



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Caracterización de colorantes empleados en el arte popular mexicano por RMN, FTIR y

EM-DART

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Licenciado en Química

PRESENTA

RODRIGO RODRÍGUEZ NÚÑEZ

TUTORA: DOCTORA NURIA ESTURAU ESCOFET

CDMX

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente Prof: Esturau Escofet Nuria
Vocal: Prof: Gama González Silvia Citlalli
Secretario Prof: Peña Álvarez Araceli Patricia
Suplente 1 Prof: García Ramírez Gloria
Suplente 2 Prof: Rojo Portillo Tania

Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN), Instituto de Química, UNAM.

Asesora:

Dra. Nuria Esturau Escofet

Supervisora técnica:

Dra. Yareli Jáidar Benavides

Sustentante:

Rodrigo Rodríguez Núñez

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la Facultad de Química y al Instituto de Química, por ser parte de mi desarrollo profesional y personal a lo largo de los últimos años.

Agradezco a la Doctora Nuria Esturau Escofet su asesoría para la realización de esta investigación.

Igualmente agradezco a los Maestros en Ciencias Químicas R. Adrián Mejía González y Pablo A. Aguilar Rodríguez por sus aportaciones teóricas y capacitación en el manejo de las técnicas empleadas en esta investigación.

Así mismo agradezco el apoyo del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación Conservación del Patrimonio Cultural, a la Doctora Yareli Jaídar Benavides del Instituto de Investigaciones Estéticas por proporcionar las muestras estudiadas, a los Maestros en Ciencias Mayra León Santiago y Everardo Tapia Mendoza del Instituto de Química por su apoyo con los servicios analíticos requeridos para la realización de esta investigación.

De la misma manera agradezco el apoyo brindado por el personal del Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear del Instituto de Química de la UNAM, las Doctoras Beatriz Quiroz García, Ronna Delgado Altamirano y Martha Elena García Aguilera.

Índice

Lista de abreviaturas.....	5
1 Introducción	1
2 Hipótesis.....	3
3 Objetivos	3
3.1 Objetivo general	3
3.2 Objetivos particulares	3
4 Antecedentes	4
4.1 Cromógenos.....	4
4.1.1 Clasificación de colorantes.....	4
4.2 Uso de colorantes en tinción.....	7
4.3 Técnicas de estudio de colorantes empleados en patrimonio cultural.....	7
4.4 Extracción de colorantes.....	8
4.5 Fundamentos de las técnicas analíticas	9
4.5.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	9
4.5.2 Resonancia Magnética Nuclear.....	9
4.5.3 Espectrometría de masas con análisis directo en tiempo real (EM-DART)	10
5 Metodología	11
5.1 Material de estudio	11
5.2 Preparación de Muestras para RMN.....	11
5.2.1 Tintes con colorantes derivados de anilina	11
5.2.2 Extracto de grana cochinilla.....	11
5.2.3 Extracción de colorantes naturales de hilos de lana.....	11
5.3 Técnicas de análisis	12
5.3.1 FTIR-ATR.....	12
5.3.2 RMN.....	12
5.3.3 EM-DART.....	12
6 Resultados y discusión.	13
6.1 FTIR-ATR de tintes sintéticos.....	13
6.2 Caracterización estructural por RMN y EM-DART de tintes sintéticos.....	16

6.2.1	Rojo cochinilla, rojo fuego y rojo sangre.....	16
6.2.2	Índigo y violeta para lana.....	23
6.2.2.1	Índigo.....	23
6.2.2.2	Violeta para lana.....	25
6.2.3	Rojo mora, rojo esmeralda, rosa mexicano.....	26
6.2.3.1	Rojo mora y rojo esmeralda.....	26
6.2.3.2	Rosa mexicano.....	29
6.2.4	Guinda y rojo escarlata.....	32
6.2.4.1	Rojo escarlata.....	32
6.2.4.2	Guinda.....	34
6.3	FTIR-ATR de tintes naturales en lana teñida.....	36
6.4	RMN de extracto de grana cochinilla.....	36
6.5	RMN de los extractos de lana teñida en DMSO.....	37
6.5.1	RMN del extracto de hilo color índigo.....	37
6.5.2	RMN del extracto de hilo color palo de Brasil.....	38
6.5.3	RMN del extracto de hilo color cochinilla.....	40
6.6	Resumen de resultados obtenidos.....	41
7	Conclusiones.....	43
8	Bibliografía.....	44
9	Anexos.....	46
	Anexo I. Espectros de RMN.....	46
	Anexo II. Espectros de masas de tintes sintéticos.....	53
	Anexo III. HPLC de extractos de hilo de lana.....	56

Lista de abreviaturas

¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
COSY	COrrrelated SpectroscopY
DOSY	Espectroscopía de difusión
FTIR-ATR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier empleando reflectancia atenuada total
EM-DART	Espectrometría de Masas de análisis directo en tiempo real
HSQC-ed	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
DMSO-d6	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
MeOD-d4	Metanol tetradeuterado
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia
EM-FAB	Espectrometría de masas de bombardeo rápido de átomos

1 Introducción

La identificación y caracterización de los materiales constitutivos que conforman al patrimonio artístico tienen una relevancia considerable que permiten obtener información de interés cultural e histórico, esta información puede ser usada para la conservación y restauración del patrimonio cultural. En México el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC), fue creado en 2014 como una iniciativa interdisciplinaria que involucra académicos y alumnos del Instituto de Física, del Instituto de Investigaciones Estéticas y del Instituto de Química, de la UNAM junto con el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y el Centro de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche. El LANCIC tiene como objetivos el promover estrategias de caracterización de los materiales constitutivos ampliamente usados en el país.

Desde la antigüedad se han empleado distintos materiales colorantes con el fin de brindar color a diversas superficies, como la pintura rupestre, la pintura mural, la alfarería, los textiles, entre otros. El uso del color se va a ver reflejado de distintas maneras dependiendo del lugar, la época, la cultura, la ideología, así como los recursos materiales y desarrollo tecnológico del momento (Delamare & Guineau, 2000).

El estudio del desarrollo de la producción de bienes culturales es de interés para muchas disciplinas que se apoyan en la química para identificar los materiales constitutivos, los procesos tecnológicos y su transformación. Siendo el color una de las características más comúnmente estudiadas por su carácter dinámico que permite conocer la evolución de las técnicas y tradiciones de cada cultura (Turok, 2003).

El arte popular mexicano, dada la diversidad de objetos de uso cotidiano, ritual y ornamental que lo conforman, es una expresión tangible de saberes, experiencias, valores y conocimientos acumulados, con una enorme influencia cultural (prehispanica, española, árabe etc.). Esta diversidad de objetos, al redefinirse como bienes culturales, adquieren un valor adicional como obras artísticas y documentos de gran valor histórico. Dentro de la vasta producción de bienes, el estudio de los textiles es de suma importancia, ejemplos de estos textiles son la indumentaria tradicional, prendas de origen mestizo como rebozos y gabanes, sarapes, cobijas, tapetes y alfombras de lana. Para su estudio resulta fundamental conocer el tipo de fibra y/o hilos empleados, las técnicas de manufactura, producción y decoración a lo largo del tiempo y los procesos de teñido con el uso de diversos colorantes.

En todo el mundo, los tintes naturales se han utilizado para teñir textiles desde épocas muy remotas, en general, los tintes empleados hasta la segunda mitad del Siglo XIX provenían de las plantas y animales. Durante mucho tiempo se emplearon raíces, tallos, cortezas, hojas, madera dura, frutos, flores de diversas plantas, árboles tintóreos, así como ciertos insectos y crustáceos. En

México, desde finales del Siglo XVI hasta principios del Siglo XIX, los tintes de cochinilla, añil y palo de Campeche se cultivaron, explotaron y exportaron en cantidades importantes, constituyendo una fuente de ingresos considerable hasta que comenzaron a ser reemplazados por los tintes sintéticos haciendo decaer su cultivo, producción y uso (Arroyo, 2014).

En 1856 el uso del color tuvo un gran avance cuando William Perkin en uno de sus experimentos, al oxidar anilina con dicromato de potasio, obtuvo un precipitado negro que al disolverse en alcohol tomaba una intensa coloración púrpura dando origen a los colorantes sintéticos.² Desde mediados del Siglo XIX, los colorantes derivados de anilinas han sido ampliamente usados, su amplia variedad de colores, su bajo costo y fácil acceso, hicieron que los colorantes industriales se adoptaran rápidamente en varias zonas de México (De Ávila, 2017).

Hoy en día, en muchas colecciones y exposiciones de arte popular se da por hecho que las piezas están teñidas con tintes naturales, lo que le da un alto valor económico. Sin embargo, probablemente se trate de colorantes artificiales o bien una combinación de ambos, y no guardan ninguna relación en precio comparado con las obras realizadas con productos naturales (Turok, 2003). El poder caracterizar estos colorantes artificiales y diferenciarlos de los naturales es de suma importancia en el ámbito del patrimonio cultural.

Dentro del arte popular mexicano, la elaboración de sarapes y tapetes de lana elaborados en el telar de pedales, son una de las artesanías más populares en el estado de Oaxaca, México, sobre todo en el municipio de Teotitlán del Valle; pueblo que se ha vuelto sumamente famoso por la abundancia de talleres donde se manufacturan tapetes de lana.

El objetivo de la presente tesis es: i) realizar la caracterización de los colorantes presentes en los tintes utilizados para la tinción de fibras de lana en Teotitlán de Valle y ii) identificar la presencia de los colorantes en fibras ya teñidas. Las técnicas que se utilizarán para el análisis son: la espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier empleando reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), para la identificación de la familia de colorantes a partir de las bandas de los grupos funcionales característicos de cada familia; la resonancia magnética nuclear (RMN), para realizar la elucidación de las estructuras químicas de los colorantes presentes; y la espectrometría de masas de análisis directo en tiempo real (EM-DART) para confirmar los pesos moleculares de los colorantes en cada muestra.

2 Hipótesis

La caracterización mediante técnicas espectroscópicas de los tintes empleados en la manufactura de arte popular mexicano permitirá conocer la composición de los colorantes que los conforman.

3 Objetivos

3.1 Objetivo general

Caracterizar colorantes presentes en los tintes de anilina utilizados para brindar color a los textiles en el arte popular mexicano de Teotitlán de Valle en el estado de Oaxaca, México, empleando técnicas espectroscópicas.

3.2 Objetivos particulares

- Identificar el tipo de colorantes presentes en los tintes de anilina, por FTIR-ATR.
- Elucidar las estructuras químicas de los colorantes, a través de RMN.
- Confirmar el peso molecular de las estructuras elucidadas, mediante EM-DART.
- Realizar el análisis por FTIR-ATR de fibras de lana teñidas con colorantes naturales.
- Proponer un método para extraer colorantes de lana teñida y realizar su análisis por RMN.

4 Antecedentes

4.1 Cromógenos

Los colorantes y pigmentos son sustancias que además de tener color deben ser sustancias cromógenas, es decir deben poder transferir o desarrollar color a otro material, habiendo así diferentes colorantes y pigmentos para distintos materiales. Los colorantes y pigmentos se distinguen principalmente por su solubilidad en el medio que se aplican, siendo los colorantes aplicados disueltos en un medio líquido mientras los pigmentos se emplean como fases dispersas en algún líquido. Los cromógenos usados para la tinción de telas son catalogados como colorantes al ser disueltos para su aplicación. (Marcano, 1990)

4.1.1 Clasificación de colorantes

El *Colour Index* (CI) es un catálogo reconocido internacionalmente, es editado por la Sociedad de Tintoreros y Coloristas de Inglaterra en conjunto con la Sociedad Americana de Químicos Textiles y Coloristas. Para clasificar los colorantes, sin carácter excluyente, se emplean tres criterios principales (Christie, 2015):

- Sobre qué material se usa
- Los métodos de aplicación al teñir fibras (clasificación tintorera)
- La constitución química del colorante (clasificación química)

El criterio tintorero se basa en la forma de aplicación de los colorantes sobre una fibra, misma que depende de las interacciones intermoleculares generadas entre la fibra y el colorante. En la Tabla 1 se muestran los distintos tipos de colorantes de acuerdo con el criterio tintorero.

Por su parte, la clasificación química de los colorantes se basa en la estructura responsable de darle color a la sustancia (grupo cromóforo), en la Tabla 2 se enlistan algunos de los más importantes.

Además de los criterios anteriormente mencionados el CI hace la distinción entre colorantes por su origen:

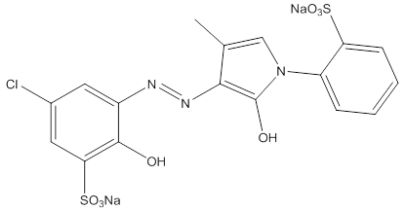
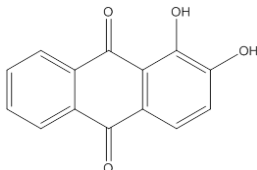
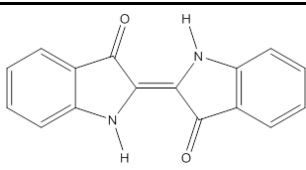
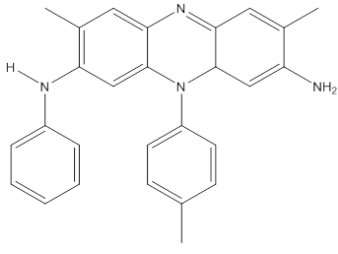
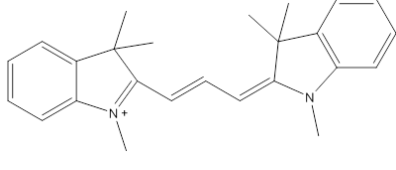
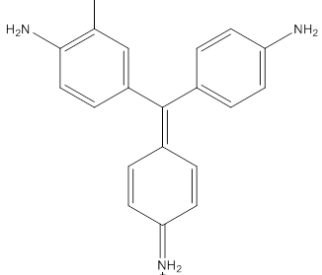
- Sintético, si el colorante se preparó a partir de un proceso químico, ya sea la síntesis de un colorante o la adición y/o sustitución de grupos denominados auxóchromos a la estructura química de los colorantes ya existentes, para, cambiar el color original del colorante y obtener uno distinto. En ambos procesos se puede destacar el uso de anilina y sus derivados como materias primas, lo que ha llevado a que estos colorantes se nombren anilinas de manera coloquial.
- Natural, si el colorante se extrajo de algún animal, como es el caso del ácido carmínico que se extrae de la grana cochinilla, o de alguna planta, como el colorante índigo que se extrae de la leguminosa *Indigofera tinctoria*. La extracción de estos colorantes suele ser un proceso artesanal que le aporta un valor agregado a los productos teñidos.

