la muestra. Proporcionan información acerca de la composición química de la muestra por medio del contraste de imagen, donde zonas compuestas por elementos con mayor número atómico se observarán más claras en la imagen del monitor que aquellas con número atómico pequeño.<sup>61</sup>

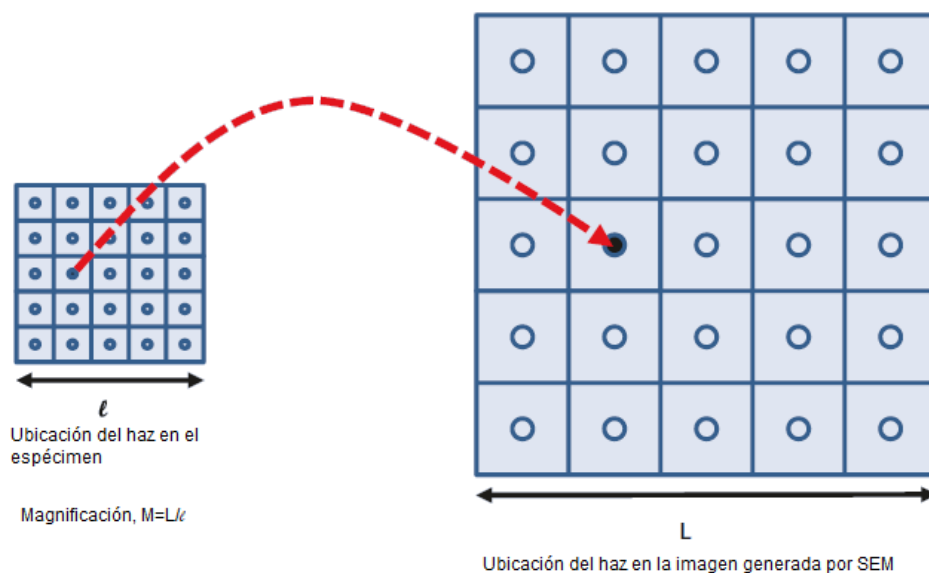


Figura 60. Proceso de generación de imagen MEB.

Cabe resaltar que no existe una imagen real generada con MEB en el mismo sentido que las imágenes por microscopio óptico, donde rayos de luz reales se extienden desde cada punto en la muestra a través del sistema de lentes para generar una imagen.

## REFERENCIAS

- (1) Stoner, J. H.; Rushfield, R. *Conservation of Easel Paintings*, 1st ed.; Routledge: New York, USA, 2013.
- (2) Gutierrez, J.; Roukes, N. *Painting with Acrylics*, 2nd ed.; Watson-Guption Publications: New York, USA, 1966.
- (3) Mejía-González, A.; Zetina, S.; Espinosa-Pesqueira, M. E.; Esturau-Escofet, N. Characterization of Commercial Artists' Acrylic Paints and the Influence of UV Light on Aging. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2017**, *22* (6), 473–482. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1324753>.
- (4) Wade, L. G. *Organic Chemistry*, 8th ed.; Jaworski, A., Ed.; Pearson: Glenview, IL, USA, 2013.
- (5) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed.; Blackwell Scientific Publications, 2006. <https://doi.org/10.1351/goldbook.A00547>.
- (6) Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O. *Polymer Chemistry*, 1st ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, Germany, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49279-6>.
- (7) Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*, 3rd ed.; Springer Science+Business Media: Niles, IL, USA, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>.
- (8) Learner, T. J. S. *Analysis of Modern Paints*, 1st ed.; Greenberg, M., Ed.; Getty Conservation Institute: Los Angeles, California, USA., 2004.
- (9) *Paint and Coating Testing Manual*, 15th ed.; Koleske, J. V., Ed.; ASTM International: Bridgeport, Connecticut, USA., 2012. <https://doi.org/10.1520/MNL17-2ND-EB>.
- (10) Mazzeo, R. *Analytical Chemistry for Cultural Heritage*, 1st ed.; Topics in Current Chemistry Collections; Springer International Publishing: Switzerland, Cham, 2017.
- (11) Gross, J. H. *Mass Spectrometry*, 3rd ed.; Springer International Publishing: Gewerbestrasse 11, 6330 Cham, Switzerland, 2017; Vol. 56. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-54398-7>.
- (12) Dong, Y. Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry: Principles and Practices of DART-MS. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany 2018, p 352.
- (13) Day, C. J.; DeRoo, C. S.; Armitage, R. A. Developing Direct Analysis in Real Time Time-of-Flight Mass Spectrometric Methods for Identification of Organic Dyes in Historic Wool Textiles. In *ACS Symposium Series*; 2013; Vol. 1147, pp 69–85. <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1147.ch004>.
- (14) Armitage, R. A.; Jakes, K.; Day, C. Direct Analysis in Real Time-Mass Spectroscopy for Identification of Red Dye Colourants in Paracas Necropolis Textiles. *STAR Sci. Technol. Archaeol. Res.* **2015**, *1* (2), 60–69. <https://doi.org/10.1179/2054892315Y.0000000009>.
- (15) Manfredi, M.; Robotti, E.; Bearman, G.; France, F.; Barberis, E.; Shor, P.; Marengo, E. Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry for the Nondestructive Investigation of Conservation Treatments of Cultural Heritage. *J. Anal. Methods Chem.* **2016**, *2016*, 1–11.

