



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO Y MICROSCÓPICO DE MICROMUESTRAS DE  
LAS OBRAS PICTÓRICAS: “AURORA DE MÉXICO” Y “MUERTE AL INVASOR”  
DE DAVID A. SIQUEIROS Y “PAISAJE ABSTRACTO” DE RAFAEL CORONEL

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

QUÍMICO PABLO ARTURO AGUILAR RODRÍGUEZ

TUTORA: DOCTORA NURIA ESTURAU ESCOFET

INSTITUTO DE QUÍMICA

CDMX, enero de 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO Y MICROSCÓPICO DE MICROMUESTRAS  
DE LAS OBRAS PICTÓRICAS: “AURORA DE MÉXICO” Y “MUERTE AL  
INVASOR” DE DAVID A. SIQUEIROS Y “PAISAJE ABSTRACTO” DE  
RAFAEL CORONEL**

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

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

**Químico PABLO ARTURO AGUILAR RODRÍGUEZ**



Ciudad de México, enero

2022

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto de Química (IQ) por mi formación académica en ciencia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de posgrado (CVU: 1022577).

Al Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN) del IQ fundado con el proyecto CONACYT: 0224747 y la UNAM.

Al Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) a través de los proyectos CONACYT LN279740, LN293904 y LN299076.

A la Dra. Nuria Esturau Escofet por la orientación en mis estudios de posgrado, por continuar con todo el apoyo tanto académico como profesional, además del apoyo personal para mantenerme en el desarrollo de este proyecto.

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

A Gilda Elena Salgado Manzanare del Laboratorio de Conservación Museo Nacional de Antropología y a la Mtra. Ana Lizeth Mata Delgado de la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía "Manuel del Castillo Negrete" por la información proporcionada acerca del proceso de restauración de la obra: *Paisaje Abstracto*.

A la Dra. Beatriz Quiroz García, a la Dra. Marisol Reyes Lezama, a la M. en C. Mayra León Santiago y al M. en C. Everardo Tapia Mendoza por su apoyo durante la pandemia.

A Víctor Santos del LANCIC-IIIE por los realizar los cortes transversales de las muestras para SEM-EDS.

A mis compañeros del LURMN especialmente al M. en C. Raúl Adrián Mejía Gonzales por haber compartido una parte de su amplia experiencia, por sus invaluable consejos y sugerencias.

# Jurado asignado

---

**Presidente:** Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez

**Vocal:** Dr. José Federico del Río Portilla

**Vocal:** Dr. Jaime Santoyo Salazar

**Vocal:** Dr. Edgar Casanova González

**Secretario:** Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

El presente trabajo se desarrolló bajo la asesoría de la Dra. Nuria Esturau Escofet en el Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN) del Instituto de Química, UNAM

---

Q. Pablo Arturo Aguilar Rodríguez  
Sustentante

---

Dra. Nuria Esturau Escofet  
Asesora

# Índice

ÍNDICE.....	III
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	X
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....</b>	<b>3</b>
<b>3. HIPÓTESIS .....</b>	<b>4</b>
<b>4. OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
4.1. OBJETIVO GENERAL .....	5
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
<b>5. ANTECEDENTES.....</b>	<b>6</b>
5.1. OBRAS DE DAVID ALFARO SIQUEIROS .....	6
5.1.1. <i>Mural: Muerte al invasor (1942)</i> .....	6
5.1.2. <i>Pintura de caballete: Aurora de México o Alegoría del petróleo (1945)</i> .....	8
5.2. OBRA DE RAFAEL CORONEL .....	9
5.2.1. <i>Mural: Paisaje Abstracto (1964)</i> .....	10
5.3. MATERIALES DE USO ARTÍSTICO.....	12
5.3.1. <i>Pinturas de nitrocelulosa</i> .....	12
5.3.2. <i>Pinturas acrílicas</i> .....	13
5.3.3. <i>Aditivos</i> .....	14
5.3.4. <i>Pigmentos</i> .....	15
5.4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE OBJETOS DEL PATRIMONIO CULTURAL.....	18
5.4.1. <i>Técnicas microscópicas</i> .....	18
5.4.2. <i>Técnicas Espectroscópicas</i> .....	19
<b>6. METODOLOGÍA.....</b>	<b>22</b>
6.1. MUESTRAS .....	22
6.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS .....	22
6.2.1. <i>Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier</i> .....	22
6.2.2. <i>Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear</i> .....	22
6.2.3. <i>Microscopía electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energía de Rayos X</i> .....	23
6.2.4. <i>Microscopía óptica</i> .....	23

6.2.5.	<i>Microscopía Digital por fibra óptica</i> .....	24
<b>7.</b>	<b>RESULTADOS: PANEL MURAL AURORA DE MÉXICO</b> .....	<b>25</b>
7.1.	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DIGITAL .....	25
7.2.	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROMETRÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X .....	26
7.2.1.	<i>Pigmentos</i> .....	27
7.2.2.	<i>Cargas</i> .....	28
7.3.	ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	28
7.3.1.	<i>Aglutinante</i> .....	28
7.3.2.	<i>Aditivos</i> .....	30
7.3.3.	<i>Pigmentos</i> .....	34
7.4.	ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER .....	37
7.4.1.	<i>Aglutinante</i> .....	37
7.4.2.	<i>Cargas</i> .....	38
7.4.3.	<i>Aditivos</i> .....	38
<b>8.</b>	<b>RESULTADOS: MURAL MUERTE AL INVASOR</b> .....	<b>40</b>
8.1.	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DIGITAL .....	40
8.2.	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROMETRÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X .....	40
8.2.1.	<i>Pigmentos</i> .....	41
8.2.2.	<i>Cargas</i> .....	41
8.3.	ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	42
8.3.1.	<i>Aglutinante</i> .....	43
8.3.2.	<i>Aditivos</i> .....	43
8.4.	ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER .....	44
8.4.1.	<i>Aglutinante</i> .....	44
8.4.2.	<i>Aditivos</i> .....	44
<b>9.</b>	<b>RESULTADOS: MURAL PAISAJE ABSTRACTO</b> .....	<b>46</b>
9.1.	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA DIGITAL .....	46
9.2.	ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROMETRÍA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X .....	47
9.2.1.	<i>Pigmentos</i> .....	47
9.2.2.	<i>Cargas</i> .....	48
9.3.	ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	49
9.3.1.	<i>Aglutinante</i> .....	49
9.3.2.	<i>Aditivos</i> .....	51

9.4.	ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER .....	52
9.4.1.	<i>Aglutinante</i> .....	52
9.4.2.	<i>Pigmentos</i> .....	53
10.	<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	54
11.	<b>CONCLUSIONES</b> .....	57
	<b>ANEXOS</b> .....	58
	ANEXO I: ESPECTROS ED-HSQC-HMBC Y COSY.....	58
	ANEXO II: TABLAS SEM-EDS .....	74
	<b>REFERENCIAS</b> .....	76



# Índice de Tablas y Figuras

## Tablas

<i>Tabla 1 Tipos comunes de aditivos orgánicos e inorgánicos para recubrimientos poliméricos.</i>	14
<i>Tabla 2 Experimentos 2D NMR empleados en el análisis de obras del patrimonio cultural.</i>	20
<i>Tabla 3 Estructura, asignación y desplazamientos químicos obtenidos del espectro ed-HSQC (700 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) de la CN en la muestra de la obra: Aurora de México.</i>	29
<i>Tabla 4 Estructuras, asignación y desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de protón (multiplicidad, constantes de acoplamiento, integración) y carbono de los aditivos elucidado en la muestra de la obra: Aurora de México. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC.</i>	36
<i>Tabla 5 Estructuras, asignación y desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de protón (multiplicidad, constantes de acoplamiento, integración) y carbono de pigmento elucidado en la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestran correlaciones claves para su elucidación en rojo COSY y en verde HMBC.</i>	37
<i>Tabla 6 Asignación de bandas identificadas en el espectro FTIR de la muestra de la obra: Aurora de México.</i>	39
<i>Tabla 7 Asignación de bandas identificadas en el espectro FTIR de la muestra del mural: Muerte al Invasor.</i>	45
<i>Tabla 8 Estructuras, asignación y desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de protón (multiplicidad, constantes de acoplamiento, integración) y carbono del aglutinante elucidado en la muestra de la obra: Paisaje Abstracto. Se muestran correlaciones HMBC claves en él para su elucidación.</i>	51
<i>Tabla 9 Estructuras, asignación y desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de protón (multiplicidad, constantes de acoplamiento, integración) y carbono del aditivo elucidado en la muestra de la obra: Paisaje Abstracto. Se muestran correlaciones claves para su elucidación en rojo COSY y en verde HMBC.</i>	52
<i>Tabla 10 Descripción de señales, asignación de bandas e identificadas en el espectro FTIR de la muestra del mural: Paisaje Abstracto.</i>	53
<i>Tabla 11 Principales elementos y compuestos identificados en las muestras estudiadas.</i>	54
<i>Tabla 12 Porcentaje en peso (wt%) normalizado de los elementos identificados por SEM-EDS en la muestra de la obra: Aurora de México.</i>	74
<i>Tabla 13 Porcentaje en peso (wt%) normalizado de los elementos identificados por SEM-EDS en la muestra de la obra: Muerte al invasor.</i>	74
<i>Tabla 14 Porcentaje en peso (wt%) normalizado de los elementos identificados por SEM-EDS en la muestra M1 de la obra Paisaje Abstracto.</i>	74

Tabla 15 Porcentaje en peso (wt%) normalizado de los elementos identificados por SEM-EDS en la muestra M2 de la obra Paisaje Abstracto..... 75

## Figuras

Figura 1 Mural Muerte al invasor, 1942, de David Alfaro Siqueiros. Izquierda: muro sur. Derecha: muro norte. Biblioteca Pedro Aguirre Cerda, Escuela México, Chillán, Chile. Foto: Archivo Sala de Arte Público Siqueiros/INBAL. .... 7

Figura 2. Aurora de México o Alegoría del petróleo, (1945): a) Impresión fotográfica a color de la obra, Acervo MUNAL. b) Boceto para el mural de Aurora de México o Alegoría del petróleo (1.20 x 0.81 m). c) Impresión fotográfica en blanco y negro de la primera versión de la obra, Acervo SAPS. Reprografía: Eumelia Hernández, LDOA. .... 9

Figura 3 Mural: Paisaje Abstracto, 1964, de Rafael Coronel Arroyo. Izquierda. - Registro fotográfico posterior al develado de la obra. Derecha. - posterior al proceso de limpieza final. .... 11

Figura 4 Izquierda: la obra en la bodega con velado de manta de cielo y engrudo, derecha: proceso de develado, se observa la acumulación de engrudo en superficie. .... 12

Figura 5 Micrografía de la sección transversal de la muestra de la obra Aurora de México: (Aumento: 5X) a) con luz polarizada, b) con filtro UV de 460 a 490 nm (FTIC). Imágenes estereoscópicas: c) anverso de la muestra, d) reverso con restos de bastidor y chapopoteha e) vista de canto. .... 25

Figura 6 Micrografías de la muestra Aurora de México. a) Imagen SEM (BSD, 12.0 kV, 59x). b) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 2.50 Kx) de frústulas de diatomeas. .... 26

Figura 7.- Micrografías de la muestra de Aurora de México. a) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 100x) b) Mapeo EDS multielemental (12.0 kV, 100x). c-k) Mapeos de elementos predominantes: Cr, S, Pb, Al, Si, O, Na, Ti y Fe. .... 27

Figura 8 Micrografías de la muestra Aurora de México. a) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 2500x). b) Mapeos EDS (12.0 kV, 2500x) se observa la presencia de Si en verde. c) Espectro EDS (12.0 kV). Los porcentajes de composición se muestran en el Anexo II en la Tabla 12. .... 28

Figura 9 Espectro de <sup>1</sup>H- RMN (700 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) de la muestra de la pintura Aurora de México. .... 29

Figura 10 Espectro de <sup>1</sup>H- RMN (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de muestra de la pintura: Aurora de México. .... 30

Figura 11 Elucidación del bis(2-etilhexil) ftalato. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC. .... 31

Figura 12 Elucidación del dibutil ftalato. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC. .... 32

Figura 13 Elucidación de triglicéridos. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC. .... 34

Figura 14 Elucidación del pigmento PR3. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC. .... 35

Figura 15 Espectro FTIR de la muestra de la obra: Aurora de México. Se indican las señales de los compuestos identificados. FD frústulas de diatomea, CN nitrocelulosa, DBP dibutilftalato, TC talco. .... 39

Figura 16 Microscopía digital de muestra del mural: Muerte al invasor. Izquierda: Anverso. Derecha: Reverso. .... 40

Figura 17 Micrografías de la muestra Muerte al invasor. a) Imagen SEM (BSD, 12.0 kV, 69x). b) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 500x) de frústulas de diatomeas..... 41

Figura 18.- Micrografías de la muestra Muerte al invasor. a) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 223x) b) Mapeos EDS (12.0 kV, 223x) de elementos predominantes: Mg, Ti, Si, Al, Ca, Fe, S y) C. Los porcentajes de composición se muestran en el Anexo II en la Tabla 13. .. 42

Figura 19 Espectro de <sup>1</sup>H- RMN (700 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) de muestra del mural: Muerte al Invasor. .... 43

Figura 20 Espectro de <sup>1</sup>H- RMN (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de muestra del mural: Muerte al Invasor ..... 44

Figura 21 Espectro FTIR de la muestra de la obra: Muerte al invasor. Se indican las señales de los compuestos identificados. FD frústulas de diatomea, CN nitrocelulosa, DBP dibutilftalato, TC talco, CA calcita. .... 45

Figura 22 Micrografía de la sección transversal (en orden inverso) de la muestra del mural: Paisaje Abstracto (Aumento: 5X). a) Con luz polarizada y b) con filtro UV de 460 a 490 nm (FTIC). c) Anverso y d) reverso de la muestra. .... 46

Figura 23 Micrografías (en orden inverso) de la muestra Paisaje Abstracto. a) Imagen SEM (BSD, 15.0 kV, 100x). b) Imagen SEM (BSD, 12.0 kV, 1.00 Kx) de frústulas de diatomeas..... 47

Figura 24 Micrografías (en orden inverso) de la muestra M1 de la obra Paisaje Abstracto. a) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 500 x) b) Mapeos EDS (12.0 kV, 500x) de elementos predominantes c-h) C, O, Cl, Cd, Ti, S, Al y Si. Los porcentajes de composición se muestran en el Anexo II en la Tabla 14. .... 48

Figura 25 Micrografías (en orden inverso) de la muestra M2 de la obra Paisaje Abstracto. a) Imagen SEM (SE, 15.0 kV, 69 x) b) Mapeos EDS (15.0 kV, 100x) de elementos predominantes: c-e) C, Al, Ti, O, Si, Cl y S. .... 49

Figura 26 Espectro de <sup>1</sup>H- RMN (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de muestra del mural: Paisaje Abstracto. .... 50

Figura 27 Espectro FTIR de la muestra M1 de la obra: Paisaje Abstracto. Se indican las señales de los compuestos identificados. pMMA: poli(metacrilato de metilo), DBP dibutil ftalato, CdS sulfuro de cadmio..... 53

Figura 28 Espectro ed-HSQC (700 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) de muestra de la obra: Aurora de México (metilenos en naranja y metinos en azul). Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a la nitrocelulosa..... 58

Figura 29 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a bis(2-etilhexil) ftalato. .... 59

Figura 30 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a bis(2-etilhexil) ftalato. .... 60

Figura 31 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a dibutil ftalato. .... 61

Figura 32 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a dibutil ftalato. .... 62

Figura 33 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al pigmento rojo PR3..... 63

*Figura 34 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al pigmento rojo PR3. .... 64*

*Figura 35 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a la tripalmitina/triesterina. .... 65*

*Figura 36 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a la tripalmitina/triesterina. .... 66*

*Figura 37 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al trimetacresilfosfato. .... 67*

*Figura 38 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: Aurora de México. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al trimetacresilfosfato. .... 68*

*Figura 39 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: Paisaje Abstracto. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al poli(metacrilato de metilo). .... 69*

*Figura 40 Espectros (700 MHz CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: Paisaje Abstracto. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al metacrilato de metilo. .... 70*

*Figura 41 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: Paisaje Abstracto. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al metacrilato de metilo. .... 71*

*Figura 42 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: Paisaje Abstracto. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al alcohol de cadena larga. .... 72*

*Figura 43 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: Paisaje Abstracto. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al alcohol de cadena larga. .... 73*

# Lista de abreviaturas

<b><math>^{13}\text{C}</math>-RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de carbono
<b><math>^1\text{H}</math>-RMN</b>	Resonancia magnética nuclear de protón
<b>BBP</b>	Ftalato de butilbencilo ( <i>Benzylbutyl phthalate</i> )
<b>BSE</b>	Electrones retrodispersados ( <i>Backscattered electrons</i> )
<b><math>\text{CDCl}_3</math></b>	Cloroformo deuterado
<b>CN</b>	Nitrocelulosa
<b>COSY</b>	Espectroscopía de Correlación ( <i>Correlation Spectroscopy</i> )
<b>DBP</b>	Ftalato de dibutilo ( <i>Dibutyl phthalate</i> )
<b>DEHP</b>	Ftalato de bis (2-etilhexilo) ( <i>Bis(2-ethylhexyl) phthalate</i> )
<b>DMSO-d6</b>	Dimetilsulfóxido deuterado
<b>ed-HSQC</b>	Espectroscopía de correlación heteronuclear de un único cuanto editado ( <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy</i> )
<b>FTIR</b>	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
<b>HMBC</b>	Espectroscopía de correlación heteronuclear de enlaces múltiples ( <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> )
<b>MD</b>	Microscopía Digital por Fibra Óptica
<b>ME</b>	Microscopía estereoscópica
<b>MMA</b>	Metacrilato de metilo
<b>MNA</b>	Museo Nacional de Antropología
<b>MO</b>	Microscopía Óptica
<b>pMMA</b>	poli(metacrilato de metilo)
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>SEM-EDS</b>	Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X
<b><math>\delta</math></b>	Desplazamiento químico

# 1. INTRODUCCIÓN

La conservación y restauración del patrimonio cultural es un campo interdisciplinario en el que la caracterización química de los materiales constitutivos es fundamental para promover la toma de decisiones que garanticen la protección y conservación eficaz de las obras. El Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC), creado en 2014 como una iniciativa interdisciplinaria para conocer y preservar el patrimonio mexicano, tiene como uno de sus objetivos el promover estrategias de caracterización de los materiales constitutivos ampliamente usados en el país.

En México, una gran cantidad de artistas experimentaron con materiales creados por la industria del siglo XX, por lo que un aspecto fundamental para la preservación del arte moderno es identificar los aglutinantes, pigmentos, aditivos y cargas industriales. En la presente investigación se eligieron tres obras realizadas con materiales sintéticos utilizados en el arte moderno mexicano. Se estudiaron dos obras de David Alfaro Siqueiros (1896-1974), quien destacó como impulsor de técnicas pictóricas novedosas: el mural *Muerte al invasor* (1942) realizado en Chillán, Chile y la pintura de caballete *Aurora de México* (1945) de la colección del Museo Nacional de Arte (MUNAL). Se tiene registro histórico que estas obras se realizaron con lacas de nitrato de celulosa (NC), también conocidas como piroxilinas. La tercera obra que se analizó fue el panel mural *Paisaje Abstracto* (1964) de la Biblioteca Nacional de Antropología e Historia (INAH), una pieza experimental del pintor Rafael Coronel cuya composición era desconocida. Se eligieron estas obras debido a que son representativas de dos periodos de experimentación del arte moderno mexicano en el que se usaron piroxilinas en un primer momento y resinas acrílicas derivadas del petróleo en un segundo. Las muestras fueron proporcionadas por el LANCIC sede Instituto de Investigaciones Estéticas (IIE).

Para identificar los materiales que constituyen las obras se emplearon técnicas tanto microscópicas como espectroscópicas que proporcionaron información complementaria entre sí. La superficie, estratigrafía y la microestructura de las muestras fue estudiada con microscopía óptica (MO) y microscopía estereoscópica de alta resolución (ME). La composición elemental y la microestructura se estudió por microscopía electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energía de

rayos X (SEM-EDS) para identificar compuestos inorgánicos como aditivos y pigmentos, los cuales fueron confirmados por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La estructura de los componentes orgánicos como aglutinantes, aditivos y pigmentos orgánicos fueron elucidados por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) con experimentos en una y dos dimensiones, la identificación de componentes orgánicos por RMN ayudó a asignar las señales de FTIR. Para poder contextualizar las obras, se colaboró con especialistas en restauración e historia del arte, quienes proporcionaron registros históricos de la manufactura de las obras, así como información documental del estado actual de las mismas.

En las siguientes secciones se plantea el problema, la hipótesis y los objetivos del estudio, además de proporcionar el marco teórico de antecedentes, investigaciones previas y teoría que sustenta el análisis. Los resultados obtenidos de los estudios por RMN, FTIR y SEM-EDS se presentan en las secciones 7, 8 y 9, donde se detalla el proceso de identificación de cada uno de los componentes caracterizados. Se presentan una discusión de los resultados en la sección 10 y finalmente las conclusiones a las que llega el estudio, material suplementario y referencias.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

---

A principios del siglo XX, a partir de la producción de los primeros recubrimientos sintéticos y semisintéticos de uso industrial, pintores mexicanos, de entre los que destaca David Alfaro Siqueiros, comenzaron a experimentar con nuevos medios de pintura, así como con diversas formas de aplicación de la misma. Hoy en día diversas obras que constituyen al patrimonio cultural mexicano son productos de la experimentación con materiales sintéticos del siglo XX, de los cuales en la mayoría de los casos se desconoce su composición exacta, dificultando la toma de decisiones que garantice su correcta conservación y restauración, por lo que la presente investigación plantea una metodología basada en la combinación de técnicas espectroscópicas y microscópicas para identificar de manera cualitativa los componentes principales, tanto orgánicos como inorgánicos, que constituyan las obras: *Aurora de México (1942)*, *Muerte al Invasor (1945)* y *Paisaje Abstracto (1964)*. Se eligieron estas obras ya que pertenecen a movimientos artísticos caracterizados en parte por la experimentación material.



## 3. HIPÓTESIS

---

Es posible estudiar la composición de forma cualitativa y distribución de los compuestos orgánicos e inorgánicos mayoritarios en muestras las obras *Aurora de México*, *Muerte al invasor* y *Paisaje Abstracto* mediante el análisis por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X.

# 4. OBJETIVOS

---

## 4.1. Objetivo General

Caracterizar los materiales constitutivos de la capa pictórica y de la estratigrafía de muestras de la pintura de caballete *Aurora de México* y del mural *Muerte al invasor*, ambos realizados por David Alfaro Siqueiros y del panel mural *Paisaje Abstracto* del pintor Rafael Coronel Arroyo.

## 4.2. Objetivos Específicos

- Analizar con técnicas microscópicas (ME, MO y SEM) la capa pictórica, la estratigrafía, y la microestructura de las muestras.
- Identificar por técnicas espectroscópicas (RMN y FTIR) los componentes orgánicos (como: aglutinantes, pigmentos y aditivos) presentes en las capas pictóricas.
- Identificar por técnicas microscópicas y espectroscopía (SEM-EDS y FTIR) los componentes inorgánicos (cargas, extendedores y pigmentos) presentes en las capas pictóricas.

# 5. ANTECEDENTES

## 5.1. Obras de David Alfaro Siqueiros

David Alfaro Siqueiros (1896–1974) fue uno de los más grandes exponentes del muralismo mexicano, participó en el ejército Constitucionalista de Venustiano Carranza, militó en el Partido Comunista Mexicano (PMC) y lideró un atentado contra León Trotsky en 1940, lo cual le costaría una estadía en la prisión de Lecumberri. [1] Aunque muchos han señalado que la carrera artística de Siqueiros se vio con frecuencia “interrumpida” por la política, el propio Siqueiros creía que las dos estaban inextricablemente unidas.

En la conferencia pronunciada en Los Ángeles en 1932: *Los vehículos de la pintura dialéctico-subversiva*, Siqueiros expuso que la revolución técnica de la pintura mexicana consistía en emplear modernos elementos e instrumentos de producción plástica que la ciencia y la mecánica de ese entonces podrían aportar. Además, desdeñó los medios pictóricos tradicionales (óleo, acuarela, temple y pastel) y se decantó por la pintura monumental al exterior. Con el fin de experimentar con nuevas resinas sintéticas en 1936 fundó en Nueva York el Laboratorio Experimental de Técnicas Modernas en el Arte conocido como el *Siqueiros Experimental Workshop*. En dicho laboratorio probó lacas de nitrato de celulosa, así como diversas técnicas de aplicación, aplicarlas realizando vertidos y chorreaduras. También experimentó con nuevas herramientas como la pistola de aire y sierras eléctricas sobre soportes de triplay. En una carta dirigida al gerente general de la compañía de pintura DuPont a mediados de la década de 1930, Siqueiros se proclamó el primer artista en incorporar resinas sintéticas a su obra. [2]

### 5.1.1. Mural: Muerte al invasor (1942)

En 1940, tras el atentado a León Trotsky, Siqueiros debió asilarse en Chile. Allí el gobierno chileno lo comisionó para pintar un mural en la biblioteca *Pedro Aguirre Cerda* de la Escuela México, ubicada en la localidad de Chillán, Chile. El tema general del mural *Muerte al invasor* (Figura 1), al que Siqueiros tituló originalmente *Oratoria pictórica*, fue una síntesis histórica de las luchas de liberación de México y Chile desde la Conquista hasta ese momento. El mural fue realizado sobre

paneles de asbesto con fibras de bagazo de caña de azúcar (celotex) y masonite, soportados por bastidores metálicos semi-elípticos, que unen los muros sur y norte de la biblioteca con el techo del inmueble, ampliando la composición espacial (Figura 1). Se sabe que Siqueiros empleó lacas de nitrato de celulosa *OPEX* por cartas que mantuvo con Patricio Young, distribuidor de lacas *Sherwin-Williams*. [2,3]



Figura 1 Mural Muerte al invasor, 1942, de David Alfaro Siqueiros. Izquierda: muro sur. Derecha: muro norte. Biblioteca Pedro Aguirre Cerda, Escuela México, Chillán, Chile. Foto: Archivo Sala de Arte Público Siqueiros/INBAL.

Diez años después de su inauguración, la Escuela México y sus murales se encontraban muy deteriorados. Entones se realizó la primera restauración por el conservador chileno Fernando Mares y el mural fue reinaugurado en 1957. Posteriormente, sufrió múltiples restauraciones en la que participaron conservadores mexicanos, la primera en 1975 y la última en 2010 que se realizó para subsanar los daños provocados por los sismos que sacudieron Chile en febrero y marzo de ese año. [2]

### 5.1.2. Pintura de caballete: Aurora de México o Alegoría del petróleo (1945)

La pintura de caballete *Aurora de México* (Figura 2a) fue pintada con lacas de CN sobre un soporte de celotex recubierto de una gruesa capa de chapopote. La placa de celotex esta soportada por un bastidor de listones de pino. Tiene una base de preparación roja con cargas de asbesto o magnesita. La obra representa a una mujer mayestática en cuyos brazos resguarda torres de petróleo que representan el patrimonio de la nación. Debajo de ella se esboza el mar y los minerales que emergen de las torres extractoras de petróleo. [3]

Como muchas otras obras de este periodo se caracteriza por el empleo de lacas de CN modificadas mediante aditivos y cargas inorgánicas para obtener opacidad para lograr empastes gruesos. Se sabe que desde 1945 Siqueiros fue asesorado por José Gutiérrez, fundador de la empresa Politec®, quien menciona en su libro *Del fresco a los materiales plásticos*, que las frústulas de diatomeas, celita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ ) y el polvo de cuarzo, pueden emplearse para obtener acabados mate en la pintura.

Esta obra fue realizada por Siqueiros como un estudio para un mural como se observa en el boceto de la Figura 2b. Posteriormente Siqueiros modificó la composición para eliminar los retratos de Lázaro Cárdenas y Vicente Lombardo Toledano que aparecen en una primera versión de la pintura en una fotografía de época (Figura 2c).





Figura 2. *Aurora de México o Alegoría del petróleo*, (1945): a) Impresión fotográfica a color de la obra, Acervo MUNAL. b) Boceto para el mural de *Aurora de México o Alegoría del petróleo* (1.20 x 0.81 m). c) Impresión fotográfica en blanco y negro de la primera versión de la obra, Acervo SAPS. Reprografía: Eumelia Hernández, LDOA.

## 5.2. Obra de Rafael Coronel

Rafael Coronel fue un pintor mexicano nacido en Zacatecas el 24 de octubre de 1932. Coronel perteneció a la llamada generación de la Ruptura. Este grupo de artistas se caracterizó por el distanciamiento del movimiento mural y de las temáticas nacionalistas. Coronel desarrolló su

propio estilo en rechazo a los postulados planteados en 1944 por Siqueiros en su texto “*No hay más ruta que la nuestra*” donde establece que el arte debía ser monumental y público.[4,5]

En 1961 Coronel se unió al movimiento de los *Interioristas* también conocido como *Nueva Presencia*. Este movimiento rescataba el humanismo como una crítica de la realidad social inmediata además de criticar todo el arte académico.[1]

### 5.2.1. Mural: Paisaje Abstracto (1964)

La construcción del Museo Nacional de Antropología (MNA) fue un proyecto ambicioso, el cual fue planteado por el secretario de educación pública Jaime Torres Bodet durante el mandato del presidente Adolfo López Mateos. En este proyecto se involucraron diferentes especialistas como arquitectos, pedagogos, arqueólogos, historiadores, antropólogos, etnógrafos, etnólogos, lingüistas, así como artistas. Estos últimos ayudaron a concebir espacios que relacionaran la obra expuesta con su contexto geográfico, temporal y cultural. Para ayudar a esclarecer el mensaje de cada sala, se incorporaron murales a la exposición. [6]

La obra pictórica del MNA no se considera propiamente como mural, ya que no está realizada sobre el muro, sino adosada a este. Estos bastidores se construyeron con las recomendaciones de conservación del momento para evitar la filtración de humedad a la obra. El panel mural *Paisaje Abstracto* (Figura 3) fue realizado en 1964 para la Biblioteca Nacional de Antropología e Historia *Dr. Eusebio Dávalos Hurtado*. Esta obra pertenece a la corriente de abstracción matérica, la cual se caracterizó por la experimentación con materiales poco convencionales y surgió después de la Segunda Guerra Mundial. La obra contiene connotaciones emotivas relacionadas con el uso del color, así como con las texturas. El mural tiene dimensiones de 2.40 x 3.90 m, un peso de aproximadamente 200 kg y se tenía registro de que la obra había sido manufacturada con poli(acetato de vinilo) (PVA).[1]



Figura 3 Mural: *Paisaje Abstracto*, 1964, de Rafael Coronel Arroyo. Izquierda.- Registro fotográfico posterior al develado de la obra. Derecha.- posterior al proceso de limpieza final.

Se tiene registro de que en 1998 el Centro Nacional Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble veló la obra para su desmontaje. Este proceso consiste en fijar una tela de algodón (manta de cielo) con engrudo como adhesivo. En 2013, durante los trabajos de restauración de esta obra se retiró el velado (Figura 4). En el reporte de restauración se menciona que al desprender la veladura “...*el adhesivo se encontraba envejecido y había perdido el poder adherente...*” Después del desprendimiento de la manta de cielo se observó “...*que el engrudo ya había migrado de la tela a la capa pictórica, por lo cual la tela había perdido adherencia con la superficie de la obra, dejando grandes residuos del adhesivo en la capa pictórica...*”. En el informe se detalla que para retirar los residuos de adhesivo se empleó agua tibia, disolución de etanol-agua (50:50 %V) y una mezcla agua con un tensoactivo comercial (Canasol, 1 gota en 250 mL). En el reporte se concluye que los mejores resultados para remover el adhesivo los presentaron el agua caliente, y la disolución etanol-agua. Finalmente, se menciona que en las regiones donde el agua tibia no resultaba eficiente para remover el adhesivo, se emplearon compresas de algodón remojadas en la disolución de etanol-agua para hacer migrar el engrudo de la capa pictórica a la tela.