Tabla 1. Tipos de colorantes de acuerdo con la clasificación tintorera

Clasificación Tintorera	Interacción colorante – fibra	Características químicas	Fibras sobre las que se aplica
Colorante directo	Interacciones iónicas	Contiene grupos funcionales ácidos (SO_3H , CO_2H , NO_2 , OH fenólicos) o básicos (aminas)	Principalmente en fibras animales (Lana, seda, cuero) pero también en fibras vegetales con algún tratamiento previo
Colorantes sustantivos	Interacciones entre dipolos (principalmente puentes de hidrógeno e interacciones ion-dipolo)	Contienen sales sódicas, potásicas o de amonio de una sal de ácido sulfónico. También puede contener sales de diazonio, o grupos que puedan actuar como bases de Lewis (OH y aminas, principalmente)	En fibras vegetales ricas en celulosa (algodón y lino). También sobre fibras animales (lana y seda) pero suelen necesitar ser fijados mediante un mordiente*
Colorantes dispersos	Cristalización del colorante sobre la fibra	Son poco solubles, requieren agentes dispersantes (tensoactivos)	Principalmente en fibras sintéticas de baja polaridad
Colorantes Transferidos	Cristalización del colorante sobre la fibra	Son volátiles que pueden sublimar a menos de $130\text{ }^\circ\text{C}$	Principalmente en fibras sintéticas de baja polaridad
Colorantes reactivos	Enlace covalente entre el colorante y la fibra	Contienen grupos reactivos que permiten reacciones de sustitución nucleofílica	Principalmente en fibras vegetales y animales
Colorantes VAT	Cristalización del colorante sobre la fibra	Son moléculas insolubles que se pueden reducir para solubilizarse y una vez fijado se oxidan para devolver el color original	Se pueden aplicar sobre cualquier tipo de fibra

*Cationes metálicos que permiten la fijación de un colorante sobre una fibra mediante enlaces de coordinación.

Tabla 2. Tipos de colorantes de acuerdo con la clasificación química

Tipo de colorante	Grupo cromóforo	Ejemplo
Azoicos	C-N=N-C, normalmente elaborados a partir de compuestos aromáticos.	 <p>Rojo ácido 183, CI 183</p>
Carbonílicos	Compuestos aromáticos o conjugados que contienen carbonilos, se obtienen de los derivados del ácido ftálico.	 <p>Rojo mordentado 11, CI 58000</p>
Indigoides	Colorantes con estructuras análogas al índigo.	 <p>Índigo, CI 73000</p>
Azinas	Anillos aromáticos heterocíclicos nitrogenados.	 <p>Malva, CI 50245</p>
Cianinas	Sistemas altamente conjugados del tipo: X=CH-(CH=CH)n-Y Dónde X y Y pueden ser oxígeno o nitrógeno.	 <p>Rojo básico 12, CI 48070</p>
Arilmetanos	Di- y tri-arilmetanos que forman cationes estables.	 <p>Violeta básico, CI 42510</p>

4.2 Uso de colorantes en tinción.

Un tinte se puede definir como un colorante, o mezcla de colorantes en disolución, que están diseñados para que se puedan acoplar a las moléculas de la fibra a la que se aplican, habiendo así colorantes específicos para ciertas fibras. Es importante conocer qué materiales intervienen en el proceso de teñido de un textil ya que se pueden emplear otras sustancias como son: los mordientes (como aluminio, cobre, hierro y estaño) que permiten mejorar la fijación de los colorantes a la tela a través de interacciones covalentes colorante-metal-fibra aumentando su estabilidad al contacto con el ambiente, además, pueden llegar a alterar el color original del colorante empleado; y aditivos que se agregan para favorecer el proceso de fijación del color, lo cual modifica el pH y la fuerza iónica del medio, por ejemplo: Vinagre, sal, limón, cremor tártaro), además que dan suavidad y brillo a la fibra (Arroyo, 2014).

4.3 Técnicas de estudio de colorantes empleados en patrimonio cultural

Entre las técnicas empleadas para el análisis de colorantes en patrimonio cultural destaca por su amplio uso la cromatografía de líquidos de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS, por sus siglas en inglés), que por ejemplo se ha empleado para: la identificación de colorantes naturales extraídos de plantas en textiles de valor histórico,⁸ el estudio de grana cochinilla mexicana en textiles (Peggie et al., 2008), y en la caracterización de colorantes sintéticos empleados desde el siglo XIX (Tamburini et al., 2021).

Por otro lado, las técnicas vibracionales como la espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se ha empleado en el estudio de colorantes orgánicos presentes en material patrimonial textil de origen arqueológico y colonial (Gómez, 2014) además del uso de la espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS, por sus siglas en inglés) que ha demostrado ser eficiente, bajo determinadas condiciones, en el estudio de colorantes orgánicos en fibras textiles (Casadio et al., 2010).

La técnica espectroscópica de RMN es una de las técnicas analíticas más importantes en la determinación estructural, se caracteriza por ser una técnica robusta y no destructiva, por lo que es posible recuperar la muestra tras el análisis). Además, no es selectiva y requiere una preparación de muestra mínima. Desde hace muchos años la RMN se ha empleado para el estudio de colorantes puros en las industrias alimentaria y de la salud (Mirjalilia & Karimib, 2014; Schievano et al., 2011; Schulze et al., 2013). Hoy en día, gracias a los avances en la instrumentación, es posible analizar mezclas complejas, y en particular gracias a la implementación de criosondas que permiten mejorar la relación señal/ruido, es posible aplicarla en el estudio de muestras de patrimonio cultural.

En el LANCIC-IQ ya se ha empleado la RMN para la caracterización de materiales de uso artístico como son pigmentos orgánicos (Aguilar-Rodríguez et al., 2023), pinturas acrílicas envejecidas (Aguilar-Rodríguez et al., 2021) y resinas empleadas para la restauración de murales modernos (Mier y Terán, 2022), además se ha realizado la identificación de compuestos orgánicos presentes

en diversos murales (Mejía-González et al., 2022) y el estudio de componentes empleados en técnicas pictóricas como la encáustica (Landa, 2022). En la Tabla 3 se muestra un cuadro comparativo entre las ventajas y desventajas de las técnicas antes mencionadas para el análisis de colorantes en patrimonio cultural.

Tabla 3. Comparación de las ventajas y desventajas de las principales técnicas empleadas para el estudio de colorantes en patrimonio cultural

Técnica	Ventajas	Desventajas
HPLC-MS	Alta sensibilidad. Permite identificar múltiples componentes en una mezcla. Mínima cantidad de muestra.	La preparación de muestra requiere varios pasos. Es invasiva, lo cual implica toma de muestra. Destructiva para la muestra. Requiere bases de datos.
FTIR-ATR	No necesita preparación de muestra. No destructiva. Rápida identificación de bandas características	Las señales de la fibra pueden llegar a cubrir las señales de los colorantes. Requiere bases de datos.
RAMAN-SERS	Preparación de muestra mínima. No hay interferencia de las fibras. Rápida identificación de bandas características	Existe el riesgo de abrasión en la muestra. Requiere bases de datos.
RMN	Preparación de muestra mínima No destructiva. Permite identificar múltiples componentes en una mezcla. No requiere base de datos	Se necesitan mayores cantidades de muestra para su implementación en comparación a otras técnicas. Es invasiva, lo cual implica toma de muestra. La muestra debe ser soluble.

4.4 Extracción de colorantes

En la mayoría de los casos, el estudio de colorantes en textiles requiere un paso previo de extracción, empleando disolventes polares a pH cercanos a 0, necesarios para hidrolizar los colorantes y romper sus interacciones con la fibra. Además, en caso de haber algún mordiente, sirve para eliminar la interacción entre el mordiente y el colorante. Uno de los métodos más empleados para la hidrólisis del colorante, conocido como “método clásico”, consiste en someter la fibra a un tratamiento con una mezcla 2:1:1 de HCl (c), agua, y alcohol (metanol o etanol). Sin embargo, este método, por las condiciones abrasivas del medio de extracción, puede descomponer a los colorantes y/o a las fibras. Por ello, se han explorado otras rutas de hidrólisis más suaves con ácidos fuertes diluidos o ácidos más débiles (pH entre 2 y 4) en conjunto con un medio orgánico no volátil que se pueda someter a tratamientos térmicos. En 2011, Wouters realizó una investigación en la cual comparó métodos de extracción de distintos cromógenos empleados en el patrimonio cultural; donde concluyó que el método óptimo de extracción de colorantes naturales es a través de una hidrólisis suave (Wouters et al., 2011).

4.5 Fundamentos de las técnicas analíticas

4.5.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja es una técnica no destructiva y no invasiva, que se usa para el estudio de moléculas orgánicas e inorgánicas de manera cualitativa y cuantitativa. La técnica se basa en la irradiación de una muestra mediante luz infrarroja, de frecuencia entre 12800 y 10 cm^{-1} , lo que propiciará vibraciones de estiramiento y de flexión que son características de cada grupo funcional (Skoog et al., 2017).

El accesorio de reflexión total atenuada, o también conocido como ATR (acrónimo proveniente del inglés, Attenuated Total Reflection), es ampliamente versátil, debido a que prácticamente se adapta a cualquier tipo de presentación física de la muestra. El ATR opera incidiendo un haz de infrarrojo hacia un cristal con un alto índice de reflexión generando una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal, cuando el haz entra en contacto con la muestra las ondas evanescentes se atenúan por la absorción de energía de la muestra y finalmente la onda atenuada llega al detector que mide los cambios de reflexión interna total, generando así el espectro de infrarrojo (Griffiths & de Haseth, 2007). El FTIR-ATR es una técnica espectroscópica ampliamente usada debido a la poca o nula preparación de muestra permitiendo obtener espectros rápidamente.

4.5.2 Resonancia Magnética Nuclear

La RMN es una técnica no destructiva que permite el análisis de moléculas orgánicas mediante el proceso de absorción-emisión de ondas de radiofrecuencia por parte de los núcleos atómicos dentro de un campo magnético homogéneo (Skoog et al., 2017).

El proceso de obtención de un espectro de RMN consiste en los siguientes pasos:

- La muestra se coloca dentro de un campo magnético externo B_0 que induce a los espines nucleares a alinearse a favor o en contra de este.
- Se aplica un pulso de radiofrecuencia a la frecuencia de Larmor del núcleo que se busca excitar.
- Tras irradiar los núcleos estos entraran en un proceso de relajación para volver a alinearse con el campo magnético B_0 , durante el proceso la energía se disipa en forma de una onda de radiofrecuencia conocida como FID (Free Induction Decay).
- Tras la obtención de la FID, esta se procesa empleando la transformada de Fourier para obtener un espectro de intensidad en función de frecuencia.

Un espectrómetro de RMN se compone de las siguientes partes:

- Un imán que genere un campo magnético homogéneo, este puede ser un imán permanente, un imán superconductor o un electroimán.
- Una sonda compuesta de bobinas para la generación de pulsos de radiofrecuencia

- Un detector y amplificador de radiofrecuencia
- Una computadora que permita el procesamiento de la señal.

Los espectros de RMN de una dimensión son graficas de la intensidad de la señal en función de la frecuencia de resonancia, que por convenio universal se reporta en ppm. Los espectros bidimensionales son graficas de la intensidad de la señal en función de dos ejes de frecuencia, f1 y f2. Estos espectros pueden ser de correlación homonuclear, donde f1 y f2 corresponden a un mismo tipo de núcleo; por ejemplo el experimento COSY (Correlation SpectroscopY) que permite observar correlaciones ^1H - ^1H a 2, 3 y hasta 4 enlaces de distancia. También existen los experimentos de correlación heteronuclear donde f1 y f2 corresponden a frecuencias de distintos núcleos, normalmente en las sondas de detección inversa f2 es el protón y f1 es el núcleo poco sensible; por ejemplo están los experimentos HSQC (Heteronuclear Simple Quantum Correlation) que permite observar correlaciones de ^1H - ^{13}C a un enlace de distancia, o el HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) que permite observar correlaciones heteronucleares ^1H - ^{13}C a 2 y 3 enlaces de distancia.

4.5.3 Espectrometría de masas con análisis directo en tiempo real (EM-DART)

La espectrometría de masas es una técnica de análisis que permite identificar compuestos ionizados a través de su relación masa carga (m/z) donde m es la masa del ion y z el número de cargas fundamentales que tiene el ion.

El proceso de obtención de un espectro de masas consiste en 3 etapas: 1) La ionización de la muestra, que pasa a estado gaseoso y se convierte a iones, 2) la separación de los iones con base a su relación m/z , y 3) la cuantificación de los iones (Skoog et al., 2017).

La espectrometría de masas con análisis directo en tiempo real (EM-DART) consiste en hacer pasar una corriente de gas ionizado, comúnmente He/N_2 , que al contacto con el agua del ambiente forma clusters que permiten la ionización de la muestra (sólida o líquida) mediante la adición de un H^+ obteniendo los iones de masa $\text{M}+\text{H}$ que son transferidos por la corriente de gas hasta el analizador de masas. Esta es una técnica no destructiva, que requiere mínima preparación de la muestra, y permite su análisis de manera directa si la muestra tiene el tamaño apropiado para colocarse entre la fuente de ionización y el detector, que consiste en un espacio de 5 a 25 mm, o bien se puede disolver en un disolvente volátil (Gross, 2014).

5 Metodología

5.1 Material de estudio

Se estudiaron diez muestras de tintes elaborados con colorantes derivados de anilina que se compraron con el distribuidor oaxaqueño “Colorantes el arco iris”, Tabla 4. También, se analizaron muestras provenientes del museo del textil de Oaxaca: una muestra de grana cochinilla, tres hilos de lana teñidos con los colorantes naturales grana cochinilla, índigo y palo de Brasil, y uno sin teñir que se usó como referencia.

Tabla 4. Tintes sintéticos estudiados

Nombre comercial	Clave de la muestra	Nombre comercial	Clave de la muestra
Índigo	LAN-RRN-ISA	Rojo esmeralda	LAN-RRN-REA
Rosa mexicano	LAN-RRN-RMA	Rojo escarlata	LAN-RRN-ERA
Rojo cochinilla	LAN-RRN-COA	Guinda	LAN-RRN-GEA
Rojo fuego	LAN-RRN-RFA	Violeta para lana	LAN-RRN-VLA
Rojo sangre	LAN-RRN-RSA	Rojo mora	LAN-RRN-MOA

5.2 Preparación de Muestras para RMN

5.2.1 Tintes con colorantes derivados de anilina

Las muestras de colorantes derivados de anilina se prepararon disolviendo aproximadamente 20 mg de los tintes en 0.6 mL de DMSO-d₆ y la disolución se transfirió a tubos de RMN de 5mm de diámetro.

5.2.2 Extracto de grana cochinilla

Para el análisis de los componentes de la grana cochinilla se molieron aproximadamente 100 mg de grana cochinilla, posteriormente se disolvieron 90 mg del macerado en 0.6 mL de DMSO-d₆ y se transfirió a tubos de RMN de 5mm de diámetro.

5.2.3 Extracción de colorantes naturales de hilos de lana

Para la extracción de los colorantes naturales contenidos en los hilos de lana teñidos se cortaron trozos de aproximadamente 10 mg y se colocaron en un vial de 10 mL, a cada uno se le añadieron 0.6 mL de DMSO-d₆ y una gota de HCl 1 M preparado en DMSO-d₆, cada vial se sometió a sonicación por 30 min. El extracto se transfirió a tubos de RMN de 5mm de diámetro.

5.3 Técnicas de análisis

5.3.1 FTIR-ATR

Las muestras fueron analizadas empleando un espectrofotómetro Carry 600 FTIR (Agilent Technologies) con un espectrómetro con punta de diamante. El análisis se realizó empleando el modo ATR por lo que no fue necesario hacer ningún tratamiento previo a las muestras el intervalo de trabajo fue de 4000 a 400 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} y 64 scans por muestra, se usó el software Origin 8.5 para el procesamiento y análisis de los espectros.