- <https://doi.org/10.1155/2016/6853591>.
- (16) Lindon, J. C.; Tranter, G. E.; Holmes, J. L. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 1st ed.; Elsevier Science, 2000.
- (17) Learner, T. The Analysis of Synthetic Paints by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (PyGCMS). *Stud. Conserv.* **2001**, *46* (4), 225. <https://doi.org/10.2307/1506773>.
- (18) Chiavari, G.; Ioele, M.; Prati, S.; Santopadre, P. Py-GC-MS of the Synthetic Polymers Used in Past Restorations on Giotto's Mural Paintings at the Scrovegni Chapel (Padova). *Chromatographia* **2002**, *56* (11–12), 763–767. <https://doi.org/10.1007/BF02492481>.
- (19) Haken, K.; Wales, N. S. Mechanism of Thermal Degradation of Poly( Alkyl Acrylate). *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1988**, *26*, 1315–1322. <https://doi.org/10.1002/pola.1988.080260506>.
- (20) Czech, Z.; Pelech, R. Identification of Acrylate Copolymers Using Pyrolysis and Gas Chromatography. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2010**, *100* (2), 641–644. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0142-0>.
- (21) Peris-Vicente, J.; Baumer, U.; Stege, H.; Lutzenberger, K.; Gimeno Adelantado, J. V. Characterization of Commercial Synthetic Resins by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Application to Modern Art and Conservation. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (8), 3180–3187. <https://doi.org/10.1021/ac900149p>.
- (22) Ciccola, A.; Guiso, M.; Domenici, F.; Sciubba, F.; Bianco, A. Azo-Pigments Effect on UV Degradation of Contemporary Art Pictorial Film: A FTIR-NMR Combination Study. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *140*, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.04.004>.
- (23) D'Orazio, L.; Gentile, G.; Mancarella, C.; Martuscelli, E.; Massa, V. Water-Dispersed Polymers for the Conservation and Restoration of Cultural Heritage: A Molecular, Thermal, Structural and Mechanical Characterisation. *Polym. Test.* **2001**, *20* (3), 227–240. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(00\)00027-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(00)00027-1).
- (24) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed.; Springer Science+Business Media: New York, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- (25) Schreiner, M.; Melcher, M.; Uhlir, K. Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Analysis: Applications in the Field of Cultural Heritage. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *387* (3), 737–747. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0718-5>.
- (26) Aucouturier, M.; Darque-Ceretti, E. The Surface of Cultural Heritage Artefacts: Physicochemical Investigations for Their Knowledge and Their Conservation. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (10), 1605–1621. <https://doi.org/10.1039/b605304c>.
- (27) Mosqueda, M. J.; Gil, M. L. A. *Conserving Cultural Heritage*, 1st ed.; Taylor & Francis Group: London, UK, 2018.
- (28) Chiantore, O.; Lazzari, M. Photo-Oxidative Stability of Paraloid Acrylic Protective Polymers. *Polymer (Guildf).* **2001**, *42* (1), 17–27. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00327-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00327-X).