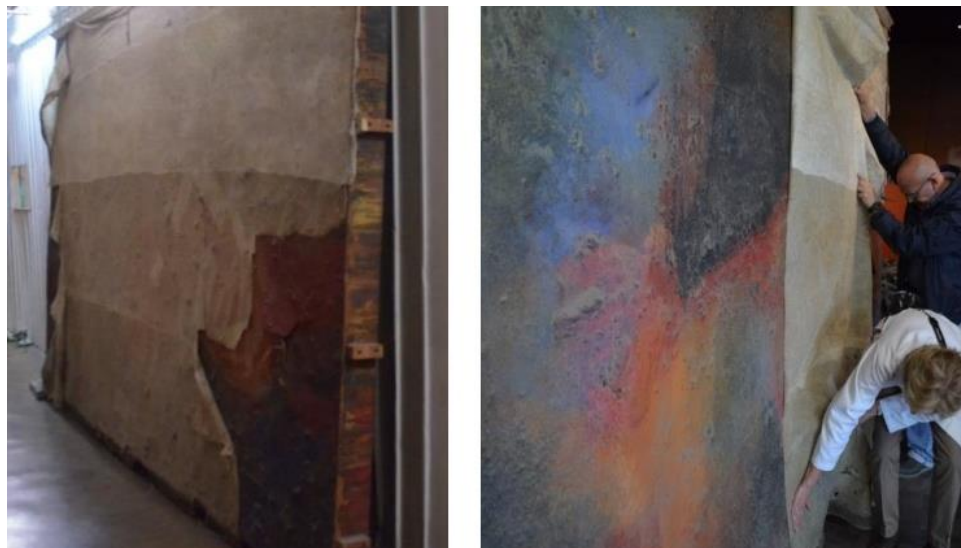


Figura 4 Izquierda: la obra en la bodega con velado de manta de cielo y engrudo, derecha: proceso de develado, se observa la acumulación de engrudo en superficie.

### 5.3. Materiales de uso artístico

#### 5.3.1. Pinturas de nitrocelulosa

Como se mencionó anteriormente, Siqueiros se proclamó como el primer artista en emplear pinturas a base de resinas sintéticas, refiriéndose al uso de nitrato de celulosa. Estas pinturas a base de resinas semisintéticas también son conocidas como piroxilinas. [7,8]

El término nitrocelulosa (CN) hace referencia a una gama de pinturas, lacas y adhesivos que contienen mezclas de nitratos de celulosa. Los primeros procesos de fabricación de CN en el siglo XIX estaban relacionados casi en su totalidad con la producción de explosivos militares, donde también fue conocido como "algodón pólvora". En los años posteriores a la Primera Guerra Mundial, se desarrollaron lacas y recubrimientos de CN. [7]

La CN se fabrica comercialmente a partir de pulpa de celulosa con una mezcla de ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico y agua. El número promedio de grupos ésteres de nitrato por anillo se conoce como grado de sustitución (DS). Cabe resaltar que el DS no proporciona información respecto a la distribución de ésteres de nitrato presentes en el anillo. Una laca o adhesivo de CN con DS de 2.3 contendría aproximadamente 50 % de anillos trinitrados, 34 % de anillos dinitrados y 16% de anillos mononitrados. La CN completamente esterificada tendría un DS de 3.0 y 14.1 %

de contenido de nitrógeno. Los nitratos de celulosa con concentraciones altas de nitrógeno se emplean como explosivos.[9]

La CN se degrada a temperatura ambiente debido a la combinación de procesos de oxidación e hidrólisis, que son catalizados por la presencia de impurezas ácidas y radiación UV. Estas reacciones dan como resultado una reducción del peso molecular, producción de óxidos de nitrógeno y de ácido nítrico. Los anillos trinitrados son menos estables que los dinitrados y producen más fácilmente productos de descomposición mediante la hidrólisis de los ésteres de nitrato. [10]

Para emplear la CN como aglutinante hace falta incorporar cantidades significativas de plastificante, ya que por sí sola presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) entre 53 y 66 °C. Al incorporar plastificantes se facilita la formación de películas de CN. En las primeras formulaciones se empleaba a menudo alcanfor como plastificante, sin embargo en formulaciones más recientes se emplean ftalatos, principalmente ftalato de dibutilo (DBP) y ftalato de dioctilo.[7]

### 5.3.2. Pinturas acrílicas

El término *aglutinante acrílico* hace referencia a un conjunto de moléculas de alto peso molecular derivadas del ácido acrílico y metacrílico. Las propiedades físicas y químicas del aglutinante dependen del tipo y proporción de los monómeros que lo componen, así como de su grado de polimerización. [11]

En 1927 se introdujeron los primeros recubrimientos acrílicos en solución, también llamados resinas acrílicas. Más tarde en la década de 1940 surgirían las primeras pinturas acrílicas en emulsión, a menudo también llamadas látex acrílicos, que generalmente emplean copolímeros de metacrilato de metilo (MMA), acrilato de etilo (EA) y/o acrilato de n-butilo (nBA). Estas emulsiones ciertamente fueron investigadas en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial. Sin embargo, no fue hasta finales de la década de 1940 que Rohm & Haas introdujo las primeras emulsiones acrílicas comerciales, y no fue hasta la década de 1960 cuando se volvieron de uso común. [8] El desarrollo de pinturas en emulsión supuso una revolución en el sector de pinturas y recubrimientos; ya que estas podían ser aplicadas sin las estrictas precauciones de seguridad requeridas para las pinturas disueltas en compuestos orgánicos volátiles (VOC). No obstante, para

lograr su estabilización fue necesario formular pinturas más complejas que requerían de aditivos tales como tensioactivos; para la formación de micelas, modificadores de la reología, estabilizadores de pH, agentes antiespumantes, anticongelantes, agentes coalescentes, biocidas, entre otros. Además, de que las pinturas en emulsión presentan un complejo proceso de secado y no es posible volver a disolver en agua las emulsiones acrílicas una vez estas se han secado. [7,12]

### 5.3.3. Aditivos

El uso de aditivos en materiales sintéticos puede modificar sus propiedades físicas y químicas. En el caso de recubrimientos se puede modificar la formación de películas, alterar las propiedades ópticas, disminuir la temperatura de transición vítrea, modificar las propiedades mecánicas, aumentar la cantidad de sólidos, mejorar el procesamiento de la pintura, entre otras. Generalmente, los aditivos se agregan en concentraciones bajas, sin embargo, dependiendo del tipo de aglutinante se pueden incorporar hasta en un 20 % en peso como en el caso de los plastificantes para CN. Estos últimos evitan el agrietamiento de las lacas de CN además de aumentar su flexibilidad. En este caso particular los plastificantes de tipo ftalato también funcionan como disolventes de la CN. En la Tabla 1 se enlistan algunos de los aditivos poliméricos más usados en recubrimientos sintéticos. [13–16]

Tabla 1 Tipos comunes de aditivos orgánicos e inorgánicos para recubrimientos poliméricos.

Tipo	Especie química
Antioxidantes	Fenoles impedidos, lactonas, tioldipropionato, fosfitos.
Estabilizador de color	Aminas impedidas, benzofenonas, benzotiazoles, compuestos organoestánicos.
Retardante a la llama	Trióxido de antimonio, borato de zinc, compuestos bromados, compuestos clorados, compuestos organofosforados.
Plastificante	Ésteres de ácidos grasos, ésteres de ftalato, fosfatos, toluenosulfonamidas, ésteres de citrato, ésteres de acetato, parafinas cloradas.
Ayuda de procesamiento	Polietilenglicol, poliácridatos, poli (fluoruro de vinilideno), fluoroelastómeros, ceras de hidrocarburos de bajo peso molecular, poli(estireno-co-butadieno).
Pigmentos/tintes	Dióxido de titanio, negro de humo, ftalocianinas, varios otros compuestos orgánicos e inorgánicos.
Cargas/extensores	Alúmina, silicatos, caolinitas, vidrio, carbonato de calcio, diatomeas, arcillas, talcos, enlucidos.
Dispersantes	Polietilenos de bajo peso molecular, poli (etileno-co-acetato de vinilo), poliácridatos de bajo peso molecular, succinimidas.
Promotores de la adhesión	Silanos, fosfatos, ésteres de acrilato.
Bactericidas/Fungicidas	Isotiazolinas, compuestos orgánicos de estaño, compuestos orgánicos de mercurio, compuestos organoarsénicos.

### 5.3.4. Pigmentos

Los pigmentos son partículas sólidas coloridas, incoloras o fluorescentes, orgánicas o inorgánicas, finamente divididas que normalmente son insolubles y no se ven afectados químicamente por el medio en el que están incorporados. La *Society of Dyers and Colourists* clasifica los tintes y pigmentos comerciales conocidos en el *Color Index*, en el que a cada colorante le asigna un nombre de forma sistemática; formado por un par de letras que indican su modo de obtención y tonalidad, así como de un número que denota el orden cronológico en el que cada colorante fue introducido comercialmente. [17]

#### 5.3.4.1. Pigmentos orgánicos

Muchos de los primeros pigmentos orgánicos se prepararon a partir de tintes solubles en agua que se volvieron insolubles por precipitación sobre sustratos inorgánicos incoloros, tales como alúmina y sulfato de bario. Estos productos se conocen comúnmente como lacas.

Los pigmentos orgánicos tienden a clasificarse de acuerdo con su estructura química dentro de los que se pueden distinguir pigmentos: azoicos, diazoicos, antraquinonas, quinacridonas, perilenos, perinonas, ftalocianinas, polimetinas, isoindolinas. Los pigmentos azoicos constituyen el grupo de colorantes orgánicos comerciales más importante para la industria de recubrimientos. Representan alrededor del 60 al 70% de la gama de pigmentos orgánicos clásicos. Sin embargo, no hay duda de que los pigmentos orgánicos son significativamente más importantes para la obtención de colores amarillos, naranjas y rojos (es decir, que absorben en longitudes de onda más cortas 400 – 490 nm para pigmentos amarillos y naranjas). Para los colores azules y verdes usualmente se emplean pigmentos inorgánicos o a base de ftalocianinas de cobre (los cuales absorben en longitudes de 550 a 700 nm). [18–20]

La química estructural de los compuestos azoicos se complica por las posibilidades de isomería E/Z, sin embargo, muchos pigmentos azoicos comerciales contienen al menos un grupo hidroxilo orto al grupo azo, lo que da lugar a enlaces de hidrógeno intramoleculares, que previenen eficazmente su conversión en la forma Z y de esta forma estabilizan el isómero E dando lugar a la tautomería hidroxiazo/cetohidrazona. A pesar de que la mayoría de los pigmentos azoicos industriales en estado sólido se presentan casi exclusivamente en forma de cetohidrazona, es

posible identificar en solución la forma hidroxiazó de pigmentos azoicos en solución mediante  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  NMR [21].

### 5.3.4.2. Pigmentos inorgánicos

Los pigmentos inorgánicos naturales, se han utilizado como colorantes desde tiempos prehistóricos y algunos, en particular los óxidos de hierro, se emplean a la fecha. Los pigmentos inorgánicos generalmente exhiben una alta opacidad, una propiedad que puede atribuirse al alto índice de refracción resultante de la disposición atómica o iónica compacta en su estructura cristalina. En un sistema con enlaces deslocalizados, como la mayoría de los pigmentos inorgánicos, el color puede explicarse en términos de transiciones electrónicas entre su banda de valencia y de conducción. Los pigmentos inorgánicos no pueden absorber fotones con una energía menor a su band gap. ( $E_g$ ), por lo que la radiación con longitud de onda más larga ( $h\nu < E_g$ ) es transmitida o reflejada y la radiación con longitud de onda más corta ( $h\nu > E_g$ ) es absorbida. Debido a ello la coloración en los pigmentos inorgánicos se ve limitada por su  $E_g$ . Compuestos como  $E_g > 3.1$  eV (400 nm) como el ZnS no absorben radiación dentro del espectro visible por lo que son de color blanco. A medida que el  $E_g$  disminuye los pigmentos absorben radiación dentro del espectro visible y presentan diferentes coloraciones por ejemplo el CdS tiene un  $E_g = 2.4$  eV (516 nm) por lo que presenta una coloración amarilla intenso. Si el  $E_g$  del pigmento es menor a 1.7 eV (730 nm) el compuesto absorberá toda la radiación visible y tendrá una coloración negra.

A continuación se mencionan algunos de los pigmentos inorgánicos más usados en el siglo XX: [19,20,22]

Los pigmentos blancos de origen natural más usados durante el periodo clásico fueron el yeso ( $\text{CaSO}_4$ , PW25) y la creta ( $\text{CaCO}_3$ , PW18). No obstante, desde el siglo XX y en la actualidad el pigmento blanco más usado, gracias a versatilidad, es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ , PW6) el cual presenta dos formas polimórficas, rutilo y anatasa. En sus estructuras cristalinas cada ion  $\text{Ti}^{4+}$  está rodeado por seis iones  $\text{O}^{2-}$  de forma octaédrica. La forma rutilo tiene un índice de refracción más alto (2.70) que la forma anatasa (2.55), lo cual se atribuye a su estructura cristalina particularmente compacta lo que la hace más opaca.

Los pigmentos de hierro presentan una amplia gama de colores que van del amarillo y rojo, al marrón y el negro. Los pigmentos rojos de hierro PR101 y 102 consisten principalmente en óxido de hierro (III) anhidro  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los pigmentos amarillo ocre PY42 y 43, aunque a menudo se formulan como óxidos de hierro (III) hidratados, están mejor representados como óxido-hidróxidos de hierro (III),  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Los pigmentos negros de hierro constan de una mezcla no estequiométrica de óxidos de hierro (II) y (III). Los pigmentos marrones pueden derivarse de la mezcla heterogénea de óxidos y óxido-hidróxidos de hierro (II) y (III). Otros pigmentos de importancia en el ámbito de la conservación basados en óxidos simples son el óxido de cromo (III),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , (PG17) y el minio  $(\text{Pb}^{2+})_2\text{Pb}^{4+}\text{O}_4$  (PR105).

Los sulfuros y sulfoselenuros de cadmio proporcionan una gama de colores moderadamente intensos que van del amarillo al naranja y del rojo al granate. El sulfuro de cadmio,  $\text{CdS}$  (PY37), presenta dos formas polimórficas:  $\alpha$  y  $\beta$ . La forma  $\alpha$  es más estable y presenta coloración amarilla. Cuando los iones de cadmio son reemplazados por iones de zinc, se obtienen pigmentos con coloración amarillo verdoso, mientras que la sustitución con iones de azufre por selenio da lugar a sulfoselenuros de color naranja, rojo y granate (PO20 y PR 108), según el grado de sustitución. En todos estos pigmentos, sin embargo, se conserva la estructura  $\alpha$ - $\text{CdS}$ .

Los cromatos de plomo proporcionan una gama de colores que van del amarillo verdoso al naranja y el rojo amarillento. Los pigmentos amarillos de tono medio son esencialmente  $\text{PbCrO}_4$  puro (PY 34) en su forma de monoclinica. La incorporación de iones sulfato da lugar a las coloraciones amarillo limón. Los tonos más verdes consisten en soluciones sólidas de  $\text{PbCrO}_4$  y  $\text{PbSO}_4$ , con estructura cristalina ortorrómbica. La incorporación de aniones de molibdato da lugar a tonos naranja y rojo claro (PR104).

El término negro de humo se refiere a un grupo de productos industriales bien definidos, fabricados para proporcionar una distribución de tamaño de partículas controlada que determina su calidad óptica. Aunque el negro de carbón prácticamente siempre se clasifica como un pigmento inorgánico, habría alguna justificación para clasificar el producto entre los pigmentos orgánicos de alto rendimiento.

## 5.4. Técnicas de análisis de objetos del patrimonio cultural

A pesar del desarrollo actual en técnicas instrumentales de análisis químico, la caracterización de muestras procedentes de obras pictóricas patrimoniales es complicada; debido a su tamaño reducido, a los procesos de envejecimiento o alteración que haya sufrido la obra, así como de su manufactura de carácter único, que puede ser especialmente complicada dependiendo de las técnicas que haya empleado el artista. Por todo ello, es necesario la combinación de diferentes técnicas instrumentales para caracterizar los materiales empleados en su manufactura.

En esta sección se presentan las técnicas analíticas empleadas en la presente investigación, así como ejemplos de su uso en la caracterización de objetos del patrimonio cultural.

### 5.4.1. Técnicas microscópicas

#### 5.4.1.1. Microscopía electrónica de barrido

El funcionamiento del SEM se basa en el enfoque mediante lentes condensadoras de electrones acelerados a energías típicamente entre 0.1 y 30 KeV para formar un haz enfocado de electrones, el cual interactúa con la muestra y al hacerlo puede generar respuestas tales como: rayos X característicos, electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger; e incluso, dependiendo del material, catodoluminiscencia. Cada una de estas respuestas proporciona diferente información del material como pueden ser densidad, composición elemental y textura de la muestra que son empleadas para generar imágenes virtuales de la superficie de la muestra con acercamientos de hasta 300 000x.[23]

La técnica de SEM se ha utilizado ampliamente en el estudio de obras pictóricas del patrimonio cultural, principalmente para la identificación componentes inorgánicos como pigmentos, aglutinantes, cargas y extensores, por ejemplo:

- El estudio en combinación con SEM-EDS de muestras de pinturas al óleo de Vincent Van Gogh (1853-1890), Rafał Hadziwicz (1803-1886) y Peder Severin Krøyer (1851-1909), en las cuales se analizaron pigmentos y cargas inorgánicas de forma semicuantitativa como: blanco de plomo ( $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ ), blanco de Zinc ( $\text{ZnO}$ ), óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), bermellón ( $\text{HgS}$ ), azul de Prusia ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ), azul de cobalto ( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), azul ultramar



( $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{Na}_2\text{S}$ ), amarillo de cadmio ( $\text{CdS}$ ), amarillo de cromo ( $\text{PbCrO}_4 + \text{PbSO}_4$ ), amarillo ocre ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), amarillo de Nápoles ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ), negro de hueso, negro carbón, sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), carbonato calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ). [24–27]

- Estudio de obra mural como los frescos del siglo XVII del palacio Pitti en Florencia realizados por Ciro Ferri o los murales del siglo XVI y XVII en las iglesias de la Misericordia y de Nuestra Señora de la Victoria; estas dos últimas ubicadas en Portugal. En estos tres casos se identificaron los aglutinantes y pigmentos inorgánicos presentes en los murales. [28–30]

## 5.4.2. Técnicas Espectroscópicas

### 5.4.2.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

La espectroscopía de RMN se basa en la irradiación de una muestra con un pulso de radio frecuencias (RF) de alta energía y corta duración a una frecuencia discreta (frecuencia portadora), bajo un campo magnético constante ( $B_0$ ). Cuando los espines nucleares en la muestra son perturbados con un pulso de RF, estos precesan a la frecuencia de Larmor característica del núcleo para regresar al equilibrio térmico. Al regresar al equilibrio término los espines nucleares inducen una corriente dependiente del tiempo denominada decaimiento libre de la inducción (FID), que disminuye a medida que los espines nucleares se relajan. La transformada de Fourier de la FID cambia del dominio de tiempo a frecuencia, cuya señal es obtenida para generar el espectro de RMN.

La información química obtenida mediante RMN es de gran utilidad para la caracterización material de las obras pictóricas del patrimonio cultural, especialmente en la identificación de aditivos, pigmentos y aglutinantes por técnicas bidimensionales (Tabla 2). Algunos ejemplos de la aplicación de la técnica en la conservación del patrimonio cultural se mencionan a continuación:

- Estudio de pinturas y recubrimientos a base de aglutinantes orgánicos tanto sintéticos como naturales, por ejemplo: pinturas alquilandizas, yema de huevo, aceites vegetales, poli(metacrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), entre otros. [31,32]



- Estudios de envejecimiento acelerado de materiales de uso artístico. [33,34]
- Comparación del envejecimiento acelerado de materiales de referencia con obras del patrimonio cultural que hayan sufrido modificaciones por envejecimiento natural. [35–40]

Tabla 2 Experimentos 2D NMR empleados en el análisis de obras del patrimonio cultural.

Técnica	Descripción
COSY	Identificación de acoplamientos: espín-espín entre protones
HSQC	Identificación de correlaciones heteronucleares $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ a un enlace de distancia
HMBC	Identificación de correlaciones heteronucleares $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ a dos y tres enlaces de distancia

#### 5.4.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía IR es ampliamente empleada en el estudio de objetos del patrimonio cultural, ya que es una técnica versátil, no destructiva, y dependiendo del equipo, puede ser portátil. Además, para facilitar la identificación de materiales de uso artístico existen bases de datos en línea disponibles de forma gratuita. [41–43]

La espectroscopía infrarroja se basa en la interacción de la componente del campo eléctrico oscilante de la radiación infrarroja con el momento dipolar eléctrico oscilante en la molécula. La radiación infrarroja es absorbida como energía de excitación vibracional, provocando un cambio en el momento dipolar de la molécula al vibrar, por lo que cualquier cambio de dirección o magnitud del dipolo durante una vibración da lugar a un dipolo oscilante que puede interactuar con la componente del campo eléctrico oscilante de la radiación infrarroja, dando lugar a la absorción de radiación.

A continuación, se mencionan algunos ejemplos del uso de la técnica en ciencias de la conservación:

- Caracterización de aglutinantes comerciales comúnmente empleados por restauradores. Se han identificado poliolefinas, poliestireno de alta y baja densidad, poli(acetato de vinilo) (PVAc), poliamidas, poliacrilatos, politereftalato de etileno (PET), policarbonatos, entre otros materiales. [45]
- Identificación de materiales orgánicos e inorgánicos, por ejemplo: aglutinantes sintéticos, cargas inorgánicas, pigmentos, aditivos, entre otros componentes. [45]

- Caracterización de muestras de obras pictóricas con técnicas de manufactura y materiales muy diversos como en grafitis, murales, pinturas de caballete al óleo, o que emplean resinas alquidáticas, acrílicas, PVAc, poliestireno y demás materiales. [47]
- Estudio de envejecimiento acelerado de materiales de uso artístico. [47]
- Investigación de mecanismos de deterioro en materiales sintéticos como poliacrilatos, resinas alquidáticas, nitrocelulosa entre otros aglutinantes. [37,48–50]

# 6. METODOLOGÍA

## 6.1. Muestras

Las muestras de la obra *Paisaje Abstracto* de Rafael Coronel fueron proporcionadas por las restauradoras Gilda Salgado Manzanares del Museo Nacional de Antropología y Ana Lizeth Mata Delgado de la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía “Manuel del Castillo Negrete”.

Las muestras de las obras *Aurora de México* y *Muerte al Invasor* realizadas por David Alfaro Siqueiros fueron proporcionadas por el Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM.

## 6.2. Técnicas de análisis

### 6.2.1. Espectroscopía 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  $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ . 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 procesamiento y análisis de los espectros.

### 6.2.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Para el análisis por RMN se pesaron aproximadamente 5 mg de pintura en viales de 4 mL. Se adicionaron 0.6 mL de cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) 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.

#### 6.2.2.1. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear

Se empleó un espectrómetro Bruker Avance III HD 700 MHz para  $^1\text{H}$  (campo magnético de 16.44 T, equipado con una sonda criogénica CPTCI (criosonda) de tres canales para  $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$  con bobina de gradientes en el eje z.

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

### 6.2.2.2. Procesamiento de espectros 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.

### 6.2.3. Microscopía electrónica de barrido y espectrometría por dispersión de energía de Rayos X

Las micrografías y mapeos químicos elementales fueron obtenidos con un microscopio electrónico de barrido marca Carl Zeiss modelo EVO MA25 LSM 800 equipado con una microsonda QUANTAX EDS X-Flash 30 mm<sup>2</sup> en modo presión variable con electrones retrodispersados y secundarios. Las condiciones y parámetros para obtener cada imagen están descritos al pie de cada figura.

Las muestras fueron incluidas en sección transversal en resina metacrílica p(dimetacrilato de tetrametileno-co-metacrilato de metilo) Struers ClaroCit Liquid y posteriormente pulidas con lijas de carburo de silicio. Las muestras en sección transversal se montaron con cinta de carbón sobre el porta muestras para promover su conductividad, además, se indujo un flujo de nitrógeno para evitar la carga electromagnética sobre la superficie.

### 6.2.4. Microscopía óptica

Se empleó un microscopio Axioimager Carl ZEISS, con resolución de 1600 x 1200 pixeles 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 5X, 10X, 20x, 50x y 100x.

### **6.2.5. Microscopía Digital por fibra óptica**

Se empleó el microscopio digital de fibra óptica, denominado de super-resolución Keyence VHX-5000, con poder de resolución igual a 1600 x 1200 píxeles virtuales. En algunas imágenes se estudió la superficie para visualizar la topografía. La magnificación empleada fue de 20x.

# 7. Resultados: Panel mural *Aurora de México*

## 7.1. Análisis por Microscopía Digital

En la Figura 5a se observa una micrografía de la sección transversal de la muestra, en la cual se pueden ver de abajo hacia arriba, restos de fibras de tono beige que corresponden al soporte de Celotex. Sobre dichas fibras se denota una gruesa capa de chapopote de color rojizo, pardo y negro. Encima se pueden ver múltiples capas de pintura superpuestas de tonos grises, naranjas, azules y verdes entremezclados. Al observar la sección trasversal de la muestra bajo luz UV con filtro de 460 a 490 nm (Figura 5b) la respuesta puede dividirse en dos capas principalmente: la preparación de tonos pardos y rojizos, sobre ella las capas pictóricas a base de CN absorben la luz UV, por lo que se ven de un tono negro verdoso.

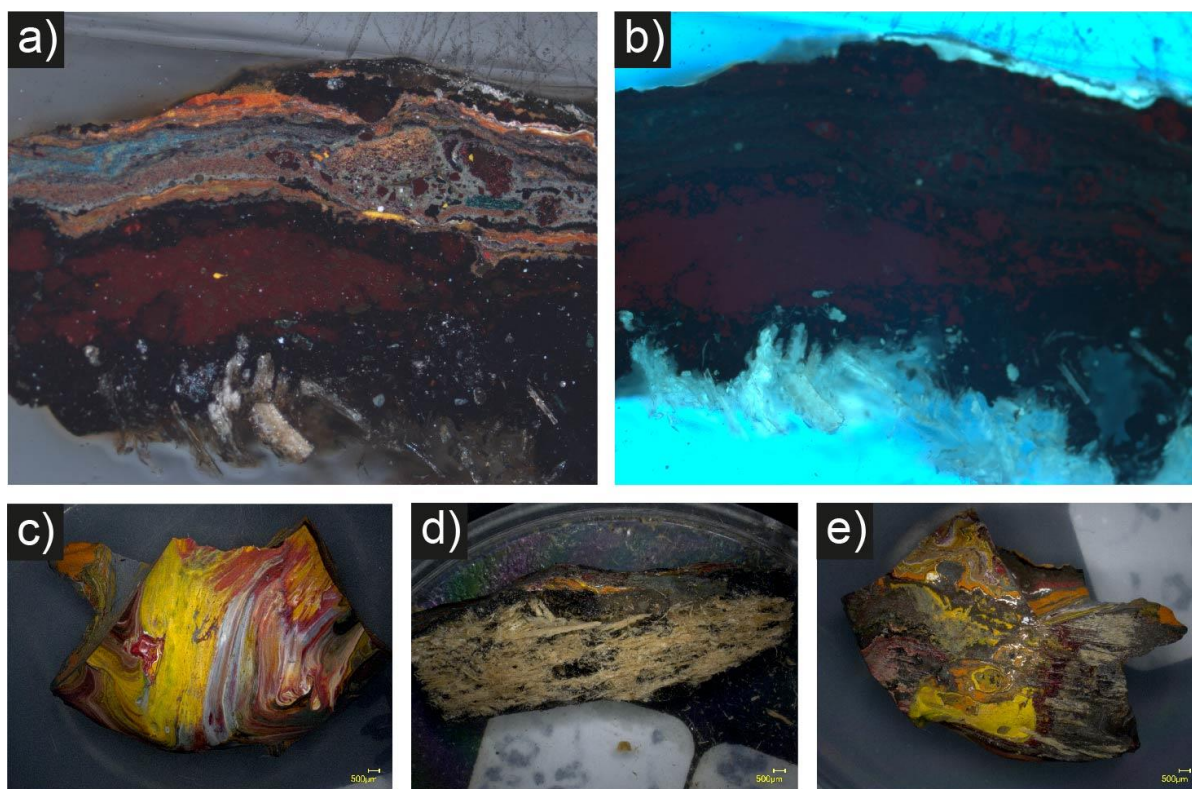


Figura 5 Micrografía de la sección transversal de la muestra de la obra *Aurora de México*: (Aumento: 5X) a) con luz polarizada, b) con filtro UV de 460 a 490 nm (FTIC). Imágenes estereoscópicas: c) anverso de la muestra, d) reverso con restos de bastidor y chapopoteha e) vista de canto.



En la Figura 5c-e se presenta la muestra antes de la preparación bajo el microscopio de super-resolución. La complicada estratigrafía que se observa se debe a que el pintor chorreó la pintura directamente sobre el panel. En la Figura 5d y e se muestra el reverso de la muestra con restos de la preparación de chapopote y fibras del soporte de Celotex.

## 7.2. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X

En la Figura 6 se presenta la micrografía de electrones retrodispersados (BSE) en la que se pueden distinguir las capas pictóricas como múltiples fases sólidas, de espesor variable entre los 20 y 200  $\mu\text{m}$ . Algunas de las capas o fases presentan regiones granuladas con cargas inorgánicas en diferentes formas que se distinguen por su mayor contraste y presentan tamaños de entre 10 y 50  $\mu\text{m}$ .

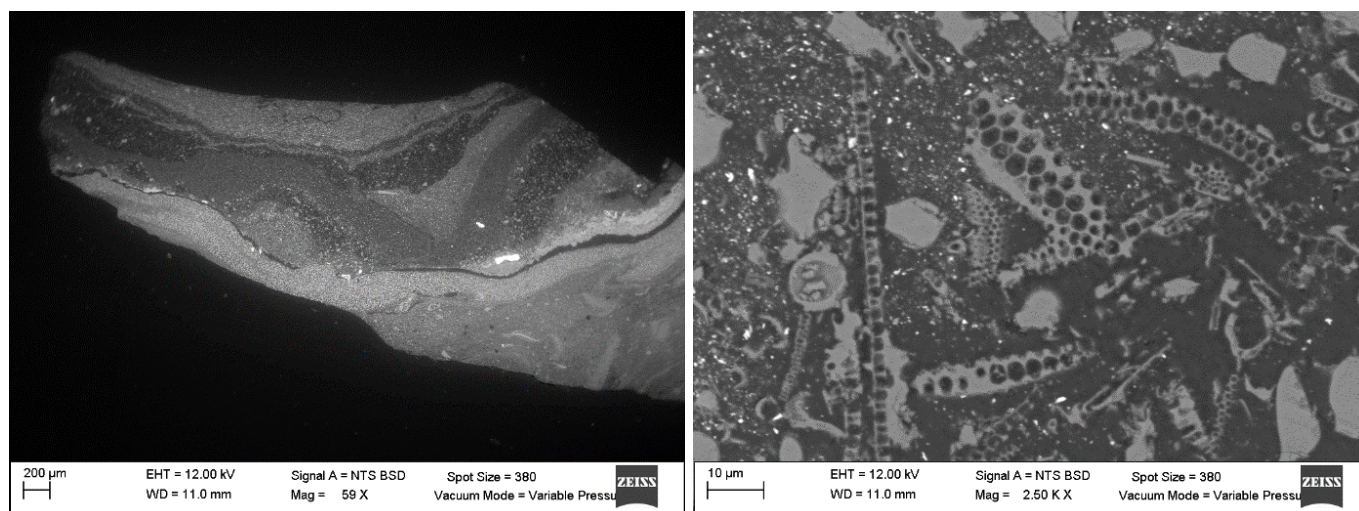


Figura 6 Micrografías de la muestra Aurora de México. a) Imagen SEM (BSD, 12.0 kV, 59x). b) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 2.50 Kx) de frústulas de diatomeas.

En la Figura 7 se muestra la micrografía BSE de las regiones analizadas mediante SEM-EDS así como los mapas individuales (Figura 7c-k) para los elementos Cr, S, Pb, Al, Si, O, Na, Ti y Fe además de la superposición de los mapas en una sola imagen (Figura 7b). En la Tabla 12 de la sección de Anexos II se reportan los porcentajes normalizados en masa para cada región señalada en la micrografía.

### 7.2.1. Pigmentos

En las Figura 7c, d y e se observan los mapas de los elementos Cr, S y Pb, los cuales presentan mayor porcentaje en peso (wt %) en las mismas regiones. La presencia de estos tres elementos en la misma región indica la presencia de amarillo de cromo ( $\text{PbCrO}_4 + \text{PbSO}_4$ ).

En el mapa de la Figura 7j se muestra la distribución de Ti en la muestra. La presencia de Ti podría atribuirse al pigmento blanco de titanio  $\text{TiO}_2$  que como se mencionó en la sección de antecedentes es el pigmento blanco más ampliamente usado hasta la fecha.