5.3.2 RMN

Para la obtención de los espectros de RMN se emplearon: un espectrómetro Bruker Avance III HD 700 MHz para ^1H (campo magnético de 16.44 T), equipado con una sonda criogénica CPTCI de tres canales para $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ con bobina de gradientes en el eje z y un equipo Bruker 500 Ascend con una sonda BBFO con bobina de gradientes en el eje z. Los espectros se adquirieron a 300.0 K. Se usaron las secuencias de pulsos estándar de la librería de Bruker. Los espectros se procesaron con el software MestReNova 14.3.0. Para los experimentos 1D y HSQC-ed se ajustó la fase manualmente, se corrigió la línea base con el método de ajuste polinomial. El espectro de ^1H -RMN se apodizó a 0.3 Hz.

5.3.3 EM-DART

Para el análisis de masas se empleó un espectrómetro JEOL, The AccuTOF JMS-T100LC con modo de ionización positiva y negativa DART (19.8 eV) con baja resolución. Se disolvieron 20mg de muestra en metanol y mediante un tubo capilar se expuso una gota de la disolución al haz de He/N_2 . El procesamiento de los espectros se realizó con el software MestReNova 14.3.0.

6 Resultados y discusión.

Para la identificación de los colorantes en los tintes, primero se analizaron los espectros de FTIR-ATR con los que se determinó el tipo de colorante de acuerdo a la clasificación química y se identificaron los que posiblemente contenían compuestos en común. Posteriormente se realizó el análisis de los espectros de RMN para la elucidación estructural. Finalmente, el peso molecular de las estructuras elucidadas por RMN se confirmó por EM-DART. En esta sección, se presenta el proceso de análisis de los espectros analizados por cada técnica analítica, para ejemplificar el proceso de análisis por RMN se emplea el caso de los tintes rojo cochinilla, rojo fuego y rojo sangre. Los espectros de RMN de ^{13}C y bidimensionales y los espectros de masas de todas las muestras se encuentran en la sección de Anexos I-III.

6.1 FTIR-ATR de tintes sintéticos.

Mediante el análisis de los espectros de FTIR-ATR de los 10 tintes sintéticos estudiados se identificaron las bandas de los grupos funcionales amino (3430 cm^{-1}) y sulfona (1172 y 1076 cm^{-1}), ambos característicos de los colorantes del tipo directo (llamados así en la clasificación tintorera). A continuación, se presenta la interpretación de los espectros de FTIR-ATR de los tintes agrupados en función de los grupos funcionales.

En la Figura 1 se presentan los espectros de FTIR-ATR de los tintes: rojo cochinilla (Figura 1a), rojo sangre (Figura 1b) y rojo fuego (Figura 1c), en los que se observa contienen las mismas bandas, lo que indica la misma composición orgánica en los tres tintes. Estas bandas son las características de las vibraciones de los grupos funcionales amina a 3430 cm^{-1} y sulfona a 1172 y 1070 cm^{-1} , que son atribuidas al colorante de tipo directo.

En la Figura 2 se presentan los espectros de FTIR-ATR de los tintes rojo fuego (Figura 2a), violeta para lana (Figura 2b) e índigo (Figura 2c), en los que se identificaron las bandas correspondientes a los grupos funcionales amina a 3430 cm^{-1} y sulfona a 1172 y 1070 cm^{-1} . En el caso de los colorantes rojo fuego (Figura 2a) y violeta para lana (Figura 2c) además se observaron las bandas a 3630 , 1286 , 830 , 750 , 685 cm^{-1} lo cual podría indicar que contengan el mismo colorante. También se observó que el espectro del colorante violeta para lana (Figura 2b) tiene señales en común con el colorante índigo (Figura 2c) en las bandas de 2935 , 720 y 625 cm^{-1} . Por lo cual se considera que el colorante violeta para lana puede ser una mezcla entre el índigo y el colorante rojo fuego.

En la Figura 3 se muestran los espectros de FTIR-ATR de los tintes rosa mexicano (Figura 3a), rojo esmeralda (Figura 3b), rojo mora (Figura 3) y rojo escarlata (Figura 3d), denotando las vibraciones características de las aminas (bandas intensas de 3460 a 3420 cm^{-1}) y las vibraciones características de las sulfonas (bandas intensas entre 1200 y 1100 cm^{-1} y bandas entre 1085 y 1025 cm^{-1}).

En la Figura 4 se muestran los espectros FTIR-ATR de los colorantes guinda (Figura 4a) y rojo escarlata (Figura 4b) que contienen grupos sulfona (bandas intensas entre 1200 y 1100 cm^{-1}).

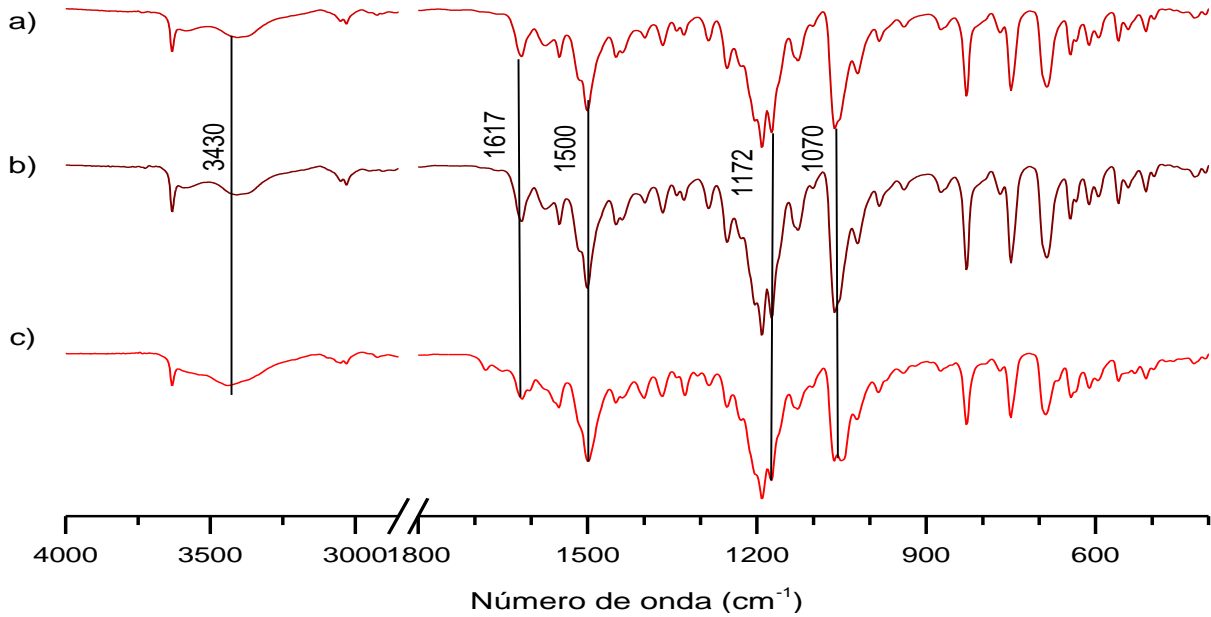


Figura 1. Espectro de FTIR-ATR de los tintes a) rojo cochinilla b) rojo sangre y c) rojo fuego

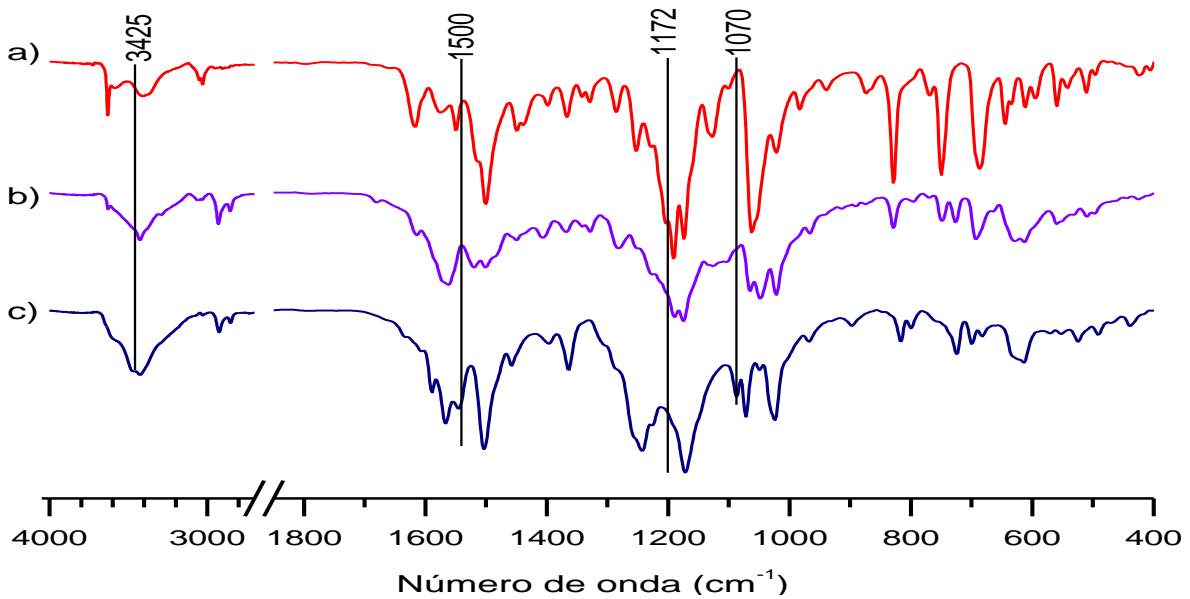


Figura 2. Espectro de FTIR-ATR de los colorantes a) rojo fuego b) violeta para lana c) índigo.

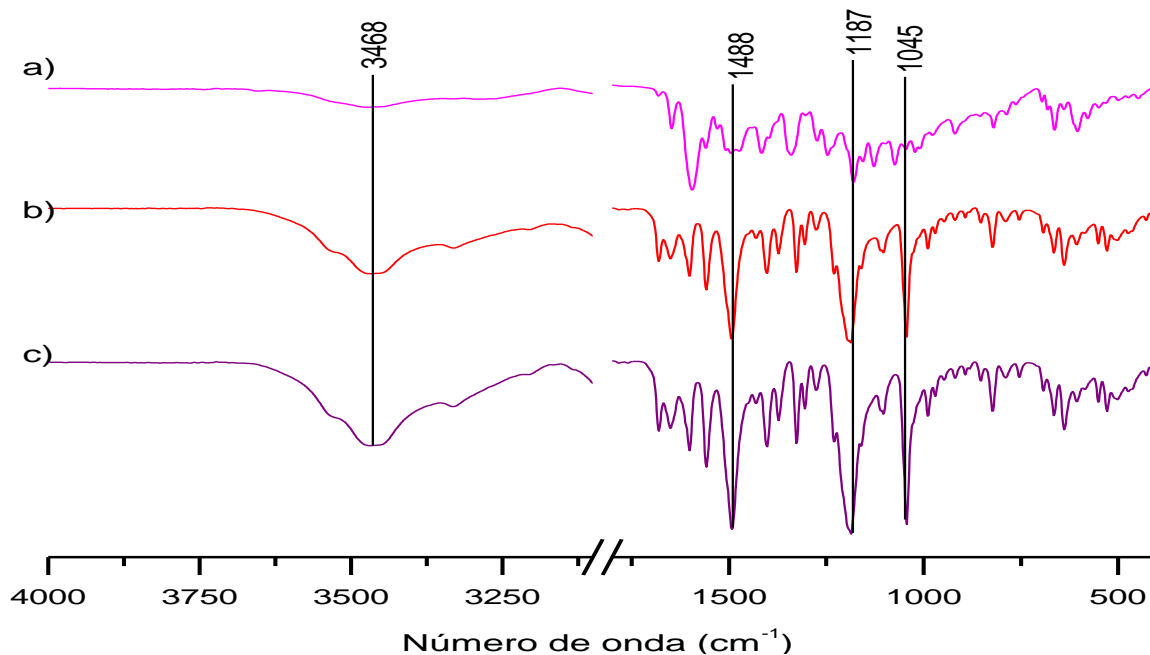


Figura 3. Espectro de FTIR-ATR de los colorantes a) rosa mexicano b) rojo esmeralda c) rojo mora

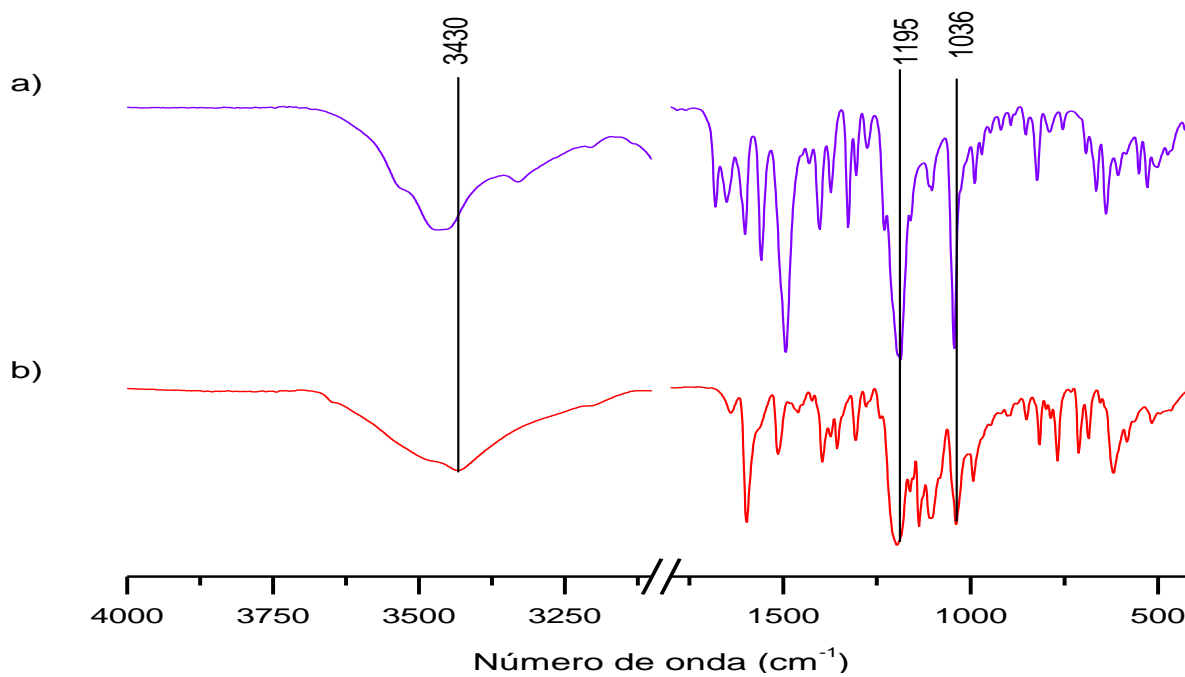


Figura 4. Espectro de FTIR-ATR de tinte a) guinda y b) rojo escarlata

6.2 Caracterización estructural por RMN y EM-DART de tintes sintéticos

6.2.1 Rojo cochinilla, rojo fuego y rojo sangre.

Con base en el análisis de los espectros ATR-FTIR de los tintes rojo cochinilla, rojo fuego y rojo sangre, se consideró que los tintes pueden contener una formulación orgánica en común. En la Figura 5 se muestran los espectros de ^1H -RMN de los tintes rojo fuego (Figura 5a), rojo sangre (Figura 5c), y rojo cochinilla (Figura 5b), donde se observa que las señales intensas en la zona de los protones aromáticos a $\delta^1\text{H} = 8.02, 6.96, 8.64, 7.49, 7.80, 8.18, 8.15, 8.21, 7.77, 7.80, 9.01$ ppm son las mismas en los tres espectros, lo cual indica que se trata del mismo colorante. En el caso del espectro del tinte rojo cochinilla (Figura 5b), se observaron señales que se atribuyen a otros componentes:

- Señales en la zona de los protones alifáticos, 2 en $\delta\text{H} = 2.07, 2.27$ ppm, y una de menor intensidad en $\delta\text{H} = 1.86$ ppm y señales de muy baja intensidad en $\delta\text{H} = 1.09, 1.20, 2.82$ ppm.
- Señales anchas de baja intensidad en la zona de los protones aromáticos $\delta\text{H} = 7.80, 7.54, 7.73, 7.87, 8.19, 8.90, 12.8$ ppm.