- (29) Chiantore, O.; Scalarone, D.; Learner, T. Characterization of Artists' Acrylic Emulsion Paints. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2003**, *8* (1), 67–82. <https://doi.org/10.1080/10236660304884>.
- (30) Cappitelli, F. THM-GCMS and FTIR for the Study of Binding Media in Yellow Islands by Jackson Pollock and Break Point by Fiona Banner. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71* (1), 405–415. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00128-1](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00128-1).
- (31) Spyros, A.; Anglos, D. Studies of Organic Paint Binders by NMR Spectroscopy. *Appl. Phys. A* **2006**, *83* (4), 705–708. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3532-1>.
- (32) Topçuoğlu, Ö.; Altinkaya, S. A.; Balköse, D. Characterization of Waterborne Acrylic Based Paint Films and Measurement of Their Water Vapor Permeabilities. *Prog. Org. Coatings* **2006**, *56* (4), 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.02.003>.
- (33) Pires, J.; Cruz, A. J. Techniques of Thermal Analysis Applied to the Study of Cultural Heritage. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87* (2), 411–415. <https://doi.org/10.1007/s10973-004-6775-0>.
- (34) Ormsby, B.; Kampasakali, E.; Miliani, C. AN FTIR-BASED EXPLORATION OF THE EFFECTS OF WET CLEANING TREATMENTS ON ARTISTS '. **2009**, *405*, 186–195.
- (35) Izunobi, J. U.; Higginbotham, C. L. Polymer Molecular Weight Analysis by <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88* (8), 1098–1104. <https://doi.org/10.1021/ed100461v>.
- (36) Pintus, V.; Wei, S.; Schreiner, M. UV Ageing Studies: Evaluation of Lightfastness Declarations of Commercial Acrylic Paints. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *402* (4), 1567–1584. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5369-5>.
- (37) Ormsby, B.; Hodgkins, R.; von Aderkas, N. Preliminary Investigations into Two New Acrylic Emulsion Paint Formulations: W&N Artists' Acrylic Colours and Golden Open Acrylics. *e-Preservation Sci.* **2012**, *9*, 9–16.
- (38) Pintus, V.; Wei, S.; Schreiner, M. Accelerated UV Ageing Studies of Acrylic, Alkyd, and Polyvinyl Acetate Paints: Influence of Inorganic Pigments. *Microchem. J.* **2016**, *124*, 949–961. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.07.009>.
- (39) International, A. *ASTM: D823–18 Standard Practices for Producing Films of Uniform Thickness of Paint, Coatings and Related Products on Test Panels 1*; West Conshohocken, PA, USA, 2018. <https://doi.org/10.1520/D0823-18>.
- (40) Price, Beth A., B. P. and S. Q. L. Infrared and Raman Users Group Spectral Database [www.irug.org](http://www.irug.org).
- (41) Ernő Pretsch; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds*, 4th ed.; Springer International Publishing: Berlin, Germany, 2009.
- (42) González, R. A. M. Universidad Nacional Autónoma De México, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- (43) Stephen M. Burkinshaw. *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*, 1st ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: West Yorkshire, UK, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118725658>.