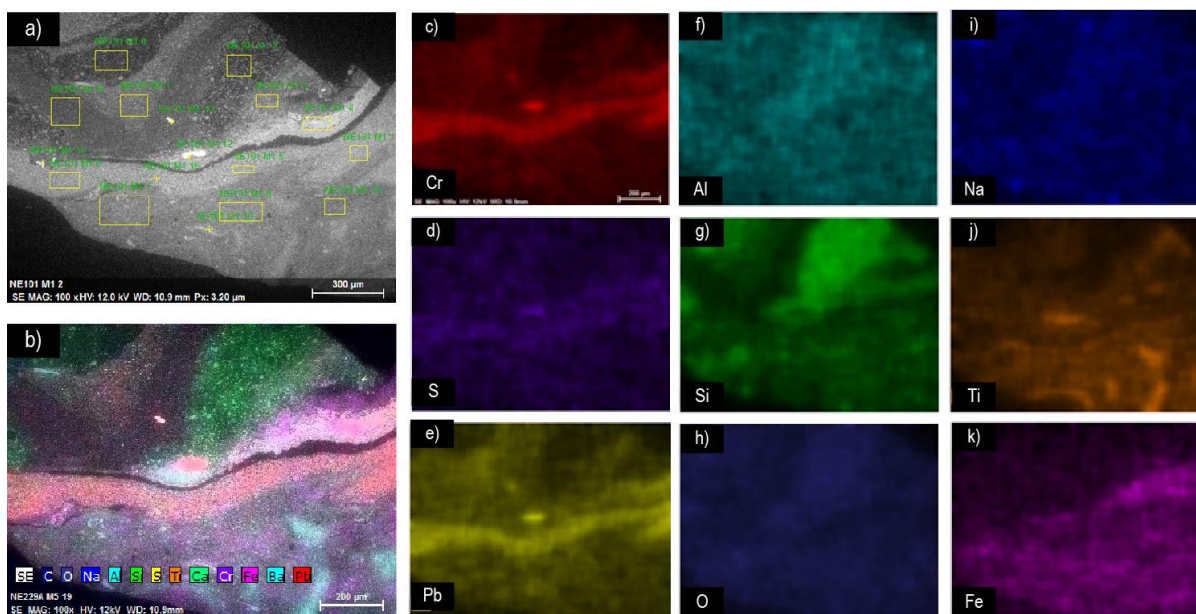


Figura 7.- Micrografías de la muestra de Aurora de México. a) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 100x) b) Mapeo EDS multielemental (12.0 kV, 100x). c-k) Mapeos de elementos predominantes: Cr, S, Pb, Al, Si, O, Na, Ti y Fe.

La presencia de Si, Na y Al (Figura 7g,i,f) podría atribuirse a algún aluminosilicato, sin embargo, se descarta la posibilidad de encontrar azul ultramar  $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{Na}_2\text{S}$  ya que Siqueiros como parte de su movimiento mural buscaba sustituir los pigmentos artísticos convencionales por pigmentos producidos industrialmente.

La presencia de hierro en la muestra podría atribuirse a diferentes pigmentos tales como rojo óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), amarillo ocre ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) o incluso azul de Prusia ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ); sin embargo, no es posible distinguir estos tres pigmentos únicamente con SEM-EDS, se requerirían otras técnicas analíticas como espectroscopía Raman o difracción de Rayos X.



### 7.2.2. Cargas

La Figura 8a es una micrografía BSE, en la que se observan microestructuras alargadas con poros u oquedades que fueron identificadas como frústulas de diatomea. En dichas estructuras se detectó mayor porcentaje normalizado en masa de Si. Esta biosilica o tierra de diatomeas debió ser añadida por Siqueiros para obtener un acabado mate en la pintura de CN. En el mapa multielemental resalta la presencia de Si (Figura 8b), así como en el espectro EDS de la región señalada (Figura 8c).

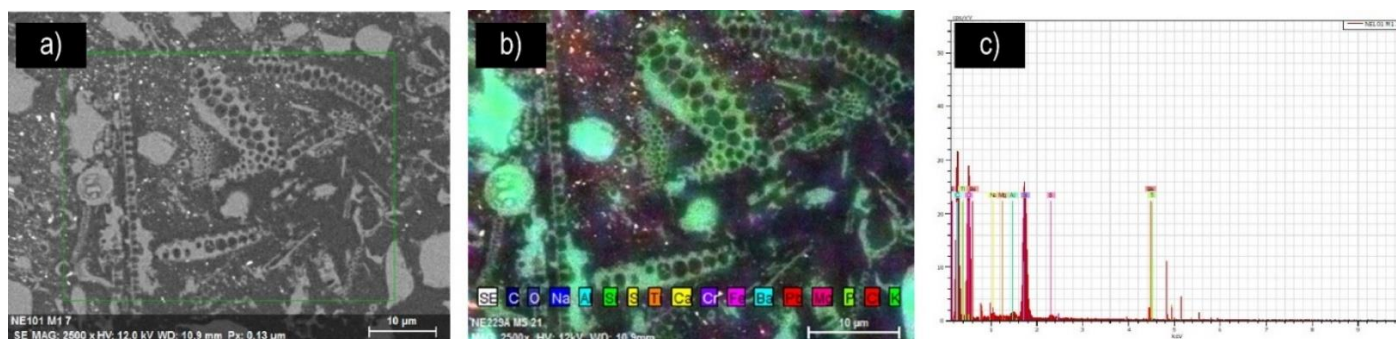


Figura 8 Micrografías de la muestra Aurora de México. a) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 2500x). b) Mapeos EDS (12.0 kV, 2500x) se observa la presencia de Si en verde. c) Espectro EDS (12.0 kV). Los porcentajes de composición se muestran en el Anexo II en la Tabla 12.

### 7.3. Análisis por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Para el estudio de la obra por RMN, se tomaron dos fragmentos de la muestra. En DMSO- $d_6$  se estudió el aglutinante y en  $CDCl_3$  se estudiaron los pigmentos y los aditivos. Los espectros bidimensionales de cada muestra, y la elucidación de cada compuesto se muestran en la sección de Anexos I (p58).

#### 7.3.1. Aglutinante

En la Figura 9 se muestra el espectro  $^1H$ -RMN de la muestra de la obra *Aurora de México* en DMSO- $d_6$ , la señal en  $\delta = 2.50$  ppm corresponde al solvente residual no deuterado. En esta obra se cuenta con el registro histórico de que fue realizada con lacas de CN. Las múltiples señales observadas entre  $\delta = 3.0$  y  $6.0$  ppm son consistentes con señales del aglutinante semi sintético de CN, cuya estructura fue identificada por comparación con datos reportados en la literatura. [51,52] En la Tabla 3 se reporta la asignación de la CN y los  $\delta$  de  $^1H$  y  $^{13}C$  que se obtuvieron del espectro

ed-HSQC que se encuentra en el Anexo I (Figura 28, p58). Las otras señales observadas en el espectro podrían corresponder a aditivos y pigmentos orgánicos que se estudiaron en la muestra preparada con  $\text{CDCl}_3$ .

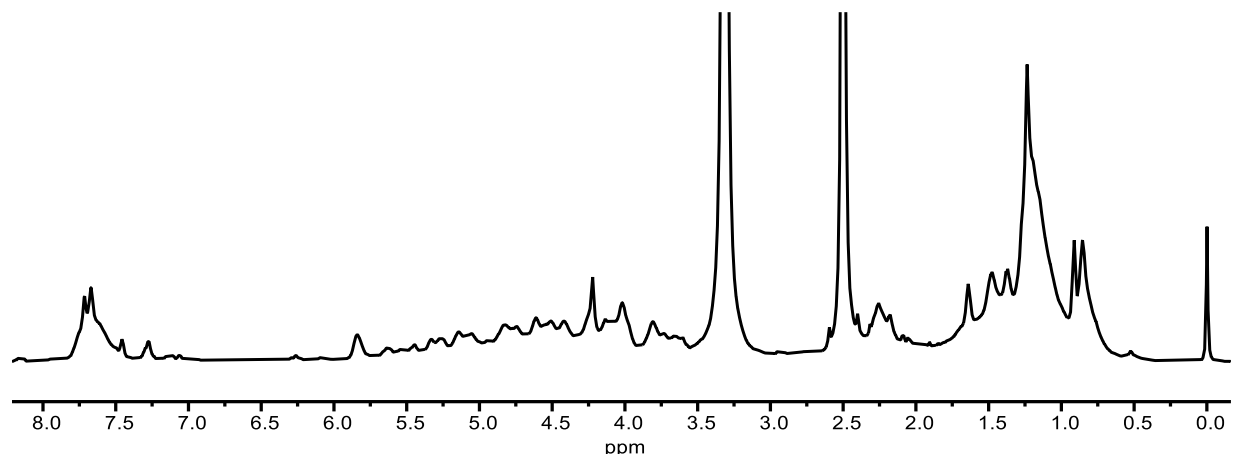


Figura 9 Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) de la muestra de la pintura *Aurora de México*.

Tabla 3 Estructura, asignación y desplazamientos químicos obtenidos del espectro ed-HSQC (700 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) de la CN en la muestra de la obra: *Aurora de México*.

No.	$\delta_{\text{H}}$ ppm (J, Hz)	$\delta_{\text{C}}$ ppm	Estructura/Nombre/Asignaciones
1	5.05 (bs)	98.10	<p style="text-align: center;">Nitrocelulosa</p>
1'	5.14 (bs)	96.51	
1''	4.59 (bs)	102.68	
2	5.11 (bs)	77.26	
2'	4.75 (bs)	82.16	
2''	3.2 (bs)	69.59	
3	5.83 (bs)	78.51	
3'	5.61 (bs)	69.78	
3''	5.31 (bs)	83.44	
4	4.1 (bs)	75.77	
4'	3.66 (bs)	77.36	
4''	3.77 (bs)	75.49	
5	4.06 (bs)	70.00	
5'	3.66 (bs)	77.36	
5''	3.77 (bs)	75.49	
6	4.74 (bs)	70.87	
6'	4.41 (bs)	70.30	
6''	4.79 (bs)	70.68	

### 7.3.2. Aditivos

En la Figura 10 se encuentra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra en  $\text{CDCl}_3$ , posteriormente se describe paso a paso el proceso de elucidación de los aditivos encontrados y en la Tabla 4 se reportan los  $\delta$   $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , la asignación de cada estructura, las correlaciones observadas en los espectros 2D y la integración de las señales en algunos casos.

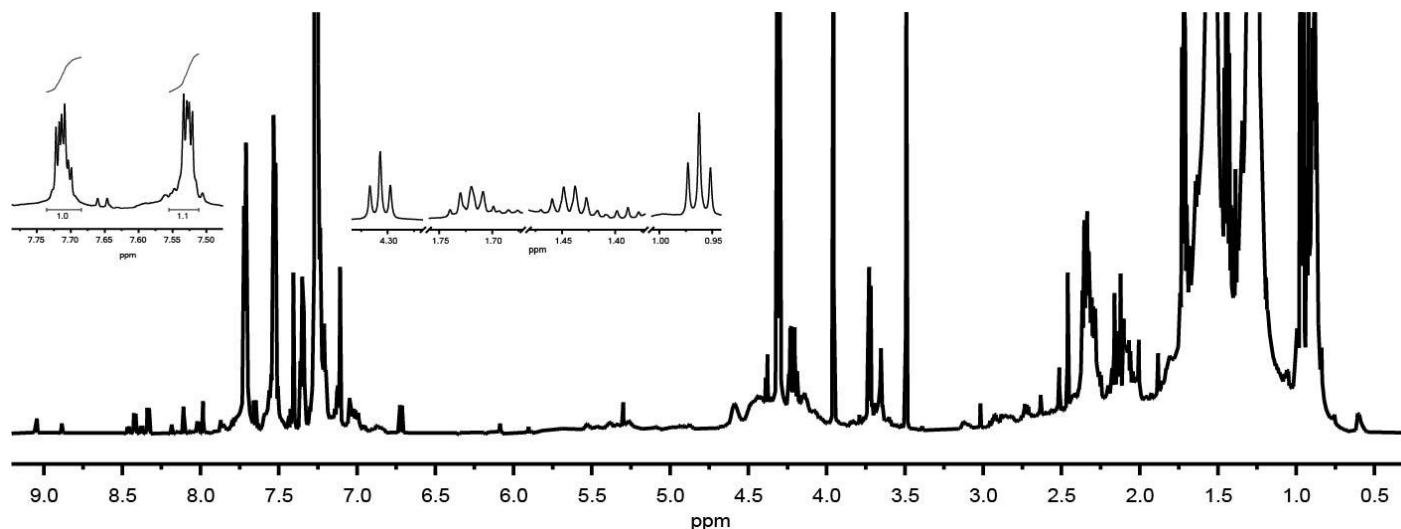


Figura 10 Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de muestra de la pintura: *Aurora de México*.

**Elucidación de la estructura de ftalatos:** En el espectro  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 10) se observan dos dobles de dobles (dd) con acoplamiento orto y para (5.8 y 3.4 Hz) en  $\delta_{\text{H}} = 7.53$  (H1) y 7.71 ppm (H2), los cuales integran en proporción 1:1. Estas señales muestran correlación entre sí en el espectro COSY (Anexo I, Figura 30, p60) y se identifican como metinos aromáticos en el espectro ed-HSQC (Anexo I, Figura 35, p63). 1H y 2H correlacionan en el espectro HMBC (Anexo I, Figura 35, p63) con el carbono cuaternario en  $\delta_{\text{C}} = 132.63$  ppm (C3). Esto indica que pertenecen a un sistema aromático disustituido AA'BB' (Figura 11a).

En el espectro HMBC las señales de protón en  $\delta_{\text{H}} = 4.22$  y 4.31 ppm, así como H2 correlacionan con la señal de carbono de carbonilo en  $\delta_{\text{C}} = 167.91$  ppm (C4). Esto podría indicar la presencia de un compuesto disustituido por diferentes ésteres, sin embargo, las señales en  $\delta_{\text{H}} = 4.22$  y 4.3 ppm se identificaron en el espectro ed-HSQC como metilenos, los cuales integran en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN en proporción 1:3 respectivamente, lo cual indica que se encuentran en diferente proporción

y no pertenecen a la misma molécula. Además, en la literatura se reporta el uso de diferentes ftalatos como plastificantes para las lacas de CN.[9] La correlación de las señales en  $\delta_H = 4.22$  y 4.31 ppm con  $4C$  indica la presencia de dos ftalatos diferentes.

### Ftalato A

El protón en  $\delta_H = 4.22$  ppm (H5) se identifica como un metileno en el espectro ed-HSQC con  $\delta_C = 68.32$  ppm (5C). Como se mencionó anteriormente H2 y H5 correlacionan en el espectro HMBC con C4, lo cual indica que el sistema aromático AA'BB' está disustituido por dos grupos éster (Figura 11b).

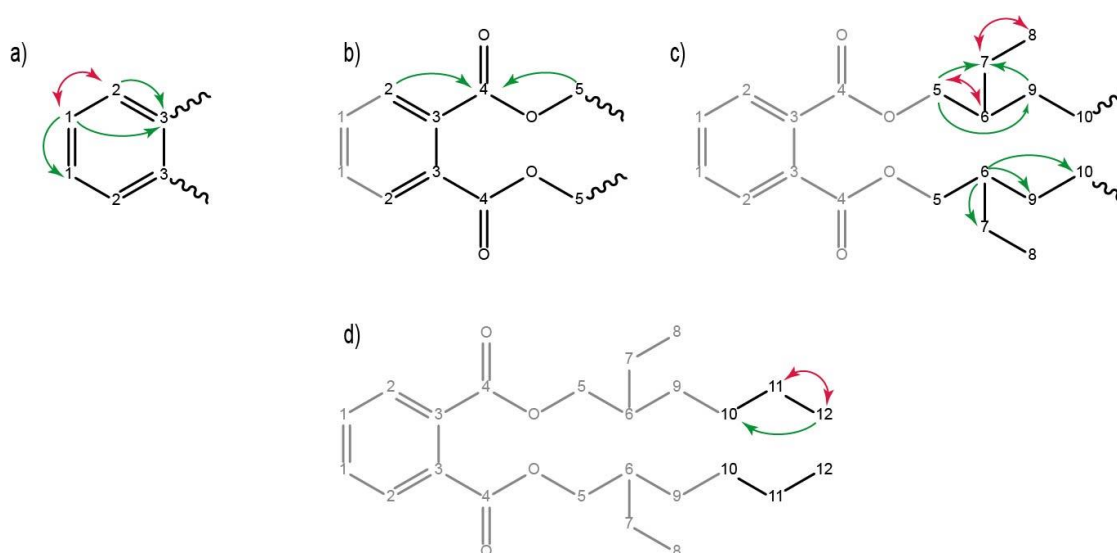


Figura 11 Elucidación del bis(2-etilhexil) ftalato. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC.

H5 correlaciona en el espectro HMBC con los carbonos en  $\delta_C = 23.92$  (C7) y 30.53 (9C) ppm y con el carbonilo C4, además en el espectro COSY correlaciona con la señal de protón en  $\delta_H = 1.69$  ppm (H6). En el espectro ed-HSQC se identifica a H6 como un metino con  $\delta_C = 38.90$  ppm (C6). H6 correlaciona en el espectro HMBC con C7, C9, y con el carbono en  $\delta_C = 29.09$  (C10) ppm. En el espectro ed-HSQC se identifica a C7, C9 y C10 como metilenos con  $\delta_H = 1.42$  (7H), 1.36 (9H) y 1.30 (H10) ppm respectivamente. En el espectro COSY H7 correlaciona con la señal de protón en  $\delta_H = 0.93$  ppm (H8), que en el espectro ed-HSQC se identifica como un metilo con  $\delta_C = 11.12$  ppm (C8). Por lo que se puede interpretar que C6 se encuentra sustituido por un etilo y que los

carbonos de metilenos C9 y C10 se ubican a dos y tres enlaces respectivamente del protón de metino H6 (Figura 11c).

Por otra parte, en espectro COSY la señal de protón en  $\delta_H = 0.89$  ppm (H12) correlaciona con el protón en  $\delta_H = 1.31$  ppm (H11), Estas señales se identifican en espectro ed-HSQC como perteneciente a un metilo ( $\delta_C = 14.20$  ppm, C12) y a un etilo con ( $\delta_C = 22.82$  ppm, C11) respectivamente. En el espectro HMBC H12 correlaciona con C10, lo cual indica la sustitución de un grupo butilo en el carbono terciario C6. La estructura es simétrica por lo que el primer ftalato identificado es: el bis(2-etilhexil) ftalato (Figura 11d).

### Ftalato B

Retomando la señal del segundo ftalato identificada en  $\delta_H = 4.31$  ppm (H5), se observa en el espectro  $^1\text{H-RMN}$  (Figura 10) que su multiplicidad corresponde a un triplete. Esta señal correlaciona en el espectro COSY (Anexo I, Figura 32, p62) con el quintuplete en  $\delta_H = 1.72$  ppm (H6) que a su vez correlaciona con el sextuplete en  $\delta_H = 1.44$  ppm (H7) y finalmente con el triplete en  $\delta_H = 0.96$  ppm (H8) lo cual indica la presencia del dibutil ftalato en la muestra (Figura 12).

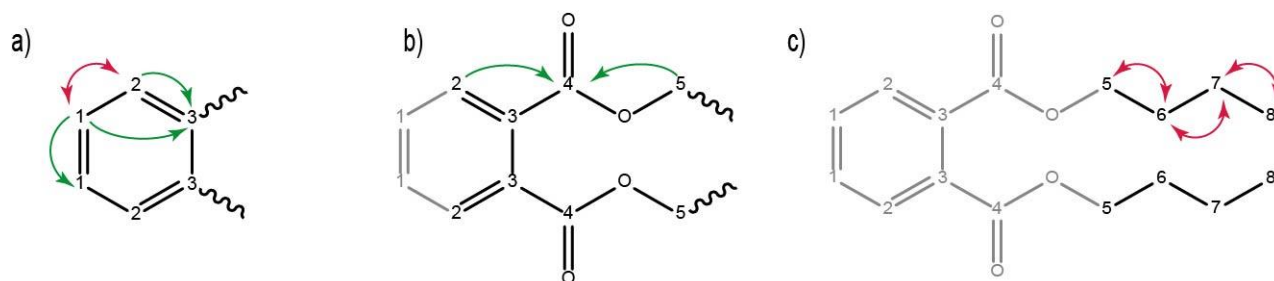


Figura 12 Elucidación del dibutil ftalato. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC.

**Elucidación de la estructura de triglicéridos:** En el intervalo de  $\delta_H = 2.27$  a  $2.37$  ppm del espectro  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 10) se observan múltiples señales aglomeradas. En el espectro ed-HSQC (Anexo I, Figura 35, p65) en la misma región se pueden identificar principalmente dos señales de metilenos con  $\delta_{H/C} = 2.32/34.07$  (H/C4) y  $2.36/33.62$  (H/C4') ppm. Las señales H4 y H4' correlacionan en el espectro HMBC (Anexo I, Figura 35, p65) con los carbonilos en  $\delta_C = 173.67$  (C3) y  $173.61$  (C3') ppm respectivamente. H4 y H4' correlacionan en el espectro COSY (Anexo I, Figura 36, p66) con los protones en  $\delta_H = 1.61$  (H5) y  $1.65$  (H5') ppm respectivamente. En el

espectro ed-HSQC se identifican estas señales como metilenos con  $\delta_C = 27.92$  (C5) y  $24.92$  (C5') (Figura 13a).

En el espectro HMBC H5 y H5' correlacionan con una señal ancha en el intervalo de  $\delta_C = 24.92$  y  $29.71$  ppm (C6 y C6'), en el espectro ed-HSQC la señal ancha con centro en  $\delta_H = 1.26$  ppm (H6) correlaciona con C6 y C6'. En el espectro HMBC la señal H6 correlaciona con señales de carbono magnéticamente similares a C6. En el espectro ed-HSQC se identifican estas señales como múltiples metilenos; lo cual podría indicar la presencia de una cadena de carbonos. En el espectro HMBC se identifica la correlación del protón en  $\delta_H = 0.88$  (H7) ppm con la señal ancha de metilenos (C6 y C6'), esta señal se identifica como un metilo en el espectro ed-HSQC con  $\delta_C = 14.35$  ppm (C7). Cabe resaltar que en el espectro HMBC no se identifica la correlación de la señal ancha de metilenos (C6 y C6') con alguna señal de carbono con doble enlace, por lo que esta cadena de carbonos podría tratarse de un éster derivado de algún ácido grado saturado como ácido láurico, mirístico palmítico o esteárico (Figura 13b).

Por otra parte, en el espectro ed-HSQC las señales de metileno en  $\delta_H = 4.30$  (H2) y  $4.15$  (H2') ppm correlacionan a un enlace con el carbono en  $\delta_C = 62.25$  ppm (C2), lo cual indica que estas dos señales pertenecen al mismo metileno. En el espectro COSY H2 correlaciona con la señal de protón en  $\delta_H = 5.26$  (H1) ppm que en el espectro ed-HSQC se identifica como un metino con  $\delta_C = 69.23$  ppm (C1). En el espectro HMBC H2 correlaciona con C3'. Lo cual podría indicar la presencia de algún triglicérido (Figura 13c). Es poco probable que el triglicérido elucidado se haya empleado como aglutinante ya que David Alfaro Siqueiros en la década de 1940 buscaba evitar las técnicas convencionales de pintura, por lo que el triglicérido se podría tratar de un aditivo adicionado para modificar las propiedades físicas de la pintura.

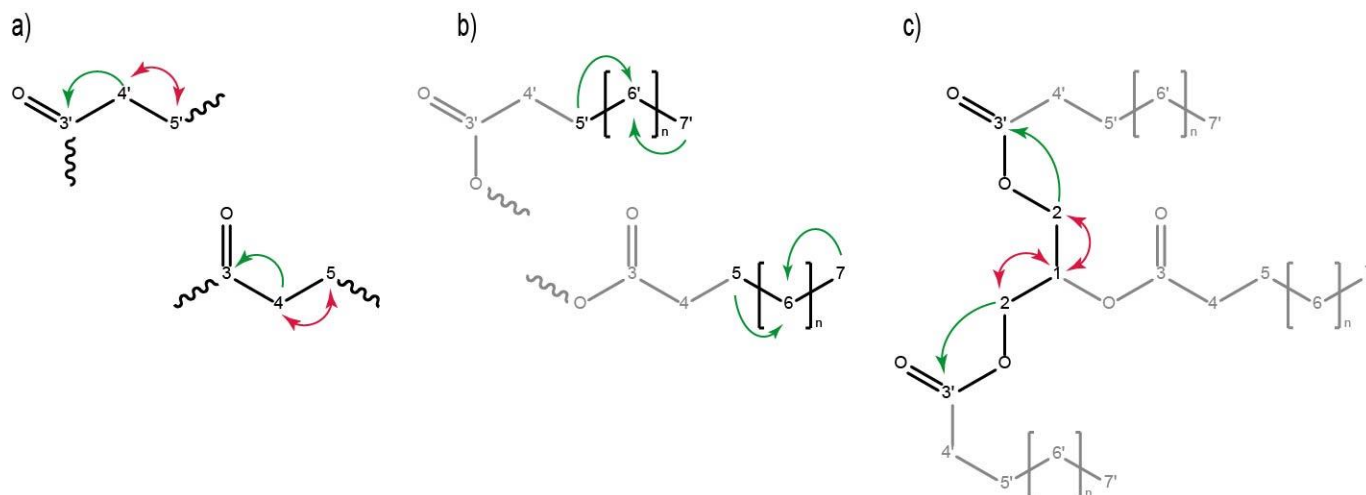


Figura 13 Elucidación de triglicéridos. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC.

**Elucidación de la estructura de trimetacresilfosfato:** En el espectro ed-HSQC (Anexo I, Figura 37, p67) se identifica un metilo en  $\delta_{H/C} = 2.34/21.28$  ppm (H/C7) el cual correlaciona en el espectro HMBC (Anexo I, Figura 37, p67) con las señales de carbono en  $\delta_C = 120.96$  (C6),  $126.37$  (C4) ppm y con el carbono cuaternario en  $\delta_C = 140.26$  (C5) ppm.

En el espectro ed-HSQC las señales de protón de metino en  $\delta_H = 7.05$  (H6) y  $7.01$  (H4) ppm correlacionan a un enlace con C6 y C4 correspondientemente. En el espectro COSY (Anexo I, Figura 38, p68) H4 correlaciona con la señal en  $\delta_H = 7.21$  ppm (H3) el cual a su vez correlaciona con la señal en  $\delta_H = 7.03$  ppm (H2). Finalmente, en el espectro HMBC H3 correlaciona con el carbono cuaternario en  $\delta_C = 150.72$  ppm (C1) lo cual indica la presencia de un sistema aromático tipo ABCD 1,3-disustituido. Esta estructura aromática podría atribuirse al trimetacresilfosfato que es empleado como plastificante y retardante a la llama en pinturas a base de CN (Ver Tabla 4).

### 7.3.3. Pigmentos

En el espectro HMBC (Anexo I, Figura 33, p63) la señal de protón en  $\delta_H = 2.46$  ppm (H7) correlaciona con las señales de carbono en  $\delta_C = 125.97$  (C1) y  $136.82$  (C3) ppm y con el carbono cuaternario en  $\delta_C = 134.56$  ppm (C2). En el espectro ed-HSQC (Anexo I, Figura 33, p63) las señales de protón en  $\delta_H = 8.11$  (H1) y  $7.55$  (H3) ppm correlacionan con C1 y C3 respectivamente. H1 es un singulete que correlaciona en el espectro HMBC con el carbono cuaternario en  $\delta_C =$



137.32 ppm (C6). En el espectro COSY H3 correlaciona (Anexo I, Figura 34, p64) con la señal de protón en  $\delta_H = 8.33$  ppm (H4); ambas señales tienen multiplicada de doblete. En el espectro HMBC H4 correlaciona con la señal del carbono cuaternario en  $\delta_C = 135.76$  ppm (C5), por lo que se identifica un sistema aromático tipo ABC 1,2,4-trisustituido (Figura 14a).

Por otra parte, en el espectro COSY se observa la correlación del doblete en  $\delta_H = 8.42$  ppm (H11) con la señal en  $\delta_H = 7.53$  ppm (H12), la cual a su vez correlaciona con el triplete en  $\delta_H = 7.42$  ppm (H13) y este a su vez con la señal en  $\delta_H = 7.51$  ppm (H14). En el espectro ed-HSQC estas cuatro señales de protón (H11–14) correlacionan con las señales de carbono en  $\delta_C = 122.96$  (C11), 129.69 (C12), 127.79 (C13) y 129.29 ppm correspondientemente. En el espectro HMBC se observa la correlación de H11 y H14 con los carbonos cuaternarios en  $\delta_C = 129.06$  (C15) y 133.49 (C10) ppm respectivamente; lo cual indica la presencia de un segundo sistema aromático tipo ABCD 1,2-disustituido (Figura 14b).

Con las correlaciones descritas hasta ahora no fue posible elucidar en su totalidad la estructura del pigmento orgánico, su identificación como el pigmento PR3 se completó por comparación con datos de este pigmento que ha sido estudiado en el grupo de trabajo anteriormente. [37,39]

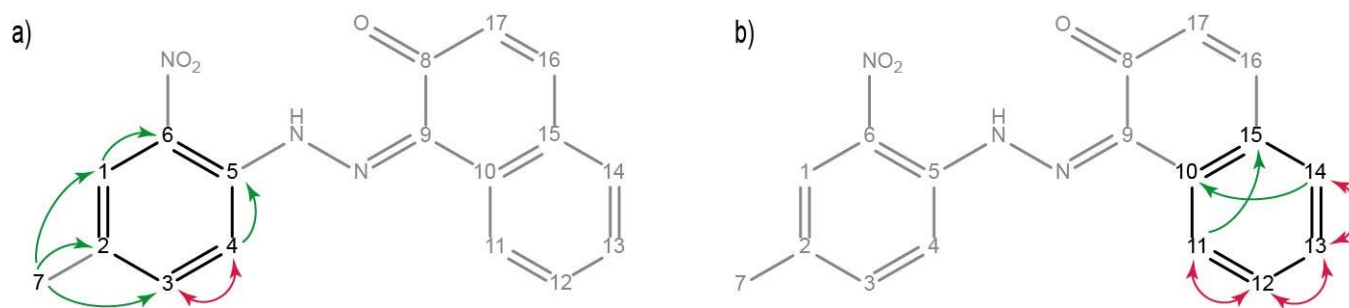


Figura 14 Elucidación del pigmento PR3. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC

Tabla 4 Estructuras, asignación y desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de protón (multiplicidad, constantes de acoplamiento, integración) y carbono de los aditivos elucidado en la muestra de la obra: *Aurora de México*. Correlaciones claves: rojo COSY y verde HMBC.