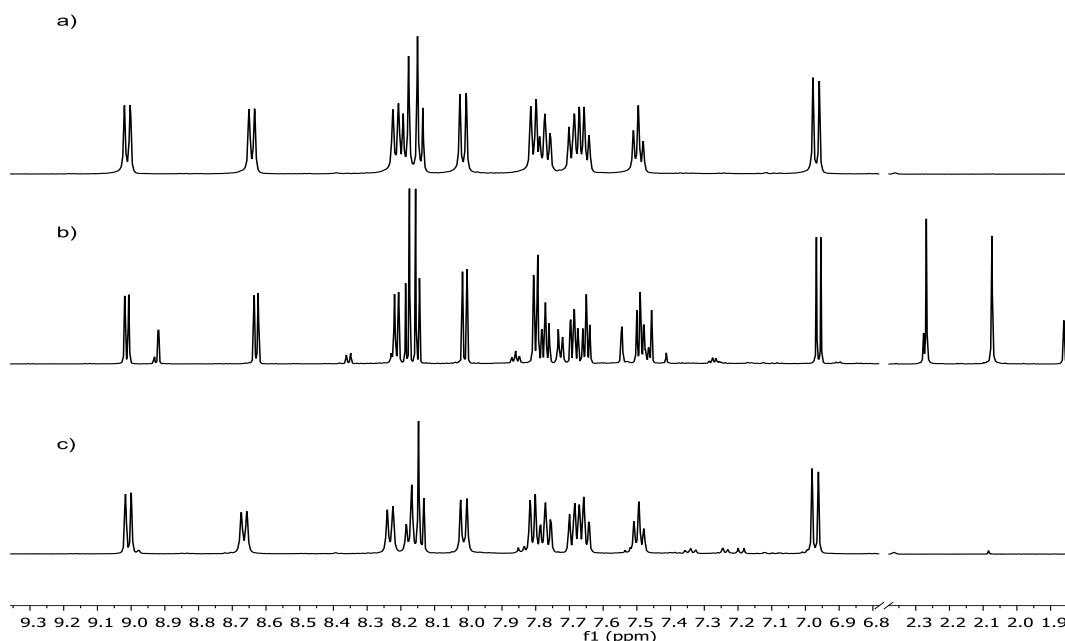


Figura 5. Espectros de ^1H -RMN (500 MHz, DMSO-d_6) de los tintes: a) rojo fuego, b) rojo cochinilla y c) rojo sangre.

Con el fin de diferenciar las señales del colorante de la de los otros compuestos en el espectro ^1H -RMN del tinte rojo cochinilla, se realizaron experimentos de difusión 1D-DOSY lo que permitió separar los compuestos de acuerdo con su radio hidrodinámico. En la Figura 6 se presentan los

experimentos donde se aplicó un gradiente del 5% (Figura 6a) y del 95% (Figura 6b) de la fuerza de gradiente máxima (57 Gauss/cm). Cuando se aplica el 5% el espectro es muy parecido al espectro ^1H , pero cuando se aumenta la fuerza de gradiente las señales se atenúan en función de su coeficiente de difusión. Las señales más atenuadas son las del disolvente ($\delta^1\text{H}= 2.50$ ppm), del agua ($\delta^1\text{H}= 3.40$ ppm), y de una señal a $\delta^1\text{H}= 1.80$ ppm. También, se atenuaron en menor medida las señales a $\delta^1\text{H}= 8.02, 6.96, 8.64, 7.49, 7.80, 8.18, 8.15, 8.21, 7.77, 7.80, 9.01$ ppm, y como el grado de atenuación de estas señales fue el mismo, se asume que todas las señales pertenecen a la misma molécula o moléculas con el mismo coeficiente de difusión. Por otro lado, las señales a $\delta^1\text{H}= 2.07, 2.27, 7.80, 7.54, 7.73, 7.87, 8.19, 8.90, 12.80$ ppm fueron las menos atenuadas, por lo que pertenecen a una molécula/s con un mayor radio hidrodinámico. Este compuesto minoritario no pudo ser elucidado.

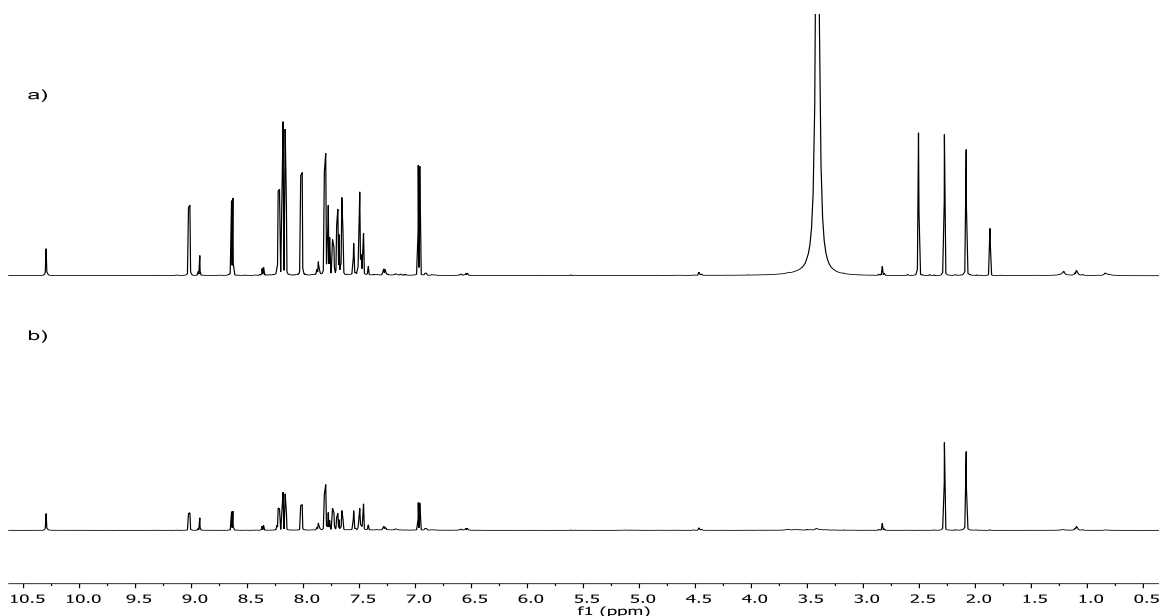


Figura 6. Espectros de 1D-DOSY (700 MHz, DMSO- d_6 , 300.0 K) de tinte rojo cochinilla. a) 1D-DOSY con $g= 2.9$ Gauss/cm, b) 1D-DOSY con $g= 54.3$ Gauss/cm.

En la Figura 7 se presenta un acercamiento a la región aromática del espectro COSY donde se encuentran las señales de los protones del colorante. Se observan las correlaciones entre el doblete a $\delta^1\text{H}= 8.02$ ppm (H3) y el doblete a 6.96 ppm (H4); el doblete H4 y el doblete a 8.64 ppm (H6); el triplete a 7.49 ppm (H8) y el triplete a 7.80 ppm (H9); el doblete a $\delta= 9.01$ (H19) y el triplete a 7.80 (H18); entre el triplete a H18 y el triplete a $d=7.77$ (H17); entre el triplete H17 y el doblete en 8.21 (H16), entre el doblete en $\delta= 8.18$ (H12) y el doblete en 8.15 (H13) ppm. Con base a estas correlaciones se propusieron las estructuras de la Figura 8. La numeración de los átomos se realizó con fines de asignación.

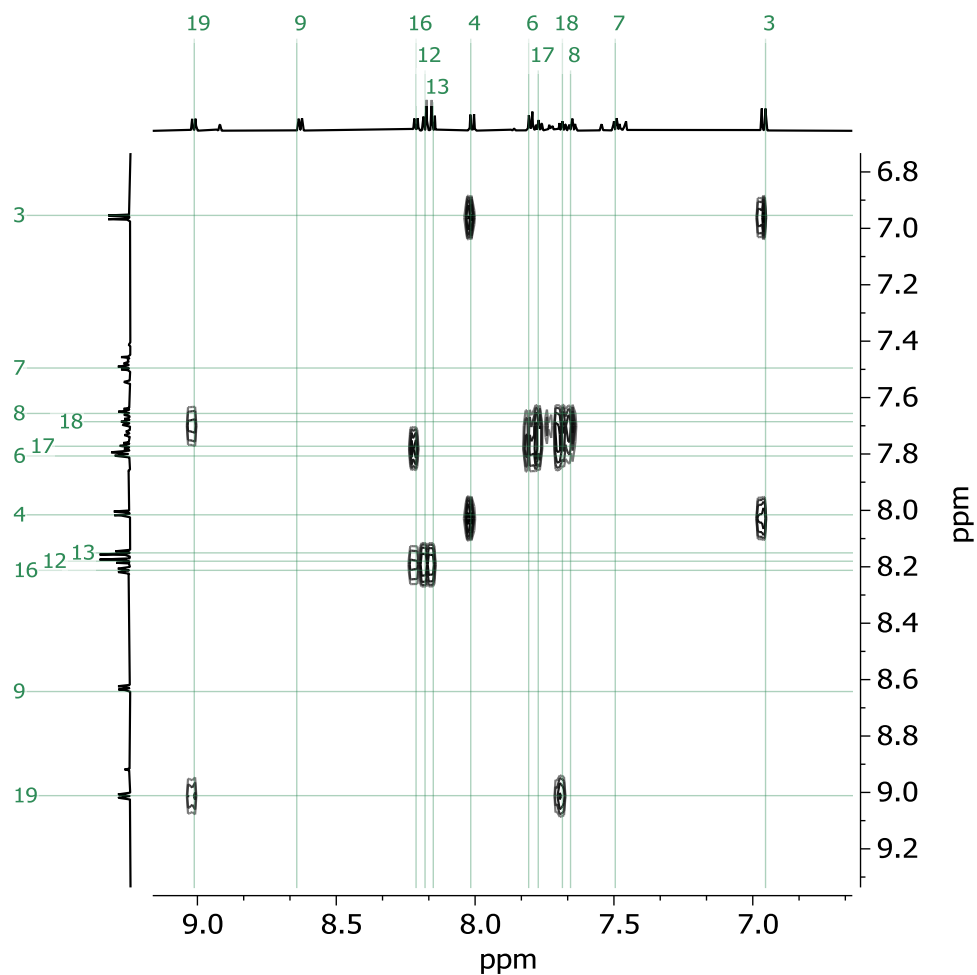


Figura 7 Espectro COSY (700 MHz, DMSO- d_6 , 300.0 K) del tinte rojo cochinilla.

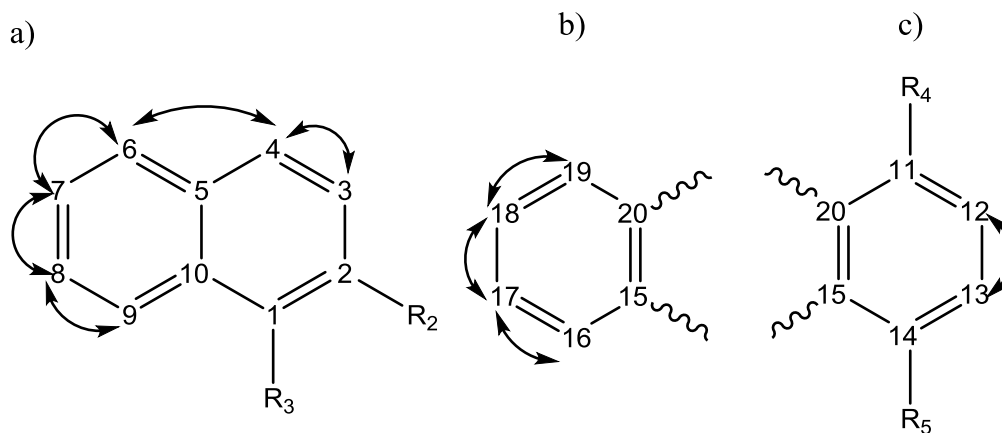


Figura 8. Fragmentos de la estructura del colorante en el tinte rojo cochinilla. Las flechas indican las correlaciones COSY a) sistema tipo naftaleno ortosustituido b) sistema aromático ortosustituido c) sistema aromático tetrasustituido.

En la Figura 9 se muestran superpuestos los espectros ed-HSQC ^1H - ^{13}C , (color rojo) y HMBC ^1H - ^{13}C (color verde), del tinte rojo cochinita. En el espectro ed-HSQC se observaron las correlaciones entre H3 y el carbono a $\delta=140.66$ ppm (C3), H4 y el carbono a $\delta=124.21$ ppm (C4), H6 y el carbono a $\delta=121.22$ ppm, el protón en H8 con el carbono a $\delta=125.88$ ppm (C8), el protón en H9 con el carbono a 128.38 ppm (C9), el protón en H12 con el carbono a $\delta=110.74$ ppm (C12), el protón H13 con el carbono a $\delta=124.6$ ppm (C13), el protón H16 con el carbono a $\delta=119.44$ ppm (C16), el protón H17 con el carbono a $\delta=126.77$ ppm (C17), el protón H18 con el carbono a $\delta=126.92$ ppm (C18), el protón H19 con el carbono a $\delta=127.72$ ppm (C19). En el espectro de HMBC se observaron las correlaciones entre H3 y el carbono en $\delta=139.73$ ppm (C5), el protón H9, entre el protón en $\delta=8.64$ ppm H6 con el carbono 125.88 ppm (C8), entre el protón en $\delta=8.01$ ppm y el carbono C8, el protón en $\delta=8.02$ ppm (H3) y el carbono a $\delta=171.79$ ppm (C2). Confirmando la estructura propuesta del colorante, además de que se identificó el sustituyente R3 como un grupo carbonilo. También se observaron las correlaciones entre H12 y el carbono a $\delta=126.17$ ppm (C20), H19 y el carbono a $\delta=126.17$ ppm (C20), H13 y el carbono a $\delta=139.73$ ppm (C15), H16 y el carbono a $\delta=139.73$ ppm (C15), entre H16 y el carbono a $\delta=129.49$ ppm (C14), entre H13 y el carbono a $\delta=129.49$ ppm (C14).-Concluyendo que las estructuras elucidadas en COSY (Figura 8) son parte del mismo sistema aromático.

El experimento HMBC ^1H - ^{15}N (Figura 10) se observa la correlación de H12 con el nitrógeno a 250 ppm, por lo que se propuso que ambos sistemas aromáticos elucidados están unidos por un grupo azo. También se observaron correlaciones entre el protón a $\delta=2.27$ ppm y el nitrógeno a $\delta=131.03$ ppm, entre el protón a $\delta=2.07$ ppm y el nitrógeno a $\delta=135.34$ ppm indicando la presencia de un segundo compuesto nitrogenado.