- (44) Armbruster, T.; Danisi, R. M. The Power of Databases: The RRUFF Project. In *Highlights in Mineralogical Crystallography*; De Gruyter: Berlin, Germany, 2015; p 202.
- (45) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Darmstadt, Germany, 2004.
- (46) Feng, G.; Zhu, M.; Liu, L.; Li, C. A Quantitative One-Pot Synthesis Method for Industrial Azo Pigments with Recyclable Wastewater. *Green Chem.* **2019**, *21* (7), 1769–1776. <https://doi.org/10.1039/C8GC03982H>.
- (47) Chukanov, N. V.; Chervonnyi, A. D. *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, 1st ed.; Springer International Publishing: Basel, Switzerland, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25349-7>.
- (48) Hemenway, J. N.; Carvalho, T. C.; Rao, V. M.; Wu, Y.; Levons, J. K.; Narang, A. S.; Paruchuri, S. R.; Stamato, H. J.; Varia, S. A. Formation of Reactive Impurities in Aqueous and Neat Polyethylene Glycol 400 and Effects of Antioxidants and Oxidation Inducers. *J. Pharm. Sci.* **2012**, *101* (9), 3305–3318. <https://doi.org/10.1002/jps.23198>.
- (49) Cameron, G. G.; Kane, D. R. The Thermal Degradation of Poly (Methyl Methacrylate) III. The Mechanism of Volatile Formation. *Die Makromol. Chemie* **1968**, *113* (1), 75–84. <https://doi.org/10.1002/macp.1968.021130105>.
- (50) Cameron, G. G.; Davie, F. The Oxidative Thermal Degradation of Poly (Methyl Acrylate). *Chem. Pap.* **1972**, *26*, 200–207.
- (51) Hakim, S. S.; Olsson, M. H. M.; Sørensen, H. O.; Bovet, N.; Bohr, J.; Feidenhans'l, R.; Stipp, S. L. S. Interactions of the Calcite {10.4} Surface with Organic Compounds: Structure and Behaviour at Mineral – Organic Interfaces. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 7592. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06977-4>.
- (52) Bonapasta, A. A.; Buda, F.; Colombet, P. Interaction between Ca Ions and Poly(Acrylic Acid) Chains in Macro-Defect-Free Cements: A Theoretical Study. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (1), 64–70. <https://doi.org/10.1021/cm000505o>.
- (53) Rianasari, I.; Benyettou, F.; Sharma, S. K.; Blanton, T.; Kirmizialtin, S.; Jagannathan, R. A Chemical Template for Synthesis of Molecular Sheets of Calcium Carbonate. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 25393. <https://doi.org/10.1038/srep25393>.
- (54) Kędziera, A. K.; Ziegler-Borowska, M.; Chełminiak, D.; Kuchnicki, P.; Kaczmarek, H. Effect of UV-Irradiation on Spectral Properties of Squaraine Dye in Diluted Solutions. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *318*, 77–89. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.011>.
- (55) Griffiths, P. R.; Haseth, J. A. de. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2144-3>.
- (56) Kowalewski, J.; Mäler, L. *Nuclear Spin Relaxation in Liquids: Theory, Experiments, and Applications*, 2nd ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC: Boca Raton, FL, 2018.
- (57) Günter, H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications*

- in Chemistry*, 3rd ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co: Weinheim, Germany, 2013.
- (58) Hore, P. J. *Nuclear Magnetic Resonance*, 1st ed.; Oxford Chemistry Press: Great Britain, UK, 1989.
- (59) Claridge, T. D. W. *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 3rd ed.; Elsevier Science: Amsterdam, Netherlands, 2016.
- (60) Soltzberg, L. J.; Hagar, A.; Kridaratikorn, S.; Mattson, A.; Newman, R. MALDI-TOF Mass Spectrometric Identification of Dyes and Pigments. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18* (11), 2001–2006. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2007.08.008>.
- (61) Mancera, G. G.; Amaya, M. E. N. *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis Por Rayos X Característicos*, 1st ed.; Facultad de Química, UNAM: Ciudad de México, México, 2006.