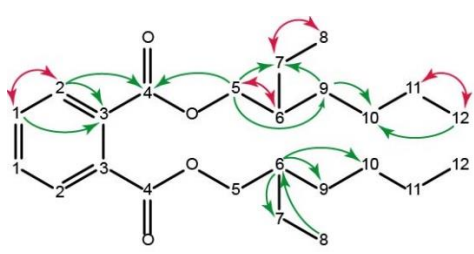
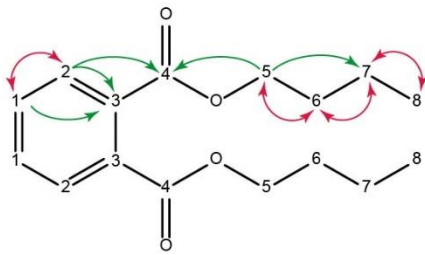
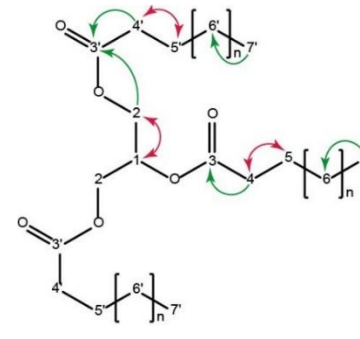
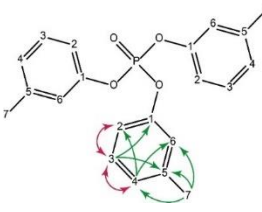
No.	$\delta_H$ ppm (Multiplicidad, J/Hz, No. nucleos)	$\delta_C$ ppm	Estructura/Nombre/Asignaciones/Correlaciones
1	7.53 (dd, 5.8, 3.4, 2H)	131.03	 <p>Bis(2-etilhexil) ftalato</p>
2	7.71 (dd, 5.8, 3.4, 2H)	128.92	
3	---	132.63	
4	---	167.91	
5	4.22 (qd, 10.8, 5.9)	68.32	
6	1.69 (bs)	38.90	
7	1.42 (bs)	23.92	
8	0.93 (td, 5.9, 2.8)	11.12	
9	1.36 (bs)	30.53	
10	1.30 (bs)	29.09	
11	1.31 (bs)	22.82	
12	0.89 (bs)	14.20	
1	7.53 (dd, 5.8, 3.4)	131.03	 <p>Dibutil ftalato</p>
2	7.71 (dd, 5.8, 3.4)	128.92	
3	---	132.63	
4	---	167.91	
5	4.31 (t, 6.7, 4H)	65.72	
6	1.72 (q, 6.9, 4H)	30.74	
7	1.44 (h, 7.4, 4H)	19.28	
8	0.96 (t, 7.4, 6H)	13.87	
1	5.26 (bs)	69.23	 <p>Tripalmitina / Triestearina</p>
2	4.30 (bs)	62.25	
2'	4.15 (bs)		
3	---	173.67	
3'	---	173.61	
4	2.32	34.07	
4'	2.36	33.62	
5	1.61 (bs)	24.92	
5'	1.65 (bs)	24.92	
6, 6'	1.26 (bs)	29.71	 <p>Trimetacresilfosfato</p>
1	---	150.72	
2	7.03 (bs)	117.29	
3	7.21 (bs)	129.76	
4	7.01 (bs)	126.37	
5	---	140.26	
6	7.05 (bs)	120.96	
7	2.34 (bs)	21.28	

Tabla 5 Estructuras, asignación y desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de protón (multiplicidad, constantes de acoplamiento, integración) y carbono de pigmento elucidado en la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestran correlaciones claves para su elucidación en rojo COSY y en verde HMBC.

No.	$\delta_H$ ppm (J, Hz)	$\delta_C$ ppm	Estructura/Nombre/Asignaciones/Correlaciones
1	8.11 (s, 1H)	125.97	<p style="text-align: center;">PR3</p>
2	---	134.56	
3	7.55 (m)	136.82	
4	8.33 (d, 8.5, 1H)	127.79	
5	---	135.76	
6	---	137.32	
7	2.46 (s, 1H)	20.85	
8	---	180.82	
9	---	132.81	
10	---	133.49	
11	8.42 (d, 8.0, 1H)	122.96	
12	7.53 (bs)	129.69	
13	7.42 (t, 7.8, 1H)	127.79	
14	7.51 (d, 7.1, 1H)	129.29	
15	---	129.06	
16	7.65 (d, 9.8, 1H)	143.27	
17	6.72 (d, 9.6, 1H)	127.31	

## 7.4. Análisis por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

En la Figura 15 se muestra el espectro infrarrojo de la muestra de la pintura *Aurora de México* en el cual se asignas las bandas descritas a continuación:

### 7.4.1. Aglutinante

En la región con número de onda  $\tilde{\nu} = 2800$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  se observa un conjunto de señales anchas de intensidad media de entre las cuales se identifican dos señales con  $\tilde{\nu} = 2925$  y  $2854 \text{ cm}^{-1}$  las cuales se atribuyen al estiramiento simétrico y asimétrico de metilenos en el anillo de piranosa de la CN, además en  $\tilde{\nu} = 1448 \text{ cm}^{-1}$  se observa una señal poco intensa que se atribuye al estiramiento en el plano de estos metilenos. En  $\tilde{\nu} = 1647 \text{ cm}^{-1}$  se observa una señal ancha y muy intensa la cual se atribuye al estiramiento asimétrico del grupo éster de nitrato, de forma complementaria en  $\tilde{\nu} = 1274 \text{ cm}^{-1}$  se observa una señal estrecha, intensa que se atribuye al estiramiento simétrico de este mismo grupo funcional. Adicionalmente en  $\tilde{\nu} = 830 \text{ cm}^{-1}$  se nota una señal la cual se puede atribuir al estiramiento simétrico de N-O. Finalmente se observa una

combinación de señales ancha entre  $\tilde{\nu} = 925$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$  donde se identifican dos señales de intensidad media atribuidas al estiramiento simétrico ( $\tilde{\nu} = 1065 \text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrico ( $\tilde{\nu} = 1155 \text{ cm}^{-1}$ ) del grupo éter en la piranosa.

### 7.4.2. Cargas

En la caracterización de la obra por SEM-EDS (p28) se identificaron frústulas de diatomea (biosílice) compuestas principalmente por Si. Por las señales observadas entre  $\tilde{\nu} = 3750$  y  $3580 \text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse al estiramiento de O-H de siloxano con diferentes cantidades de agua.[53] Todas las formas de  $\text{SiO}_2$  presentan una banda entre  $\tilde{\nu} = 1110$  y  $1080 \text{ cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento simétrico de Si-O-Si adicional a esta señal en  $\tilde{\nu} = 797 \text{ cm}^{-1}$  se observa una señal atribuida al estiramiento simétrico de Si-O-Si en sílice amorfa.

En FTIR adicional a las bandas asignadas a la absorción de  $\text{SiO}_2$  de las frústulas de diatomea, se identificó la banda en  $\tilde{\nu} = 669 \text{ cm}^{-1}$  posiblemente atribuida al estiramiento simétrico de SiO-Mg característico del talco.

### 7.4.3. Aditivos

En la sección 6.2.2 (p30) identificación de aditivos por RMN se elucidó la estructura de dos diferentes ftalatos. En esta sección se asocian las bandas de absorción observadas en el espectro de la pintura *Aurora de México* (Figura 15) con las estructuras elucidadas anteriormente. En  $\tilde{\nu} = 2956 \text{ cm}^{-1}$  se identifican señales del estiramiento simétrico C-H, además en  $\tilde{\nu} = 1459$  y  $1378 \text{ cm}^{-1}$  se observan bandas atribuidas al tijereteo en el plano ( $\delta_s$ ) de metilos y metilenos. Se observan también señales atribuidas al grupo éster como la observada en  $\tilde{\nu} = 1722 \text{ cm}^{-1}$  debida al estiramiento simétrico del carbonilo, la señal en  $\tilde{\nu} = 1065 \text{ cm}^{-1}$  la cual podría atribuirse también al estiramiento C-O del éster y la banda observada en  $\tilde{\nu} = 2874 \text{ cm}^{-1}$  debida al estiramiento C-H de protones en posición  $\beta$  al oxígeno del éster. Finalmente, las bandas identificadas en  $\tilde{\nu} = 1116$  y  $741 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento dentro ( $\rho_{ar}$ ) y fuera ( $\tau_{ar}$ ) del plano de C-H aromáticos.

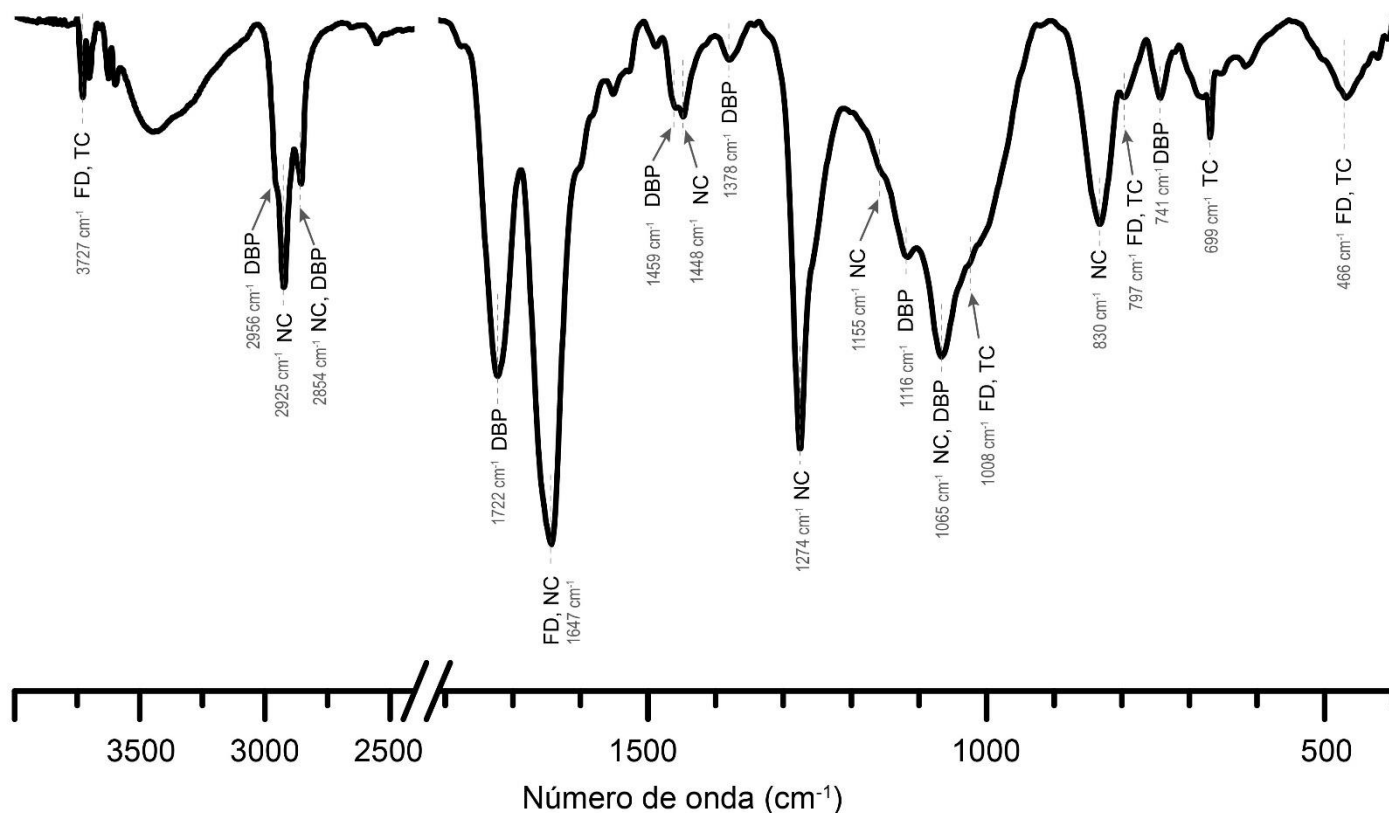


Figura 15 Espectro FTIR de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se indican las señales de los compuestos identificados. FD frústulas de diatomea, CN nitrocelulosa, DBP dibutilftalato, TC talco.

Tabla 6 Asignación de bandas identificadas en el espectro FTIR de la muestra de la obra: *Aurora de México*.

Compuesto	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) / Intensidad / Asignación	Referencias
Nitrocelulosa	2925(m) & 2854(m) (-CH <sub>2</sub> v <sub>s</sub> & a <sub>s</sub> ), 1647(mi) & 1274 (i, -ONO <sub>2</sub> v <sub>s</sub> & a <sub>s</sub> ), 1448 (d, -CH <sub>2</sub> δ <sub>s</sub> ), 1155 (md, h, -COC- v <sub>as</sub> ), 1065 (i, -COC- v <sub>s</sub> ), 830 (m, N-O v <sub>s</sub> )	[54,55]
Óxido de silicio	3750 -3580 (d, SiO-H v <sub>s</sub> ), 1065 (i, Si-O-Si v <sub>s</sub> ), 797 (h, md, Si-OH v <sub>s</sub> )	[53,56,57]
Talco	3750 -3580 (d, SiO-H v <sub>s</sub> ), 1065 (i) & 466 (d, b, Si-O-Si v <sub>s</sub> ), 797 (h, md, Si-OH v <sub>s</sub> ), 669 (d, Si-O-Mg v <sub>s</sub> ), 466 (b, d)	[58,59]
Dibutil ftalato	2956 (h, m, C-H v <sub>s</sub> ), 2874 (m, O-C-H v <sub>s</sub> ), 1722 (i, C=O v <sub>s</sub> ), 1459 (h, d, -CH <sub>2</sub> & -CH <sub>3</sub> δ <sub>s</sub> ), 1378 (md, -CH <sub>3</sub> δ <sub>s</sub> ), 1116 (h, m, C-H ρ <sub>ar</sub> ), 1065 (i, C-O v <sub>as</sub> ), 741 (d, C-H τ <sub>ar</sub> )	[60,61]

Intensidad: (mi) muy intensa, (i) intenso, (m) media, (d) débil, (md) muy débil, (h) hombro, (b) señal ancha (broad signal).

## 8. Resultados: Mural muerte al invasor

### 8.1. Análisis por Microscopía Digital

Esta muestra se observó bajo el microscopio de super-resolución sin preparación en corte transversal. Se puede apreciar que se trata de una sucesión de capas pictóricas muy delgadas, brochazos de color beige, amarillo limón y azul oscuro por el anverso (Figura 16 a) y de tono beige y rojo por el reverso.

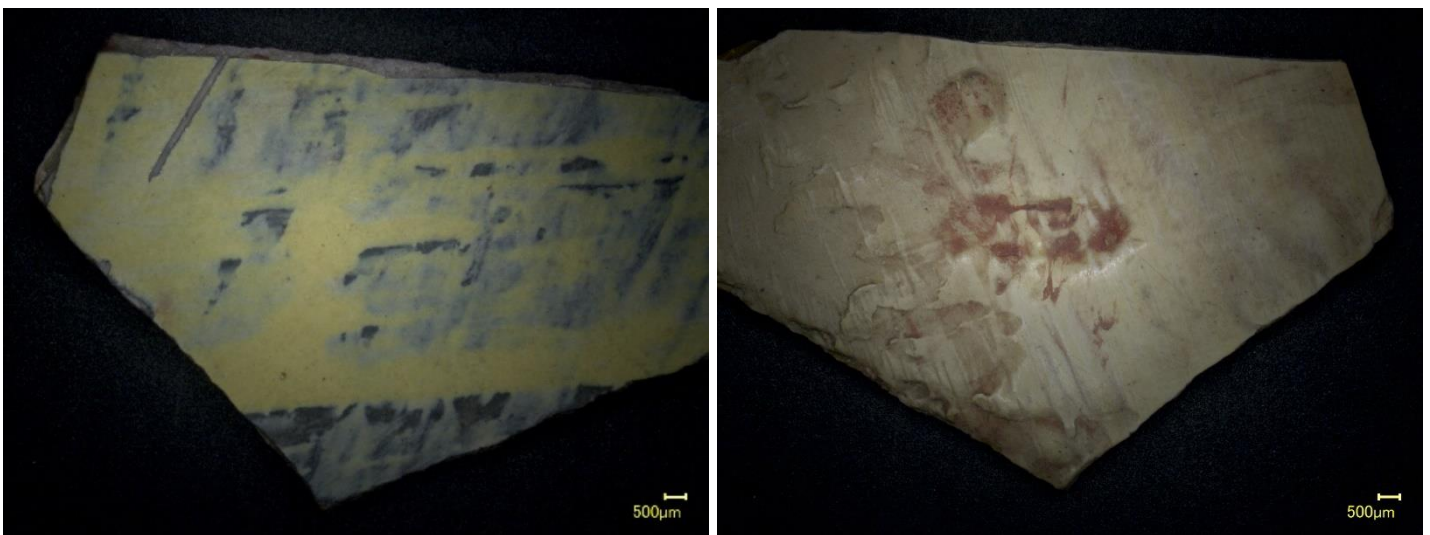


Figura 16 Microscopía digital de muestra del mural: Muerte al invasor. Izquierda: Anverso. Derecha: Reverso.

### 8.2. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X

La Figura 17 es la micrografía de BSE de la muestra de *Muerte al invasor* en la cual se pueden distinguir múltiples capas pictóricas o fases sólidas apiladas de forma horizontal con espesor variable entre los 100 y 250  $\mu\text{m}$ . Se observan gránulos con mayor contraste de tamaño menor a 5  $\mu\text{m}$  distribuidos de forma homogénea por toda la muestra, así como regiones con forma elipsoidal de menor contraste de tamaño menor a 100  $\mu\text{m}$ , que posiblemente sean burbujas de aire atrapadas en la CN.



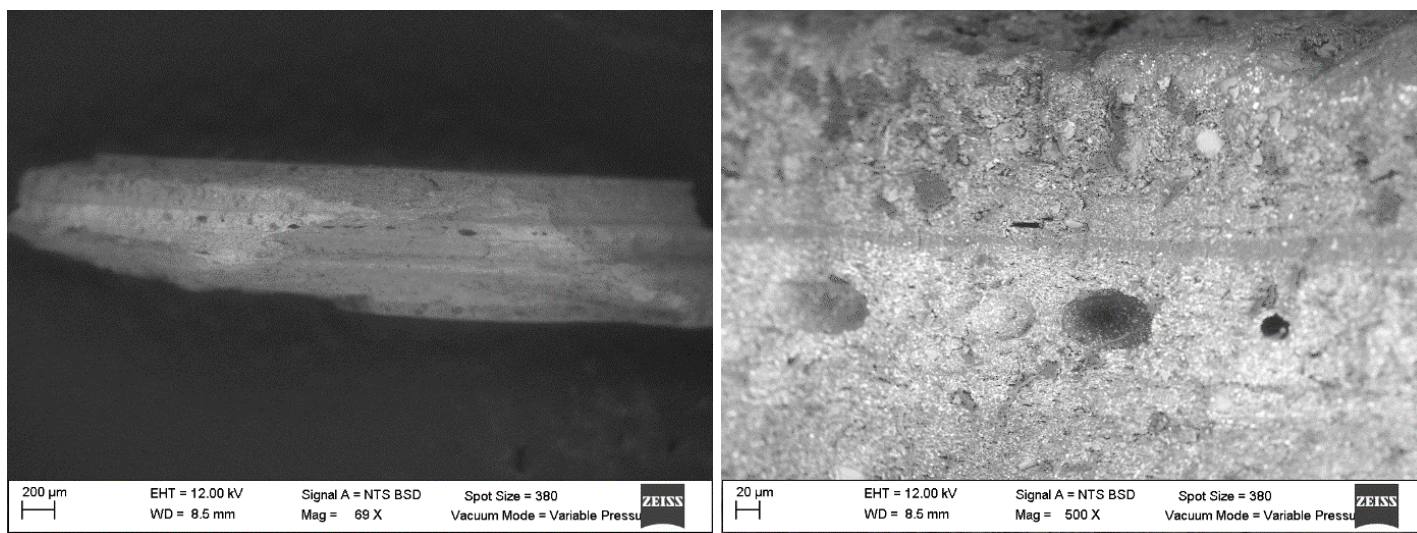


Figura 17 Micrografías de la muestra Muerte al invasor. a) Imagen SEM (BSD, 12.0 kV, 69x). b) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 500x) de frústulas de diatomeas.

En la Figura 18 se muestra la micrografía BSE de las regiones analizadas mediante SEM-EDS (Figura 18a) así como el mapeo químico multielemental (Figura 18b), así como los mapas individuales (Figura 18c-j) para los elementos Mg, Ti, Si, Al, Ca, Fe, S y C. En la Tabla 13 de la sección de Anexos II (p74) se reportan los porcentajes normalizados en masa para cada región señalada en la micrografía.

### 8.2.1. Pigmentos

En la Figura 18d se muestra el mapa de distribución elemental para el Ti, lo que podría atribuirse a la presencia de blanco de titanio  $TiO_2$ , asimismo se observa la distribución de Al y Si en la región más superficial de la muestra (Figura 18 f,e), lo cual podría indicar la presencia de un pigmento derivado de aluminosilicato tal como el pigmento azul ultramar  $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2Na_2S$  o cianita  $Al_2SiO_5$ . La presencia de hierro (Figura 18 h) podría atribuirse a diferentes pigmentos, sin embargo, no es posible distinguirlos únicamente por SEM-EDS y requiere de otras técnicas analíticas complementarias.

### 8.2.2. Cargas

La presencia de Ca (Figura 18g) podría ser atribuida a cargas de carbonato de calcio, la cual es la carga inorgánica de uso más amplio que se emplea principalmente como modificador de la reología,



para mejorar las propiedades mecánicas de la pintura, además, tiene bajo precio. Adicionalmente, se identificaron Mg y Si (Figura 18c, e) en la capa pictórica; lo cual podría atribuirse a la presencia de talco  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ , carbonato de magnesio, otra carga inorgánica usual en la pintura moderna como extendedor.

Las regiones ricas en calcio se ven alternadas con regiones ricas en titanio, por lo que se podría suponer la aplicación alternada de blanco de titanio y cargas de carbonato de calcio

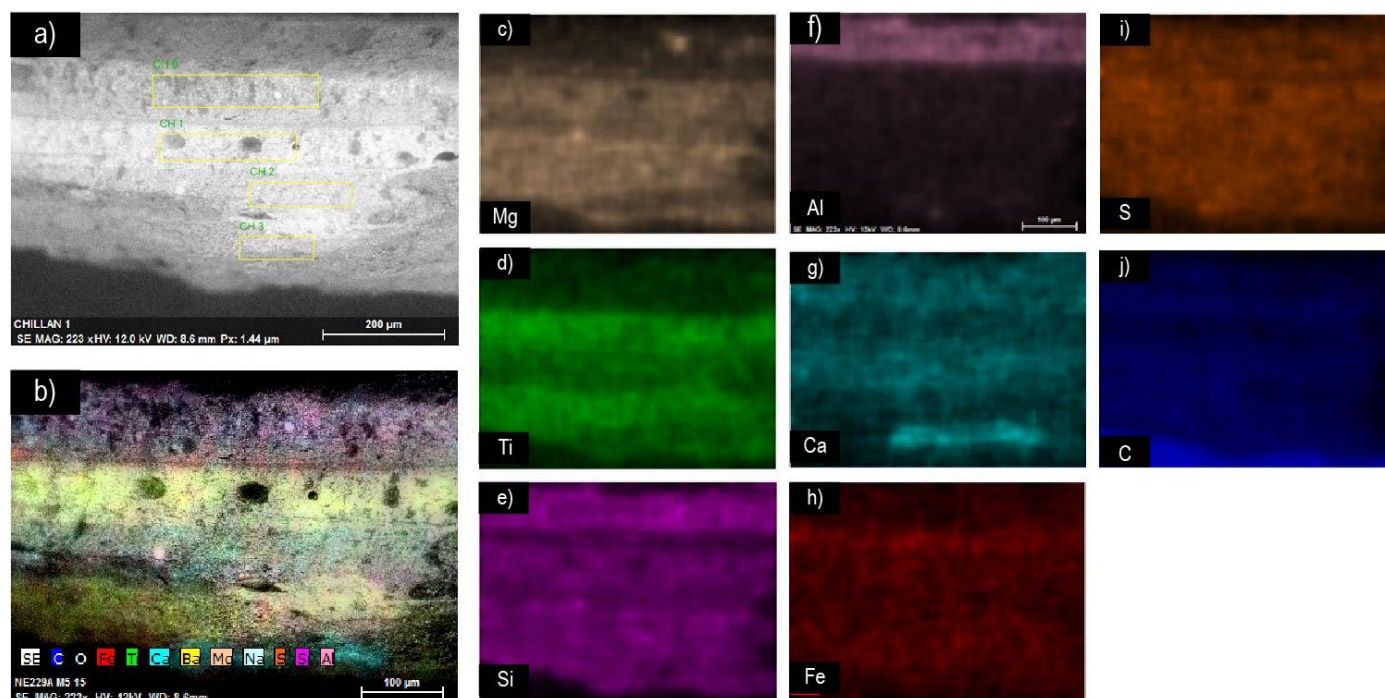


Figura 18.- Micrografías de la muestra *Muerte al invasor*. a) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 223x) b) Mapeos EDS (12.0 kV, 223x) de elementos predominantes: Mg, Ti, Si, Al, Ca, Fe, S y C. Los porcentajes de composición se muestran en el Anexo II en la Tabla 13.

### 8.3. Análisis por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Como se mencionó en la sección de antecedentes, Siqueiros mantuvo cartas con Patricio Young, distribuidor de lacas *Sherwin-Williams*, en las que se indica que el mural *Muerte al invasor* fue realizada con lacas de CN. La CN es insoluble en agua; sin embargo, dependiendo del grado de sustitución de ésteres de nitrato en el anillo, puede ser soluble en metanol o mezclas de etanol éter. Los recubrimientos industriales de CN tienen entre 11.8 y 12.2 % de nitrógeno por lo que son insolubles en cloroformo así que el análisis del aglutinante se realizó en DMSO- $d_6$  y el de los aditivos

en  $\text{CDCl}_3$ . Los espectros bidimensionales de cada muestra, así como la elucidación de cada compuesto se muestran en la sección de Anexos I (p58).

### 8.3.1. Aglutinante

En la Figura 19 muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{DMSO-d}_6$  de la muestra del mural: *Muerte al invasor*. La estructura del aglutinante semisintético fue comparada con referencias de la literatura. En la Tabla 3 se reporta la asignación y los  $\delta$   $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  identificados. Al igual que en las muestras de la obra *Aurora de México*, se identificó la presencia de CN con grado de sustitución tres y dos, este último con sustituciones en las posiciones 6 y 2 así como en 6 y 3.

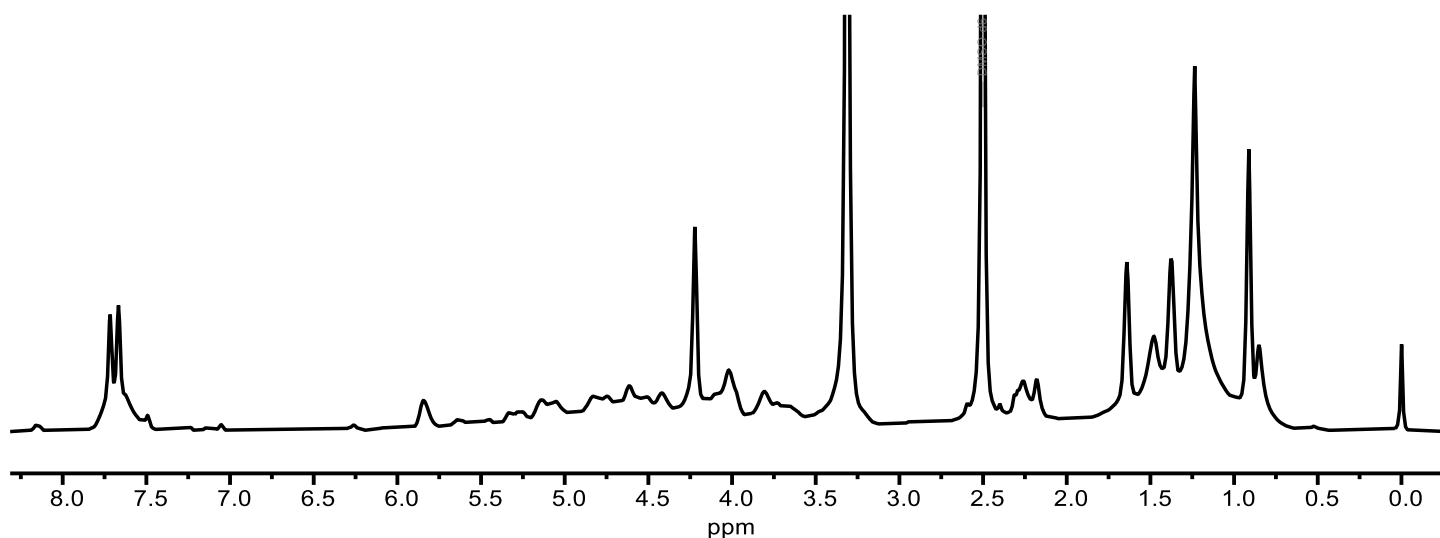


Figura 19 Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ) de muestra del mural: *Muerte al Invasor*.

### 8.3.2. Aditivos

En la Figura 20 se muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  de la muestra del mural *Muerte al invasor* en  $\text{CDCl}_3$ , en el cual se identificó la presencia de los aditivos dibutil ftalato, trimetacresilfosfato (retardante llama) y de un triglicérido de cadena larga, posiblemente tripalmitina o triestearina.

Estos aditivos también fueron encontrados en *Aurora de México*. En la Tabla 4 se reporta la asignación y los  $\delta$  de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de cada aditivo identificado.

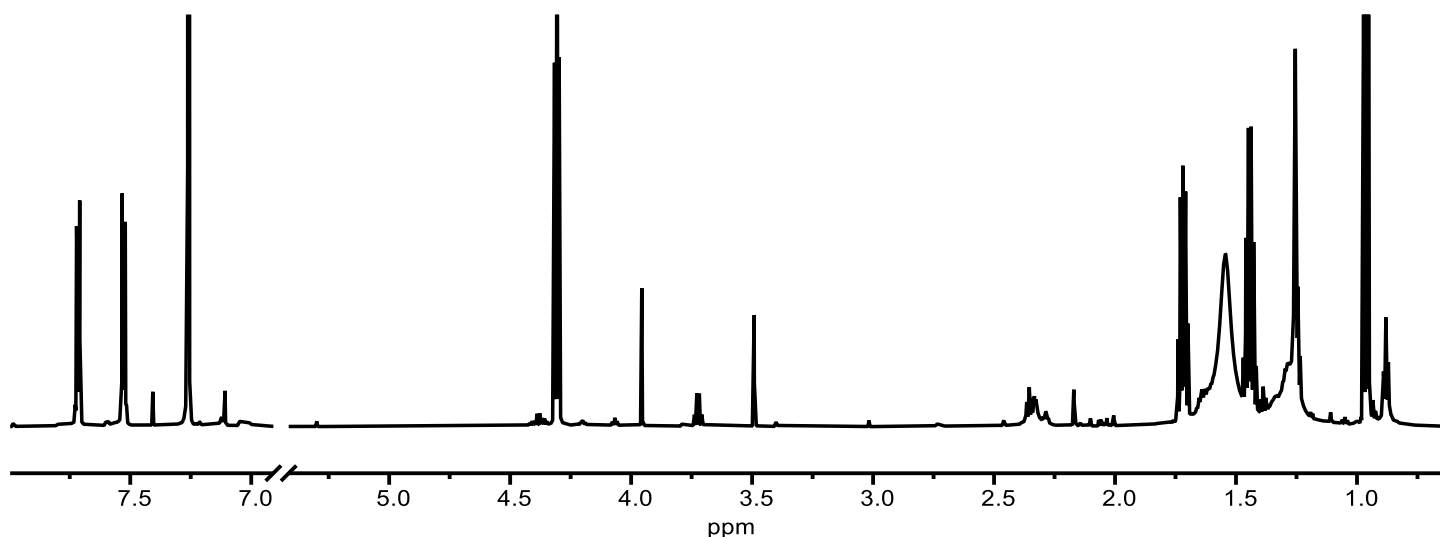


Figura 20 Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de muestra del mural: *Muerte al Invasor*

## 8.4. Análisis por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

### 8.4.1. Aglutinante

En el espectro FTIR de la muestra del mural: *Muerte al invasor* (Figura 21, p45) se señalan las bandas asignadas a la CN, las cuales fueron analizadas en el capítulo anterior en la sección de caracterización de aglutinante por FTIR (p37). En la Tabla 7 se muestra la asignación de señales a cada compuesto identificado.