A partir de las correlaciones observadas en HMBC ^1H - ^{13}C y ^1H - ^{15}N se propuso la estructura que se muestra en la Figura 11. Para concluir la elucidación de la molécula se incorporaron como sustituyentes los grupos sulfona identificados por FTIR-ATR (Figura 11b). La molécula elucidada coincide con el tautómero hidrazo del rojo ácido 88 (Figura 12) cuyo peso molecular se confirmó a través de EM-DART (Figura 13). En la Figura 14 se muestran las expansiones del espectro de ^1H -RMN donde aparecen las señales del colorante rojo ácido 88 y en la tabla 6.1 se presenta la información espectroscópica del mismo.

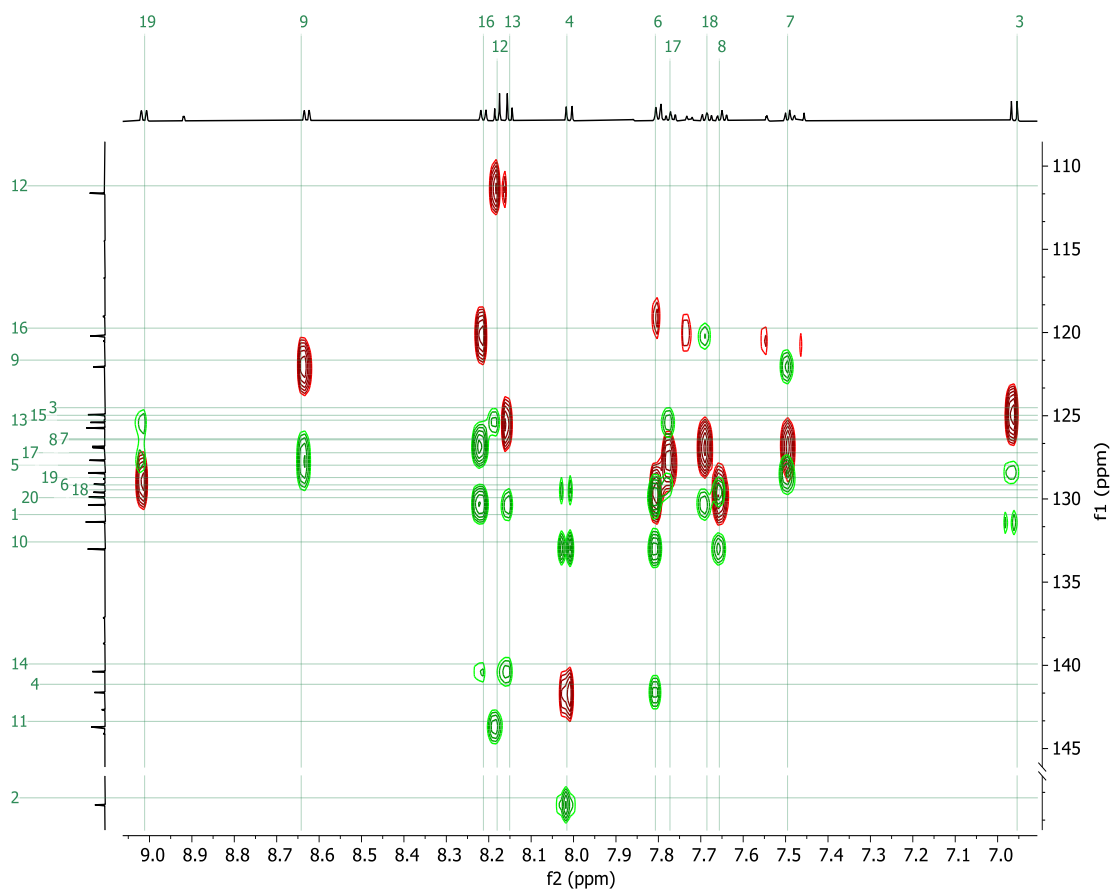


Figura 9 Sobreposición de espectros ed-HSQC y HMBC (DMSO-d₆, 700 MHz, 300K) del tinte rojo cochinilla.

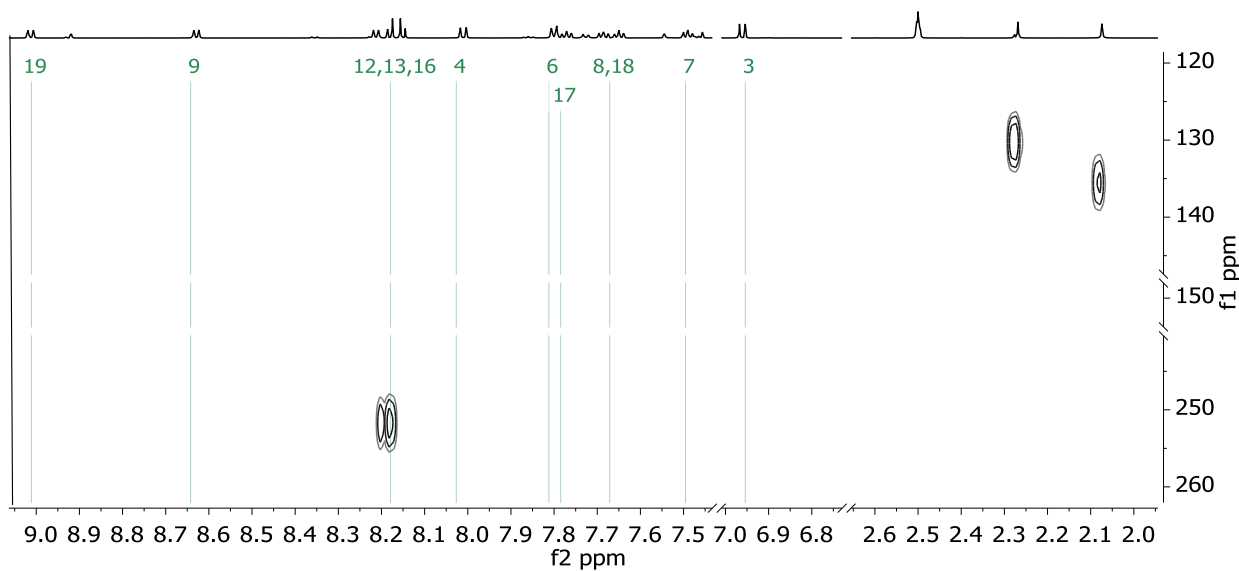


Figura 10 Espectro de HMBC de 1H-15N (DMSO-d₆, 700MHz, 300K) del tinte rojo cochinilla

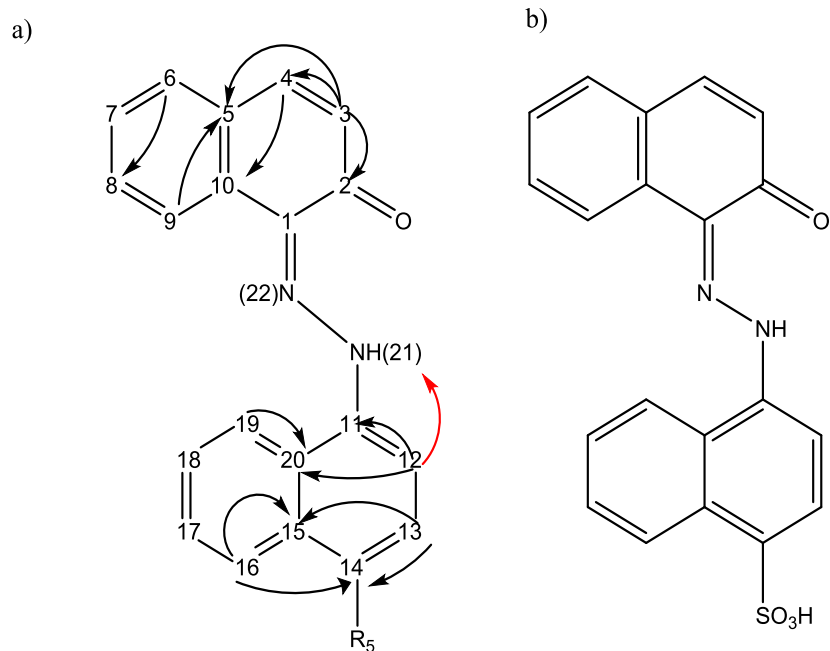


Figura 11 a) Estructura elucidada a partir de los datos de RMN, en la que se muestran las correlaciones claves HMBC de 1H-13C (color negro) y 1H-15N (color rojo) b) Estructura con sustituyentes.

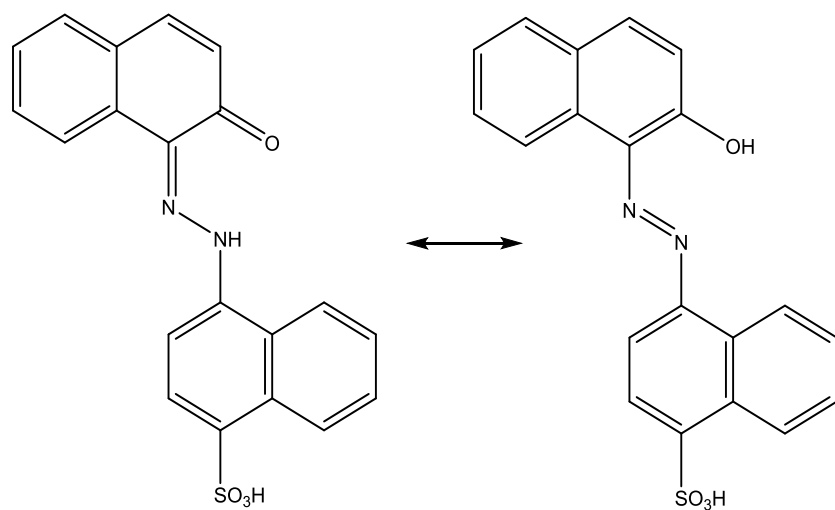


Figura 12 Lado izquierdo: Tautómero azo del colorante rojo ácido 88; Lado derecho: tautómero hidrazo del colorante rojo ácido 88

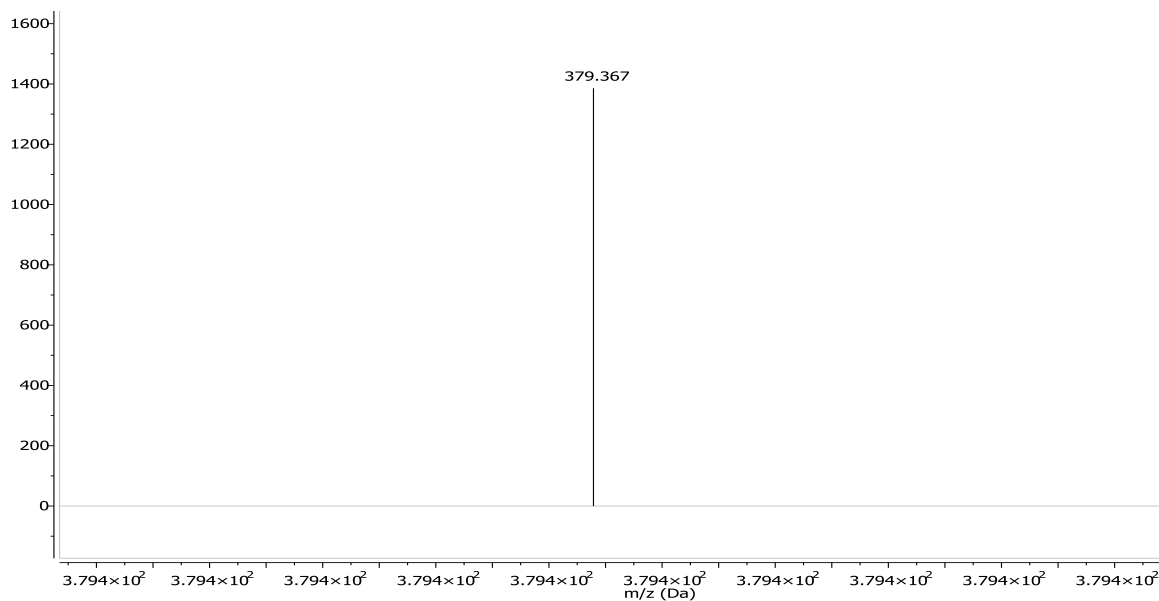


Figura 13 Espectro EM-DART de la muestra de rojo cochinilla. Se identifica del colorante rojo ácido 88 con ion molecular [M+1] de 379 Da

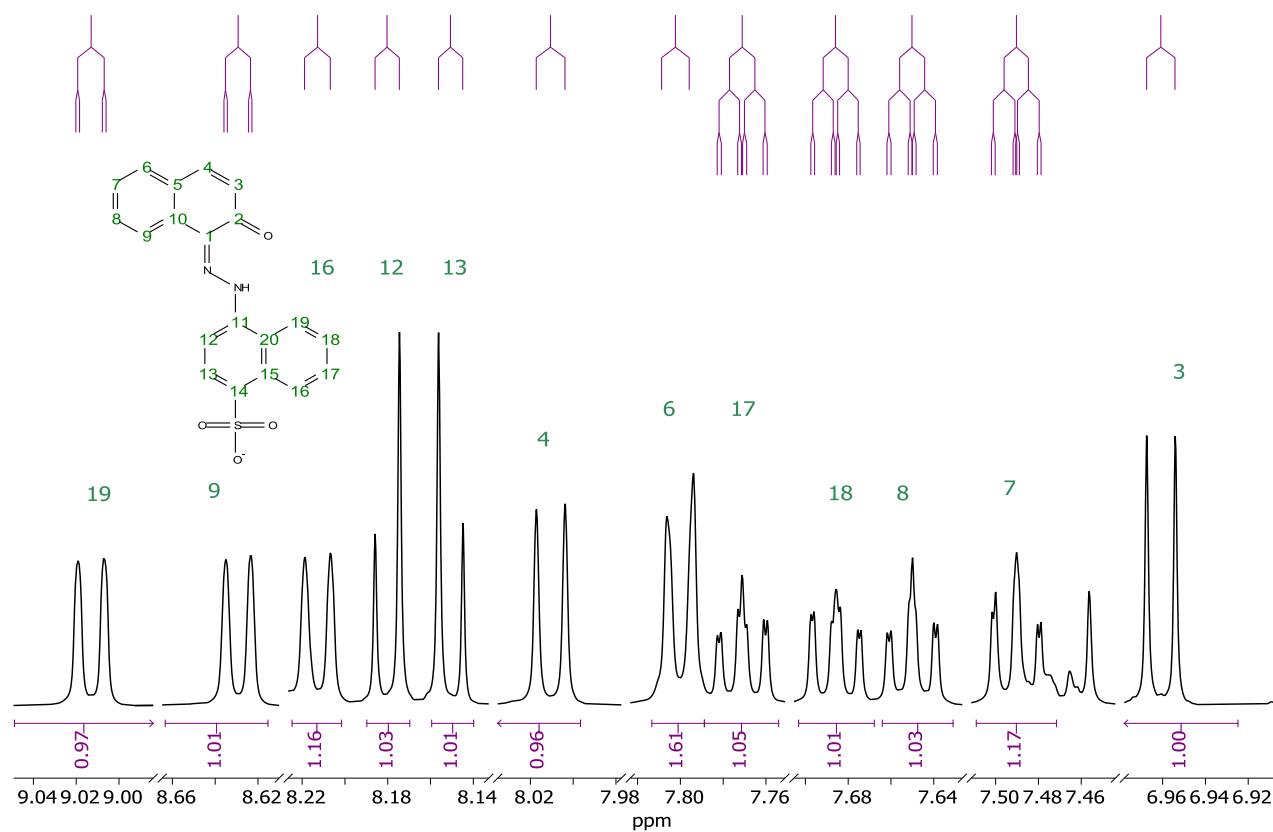


Figura 14. Expansiones del espectro de ¹H-RMN (700 MHz, DMSO-d₆, 300 K) del tinte rojo cochinilla mostrando la asignación de las señales del colorante rojo ácido 88.

Tabla 5. Datos de RMN del colorante rojo ácido 88

No	δ ¹ H (ppm)/ Multiplicidad/ J (Hz)	δ ¹³ C (ppm)	No	δ ¹ H (ppm)/ Multiplicidad/ J (Hz)	δ ¹³ C (ppm)
1	-	130.94	11	-	143.37
2	-	171.79	12	8.18/ d/ 8.15	111.17
3	6.95/d/9.48	124.52	13	8.15/ d/ 8.15	125.27
4	8.02/ d/ 9.48	141.14	14	-	139.49
5	-	127.97	15	-	124.93
6	7.81/ d/7.95	129.16	16	8.21/ d/ 8.22	119.44
7	7.49/ t/ 7.63, 7.63	126.29	17	7.77/ t/ 7.61	127.22
8	7.66/ t/ 7.84, 7.65	126.45	18	7.69/ t/ 7.65	129.45
9	8.63/ d/ 7.55	121.66	19	9.01/ d/ 8.58	128.72
10	-	132.56	20	-	129.92

* d=doblete, t= triplete

6.2.2 Índigo y violeta para lana

Los espectros de ATR-FTIR de los tintes índigo, violeta y el rojo fuego (previamente elucidado) se agruparon debido a que presentan bandas en común. Para el análisis de los tintes se empleó la misma metodología descrita en la sección 6.2.1.

6.2.2.1 Índigo

En la Figura 15 se muestra el espectro de ¹H-RMN del tinte índigo en el cual se identificó el colorante azul ácido 62 que presenta señales anchas de baja intensidad en la zona de los protones alifáticos en 1.60, 1.40, 1.98 y 3.70 ppm, y señales en la zona de los aromáticos en 7.78, 7.81 y 8.25 ppm. En esta muestra también se identificó el anhídrido ftálico, un compuesto empleado como precursor del colorante azul ácido 62 con señales en 7.86 y 8.30 ppm. Las señales de 7.64, 7.51, 7.24, 7.16 y 2.53 no se consiguieron elucidar. En la Figura 16 se muestran ampliaciones del espectro donde se observan las señales del colorante azul ácido 62 y el anhídrido ftálico. En la Tabla 6 se presenta la información espectroscópica del colorante y en la Tabla 7 del anhídrido ftálico.

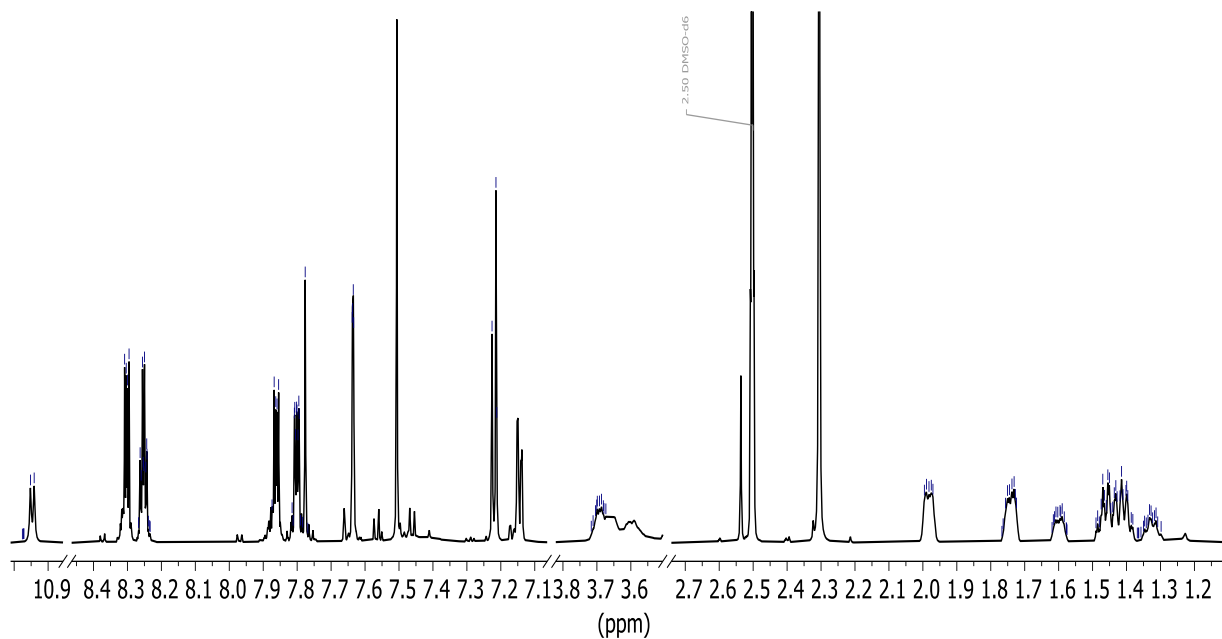


Figura 15 Espectro de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6) del tinte índigo.

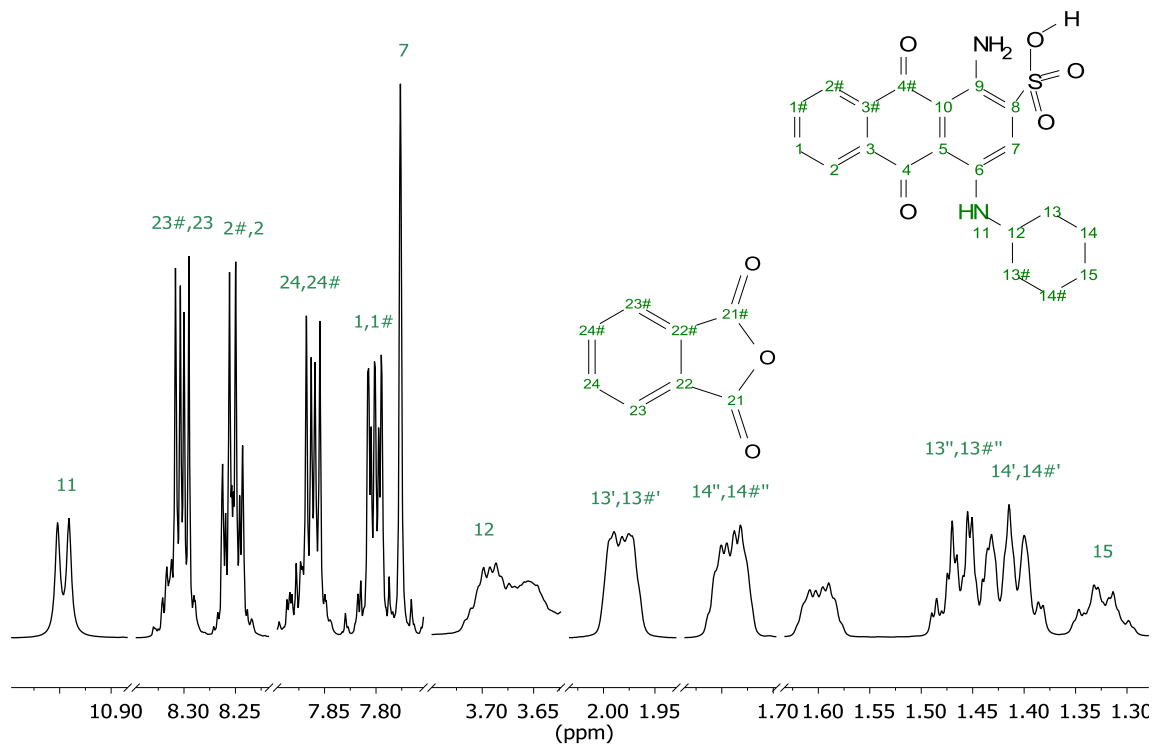


Figura 16 Expansiones del espectro de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6) del colorante azul ácido 62 y anhídrido ftálico.

Tabla 6 Datos de RMN del colorante azul ácido 62

No	δ H (ppm)/ Multiplicidad/ J(Hz)	δ C (ppm)	No	δ H (ppm)/ Multiplicidad/ J(Hz)	δ C (ppm)
1	7.81 / m	134.35	9	-	ND
2	8.25/ m	126.40	10	-	ND
3	-	ND	11	10.95/ d/ 7.70	-
4	-	181.56	12	3.7/ m	49.79
5	-	ND	13	1.98/ m	32.77
6	-	109.08	14	1.4/ m	24.59
7	7.78/m	121.23	15	1.6/ m	25.23
8	-	143.67			

* m= multiplete, ND= no definido, d=doblete

Tabla 7 Datos de RMN del anhídrido ftálico

No	δ H (ppm)/ Multiplicidad	δ C (ppm)
21	-	181.43
22	-	ND
23	8.3/ m	126.42
24	7.86/ m	134.2

6.2.2.2 Violeta para lana

En la Figura 17 se observan los espectros de 1 H-RMN de las muestras de tinte rojo fuego (a), índigo (b) y violeta para lana (c). Se puede observar que el tinte violeta para lana contiene los siguientes compuestos:

- Rojo ácido 88: Identificado por los desplazamientos de protón en δ = 8.02, 6.96, 8.64, 7.49, 7.80, 8.15, 8.18, 8.21, 7.77, 7.81 y 9.01 ppm
- Azul ácido 62: Identificado por los desplazamientos de protón en δ = 8.25, 7.78, 7.81, 3.70, 1.98, 1.40 y 1.30 ppm).
- Anhídrido ftálico: Identificado por los desplazamientos de protón en δ = 8.30 y 7.86 ppm
- N-metilacetamida: Identificada por los desplazamientos de protón en δ = 2.08 y 2.27 ppm

A través de la comparación del área bajo la curva de la señal singulete en 7.78 ppm del colorante azul ácido 62 y la señal de doblete en 8.02 ppm del rojo ácido 88 se determinó que la relación de colorantes en la mezcla es 1:0.6 respectivamente.

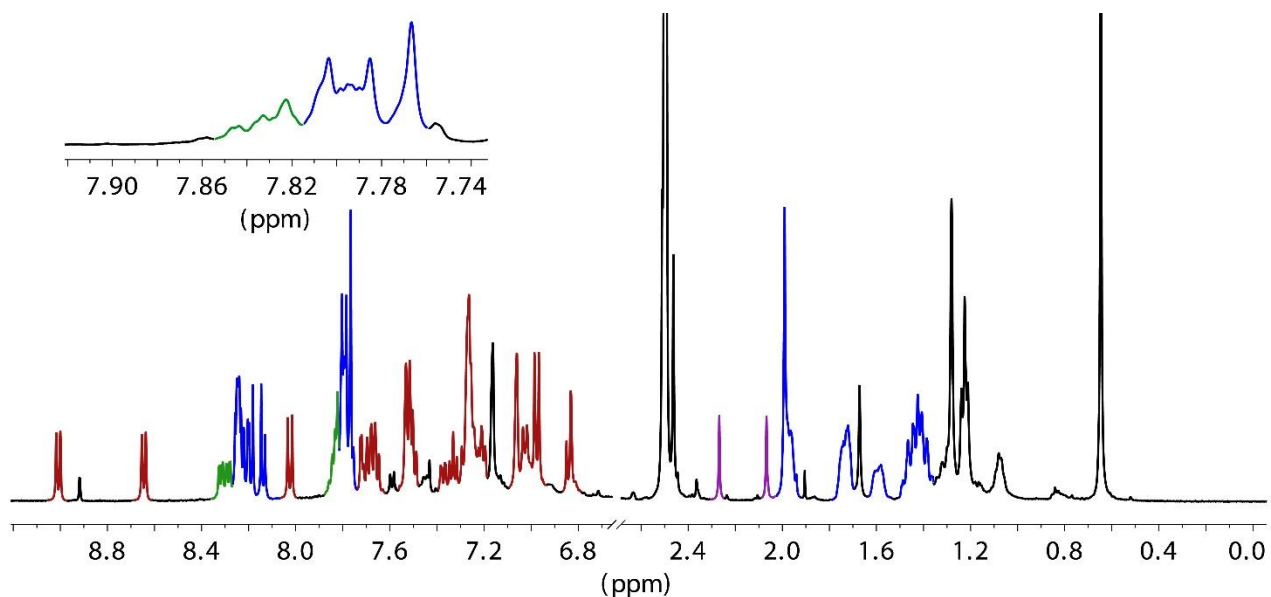


Figura 17 Espectros de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6 , 300K) del tinte violeta para lana mostrando la asignación de las señales de los colorantes rojo ácido 88 (rojo), azul ácido 62 (azul) anhídrido oxálico (verde) y n-metilacetamida (morado)

6.2.3 Rojo mora, rojo esmeralda, rosa mexicano

De la información que se tiene de ATR-FTIR se agrupó a los tintes rojo mora, rojo esmeralda y rosa mexicano por presentar bandas similares, presumiblemente el mismo compuesto, sin embargo, como se verá en esta sección rojo mora y rojo esmeralda tienen el mismo colorante mientras el colorante rosa mexicano tiene un colorante diferente. Para el análisis de los tintes se empleó la misma metodología descrita en la sección 6.2.1.

6.2.3.1 Rojo mora y rojo esmeralda

Con base en el análisis de los espectros ATR-FTIR de los tintes rojo esmeralda y rojo mora, se consideró que los tintes pueden contener una formulación orgánica en común. En la Figura 18 se muestran los espectros de ^1H -RMN de los tintes rojo esmeralda (Figura 18a) y rojo mora (Figura 18b), donde se observa que las señales a $\delta^1\text{H}=8.91, 7.82, 7.73, 7.55, 7.47, 2.26$ y 2.07 ppm son las mismas en los dos espectros, lo cual sugiere que se trata del mismo colorante.