### 8.4.2. Aditivos

Al igual que en el caso del análisis por FTIR de la muestra de la obra *Aurora de México*, se identificaron algunos de los aditivos orgánicos e inorgánicos presentes en *Muerte al invasor*, tales como: frústulas de diatomea, talco y el plastificante dibutil ftalato, de los cuales sus señales se discutieron en el capítulo anterior. Adicional a estos aditivos, se identificaron tres señales que podrían atribuirse a carbonato de calcio, lo cual se basa en el análisis SEM-EDS de la muestra donde se identificó la presencia de Ca. Las bandas en  $1415$ ,  $874$  y  $725\text{ cm}^{-1}$  podrían atribuirse a estiramientos asimétricos del anión carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

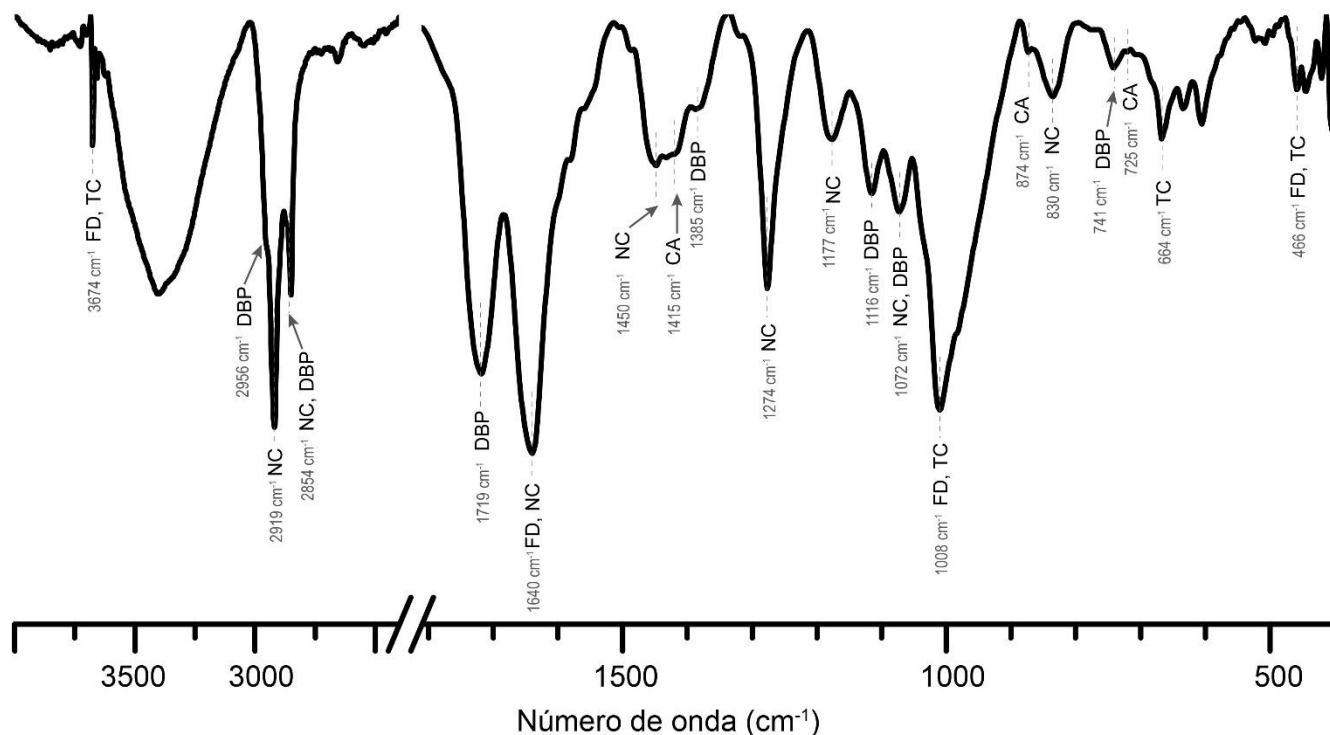


Figura 21 Espectro FTIR de la muestra de la obra: *Muerte al invasor*. Se indican las señales de los compuestos identificados. FD frústulas de diatomea, CN nitrocelulosa, DBP dibutilftalato, TC talco, CA calcita.

Tabla 7 Asignación de bandas identificadas en el espectro FTIR de la muestra del mural: *Muerte al Invasor*.

Compuesto	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) / Intensidad/Asignación	Referencias
Nitrocelulosa	2919(i) & 2854(m) (-CH <sub>2</sub> v <sub>s</sub> & as), 1640(mi) & 1274 (i, -ONO <sub>2</sub> v <sub>s</sub> & as), 1450 (h, d, -CH <sub>2</sub> δ <sub>s</sub> ), 1177 (m, -COC- v <sub>as</sub> ), 1072 (m, -COC- v <sub>s</sub> ), 830 (m, N-O v <sub>s</sub> )	[54,55]
Óxido de silicio	3750 -3580 (d, SiO-H v <sub>s</sub> ), 1072 (m, Si-O-Si v <sub>s</sub> )	[53,56,57]
Talco	3750 -3580 (d, SiO-H v <sub>s</sub> ), 1072 (m) & 466 (d, b, Si-O-Si v <sub>s</sub> ), 797 (h, md, Si-OH v <sub>s</sub> ), 669 (d, Si-O-Mg v <sub>s</sub> ), 466 (h, d)	[58,59]
Dibutil ftalato	2956 (h, m, C-H v <sub>s</sub> ), 2854 (m, O-C-H v <sub>s</sub> ), 1719 (i, C=O v <sub>s</sub> ), 1385 (h, md, -CH <sub>3</sub> δ <sub>s</sub> ), 1116 (m, C-H ρ <sub>ar</sub> ), 1072 (m, C-O v <sub>as</sub> ), 741 (md, C-H τ <sub>ar</sub> )	[60,61]
Calcita	1415 (h, d, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> v <sub>3as</sub> ), 874 (h, md CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> v <sub>2as</sub> ), 725(md, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> v <sub>4as</sub> ).	[62]

Intensidad: (mi) muy intensa, (i) intenso, (m) media, (d) débil, (md) muy débil, (h) hombro, (b) señal ancha (broad signal).

## 9. Resultados: Mural Paisaje Abstracto

### 9.1. Análisis por Microscopía Digital

La Figura 22a es una micrografía de la sección transversal de la muestra con luz polarizada donde se pueden distinguir principalmente cuatro capas en las que se observa una aglomeración de estructuras esféricas. Coronel no usó una base de preparación, únicamente fue aplicando distintas capas de pintura, la primera es una capa pictórica amarilla (lado reverso), le sigue una capa grisácea, después una de coloración rojiza oscura (Figura 22c), y finalmente la capa pictórica superficial rojiza (anverso) (Figura 22d). La capa pictórica amarilla presenta una superficie plana, debido a que esta capa se encontraba unida al bastidor. En esta muestra, las micrografías de la sección transversal presentan las capas pictóricas en orden inverso (en la parte superior las más cercanas al bastidor). En la Figura 22b se muestra la sección transversal de la muestra con filtro UV de 460 a 490 nm en donde la capa gris intermedia identificada en la Figura 22a se puede dividir en tres secciones con diferente fluorescencia posiblemente provocada por alguna impureza o pigmento. Son más evidentes regiones blanquecinas con mayor fluorescencia que podrían atribuirse a pigmentos o cargas inorgánicas.

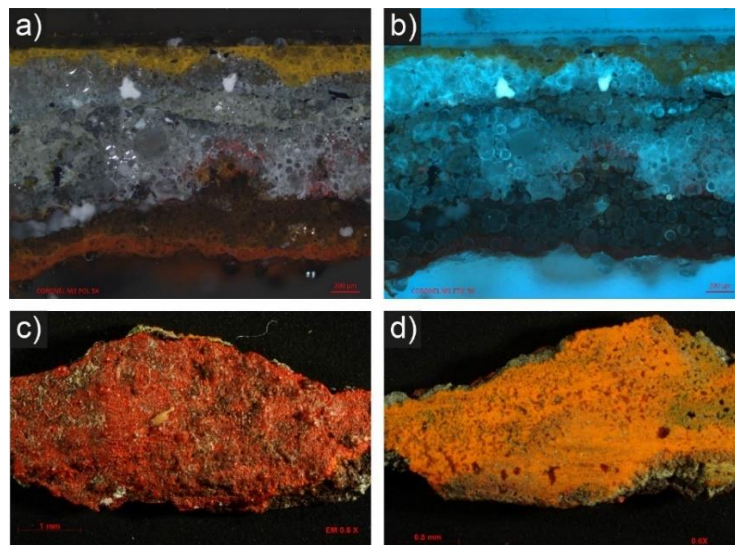


Figura 22 Micrografía de la sección transversal (en orden inverso) de la muestra del mural: Paisaje Abstracto (Aumento: 5X). a) Con luz polarizada y b) con filtro UV de 460 a 490 nm (FTIC). c) Anverso y d) reverso de la muestra.



## 9.2. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X

En la Figura 23 se muestra la micrografía de BSE de la muestra de la pintura *Paisaje Abstracto* en la cual predominan regiones con forma circular de bajo contraste con tamaño entre 20 y 150  $\mu\text{m}$ , las cuales se encuentran embebidas en una matriz heterogénea con componentes predominantemente orgánicos, sin embargo, se observa la presencia de componentes inorgánicos con diferentes geometrías. En las regiones de alto contraste se identifican cargas inorgánicas de diferentes tamaños, las más grandes de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  así como gránulos menores a 5  $\mu\text{m}$ . En la Figura 25 y Figura 24 se muestran la micrografía BSE de las muestras analizadas mediante SEM-EDS a), así como los mapas individuales (c-e) para los elementos C, O, Cl, Al, Si S y Ti además de la superposición de los mapas elementales (b). En la Tabla 13 de la sección de Anexos II (p74) se reportan los porcentajes normalizados en masa para cada región señalada en la micrografía.

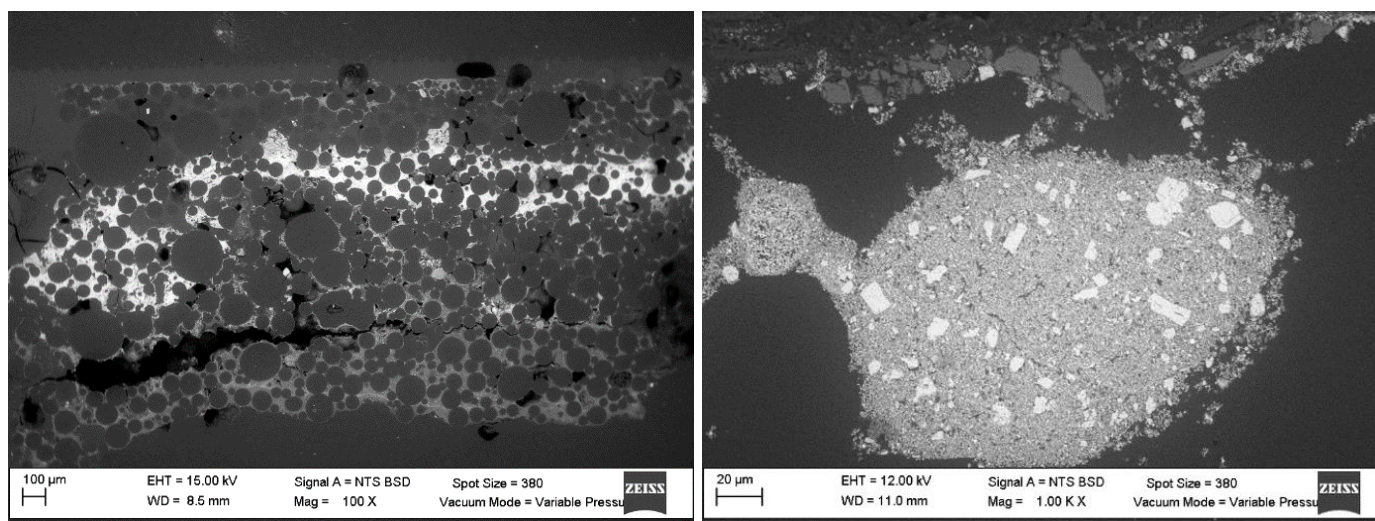


Figura 23 Micrografías (en orden inverso) de la muestra *Paisaje Abstracto*. a) Imagen SEM (BSD, 15.0 kV, 100x). b) Imagen SEM (BSD, 12.0 kV, 1.00 Kx) de frústulas de diatomeas.

### 9.2.1. Pigmentos

En la Figura 24f y h se muestran los mapas elementales para Cd y S los cuales tienen mayor wt % en la misma región; lo cual podría indicar la presencia de amarillo de cadmio CdS.

Así mismo en la Figura 25i y j se muestran los mapas elementales de Al y Si donde se observa que en la región más próxima al bastidor la concentración de Al y Si aumenta; lo cual pudiera atribuirse a una capa de preparación con cargas inorgánicas.

La presencia de Cl en la muestra (Figura 25e) podría atribuirse a algún pigmento orgánico clorado como el PR112, PO13, PY2 entre otros.

En la Figura 25g se muestra la distribución de Ti en la muestra, que coincide la región rica en Cd y S. Esto podría deberse a la combinación de blanco de titanio con amarillo de cadmio para obtener una coloración más clara.

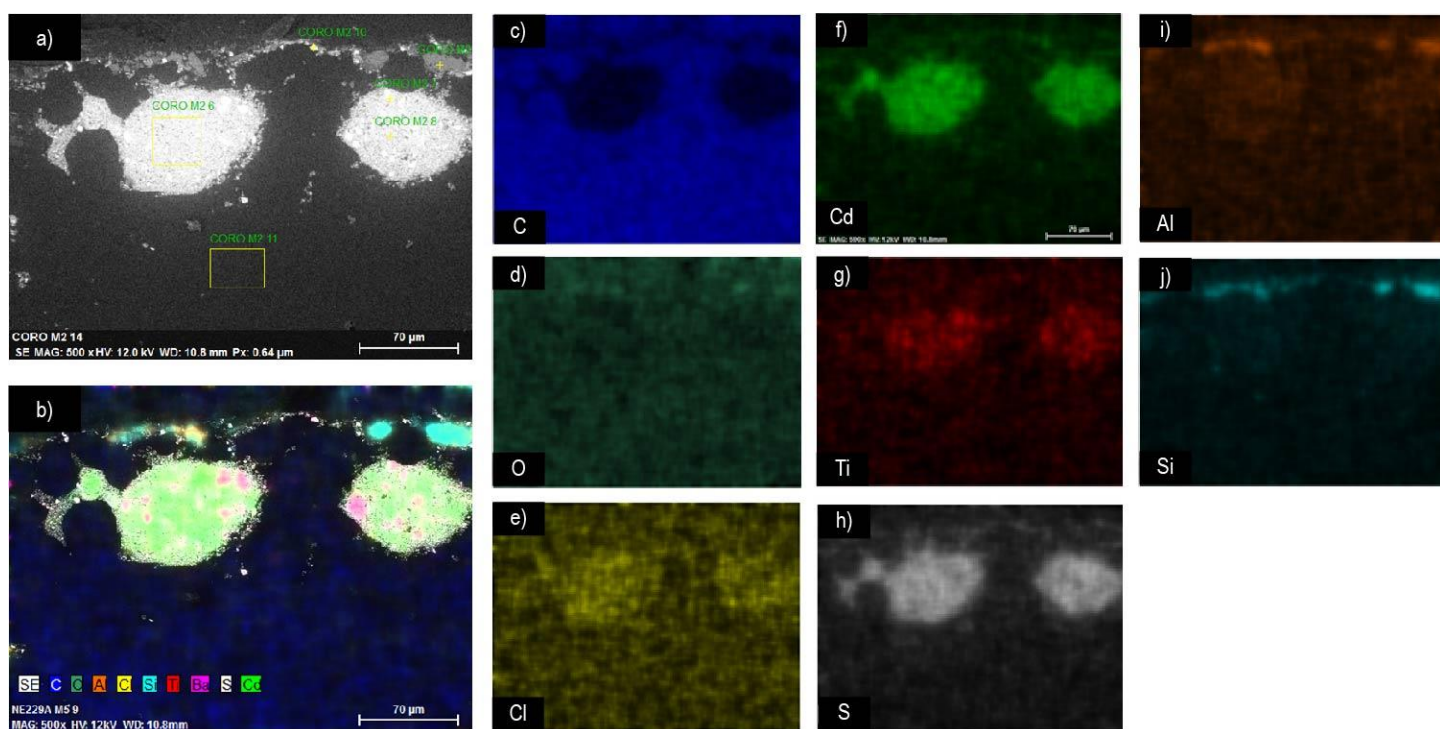


Figura 24 Micrografías (en orden inverso) de la muestra M1 de la obra *Paisaje Abstracto*. a) Imagen SEM (SE, 12.0 kV, 500 x) b) Mapeos EDS (12.0 kV, 500x) de elementos predominantes c-h) C, O, Cl, Cd, Ti, S, Al y Si. Los porcentajes de composición se muestran en el Anexo II en la Tabla 14.

### 9.2.2. Cargas

La mayor parte de la composición de la pintura la constituye material orgánico (regiones con menor contraste), salvo algunas pocas regiones ricas en Si (Figura 24g) que podrían atribuirse a alguna forma de óxido de silicio (cuarzo, vidrio, etc.) o a algún aluminosilicato como carga o extendedor. La mayor parte de los componentes inorgánicos en la muestra se limitan a los pigmentos.



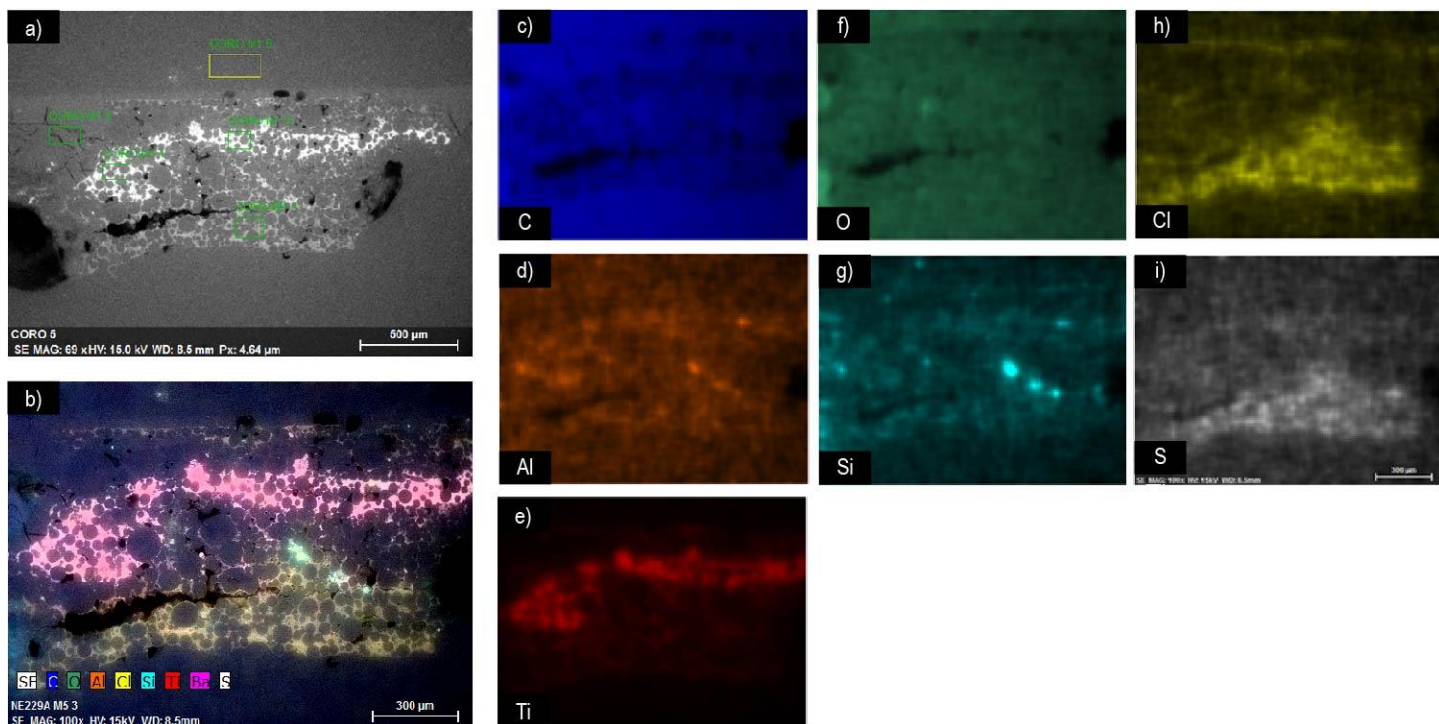


Figura 25 Micrografías (en orden inverso) de la muestra M2 de la obra *Paisaje Abstracto*. a) Imagen SEM (SE, 15.0 kV, 69 x) b) Mapeos EDS (15.0 kV, 100x) de elementos predominantes: c-e) C, Al, Ti, O, Si, Cl y S.

### 9.3. Análisis por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

#### 9.3.1. Aglutinante

**Elucidación de la estructura de metacrilato de metilo:** En el espectro ed-HSQC (Anexo I, Figura 40, p70) se observa una señal de metilo en  $\delta_{H/C} = 1.94/18.49$  ppm (H/C4). En el espectro HMBC (Anexo I, Figura 40, p70) 4H correlaciona con la señal de carbono de carbonilo en  $\delta_C = 167.86$  ppm (C2), con la señal de carbono cuaternario en  $\delta_C = 136.38$  ppm (C3) y con el carbono en  $\delta_C = 125.61$  ppm (C5). En el espectro ed-HSQC las señales en  $\delta_H = 5.56$  (H5') y  $6.10$  (H5'') ppm correlacionan con C5. En el espectro COSY (Anexo I, Figura 41, p71) H5' y H5'' correlacionan entre sí y con H4. En el espectro HMBC las señales de protón H5' y H5'' correlacionan con C4 y C2, lo cual indica la presencia de un alqueno 1,1-disustituido sin isomería geométrica. En el espectro  $^1H$  NMR (Figura 26) se observa un singulete en  $\delta_H = 3.75$  ppm (H1) el cual correlaciona en el espectro HMBC con la señal de carbonilo C2 lo cual indica la presencia de metacrilato de metilo en la muestra (Ver Tabla 8).

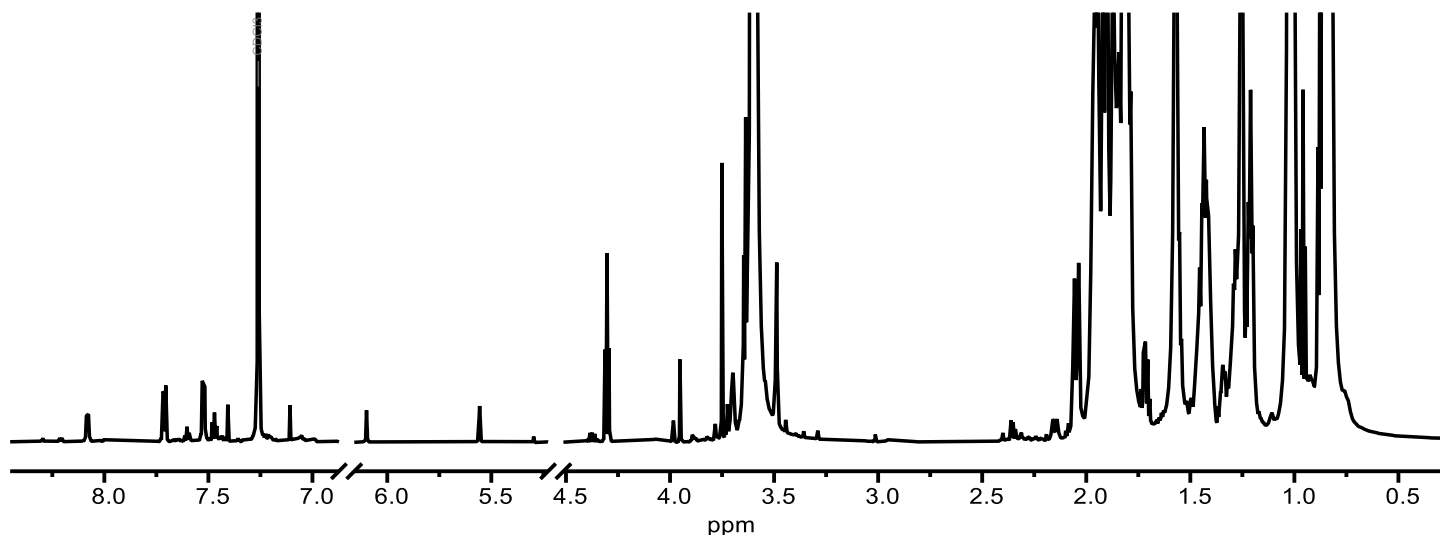
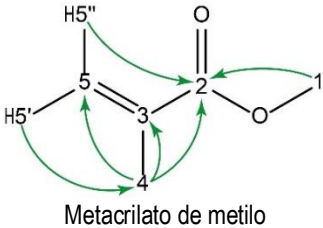
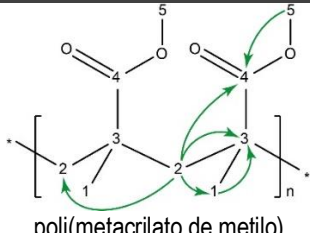


Figura 26 Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de muestra del mural: *Paisaje Abstracto*.

**Elucidación de la estructura de PMMA:** En el espectro  $^1\text{H}$  NMR (Figura 26) se observan múltiples señales anchas entre  $\delta_{\text{H}} = 0.8$  y 2.0 ppm. En el espectro ed-HSQC (Anexo I, Figura 39, p69) se observa una señal de un metileno en  $\delta_{\text{H/C}} = 1.81/54.48$  ppm (H/C2). En el espectro HMBC (Anexo I, Figura 39, p69) H2 correlaciona con una señal magnéticamente similar a C2, con la señal de carbono de carbonilo en  $\delta_{\text{C}} = 177.96$  ppm (C4), con la señal del carbono cuaternario en  $\delta_{\text{C}} = 44.74$  ppm (C3) así como con la señal de carbono en  $\delta_{\text{H/C}} = 0.85/16.66$  ppm (H/C1). En el espectro ed-HSQC se observan dos señales de metilo en  $\delta_{\text{H/C}} = 1.01/18.82$  y  $1.21/21.24$  además de H1 correlacionan en el espectro HMBC con C2, C3 y C4. Esto se debe a la tacticidad del polímero estudiado. En el espectro ed-HSQC se identifica un metilo en  $\delta_{\text{H/C}} = 3.60/51.93$  ppm (H/C5), cuya señal de protón correlaciona en el espectro HMBC con C4, lo cual indica la presencia de poli(metacrilato de metilo) atáctico en la muestra (Ver Tabla 8).

Tabla 8 Estructuras, asignación y desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de protón (multiplicidad, constantes de acoplamiento, integración) y carbono del aglutinante elucidado en la muestra de la obra: *Paisaje Abstracto*. Se muestran correlaciones HMBC claves en él para su elucidación.

No.	$\delta_H$ ppm (J, Hz)	$\delta_C$ ppm	Estructura/Nombre/Asignaciones/Correlaciones
1	3.75 (s, 3H)	51.93	 <p>Metacrilato de metilo</p>
2	---	167.86	
3	---	136.38	
4	1.94 (s, 3H)	18.49	
5'	5.56 (s, 1H)	125.61	
5''	6.10 (s, 1H)	125.61	
1	0.85 (bs)	16.66	 <p>poli(metacrilato de metilo)</p>
1'	1.01 (bs)	18.82	
1''	1.21 (bs)	21.24	
2	1.81 (bs)	54.48	
3	---	44.74	
4	---	177.96	
5	3.60 (bs)	51.93	

### 9.3.2. Aditivos

Al igual que en las obras *Aurora de México* y *Muerte al invasor*, en el mural *Paisaje Abstracto* se identificó la presencia del plastificante dibutil ftalato.

En el espectro <sup>1</sup>H NMR (Figura 26) se observa un triplete en  $\delta_H = 3.64$  ppm (H7) el cual correlaciona en el espectro COSY (Anexo I, Figura 43, p73) con la señal en  $\delta_H = 1.56$  ppm (H6) y esta a su vez con la señal en  $\delta_H = 1.34$  ppm (5H). En el espectro ed-HSQC (Anexo I, Figura 42, p72) H7, H6 y H5 correlacionan a un enlace con las señales de carbono en  $\delta_C = 63.64$  (C7), 32.89 (C6) y 25.8 (C5) ppm correspondientemente. H6 y H5 correlacionan en el espectro HMBC (Anexo I, Figura 42, p72) con múltiples señales en la región de  $\delta_C = 29.50$  a 29.85 ppm (C4). En el espectro ed-HSQC la señal ancha con centro en  $\delta_H = 1.25$  ppm (H4) correlaciona con C4 y se identifican como múltiples metilenos (Ver Tabla 9).

Por otra parte, en el espectro ed-HSQC se identifica un metilo en  $\delta_{H/C} = 0.88/14.20$  ppm (H/C1) cuya señal correlacional en el espectro COSY con la señal en  $\delta_H = 1.29$  ppm (H2). En el espectro ed-HSQC H2 correlaciona con el carbono en  $\delta_C = 22.80$  ppm (C2). 1H correlaciona en el espectro HMBC con C2 y con la señal de carbono en  $\delta_C = 32.10$  ppm (C3). Como 1H pertenece a un metilo y correlaciona en el espectro COSY con H2 implica que C3 se encuentra a tres enlaces de H1.

Finalmente la señal ancha H4 correlaciona en el espectro HMBC con C2 lo cual podría indicar la presencia de una cadena de metilenos. Considerando el desplazamiento químico de H7 podría tratarse de un alcohol de cadena larga.

Tabla 9 Estructuras, asignación y desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de protón (multiplicidad, constantes de acoplamiento, integración) y carbono del aditivo elucidado en la muestra de la obra: *Paisaje Abstracto*. Se muestran correlaciones claves para su elucidación en rojo COSY y en verde HMBC.

No.	$\delta_H$ ppm (J, Hz)	$\delta_C$ ppm	Estructura/Nombre/Asignaciones/Correlaciones
1	0.88 (t, 7.0)	14.20	
2	1.29 (bs)	22.80	
3	1.25 (bs)	32.10	
4	1.25 (bs)	29.40	
5	1.34 (bs)	25.80	
6	1.56 (bs)	32.89	
7	3.64 (t, 6.7)	63.27	
1	7.53 (dd, 5.8, 3.4)	131.03	<p>Dibutil ftalato</p>
2	7.71 (dd, 5.8, 3.4)	128.92	
3	---	132.63	
4	---	167.91	
5	4.31 (t, 6.7, 4H)	65.72	
6	1.72 (q, 6.9, 4H)	30.74	
7	1.44 (h, 7.4, 4H)	19.28	
8	0.96 (t, 7.4, 6H)	13.87	

## 9.4. Análisis por Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

### 9.4.1. Aglutinante

En la Sección 7.3.1 (p49): Identificación de aglutinante por RMN se elucidó la estructura del poli(metacrilato de metilo) atáctico. En esta sección se asocian las bandas de absorción observadas en el espectro de la pintura *Paisaje Abstracto* (Figura 27). En la región entre  $\tilde{\nu} = 2850$  y  $2989 \text{ cm}^{-1}$  se identifican múltiples señales asociadas al estiramiento simétrico de C-H para metilos, metilenos y metóxidos del aglutinante acrílico. Las señales en  $\tilde{\nu} = 1724$  y  $1238 \text{ cm}^{-1}$  están asociadas al grupo éster, al estiramiento simétrico de carbonilo y de C-O respectivamente. En la región de huella digital se identificaron señales de flexión de balanceo ( $\delta_r$ ), estiramiento dentro ( $\rho_{ar}$ ) y fuera ( $\tau_{ar}$ ) del plano de metilos y metilenos.

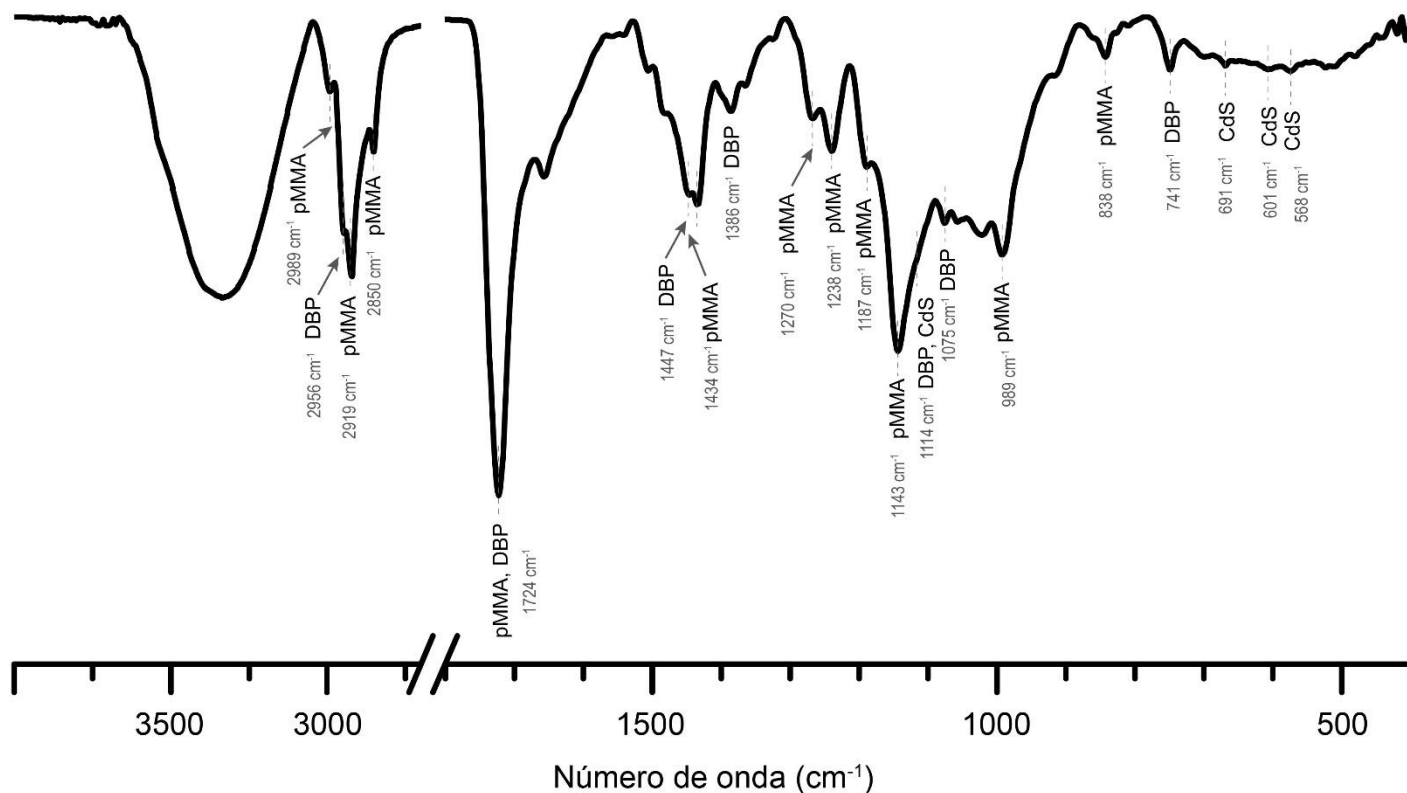


Figura 27 Espectro FTIR de la muestra M1 de la obra: *Paisaje Abstracto*. Se indican las señales de los compuestos identificados. pMMA: poli(metacrilato de metilo), DBP dibutil ftalato, CdS sulfuro de cadmio.