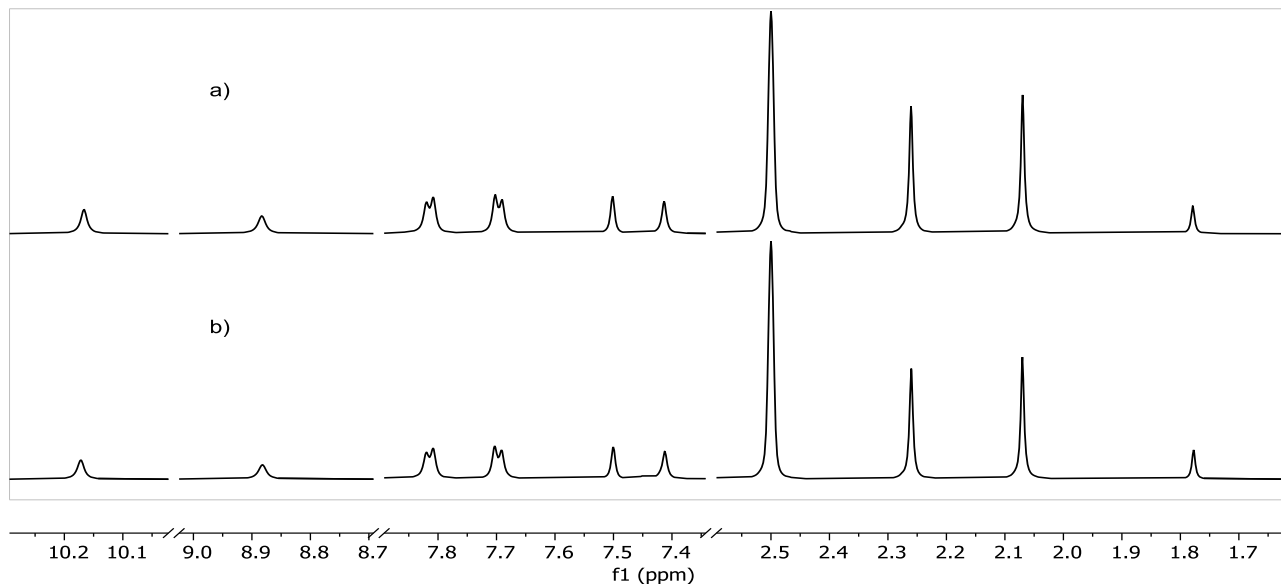


Figura 18 Espectro de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6 , 300K) de los tintes a) rojo esmeralda y b) rojo mora

En la Figura 19 se muestra el espectro de 1D-DOSY del tinte rojo mora donde se aplicaron gradientes del 5% (Figura 19a) y 95% de la fuerza de gradiente máxima (Figura 19b). Se puede observar que las señales más atenuadas son la del disolvente (DMSO-d_6) en 2.5 ppm, la del agua en $\delta = 3.40$ ppm y la de $\delta = 1.78$ ppm, el resto de las señales se vieron atenuadas en el mismo grado por lo que se les considera parte del mismo compuesto.

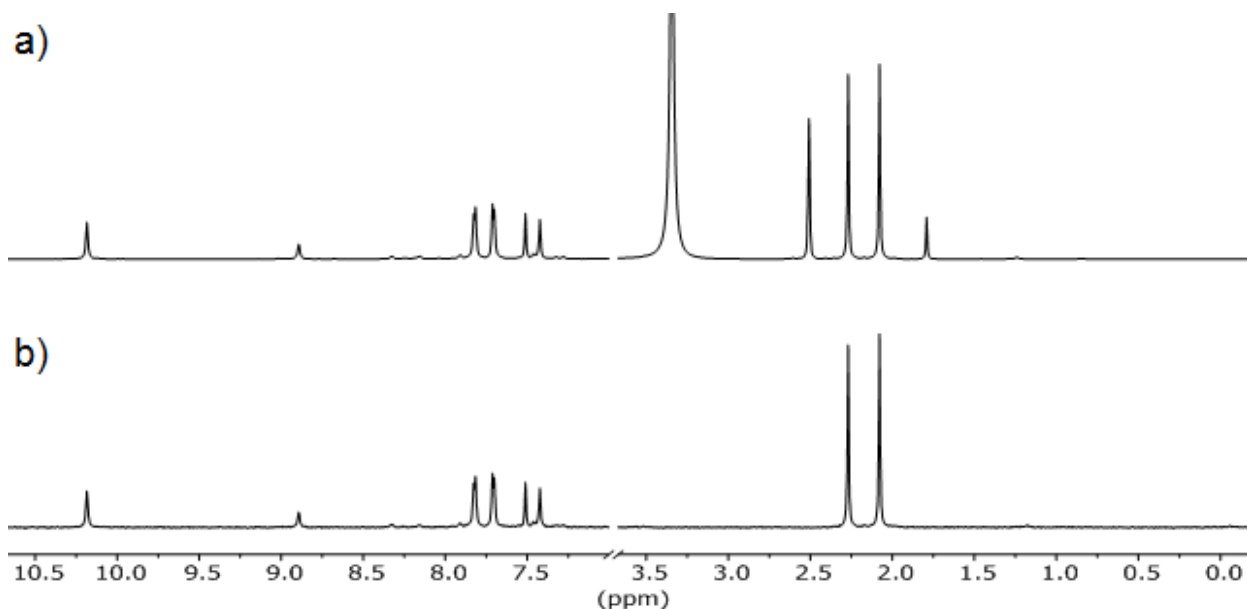


Figura 19 Espectros de 1D-DOSY (700 MHz, DMSO-d_6 , 300K) del tinte mora. a) 1D-DOSY con $g=2.9$ Gauss/cm, b) 1D-DOSY con $g=54.3$ Gauss/cm. Las señales del compuesto con menor coeficiente de difusión se han igualado en ambos espectros.

Con base a los espectros de HSQC-ed y HMBC 1H-13C y HMBC 1H-15N se determinaron 2 fragmentos del compuesto mayoritario presente en los tintes rojo mora y esmeralda, en la Figura 20 se muestran los espectros de ¹H-RMN de los fragmentos identificados.

En la Figura 21 se muestran los experimentos NOESY selectivos mediante los cuales se confirmaron correlaciones espaciales entre los dos fragmentos identificados a través de las correlaciones entre el protón a H3 a $\delta = 7.81$ ppm y el protón H23 a $\delta = 2.25$ ppm confirmando que son parte de la misma molécula. El peso molecular de este compuesto no se pudo confirmar por EM-DART ni EM-FAB-.

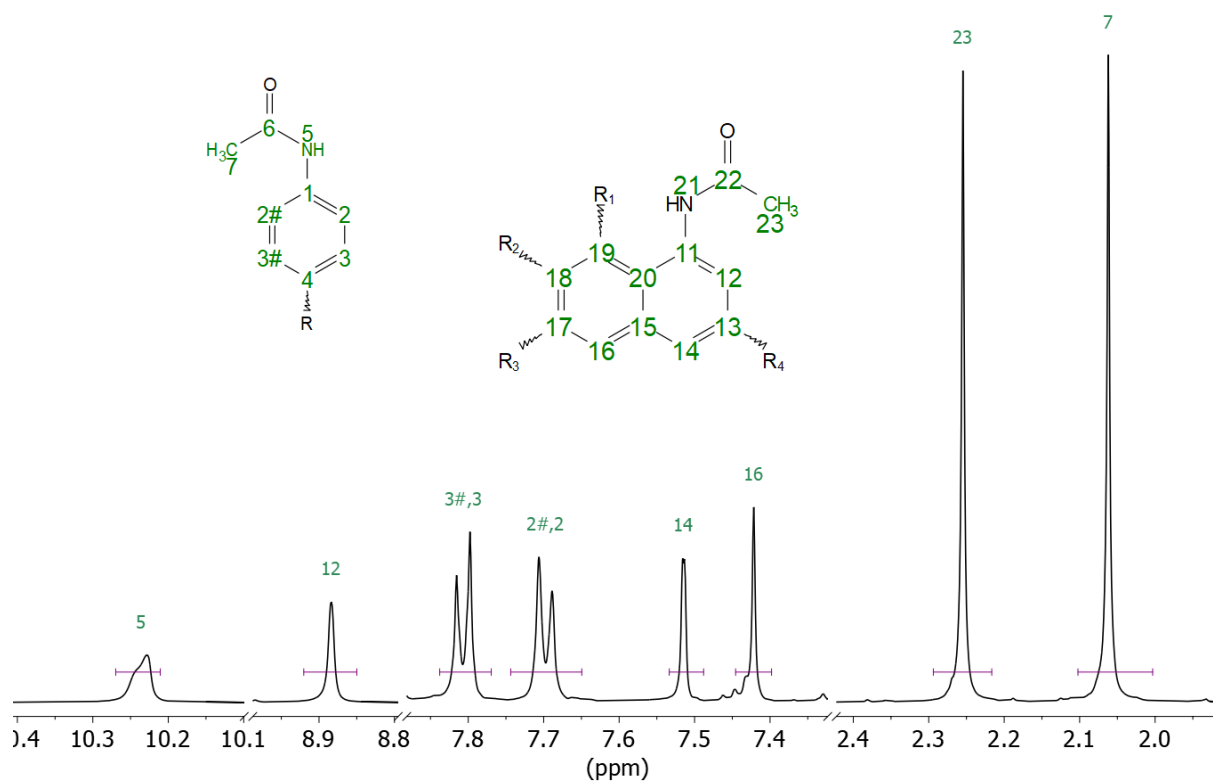


Figura 20 Expansiones del espectro de ¹H-RMN (DMSO-d₆, 700 MHz) del tinte rojo mora, señalando los fragmentos identificados.

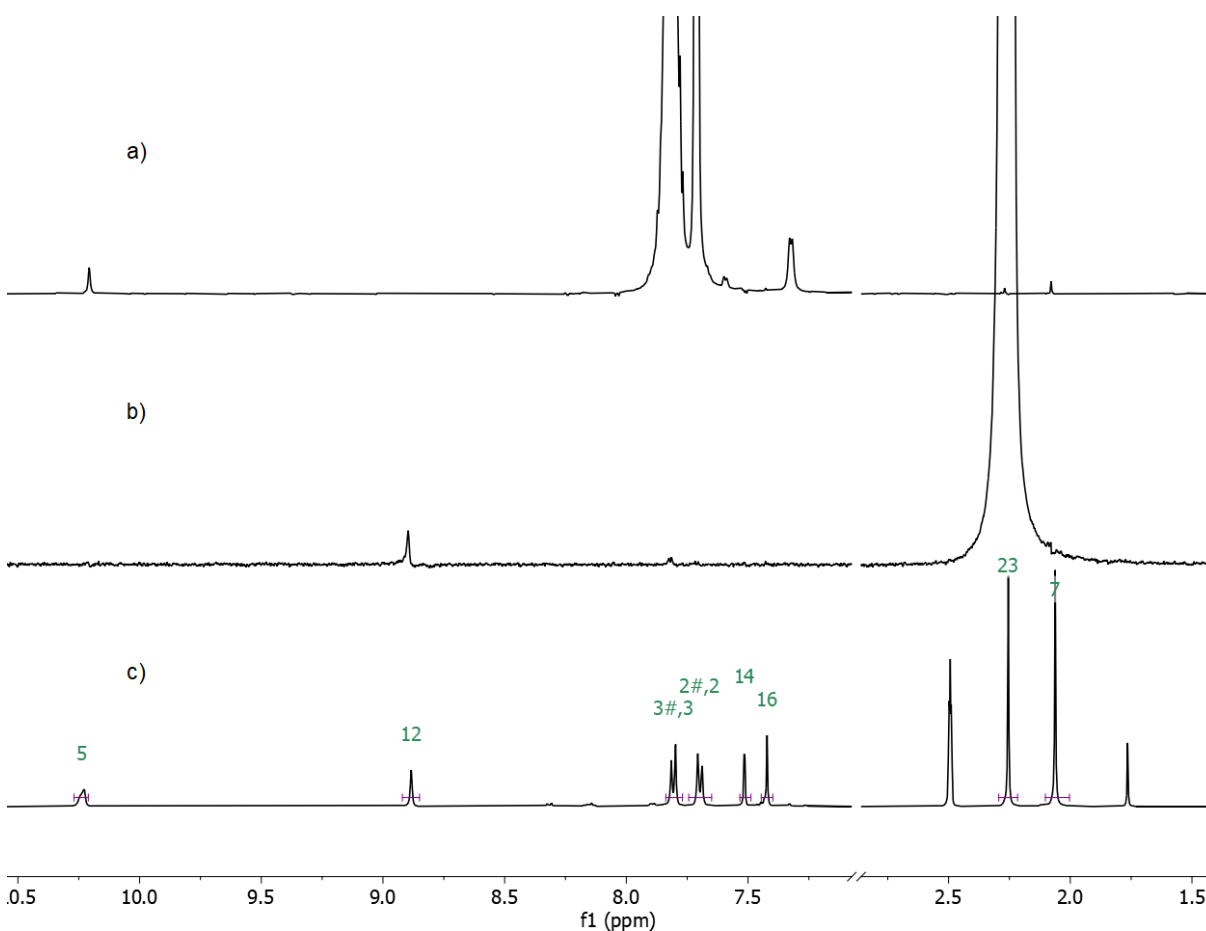


Figura 21 Expansiones de los experimentos NOESY selectivos en los protones en A) 2.25 ppm y B) 7.81 ppm mostrando la correlación espacial entre ambos protones de distintos fragmentos de la molécula.

6.2.3.2 Rosa mexicano

En el espectro de ^1H -RMN del tinte rosa mexicano, Figura 22, se pueden observar múltiples señales finas de intensidades variables tanto en la zona de los protones aromáticos como en los protones alifáticos, por lo que se llevó a cabo un experimento DOSY para identificar el número de componentes con diferente radio hidrodinámico en el tinte.

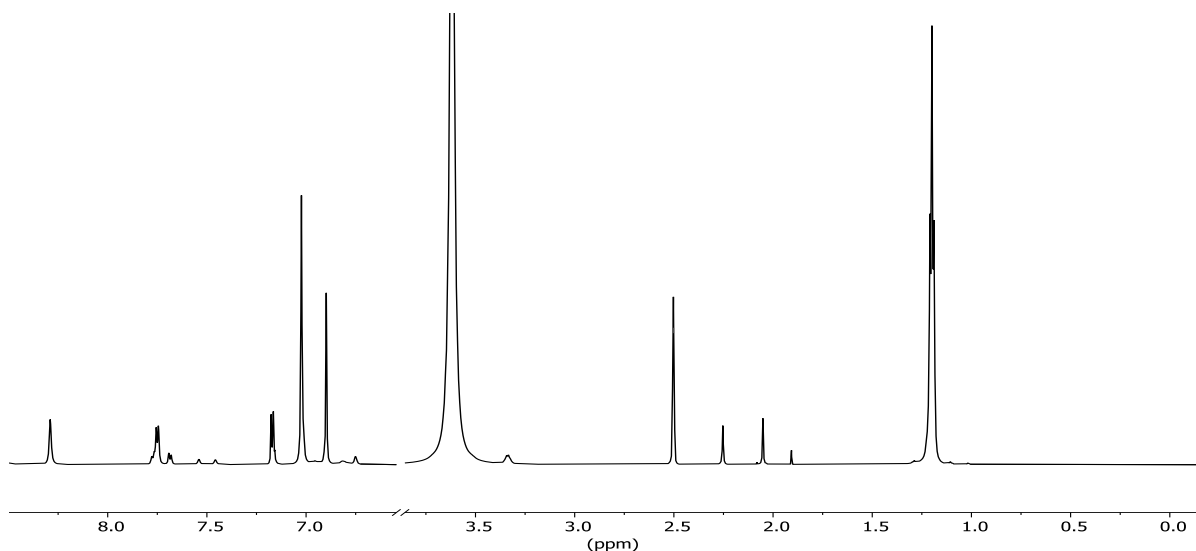


Figura 22 Espectro de ^1H -RMN (500 MHz, DMSO-d_6) del tinte rosa mexicano.

En la Figura 23 se muestra el espectro de 1D-DOSY del tinte rosa mexicano donde se aplicaron gradientes del 5% (Figura 23a) y 95% de la fuerza de gradiente máxima (Figura 23b), en la figura se puede observar que se atenuó la señal del disolvente (DMSO-d_6) en 2.5 ppm y la señal en $\delta = 3.62$ ppm, el resto de las señales se atenuaron en igual medida por lo que se considera pertenecen al mismo compuesto (o 2 con el mismo radio hidrodinámico). La señal que se vio atenuada $\delta = 3.62$ ppm presenta dos correlaciones en HSQC-ed, una en $\delta = 45.42$ ppm y otra en 12.99 ppm, lo que indica la posible presencia de dos compuestos con el mismo desplazamiento químico en una de sus señales de protón.