### 9.4.2. Pigmentos

En los mapas elementales SEM-EDS de la sección 8.1.1 (p47) se identificó la presencia de cadmio y azufre, lo cual sugiere la presencia de CdS. Se confirma la presencia de amarillo de cadmio al comparar con la literatura el espectro FTIR obtenido las bandas en  $\tilde{\nu} = 1114, 691, 601$  y  $568 \text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a este pigmento. [41]

Tabla 10 Descripción de señales, asignación de bandas e identificadas en el espectro FTIR de la muestra del mural: *Paisaje Abstracto*.

Compuesto	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) / Intensidad/Asignación	Referencias
Poli(metil metacrilato)	2989 (h, d), 2946 (md), 2850 (h, m) (C-H $\nu_s$ de O-CH <sub>3</sub> ), 2919 (i, $\nu_s$ -CH <sub>2</sub> ), 1724 (mi, C=O $\nu_s$ ), 1434 (h, m, Deformación -CH <sub>3</sub> ), 1270 (h, d), 1238 (C-O $\nu_s$ ), 1187 (-CH <sub>3</sub> $\rho$ ), 1143 (-CH <sub>3</sub> $\tau$ ), 989 (O-CH <sub>3</sub> $\delta_r$ ), 838 (-CH <sub>2</sub> $\delta_r$ )	[63,64]
Sulfuro de Cadmio (CdS)	1114 (h, md), 691 (md), 601 (md), 568 (md)	[41]
Dibutil ftalato	2956 (h, m, C-H $\nu_s$ ), 2874 (O-C-H $\nu_s$ ), 1724 (mi, C=O $\nu_s$ ), 1447 (h, m, -CH <sub>2</sub> & -CH <sub>3</sub> $\delta_s$ ), 1386 (d, -CH <sub>3</sub> $\delta_s$ ), 1114 (h, m, C-H $\rho_{ar}$ ), 1075 (d, C-O $\nu_{as}$ ), 741 (md, C-H $\tau_{ar}$ )	[60,61]

Intensidad: (mi) muy intensa, (i) intenso, (m) media, (d) débil, (md) muy débil, (h) hombro, (b) señal ancha (broad signal).

# 10. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados experimentales presentados confirman que el estudio multi-analítico de las muestras de las obras *Aurora de México*, *Muerte al Invasor* y *Paisaje Abstracto* permitió identificar los componentes mayoritarios. En concreto los principales resultados obtenidos en la investigación se resumen a continuación y se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11 Principales elementos y compuestos identificados en las muestras estudiadas.

Obra	SEM-EDS	NMR	FTIR-ATR
<i>Aurora de México</i> (1945)	Cr, S, Pb, Al, Si, Na, Ti, Fe Componentes identificados: Frústulas de diatomea (SiO <sub>2</sub> ), amarillo cromo (PbCrO <sub>4</sub> +PbSO <sub>4</sub> ), blanco de titanio (TiO <sub>2</sub> ).	Nitrocelulosa, bis(2-etilhexil) ftalato, dibutil ftalato, triglicérido (tripalmitina o triestearina), trimetacresilfosfato, pigmento rojo PR3	Nitrocelulosa, biosilica y dibutil ftalato.
<i>Muerte al invasor</i> (1942)	Mg, Ti, Si, Al, Ca, Fe, S Componentes identificados: Carbonato de calcio (CaCO <sub>3</sub> ), blanco de titanio (TiO <sub>2</sub> ), talco Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> y óxido de silicio (SiO <sub>2</sub> )	Nitrocelulosa, dibutil ftalato, triglicérido (tripalmitina o triestearina) y trimetacresilfosfato	Nitrocelulosa, oxido de silicio, talco, dibutil ftalato y calcita.
<i>Paisaje Abstracto</i> (1946)	Cl, Al, Si, S, Ti, Cd Componentes identificados: Amarillo de cadmio (CdS), óxido de silicio (SiO <sub>2</sub> ), y blanco de titanio (TiO <sub>2</sub> )	Metacrilato de metilo, poli(metacrilato de metilo), dibutil ftalato, alcohol de cadena larga	Poli(metacrilato de metilo), sulfuro de cadmio y dibutil ftalato

## Discusión de resultados obtenidos en *Aurora de México* y *Muerte al invasor*.

El uso de lacas de CN en la obra de David Alfaro Siqueiros está bien documentado por fuentes históricas y análisis químicos. En la literatura se reporta la identificación de nitrocelulosa en obras como: *María Asúnsolo Bajando la Escalera* (1935), *Suicidio Colectivo* (1936), *El Nacimiento del Fascismo* (1936), *El sollozo* (1945) así como en el mural *Trazos de Composición Piramidal* (1965). [3,65,66]

El orden de las capas pictóricas identificadas en *Muerte al Invasor*, donde cada capa está uniformemente distribuida, es más parecida a la técnica empleada por Siqueiros en *María Asúnsolo Bajando la Escalera* donde buscaba imitar el acabado de la pintura al óleo aplicando capas uniformes de pintura sin incorporar cargas o aditivos a las lacas de CN, lo cual sugiere que Siqueiros empleó lacas comerciales. En cambio, la muestra de *Aurora de México* es más parecida las muestras analizadas en la literatura *Suicidio colectivo* y *El Nacimiento del Fascismo* donde Siqueiros



empleó aerógrafo y realizó chorreaduras en las obras. *Aurora de México*, *Suicidio colectivo* y *El Nacimiento del Fascismo* presentan una estratigrafía complicada y destaca la incorporación de cargas inorgánicas, tales como asbesto, frústulas de diatomeas, talco, entre otras.

La combinación de técnicas espectroscópicas y microscópicas empleadas en la presente investigación resultó eficiente tanto en la elucidación como identificación de compuestos orgánicos mayoritarios. Sin embargo, quedan algunos compuestos inorgánicos sin identificar por completo, los compuestos de hierro identificados por SEM-EDS que podrían tratarse de los pigmentos rojo de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ocre ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) o una mezcla de ambos óxidos. En la literatura se ha empleado la combinación de micro Raman y FTIR para identificar pigmentos orgánicos e inorgánicos en grafiti, así como en obras de pintura abstracta; donde el artista realizó chorreaduras de pintura acrílica, similar a la técnica empleada por Siqueiros en *Aurora de México* donde la estratigrafía es complicada. [46,67]

En la literatura se ha reportado la inestabilidad de los polímeros semisintéticos derivados de celulosa tanto en recubrimientos industriales como en objetos del patrimonio cultural, por lo que la metodología empleada en la presente investigación podría ser aplicada en el estudio de la degradación de pinturas con lacas de nitrocelulosa en futuras investigaciones. [50,68,69] Por una parte, se podría estudiar el estado actual de deterioro de las lacas de CN por  $^{13}\text{C}$  NMR como se reporta en el análisis de cubiertas para dibujos animados realizados por Walt Disney donde se encontró una mayor concentración de anillos de CN trinitrados. [9] Para ello se requeriría realizar experimentos de  $^{13}\text{C}$  NMR cuantitativos. [70,71]. Por otra parte, se podría predecir la estabilidad de las lacas de CN identificando, mediante experimentos de NMR mono y bidimensionales, la presencia de sulfatos, debido a que se ha reportado que la presencia de estos sustituyentes cataliza la producción de óxidos de nitrógeno y por tanto la reducción de peso molecular de la CN. [9,72]

### **Discusión de los resultados obtenidos del panel mural Paisaje Abstracto**

El empleo de PMMA en la manufactura del panel mural *Paisaje Abstracto*, así como su composición artística matérica, resultan excepcionales en la obra de Rafael Coronel. En sus obras posteriores se decanta por el uso de materiales tradicionales y composiciones figurativas. Esto podría deberse a la

búsqueda de un lenguaje pictórico propio desapegado de las corrientes nacionalistas establecidas por pintores como David Alfaro Siqueiros y Diego Rivera.

En recubrimientos acrílicos de uso artístico no es común el uso de PMMA, usualmente el monómero de metacrilato de metilo es copolimerizado con monómeros como acrilato de etilo o acrilato de n-butilo para modificar sus propiedades físicas como temperatura de transición vítrea y viscosidad. [7] Las estructuras esféricas que se observan en la Figura 22 podrían deberse a la experimentación material que llevó a cabo Rafael Coronel para esta obra. Cabe la posibilidad que el mismo artista produjera su pintura, lo cual podría explicar la falta de cargas inorgánicas que se observa. [73] Otra posible explicación a las estructuras esféricas mencionadas anteriormente es la formación de micelas a partir del injerto de almidón con PMMA tomando en cuenta el proceso de velado llevado a cabo en 1998 por el Centro Nacional Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble. [74] A pesar de que en el informe de restauración realizado por el INAH en 2013 se menciona que el engrudo del velado había migrado de la tela de algodón a la obra, no se identificó la presencia de almidón con RMN ni por FTIR en la muestra. Para identificar la naturaleza de las estructuras esféricas identificadas, se podría plantear un estudio por  $\mu$ -FTIR tanto por reflectancia como por ATR de la muestra y de materiales de referencia. [75] La falta de aditivos, tanto orgánicos como inorgánicos, en la pintura pudo haber causado problemas en el procesado de la pintura, en la formación de película, en la distribución de los pigmentos, además de causar falta de adherencia en superficie, en este caso a la base de preparación o muro. Quizás debido a ello en el reporte de restauración del 2013 emitido por el INAH se menciona el desprendimiento de la pintura del marco. [76–78]

# 11. CONCLUSIONES

Se confirma la hipótesis de que es posible estudiar la composición, de forma cualitativa y distribución de los compuestos orgánicos e inorgánicos mayoritarios en muestras las obras *Aurora de México*, *Muerte al invasor* y *Paisaje Abstracto* mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear, espectroscopía infrarroja, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X. Mediante SEM-EDS se analizó la capa pictórica, estratigrafía, microestructura y composición elemental de las muestras, lo cual permitió identificar las cargas y pigmentos inorgánicos empleados en las obras. A través de espectroscopía de RMN se elucidó la estructura de los aglutinantes, pigmentos orgánicos y aditivos. Finalmente empleado espectroscopía FTIR se confirmó la presencia de los compuestos orgánicos previamente elucidados por RMN y se complementó la identificación de compuestos inorgánicos junto con SEM-EDS.

Se confirmó que Siqueiros utilizó lacas de CN en la década de 1940. En las obras *Muerte al Invasor* y *Aurora de México* donde se pueden distinguir diferentes formulaciones, especialmente en el tipo de cargas inorgánicas adicionadas para obtener diferentes propiedades físicas. En el caso de *Muerte al Invasor* donde Siqueiros empleó piroxilinas manufacturadas por la compañía Sherwin-Williams se encontró una formulación diferente a la encontrada en *Aurora de México* que fue preparada por José Gutiérrez incorporando frústulas de diatomeas. Al contar con la caracterización de estas formulaciones vinculadas a dos periodos históricos concretos, en un futuro, por comparación con estos análisis será posible atribuir otras obras de Siqueiros a estos periodos.

En el caso del panel mural *Paisaje Abstracto* los resultados de esta investigación esclarecieron que Rafael Coronel empleó poli(metacrilato de metilo), de cuyo uso artístico se tienen pocos registros históricos. La elección de este polímero como aglutinante pone en evidencia el carácter experimental de esta obra y plantea nuevas preguntas sobre su uso en el arte y su conservación.

Los resultados obtenidos en la presente investigación son de gran utilidad para el conocimiento de la integración de técnicas y materiales usados por estos artistas, además aportar referencias para el desarrollo de protocolos de restauración y conservación que tengan en cuenta la composición de las obras.

## Anexo I: Espectros ed-HSQC-HMBC y COSY

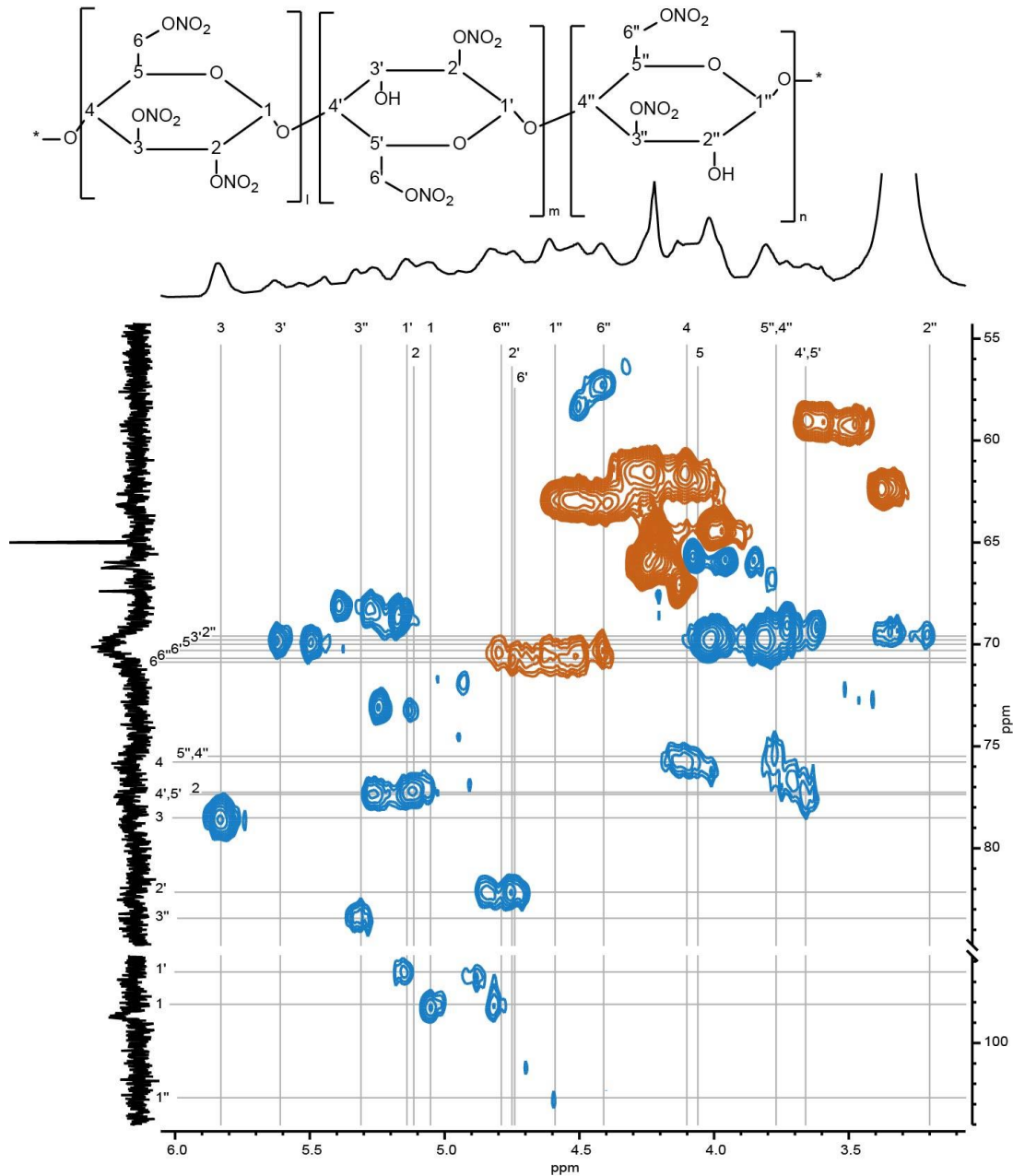


Figura 28 Espectro ed-HSQC (700 MHz, DMSO- $d_6$ ) de muestra de la obra: *Aurora de México* (metilenos en naranja y metinos en azul). Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a la nitrocelulosa.

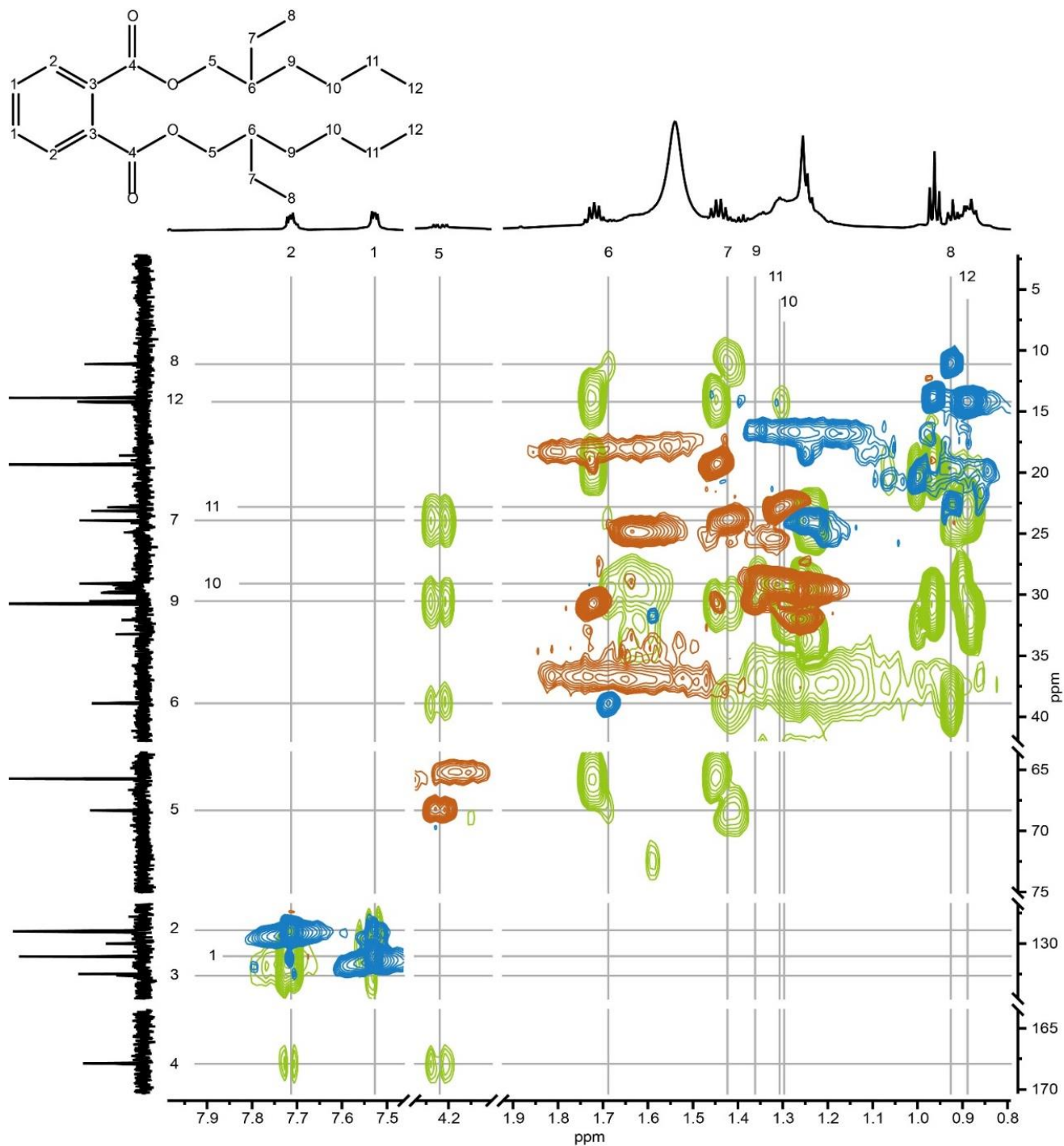


Figura 29 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metileno en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a bis(2-etilhexil) ftalato.

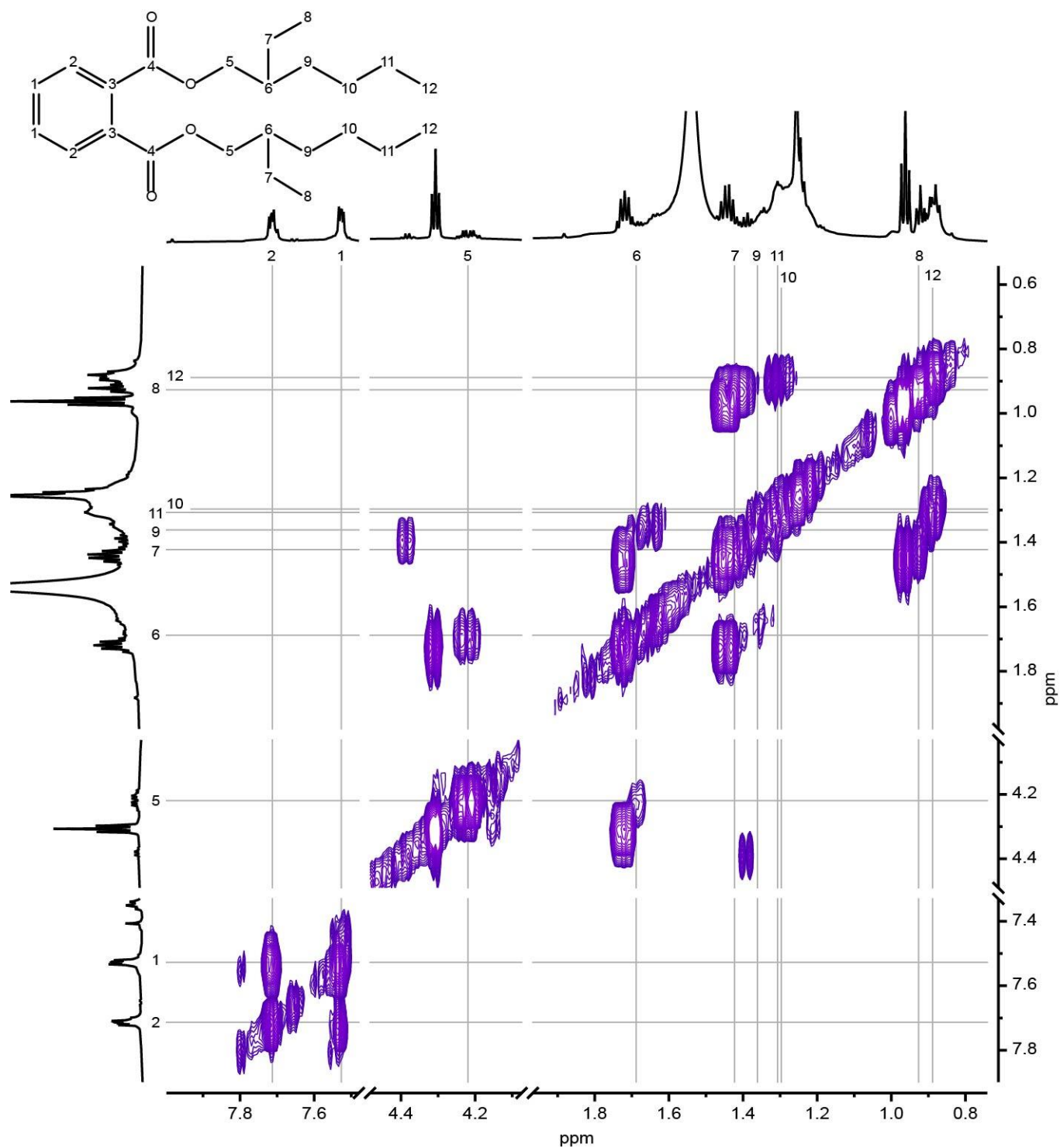


Figura 30 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a bis(2-etilhexil) ftalato.



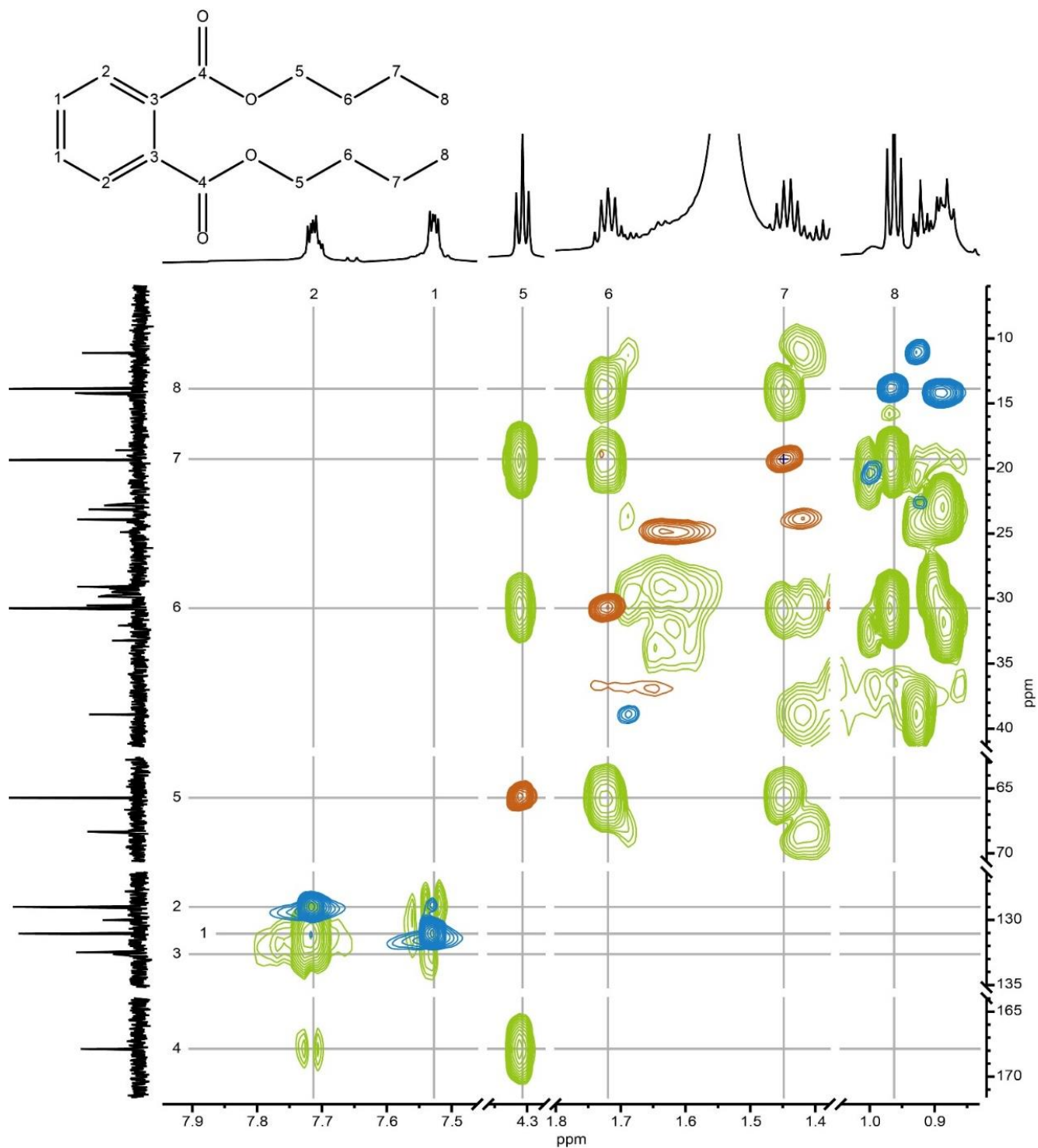


Figura 31 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a dibutil ftalato.

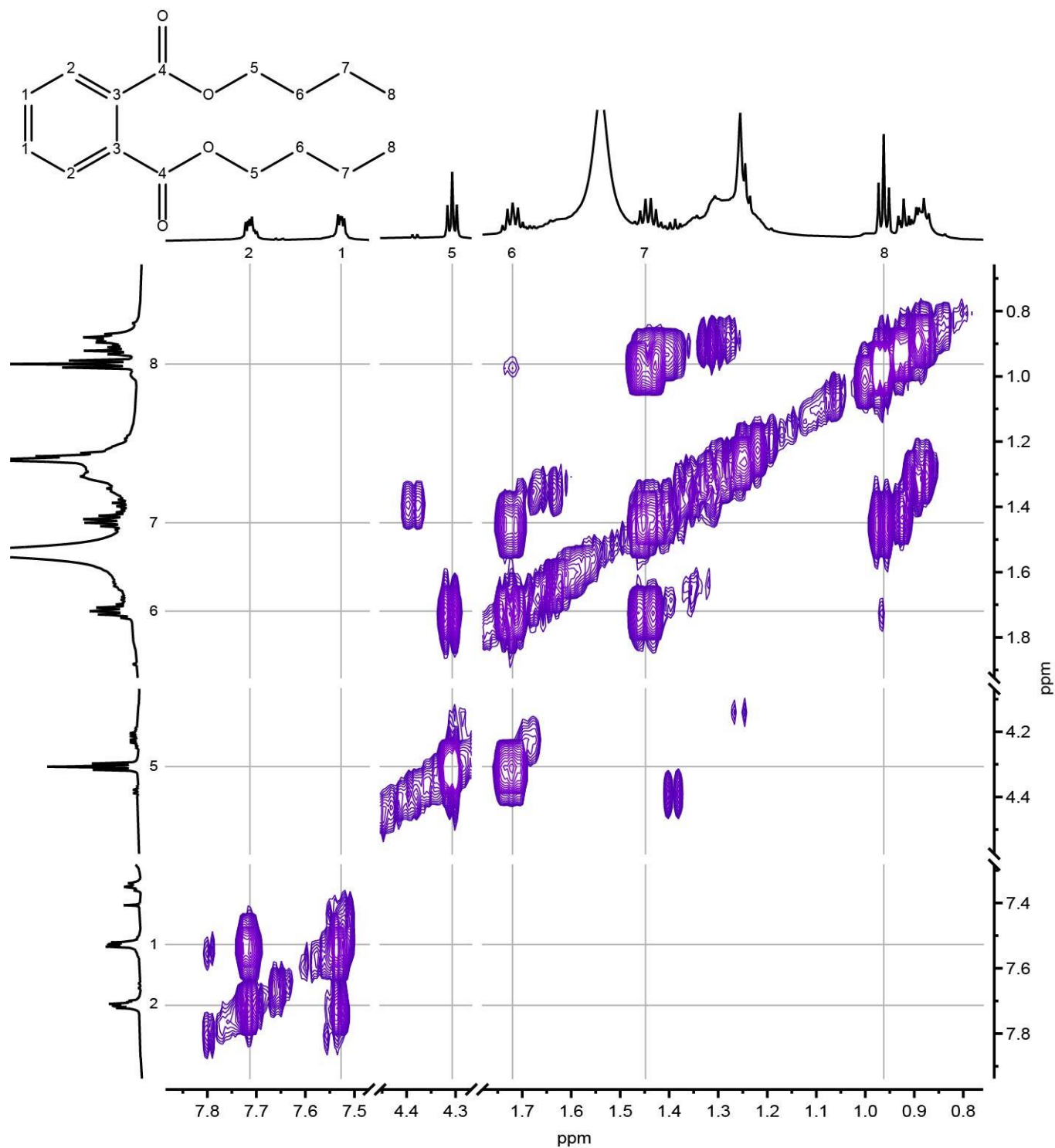


Figura 32 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a dibutil ftalato.

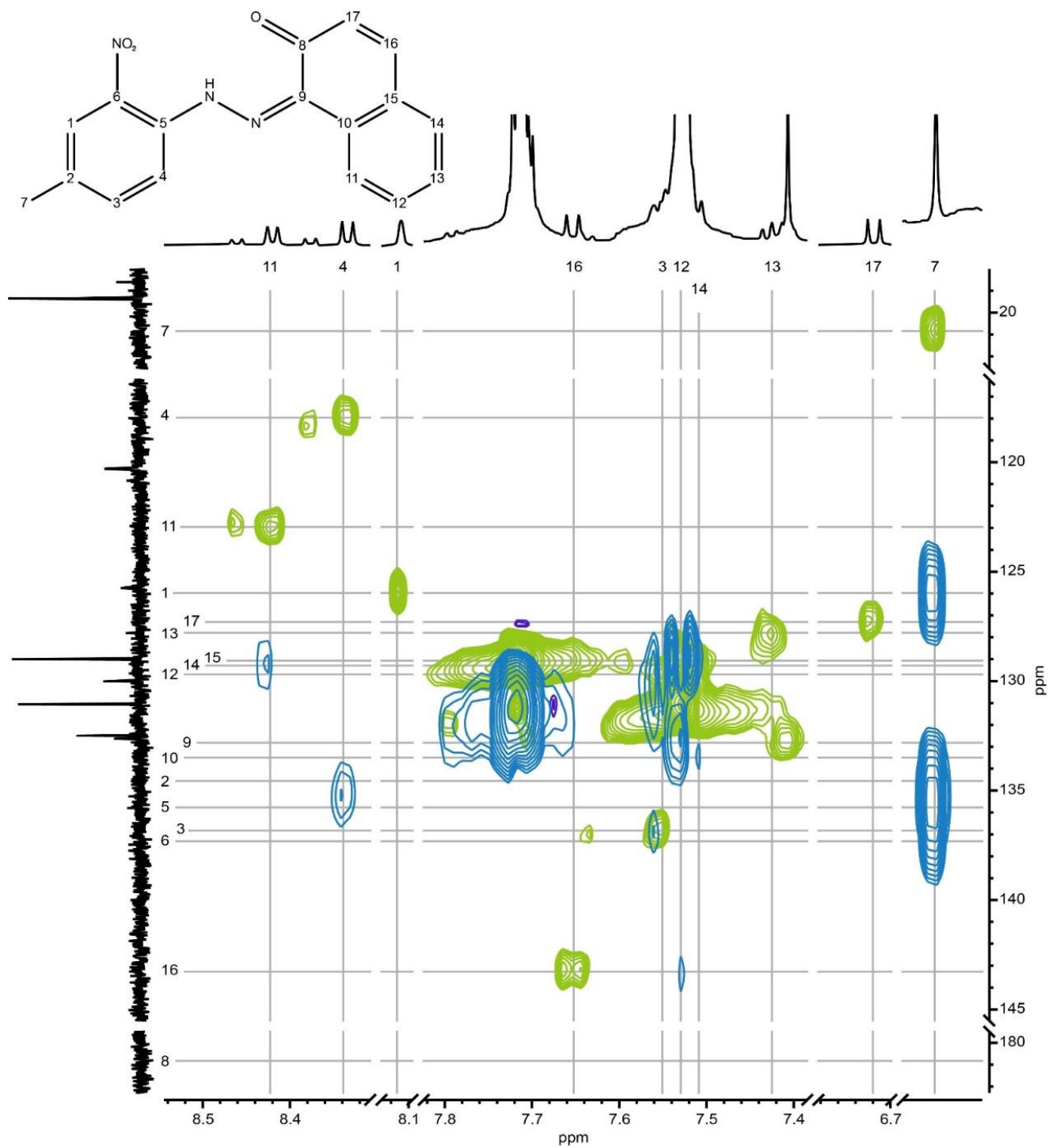


Figura 33 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al pigmento rojo PR3.

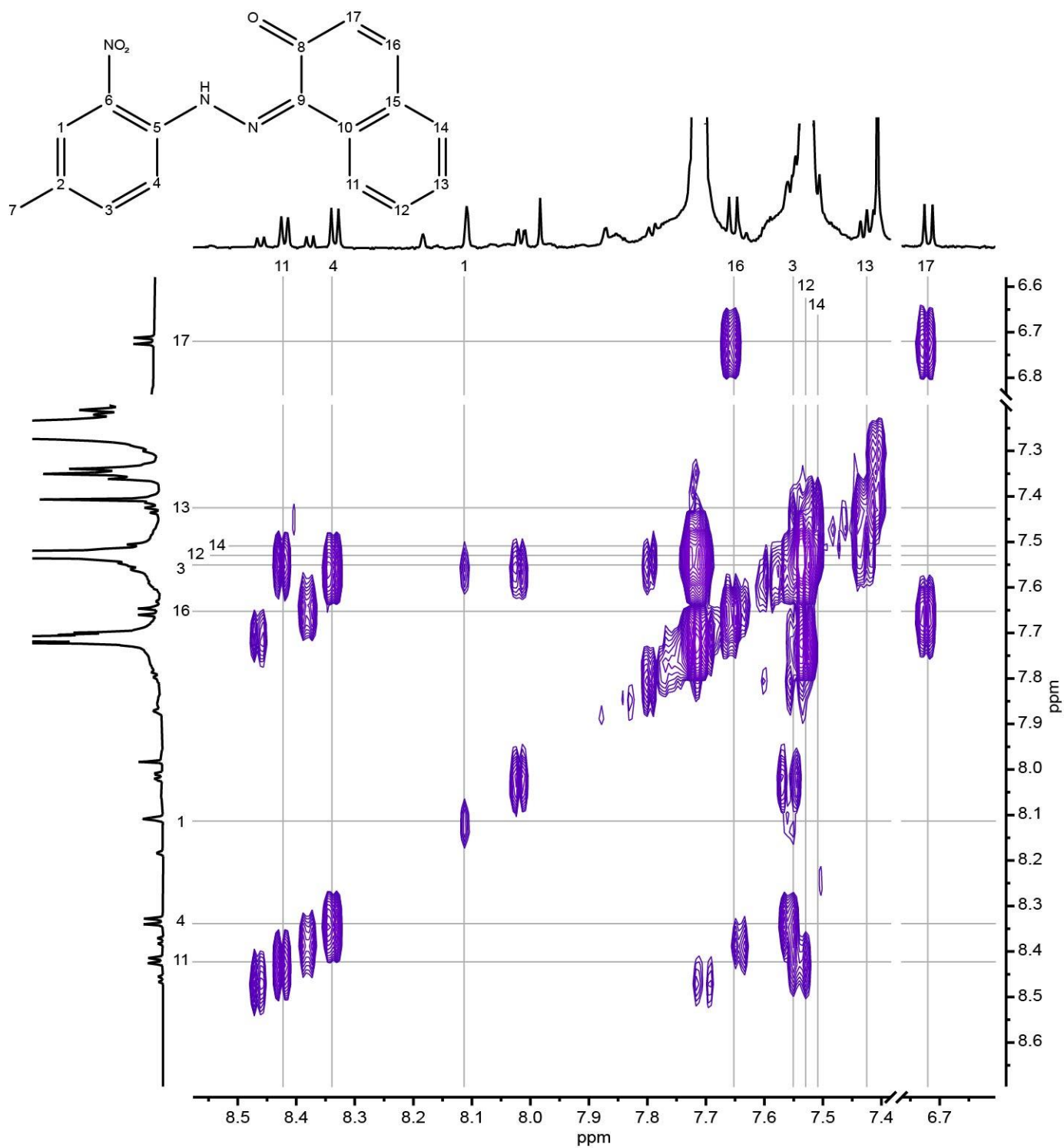


Figura 34 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al pigmento rojo PR3.

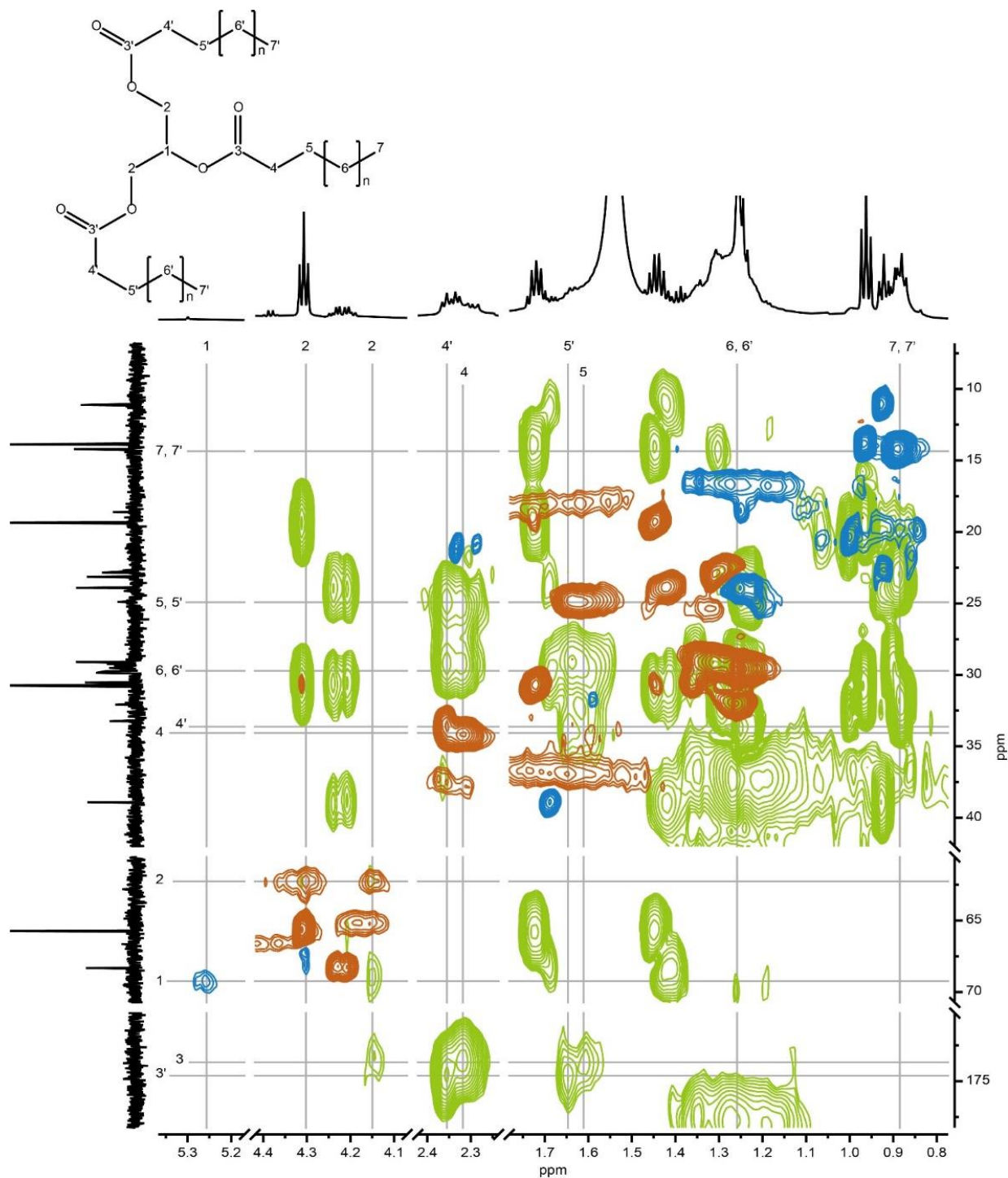


Figura 35 Espectros (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a la tripalmitina/triestearina.



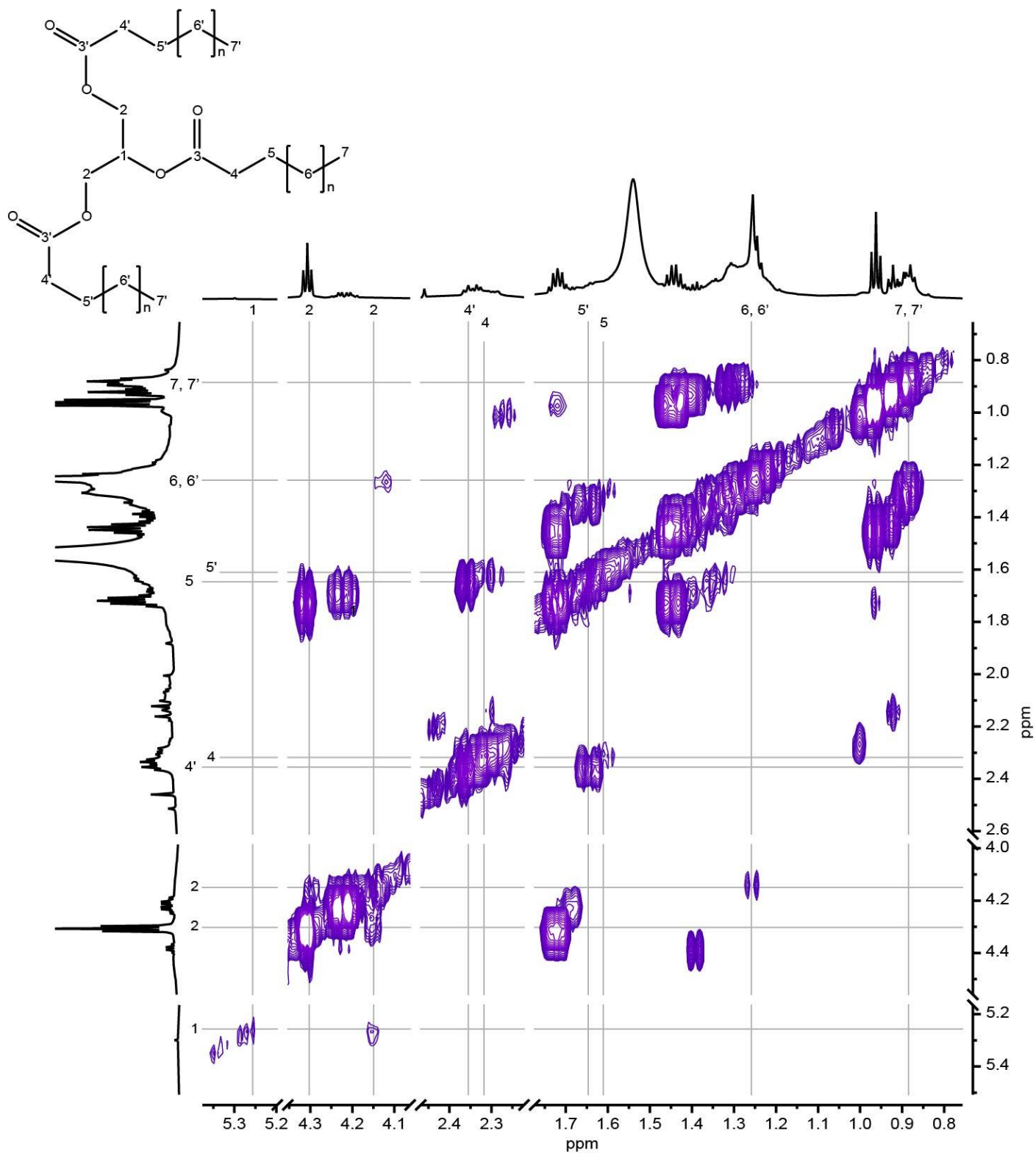


Figura 36 Espectros (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) COSY de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes a la tripalmitina/triestearina.



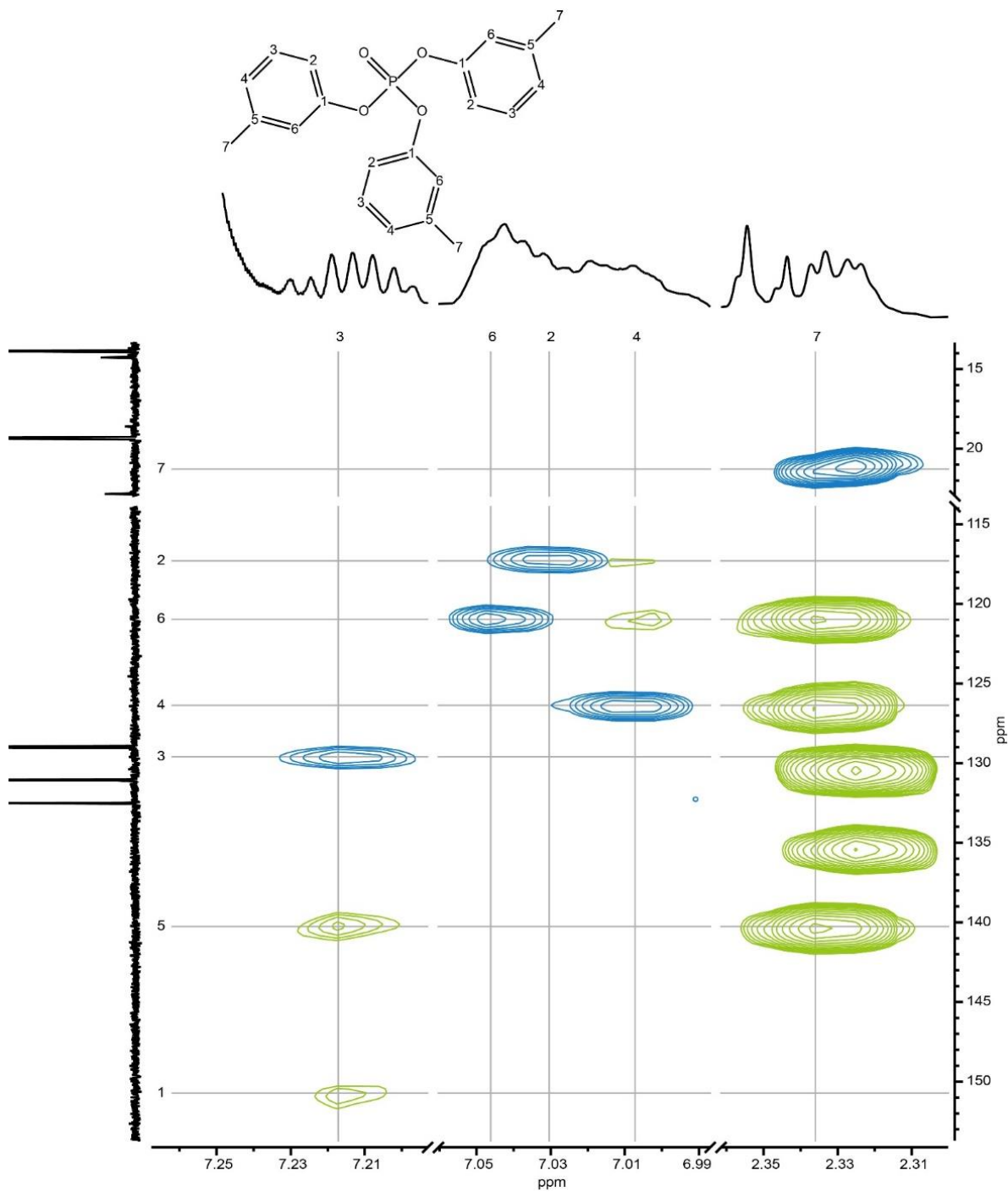


Figura 37 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al trimetacresilfosfato.

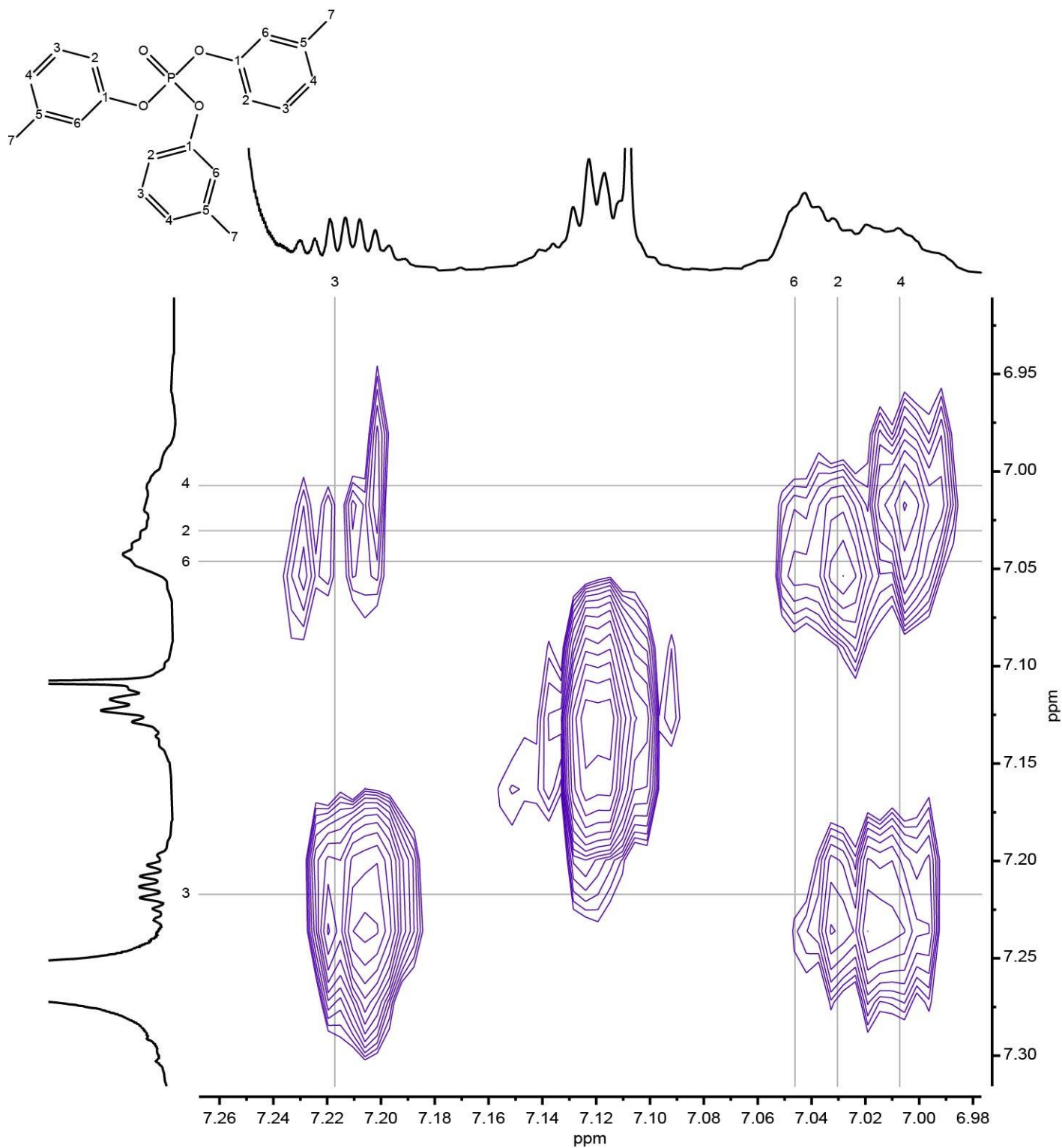


Figura 38 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: *Aurora de México*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al trimetacresilfosfato.

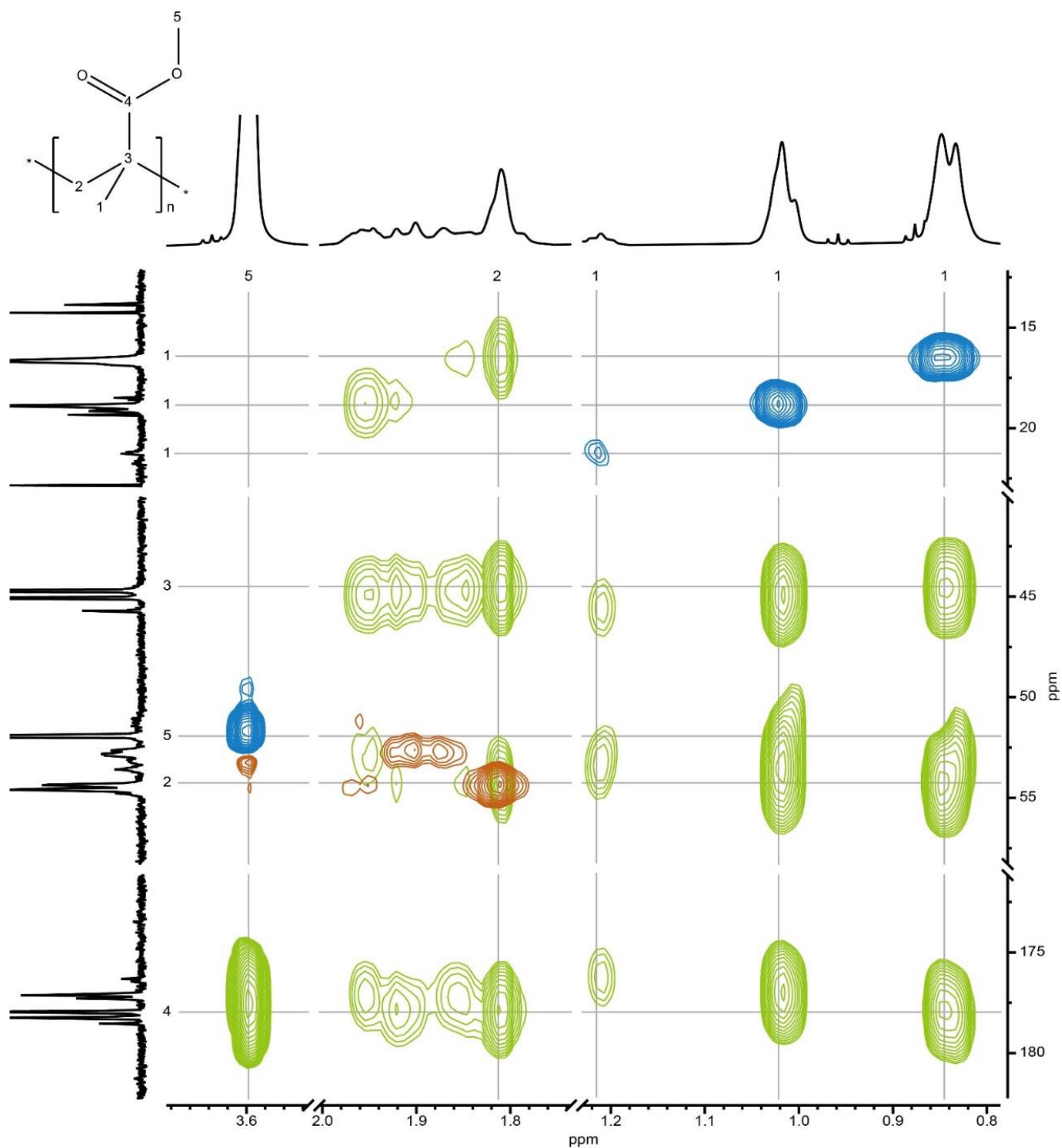


Figura 39 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: *Paisaje Abstracto*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al poli(metacrilato de metilo).

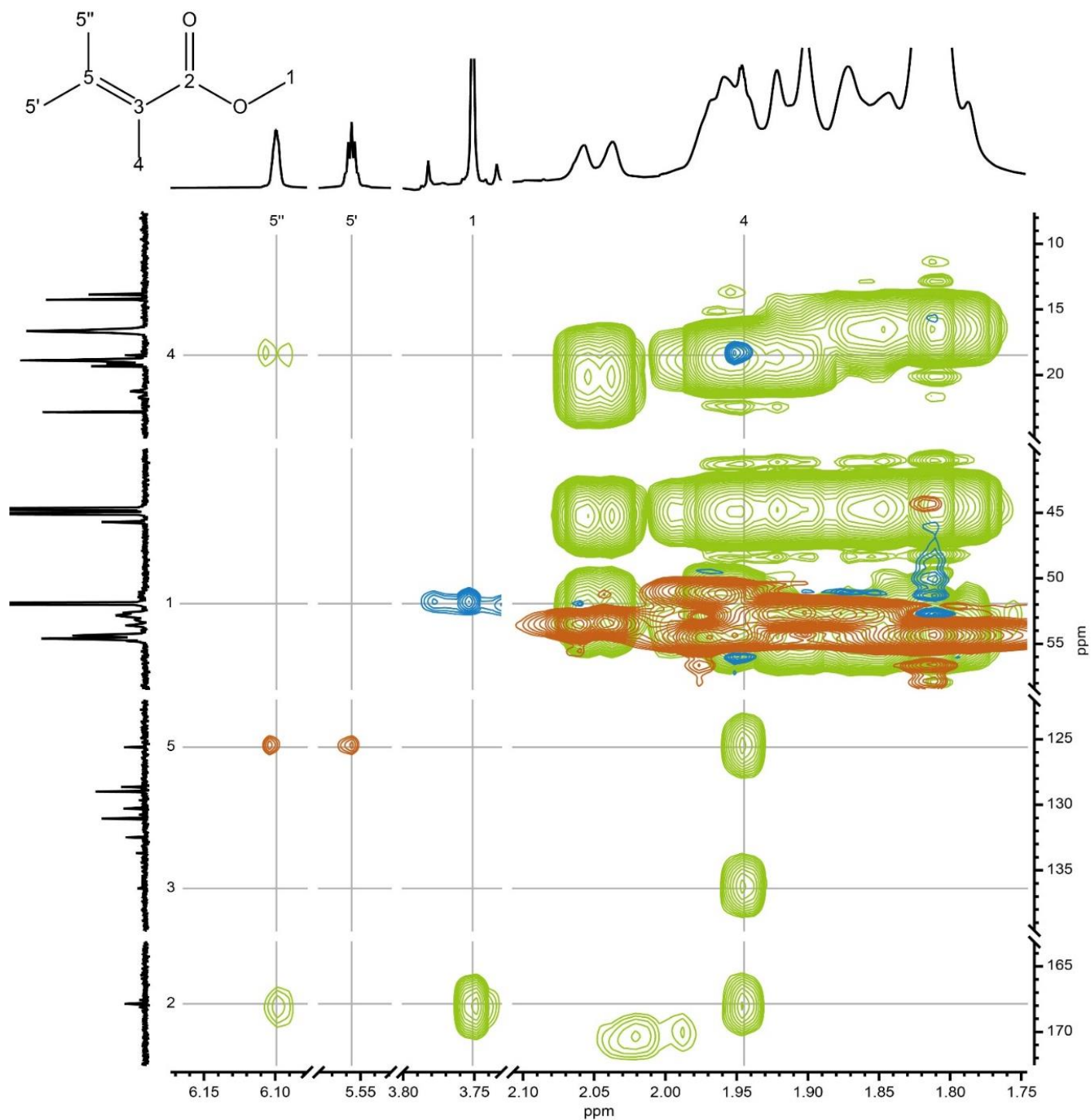


Figura 40 Espectros (700 MHz  $\text{CDCl}_3$ ) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: *Paisaje Abstracto*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al metacrilato de metilo.

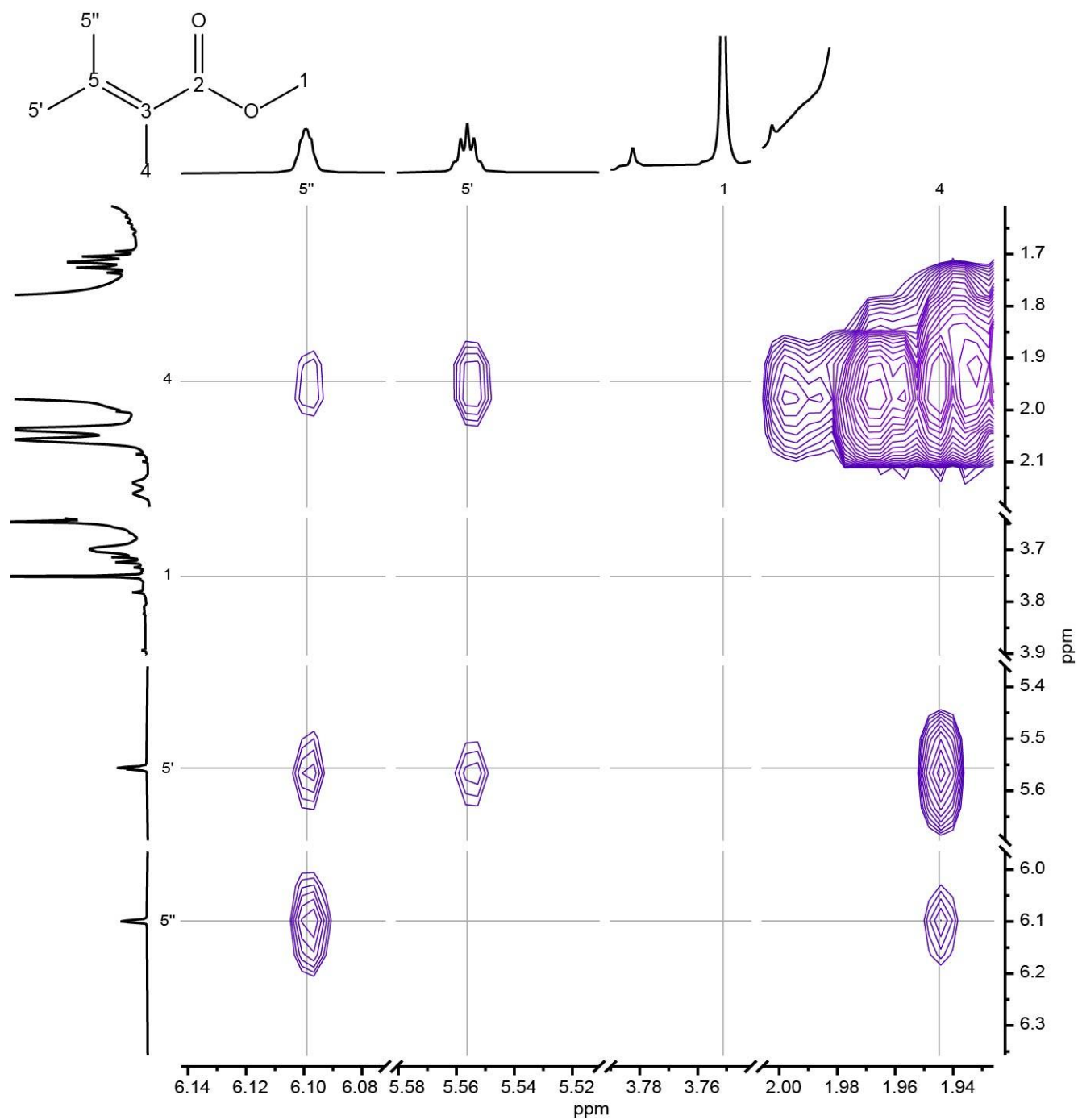


Figura 41 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: *Paisaje Abstracto*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al metacrilato de metilo.



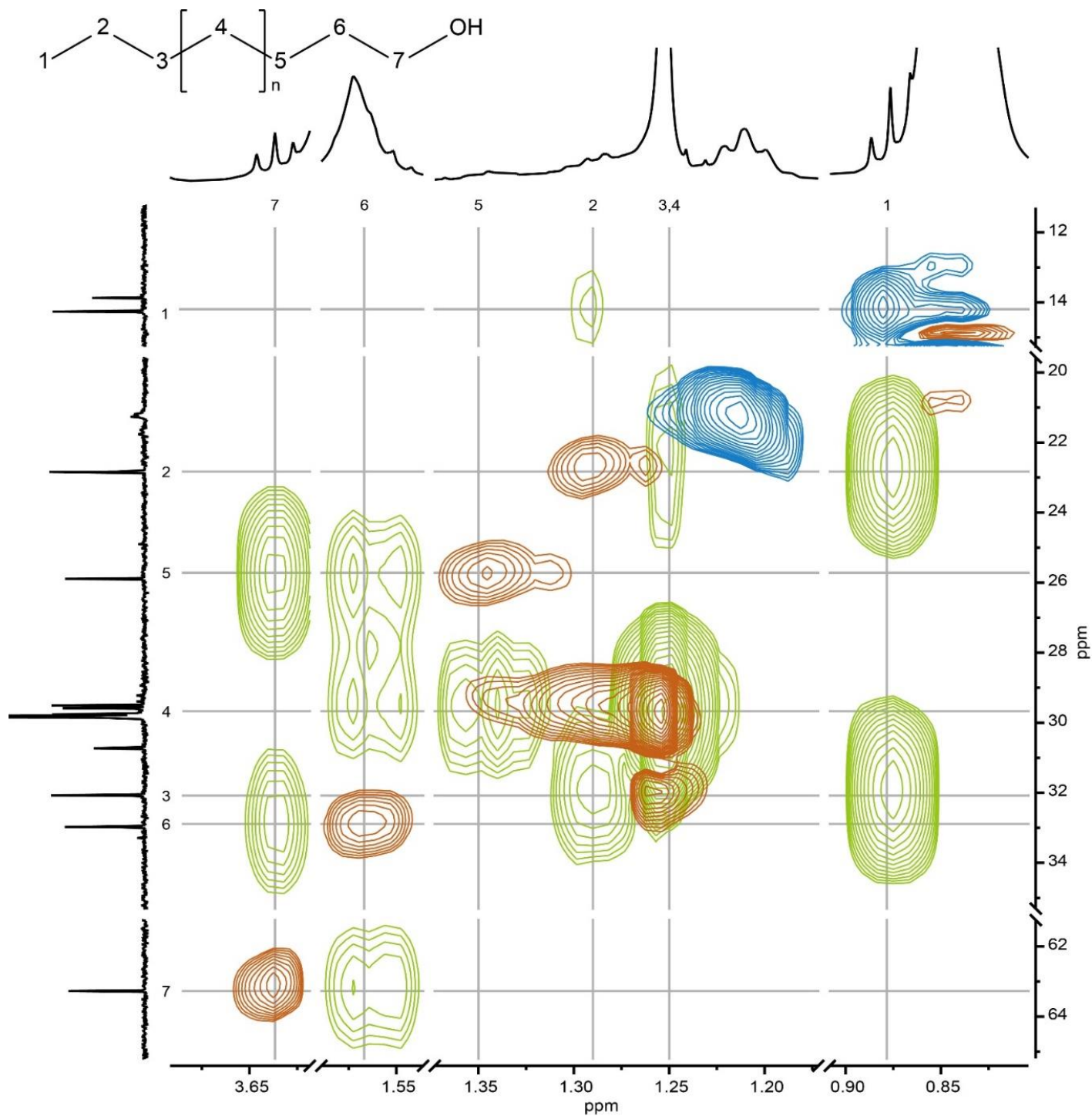


Figura 42 Espectros (700 MHz,  $CDCl_3$ ) ed-HSQC (metilenos en naranja, metinos en azul) y HMBC (verde) de la muestra de la obra: *Paisaje Abstracto*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al alcohol de cadena larga.



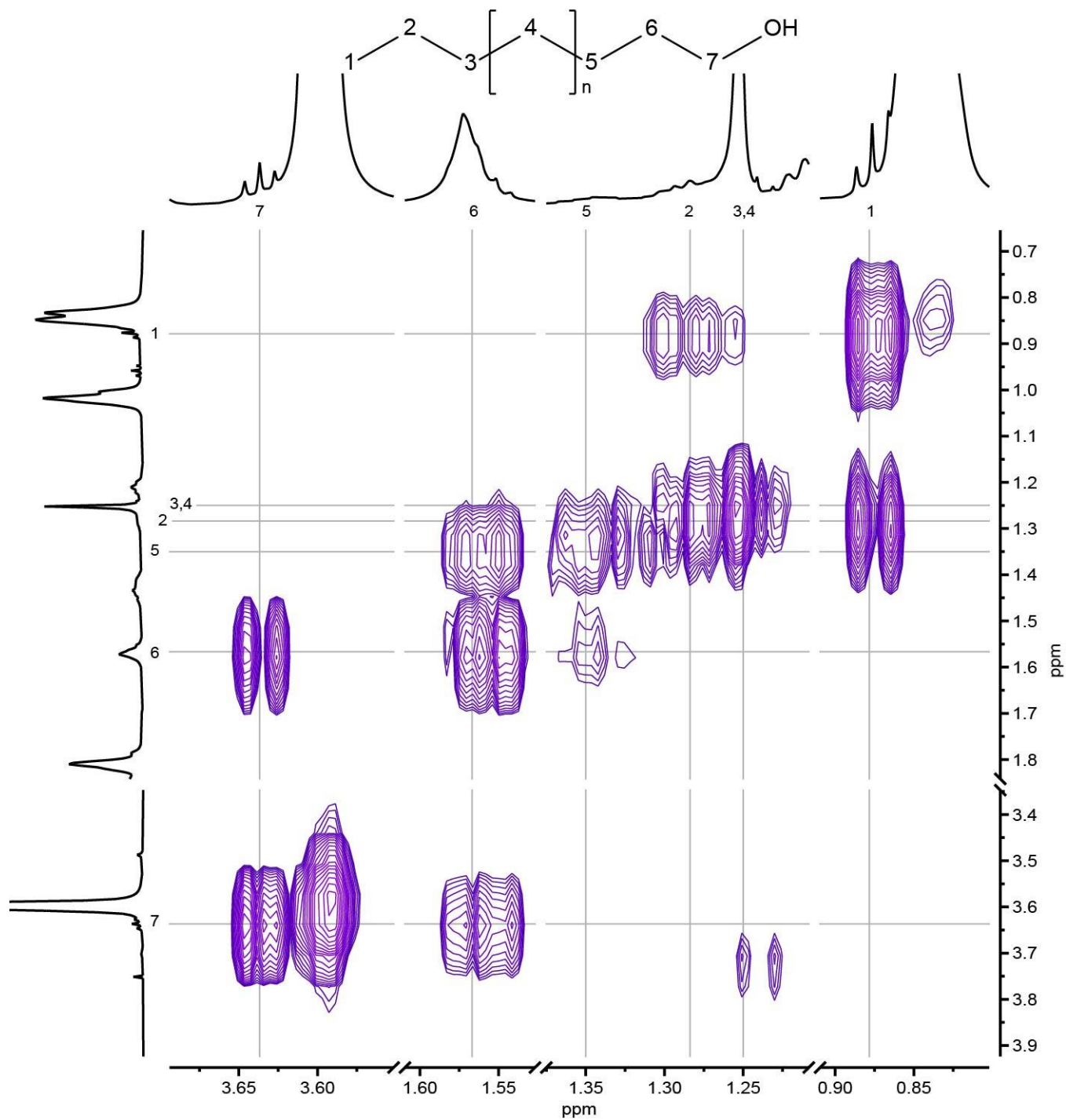


Figura 43 Espectros (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) COSY de la muestra de la obra: *Paisaje Abstracto*. Se muestra la estructura química y las asignaciones correspondientes al alcohol de cadena larga.

## Anexo II: Tablas SEM-EDS

Tabla 12 Porcentaje en peso (wt%) normalizado de los elementos identificados por SEM-EDS en la muestra de la obra: *Aurora de México*.

Espectro	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	Ti	Cr	Fe	Cd	Pb
NE101 M1 0	55.38	36.69		0.13	5.63			0.72				1.15
NE101 M1 1	53.84	36.36			3.32	1.11					1.52	
NE101 M1 2	54.10	36.70		0.30	6.98	0.25		0.72		0.56		
NE101 M1 3	49.41	35.17		0.31	5.84		0.57	2.29		2.83		1.90
NE101 M1 4	44.62	35.46	0.10	0.30	4.94			1.70	1.18	5.39		5.79
NE101 M1 5	48.88	34.18			2.64			2.14	0.95	2.64		6.41
NE101 M1 6	47.39	35.65		0.14	3.52			2.65		4.41		2.90
NE101 M1 7	50.24	35.68		0.13	4.09			1.90		3.04		2.59
NE101 M1 8	51.90	33.53		0.06	3.01			1.10	0.93	1.63		6.49
NE101 M1 9	55.19	35.79			2.43			1.34		0.95		2.04
NE101 M1 10	48.20	36.03			3.47			2.00		5.00		2.88
NE101 M1 11	50.18	33.72			2.51			1.56	1.31	2.35		8.22
NE101 M1 12	50.05	32.64		0.21	3.70		1.46	1.86	0.80	1.77		5.12
NE101 M1 13	41.67	26.69		0.47	3.50			1.07	4.05	1.37		19.34
NE101 M1 14	47.31	30.71		0.23	3.35		0.71	2.97	1.60			10.86
NE101 M1 15	50.05	33.75		0.13	5.76			1.18	0.43	1.73		5.42
NE101 M1 16	48.29	34.71		0.20	3.58			3.84		3.85		2.66
NE101 M1 24	45.90	38.33	0.07	0.40	13.34	0.35						

Tabla 13 Porcentaje en peso (wt%) normalizado de los elementos identificados por SEM-EDS en la muestra de la obra: *Muerte al invasor*.

Espectro	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe
CH 0	45.98	38.96	0.32	0.87	2.99	4.75	0.97	0.92	0.88	0.82
CH 1	42.97	36.94		1.94	0.65	3.67	1.19	0.73	2.87	1.26
CH 2	46.37	38.72	0.47	2.15	0.63	3.93	1.20	0.69	1.94	0.78
CH 3	46.66	36.22		2.03	0.56	3.88	1.15	0.77	1.80	1.39

Tabla 14 Porcentaje en peso (wt%) normalizado de los elementos identificados por SEM-EDS en la muestra M1 de la obra *Paisaje Abstracto*.

Espectro	C	O	Al	Si	S	Cl	Ti
CORO M1 1	57.53	29.66	0.10	0.17	0.06		7.04
CORO M1 2	66.54	32.43		0.49			0.54
CORO M1 3	55.45	28.48	0.11	0.21			8.71
CORO M1 4	65.12	30.31	0.15	0.27	0.40	0.93	1.77
CORO M1 5	66.91	32.67		0.06			0.35

Tabla 15 Porcentaje en peso (wt%) normalizado de los elementos identificados por SEM-EDS en la muestra M2 de la obra *Paisaje Abstracto*.

Espectro	C	O	Al	Si	S	Cd
CORO M2 6	49.66352	25.3419	0.331191	0.382323	4.974306	12.77046
CORO M2 7	47.40194	26.96116	0.107694	0.477098	4.934257	4.761635
CORO M2 8	50.03322	24.0228	0.199827	0.301479	5.868188	15.90432
CORO M2 9	50.76395	35.51315	1.608039	8.162726	0.527664	1.387082
CORO M2 10	49.84245	28.66977	0.151073	0.457928	3.61431	1.63636
CORO M2 11	65.32246	32.7707		0.195424	0.480386	1.000759

# Referencias

- [1] D.M. Coerver, S.B. Pastor, R.M. Buffington, Mexico: An Encyclopedia of Contemporary History and Culture, ABC-CLIO, Santa Barbara, 2004.
- [2] G. Guadarrama-Peña, La ruta de Siqueiros Etapas en su obra mural, Instituto Nacional de Bellas Artes y Literatura, Ciudad de México, 2010.
- [3] E. Arroyo, A. Aviram, C. McGlinchey, S. Zetina, David Alfaro Siqueiros and the Domain of Industrial Materials 1931-1945, in: Low Viscosity Birth Fascism Other Solut., 1st ed., Instituto de Investigaciones Estéticas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2013: pp. 45–82.
- [4] A.P.L. Estrada, El antagonismo entre el muralismo y la generación de la ruptura : una visión sociohistórica, UNAM, Facultad de Ciencias Políticas y Sociales, 2012.
- [5] D.A. Siqueiros, No hay más ruta que la nuestra, 2nd ed., Talleres gráficos núm. 1 de la S.E.P, Ciudad de México, 1978.
- [6] E.L. Núñez, La participación de Jaime Torres Bodet en la creación del Museo Nacional de Antropología, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [7] T. Learner, Modern Paints, in: J.H. Stoner, R. Rushfield (Eds.), Conserv. Easel Paint., 1st ed., Routledge, New York, USA, 2020: pp. 242–251. <https://doi.org/10.4324/9780429399916>.
- [8] H.A.L. Standeven, House Paints 1900-1960 History and Use, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2011.
- [9] C. Selwitz, Cellulose Nitrate in Conservation, The Getty Conservation Institute, California, 1988. [http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=h\\_zGNE76nN8C&oi=fnd&pg=PA1&dq=Cellulose+Nitrate+in+Conservation&ots=1aNjvyDtKN&sig=3VcEoa3fpu0jmoDUu3Zg-ZNaP5E](http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=h_zGNE76nN8C&oi=fnd&pg=PA1&dq=Cellulose+Nitrate+in+Conservation&ots=1aNjvyDtKN&sig=3VcEoa3fpu0jmoDUu3Zg-ZNaP5E).
- [10] V. Horie, Polymers Derived from Cellulose, in: Mater. Conserv. Org. Consolidants Adhes. Coatings, 2nd ed., Routledge, Oxford, 2013: pp. 219–234. <https://doi.org/10.4324/9780080940885-19>.
- [11] J.M. Friel, E. Nungesser, Acrylic Polymers as Coatings Binders, in: J. V. Koleske (Ed.), Paint Coat. Test. Man. 15th. Ed. Gardner-Sward Handb., 15th ed., ASTM International, West Conshohocken, 2012: p. 1007. <https://doi.org/10.1520/MNL17-2ND-EB>.
- [12] T.J.S. Learner, Analysis of Modern Paints, Chris Hudson, 1200 Getty Center Drive, Suite 500, Los Angeles, California 90049-1682, 2005.
- [13] B. Müller, U. Poth, Coatings Formulation: An International Textbook, 2nd ed., VINCENTZ, Hannover, 2011.
- [14] J.W. Gooch, Analysis and Deformulation of Polymeric Materials, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002. <https://doi.org/10.1007/b118875>.
- [15] H.-J. Streitberger, A. Goldschmidt, BASF Handbook Basics of Coating Technology, Vincentz Network, Münster, 2019. <https://doi.org/10.1515/9783748600251>.
- [16] A.J. Brandolini, D.D. Hills, NMR spectra of polymers and polymer additives, Marcel Dekker, New York, 2000.
- [17] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Güneş, M.S. Gürses, Dyes and Pigments, 1st ed., Springer International Publishing, Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7>.
- [18] W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2004.
- [19] H. Zollinger, Color: A multidisciplinary approach, 1st ed., Verlag Helvetica Acta & Wiley-VCH, Zürich, 1999. <https://doi.org/10.1002/9783906390413>.
- [20] R.M. Christie, Colour Chemistry, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- [21] H. Loghmani-Khouzani, H. Mehrabi, M.M.M. Sadeghi, R. Gawinecki, Study of hydrazone-Hydrazone tautomerism

- in  $\alpha$ -Azo-6-ketomethylphenanthridines, *J. Iran. Chem. Soc.* 6 (2009) 129–137. <https://doi.org/10.1007/BF03246511>.
- [22] G. Buxbaum, G. Pfaff, *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/3527603735>.
- [23] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed., Springer New York, New York, NY, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- [24] R. Haswell, L. Carlyle, K.T.J. Mensch, Van Gogh's Painting Grounds: Quantitative Determination of Bulking Agents (Extenders) Using SEM/EDX, *Microchim. Acta.* 155 (2006) 163–167. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0536-7>.
- [25] F. Pozzi, E. Basso, S.A. Centeno, L.M. Smieska, N. Shibayama, R. Berns, M. Fontanella, L. Stringari, Altered identity: fleeting colors and obscured surfaces in Van Gogh's Landscapes in Paris, Arles, and Saint-Rémy, *Herit. Sci.* 9 (2021) 15. <https://doi.org/10.1186/s40494-021-00489-1>.
- [26] M.B. Christiansen, E. Baadsgaard, J. Sanyova, K.P. Simonsen, The artists' materials of P. S. Krøyer: An analytical study of the artist's paintings and tube colours by Raman, SEM-EDS and HPLC, *Herit. Sci.* 5 (2017) 39. <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0153-2>.
- [27] E. Doleżyńska-Sewerniak, A. Klisińska-Kopacz, A characterization of the palette of Rafał Hadziewicz (1803–1886) through the following techniques: Infrared false colour (IRFC), XRF, FTIR, RS and SEM-EDS, *J. Cult. Herit.* 36 (2019) 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.09.001>.
- [28] S. Valadas, A. Candeias, J. Mirão, D. Tavares, J. Coroado, R. Simon, A.S. Silva, M. Gil, A. Guilherme, M.L. Carvalho, Study of Mural Paintings Using In Situ XRF, Confocal Synchrotron- $\mu$ -XRF,  $\mu$ -XRD, Optical Microscopy, and SEM-EDS—The Case of the Frescoes from Misericórdia Church of Odemira, *Microsc. Microanal.* 17 (2011) 702–709. <https://doi.org/10.1017/S1431927611000195>.
- [29] S. Valadas, A. Candeias, C. Dias, N. Schiavon, M. Cotovio, J. Pestana, M. Gil, J. Mirão, A multi-analytical study of the fifteenth century mural paintings of the Batalha Monastery (Portugal) in view of their conservation, *Appl. Phys. A.* 113 (2013) 989–998. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7727-y>.
- [30] D. Ajò, U. Casellato, E. Fiorin, P.A. Vigato, Ciro Ferri's frescoes: a study of painting materials and technique by SEM-EDS microscopy, X-ray diffraction, micro FT-IR and photoluminescence spectroscopy, *J. Cult. Herit.* 5 (2004) 333–348. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2004.05.003>.
- [31] G. Bartolozzi, V. Marchiafava, V. Mirabello, M. Peruzzini, M. Picollo, Chemical curing in alkyd paints: An evaluation via FT-IR and NMR spectroscopies, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 118 (2014) 520–525. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.017>.
- [32] A. Spyros, D. Anglos, Studies of organic paint binders by NMR spectroscopy, *Appl. Phys. A.* 83 (2006) 705–708. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3532-1>.
- [33] S. Sfakianaki, E. Kouloumpi, D. Anglos, A. Spyros, Egg yolk identification and aging in mixed paint binding media by NMR spectroscopy, *Magn. Reson. Chem.* 53 (2015) 22–26. <https://doi.org/10.1002/mrc.4160>.
- [34] A. Spyros, D. Anglos, Study of Aging in Oil Paintings by 1D and 2D NMR Spectroscopy, *Anal. Chem.* 76 (2004) 4929–4936. <https://doi.org/10.1021/ac049350k>.
- [35] A. Ciccola, M. Guiso, F. Domenici, F. Sciubba, A. Bianco, Azo-pigments effect on UV degradation of contemporary art pictorial film: A FTIR-NMR combination study, *Polym. Degrad. Stab.* 140 (2017) 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.04.004>.
- [36] A. Mejía-González, S. Zetina, M.E. Espinosa-Pesqueira, N. Esturau-Escofet, Characterization of commercial artists' acrylic paints and the influence of UV light on aging, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 22 (2017) 473–482. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2017.1324753>.
- [37] P. Aguilar-Rodríguez, A. Mejía-González, S. Zetina, A. Colin-Molina, B. Rodríguez-Molina, N. Esturau-Escofet, Unexpected behavior of commercial artists' acrylic paints under UVA artificial aging, *Microchem. J.* 160 (2021) 105743. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105743>.

- [38] A. Ciccola, I. Serafini, M. Guiso, F. Ripanti, F. Domenici, F. Sciubba, P. Postorino, A. Bianco, Spectroscopy for contemporary art: Discovering the effect of synthetic organic pigments on UVB degradation of acrylic binder, *Polym. Degrad. Stab.* 159 (2019) 224–228. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.027>.
- [39] N.A. Pérez, I. López-Arvizu, A. Mejía-González, P. Aguilar-Rodríguez, N. Esturau-Escofet, D. Meléndez, E. Pérez-Ramírez, S. Ramírez, Assessment of preservation coatings for fiber-cement panels used in XX century mural paintings in Mexico, *J. Cult. Herit.* 50 (2021) 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2021.06.006>.
- [40] G. Stamatakis, U. Knuutinen, K. Laitinen, A. Spyros, Analysis and aging of unsaturated polyester resins in contemporary art installations by NMR spectroscopy, *Anal. Bioanal. Chem.* 398 (2010) 3203–3214. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4233-3>.
- [41] S. Vahur, A. Teearu, P. Peets, L. Joosu, I. Leito, ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000–80 cm<sup>-1</sup>, *Anal. Bioanal. Chem.* 408 (2016) 3373–3379. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9411-5>.
- [42] Price, B. A., B. Pretzel, S.Q. Lomax, Infrared and Raman Users Group Spectral Database, (2007). [www.irug.org](http://www.irug.org) (accessed July 13, 2021).
- [43] M.R. Derrick, D.C. Stulik, J.M. Landry, Infrared Spectroscopy in Conservation Scientific tools for conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 1999.
- [44] R. Chércoles Asensio, M. San Andrés Moya, J.M. de la Roja, M. Gómez, Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 2081–2096. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3201-2>.
- [45] R. Wiesinger, L. Pagnin, M. Anghelone, L.M. Moretto, E.F. Orsega, M. Schreiner, Pigment and Binder Concentrations in Modern Paint Samples Determined by IR and Raman Spectroscopy, *Angew. Chemie.* 130 (2018) 7523–7529. <https://doi.org/10.1002/ange.201713413>.
- [46] A. Bosi, A. Ciccola, I. Serafini, M. Guiso, F. Ripanti, P. Postorino, R. Curini, A. Bianco, Street art graffiti: Discovering their composition and alteration by FTIR and micro-Raman spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 225 (2020) 117474. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117474>.
- [47] D. Mancini, A. Percot, L. Bellot-Gurlet, P. Colomban, P. Carnazza, On-site contactless surface analysis of modern paintings from Galleria Nazionale (Rome) by reflectance FTIR and Raman spectroscopies, *Talanta.* 227 (2021) 122159. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122159>.
- [48] P.-O. Bussiere, J.-L. Gardette, S. Therias, Photodegradation of celluloid used in museum artifacts, *Polym. Degrad. Stab.* 107 (2014) 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.022>.
- [49] F.C. Izzo, A. Carrieri, G. Bartolozzi, H. van Keulen, I. Lorenzon, E. Balliana, C. Cucci, F. Grazzi, M. Picollo, Elucidating the composition and the state of conservation of nitrocellulose-based animation cells by means of non-invasive and micro-destructive techniques, *J. Cult. Herit.* 35 (2019) 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.09.010>.
- [50] A. Quye, D. Littlejohn, R.A. Pethrick, R.A. Stewart, Investigation of inherent degradation in cellulose nitrate museum artefacts, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1369–1376. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.009>.
- [51] N. Curtis, I. Vanalena, A. Hounslow, New and Revised Spectral Assignments of Nitrocelluloses: the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C N.M.R. Spectra of Cellulose 2,3,6-Trinitrate and Cellulose 3,6-Dinitrate, *Aust. J. Chem.* 45 (1992) 627. <https://doi.org/10.1071/CH9920627>.
- [52] W. Hinz, G. Just, G. Sacripante, Carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance studies of (E)- and (Z)-azetidiones, *Magn. Reson. Chem.* 25 (1987) 274–276. <https://doi.org/10.1002/mrc.1260250320>.
- [53] R.S. McDonald, Surface Functionality of Amorphous Silica by Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 1168–1178. <https://doi.org/10.1021/j150568a004>.
- [54] G. Mitchell, F. France, A. Nordon, P. Tang, L.T. Gibson, Assessment of historical polymers using attenuated total



- reflectance-Fourier transform infra-red spectroscopy with principal component analysis, *Herit. Sci.* 1 (2013) 28. <https://doi.org/10.1186/2050-7445-1-28>.
- [55] E.A. Carter, B. Swarbrick, T.M. Harrison, L. Ronai, Rapid identification of cellulose nitrate and cellulose acetate film in historic photograph collections, *Herit. Sci.* 8 (2020) 51. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00395-y>.
- [56] Barry Arkles, Gerald L. Larson, *Silicon Compounds: Silanes and Silicones*, 3rd ed., Gelest, Morrisville, 2008.
- [57] L. Alipour, M. Hamamoto, S. Nakashima, R. Harui, M. Furiki, O. Oku, Infrared Microspectroscopy of Bionanomaterials (Diatoms) with Careful Evaluation of Void Effects, *Appl. Spectrosc.* 70 (2016) 427–442. <https://doi.org/10.1177/0003702815626665>.
- [58] C. Li, R. Wang, X. Lu, M. Zhang, Mineralogical characteristics of unusual black talc ores in Guangfeng County, Jiangxi Province, China, *Appl. Clay Sci.* 74 (2013) 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.12.004>.
- [59] M.E. Ossman, M.S. Mansour, M.A. Fattah, N. Taha, Y. Kiros, Peanut shells and talc powder for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions, *Bulg. Chem. Commun.* 46 (2014) 629–639.
- [60] J.M. Zhang, X.F. Shi, Q.H. Ma, F.J. He, B. Fan, D.D. Wang, D.Y. Liu, Chemical constituents from pine needles of *Cedrus deodara*, *Chem. Nat. Compd.* 47 (2011) 272–274. <https://doi.org/10.1007/s10600-011-9901-9>.
- [61] M. Rajamanikyam, V. Vadlapudi, S.P. Parvathaneni, D. Koude, P. Sripadi, S. Misra, R. Amanchy, S.M. Upadhyayula, Isolation and characterization of phthalates from *Brevibacterium mcbrellneri* that cause cytotoxicity and cell cycle arrest, *EXCLI J.* 16 (2017) 375–387. <https://doi.org/10.17179/excli2017-145>.
- [62] J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, L.G. Benning, The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, *viavaterite.*, *Nanoscale.* 3 (2011) 265–271. <https://doi.org/10.1039/C0NR00589D>.
- [63] A. Singhal, K.A. Dubey, Y.K. Bhardwaj, D. Jain, S. Choudhury, A.K. Tyagi, UV-shielding transparent PMMA/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *RSC Adv.* 3 (2013) 20913. <https://doi.org/10.1039/c3ra42244e>.
- [64] H.. Willis, V.J.. Zichy, P.. Hendra, The laser-Raman and infra-red spectra of poly(methyl methacrylate), *Polymer (Guildf).* 10 (1969) 737–746. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(69\)90101-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(69)90101-3).
- [65] A. Mejía-González, *Caracterización analítica de la capa pictórica del mural “Trazos de composición piramidal” del artista David Alfaro Siqueiros*, Universidad Nacional Autónoma de México, 2019.
- [66] C. McGlinchey, A. Aviram, S. Zetina, E. Arroyo, J.L. Ruvalcaba Sil, M.E. Espinosa Pesqueira, David A. Siqueiros: His modification of oil and cellulose nitrate-based paint and his advocacy for innovation, 1931–1949, *J. Am. Inst. Conserv.* 52 (2013) 278–289. <https://doi.org/10.1179/1945233013Y.0000000019>.
- [67] M. Bouchard, R. Rivenc, C. Menke, T. Learner, Micro-FTIR and micro-Raman study of paints used by Sam Francis, *E-Preservation Sci.* 6 (2009) 27–37.
- [68] S. Nunes, F. Ramacciotti, A. Neves, E.M. Angelin, A.M. Ramos, É. Roldão, N. Wallaszkovits, A.A. Armijo, M.J. Melo, A diagnostic tool for assessing the conservation condition of cellulose nitrate and acetate in heritage collections: quantifying the degree of substitution by infrared spectroscopy, *Herit. Sci.* 8 (2020) 33. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00373-4>.
- [69] Y. Shashoua, S.M. Bradley, V.D. Daniels, Degradation of cellulose nitrate adhesive, *Stud. Conserv.* 37 (1992) 113–119. <https://doi.org/10.1179/sic.1992.37.2.113>.
- [70] E. Caytan, G.S. Remaud, E. Tenailleau, S. Akoka, Precise and accurate quantitative <sup>13</sup>C NMR with reduced experimental time, *Talanta.* 71 (2007) 1016–1021. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.05.075>.
- [71] D.A.L. Otte, D.E. Borchmann, C. Lin, M. Weck, K.A. Woerpel, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy for the Quantitative Determination of Compound Ratios and Polymer End Groups, *Org. Lett.* 16 (2014) 1566–1569. <https://doi.org/10.1021/ol403776k>.
- [72] K. Kowsaka, K. Okajima, K. Kamide, Determination of the Distribution of Substituent Groups in Sodium Cellulose Sulfate: Assignment of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Peaks by Two-Dimensional COSY and CH-COSY Methods, *Polym. J.* 23 (1991) 823–836. <https://doi.org/10.1295/polymj.23.823>.

- [73] Michael Ash, Handbook of Fillers, Extenders, and Diluents, Synapse Info Resources, Endicott, 2007.
- [74] X. Wang, R. Yang, L. Huang, J. Li, Z. Liu, Preparation of starch-graft-poly(methyl methacrylate) via SET-LRP at molecular level and its self-assembly, *Polymer (Guildf)*. 173 (2019) 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.04.018>.
- [75] S. Sotiropoulou, Z.E. Papiaka, L. Vaccari, Micro FTIR imaging for the investigation of deteriorated organic binders in wall painting stratigraphies of different techniques and periods, *Microchem. J.* 124 (2016) 559–567. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.002>.
- [76] J. Bieleman, Additives for Coatings, Wiley, 2000. <https://doi.org/10.1002/9783527613304>.
- [77] H.-J. Streitberger, A. Goldschmidt, BASF Handbook Basics of Coating Technology, Vincentz Network, 2019. <https://doi.org/10.1515/9783748600251>.
- [78] B. Müller, U. Poth, Coatings Formulation, Vincentz Network, 2019. <https://doi.org/10.1515/9783748600268>.