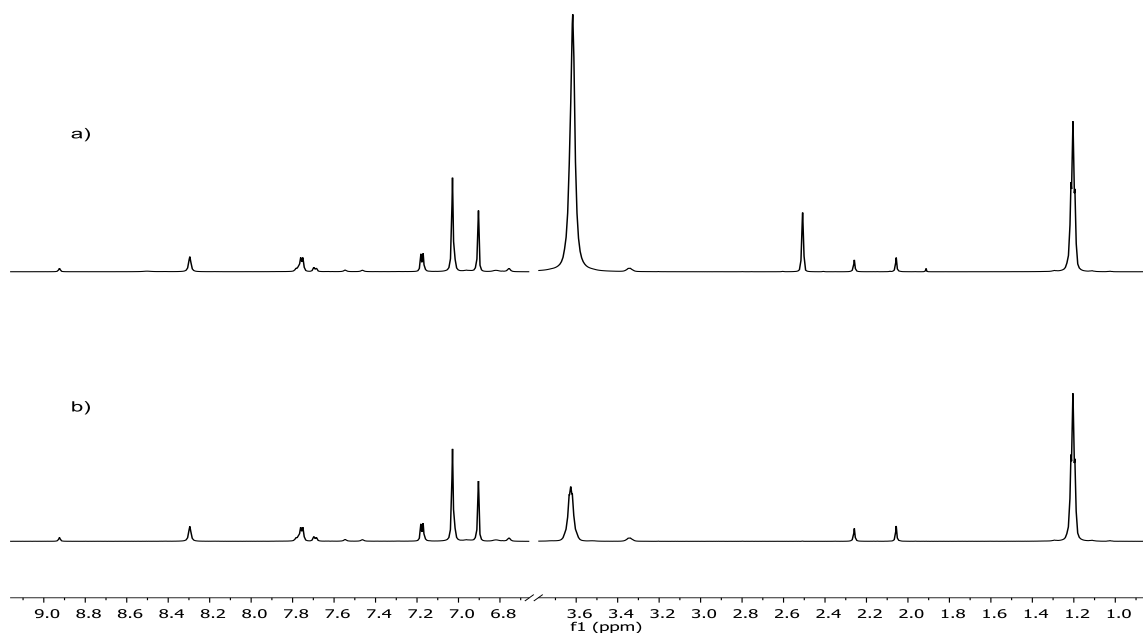


Figura 23 Espectros de 1D-DOSY (700 MHz, DMSO-d_6 , 300K) de tinte rosa mexicano. a) 1D-DOSY con $g=2.9$ Gauss/cm, b) 1D-DOSY con $g=54.3$ Gauss/cm.

Con la información anterior y analizando las correlaciones en los espectros de HSQC-ed y HMBC se identificó el colorante sulforodamina B, en la Figura 24 se muestra el espectro de ^1H -RMN del colorante y la información espectroscópica en la Tabla 8. No se pudo confirmar la masa de la sulforodamina B empleando EM-DART por lo que se caracterizó por EM-FAB-. El compuesto de menor radio hidrodinámico cuya señal de ^1H -NMR está en 3.62 ppm fue identificado como dimetilamina, un compuesto comúnmente empleado como disolvente para la síntesis de tintes.

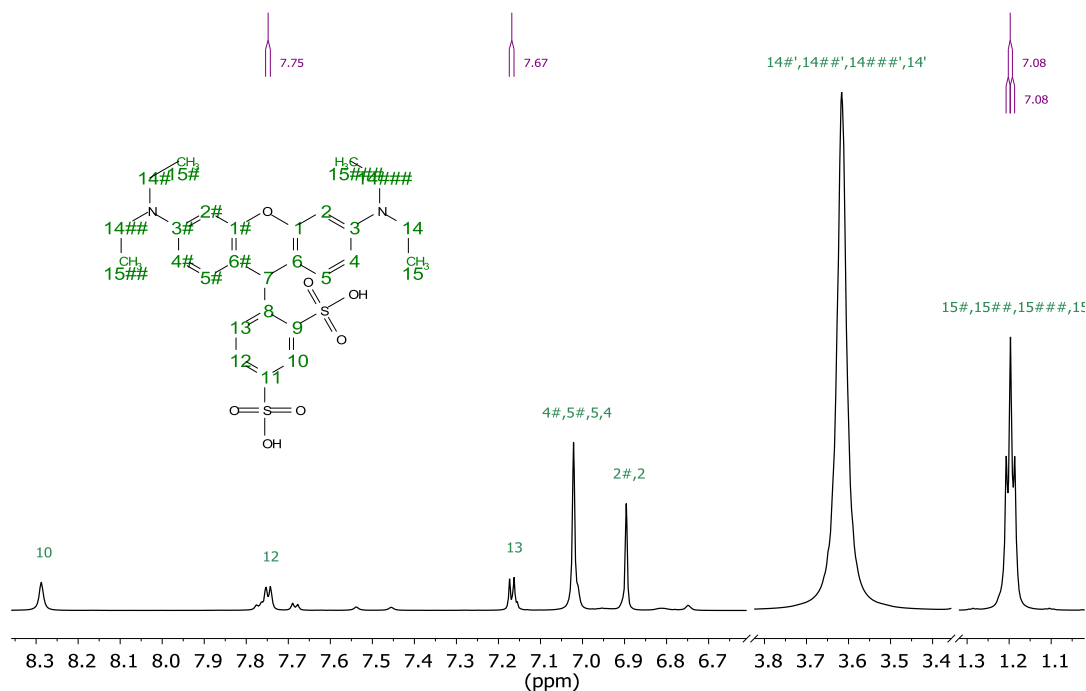


Figura 24 Expansiones del espectro de RMN- ^1H (DMSO-d_6 , 700 MHz) del tinte rosa mexicano mostrando la asignación de las señales del colorante sulforodamina B

Tabla 8 Datos de RMN del colorante sulforodamina B

No	δH (ppm)/ Multiplicidad/ J (Hz)	δC ppm	No	δH (ppm)/ Multiplicidad/ J (Hz)	δC (ppm)
1	-	154.99	9	-	159.51
2	6.90/s	95.25	10	8.29/s	125.55
3	-	157.16	11	-	149.07
4	7.02/ s	113.46	12	7.76/ d/ 7.79	124.15
5	7.02/ s	132.24	13	7.17/d/ 7.65	129.14
6	-	116.2	14	3.62/ s	45.41
7	-	137.31	15	1.2/ t/ 7.09	12.52
8	-	146.80			

* s= singulete, d= doblete, t= triplete

**dN=118.32ppm

6.2.4 Guinda y rojo escarlata

Los dos últimos espectros de ATR-FTIR se agruparon por no contener señales en común con ninguno de los colorantes anteriores por lo que se elucidaron completamente por separado siguiendo metodología descrita en la sección 6.2.1.

6.2.4.1 Rojo escarlata

En el espectro de ^1H -RMN del tinte rojo escarlata (Figura 25) se observaron los desplazamientos químicos en la región de los protones aromáticos $\delta = 6.90, 7.64, 7.75, 8.00, 8.03, 8.15, 8.30, 8.73, 8.97, 9.22$ ppm, y en la región de los alifáticos señales en $\delta = 1.68, 2.17$ y 2.22 ppm. Con base a la información obtenida mediante los experimentos bidimensionales se elucidó la estructura del colorante rojo ácido 18 (Figura 26) cuyos datos de RMN se muestran en la tabla 10. No se pudo confirmar el peso molecular de este colorante por EM-DART ni EM-FAB-.

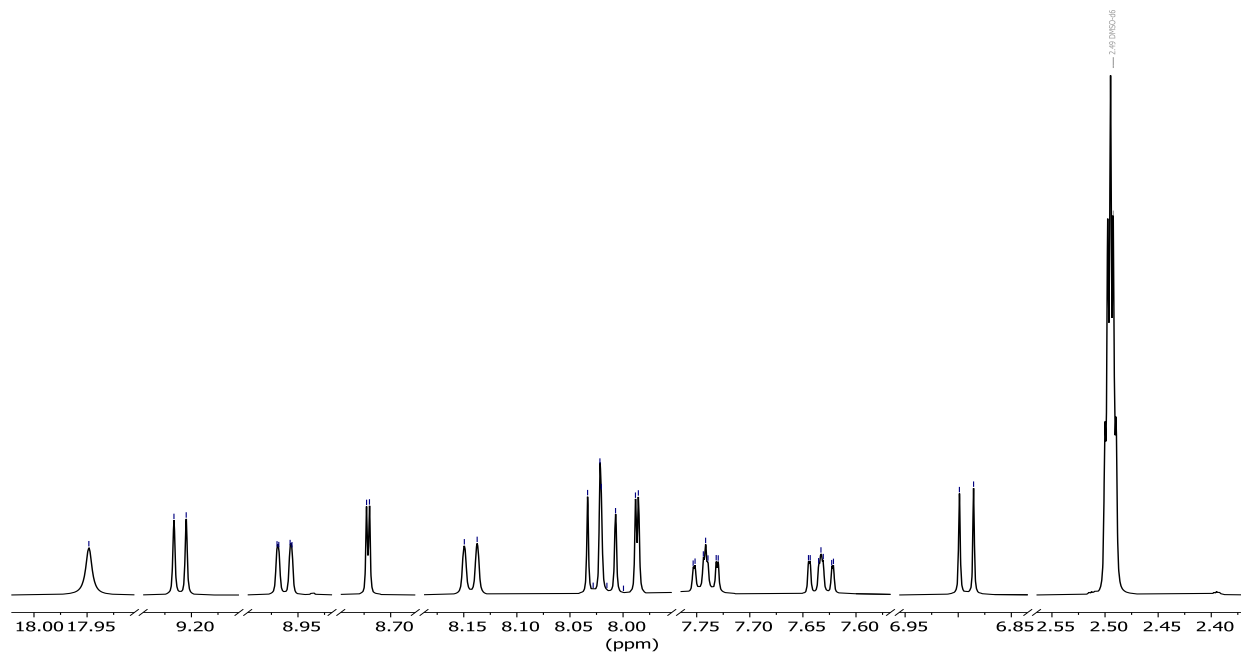


Figura 25 Espectro de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO- d_6 , 300K) del tinte Rojo Escarlata

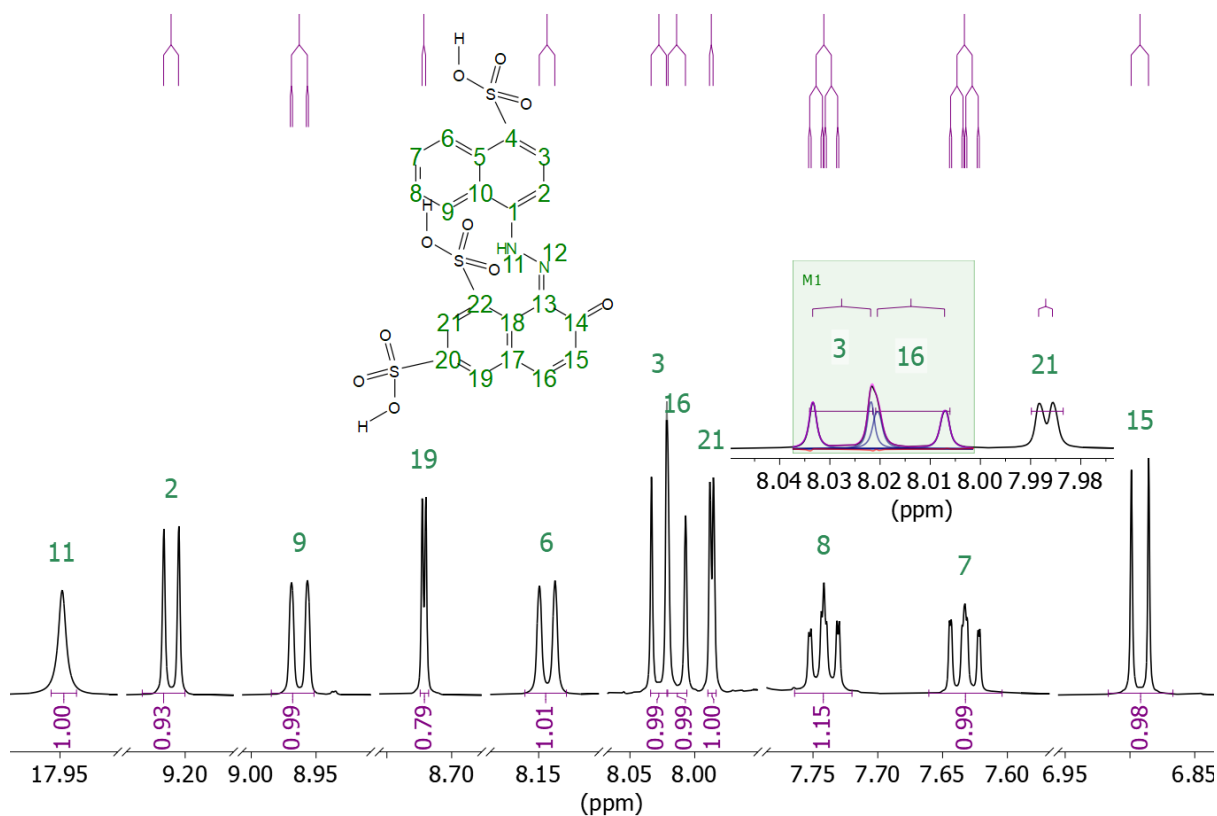


Figura 26 Expansiones del espectro de RMN-1H (DMSO-d₆, 700 MHz) del tinte rojo escarlata mostrando la asignación de las señales del colorante rojo ácido 18

Tabla 9 Datos de RMN del colorante rojo ácido 18

No	$\delta^1\text{H}$ (ppm)/ Multiplicidad/ J (Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	No	$\delta^1\text{H}$ (ppm)/ Multiplicidad/ J (Hz)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
1	-	138.63	13	-	131.78
2	9.21/d/8.09	114.83	14	-	176.24
3	8.03/d/8.09	125.72	15	6.89/ d/ 9.34	125.88
4	-	142.00	16	8.01/d/9.38	142.36
5	-	129.65	17	-	143.75
6	8.14/d/8.45	119.34	18	-	130.04
7	7.63/t/8.23/ 8.23, 6.69	125.99	19	8.72/d/1.30	129.66
8	7.74/t/ 8.23, 6.72	126.94	20	-	128.76
9	8.96/ d/ 8.65	128.87	21	7.99/d/1.29	127.78
10	-	124.17	22	-	144.42

6.2.4.2 Guinda

En la Figura 27 se muestra el espectro de ^1H -RMN del tinte guinda donde se identificó el colorante Azul ácido 9 que presenta señales de protones alifáticos en $\delta = 1.25, 3.60$ y 4.78 ppm, y aromáticos en $\delta = 6.92, 7.20, 7.32, 7.52, 7.58, 7.64, 7.81, 7.87, 7.96, 7.98, 8.07, 8.24, 8.97$ y 8.99 ppm. En la Figura 28 se muestra el espectro del colorante Azul ácido 9 y en la Tabla 10 la información de RMN (Kusaka et al., 1999).

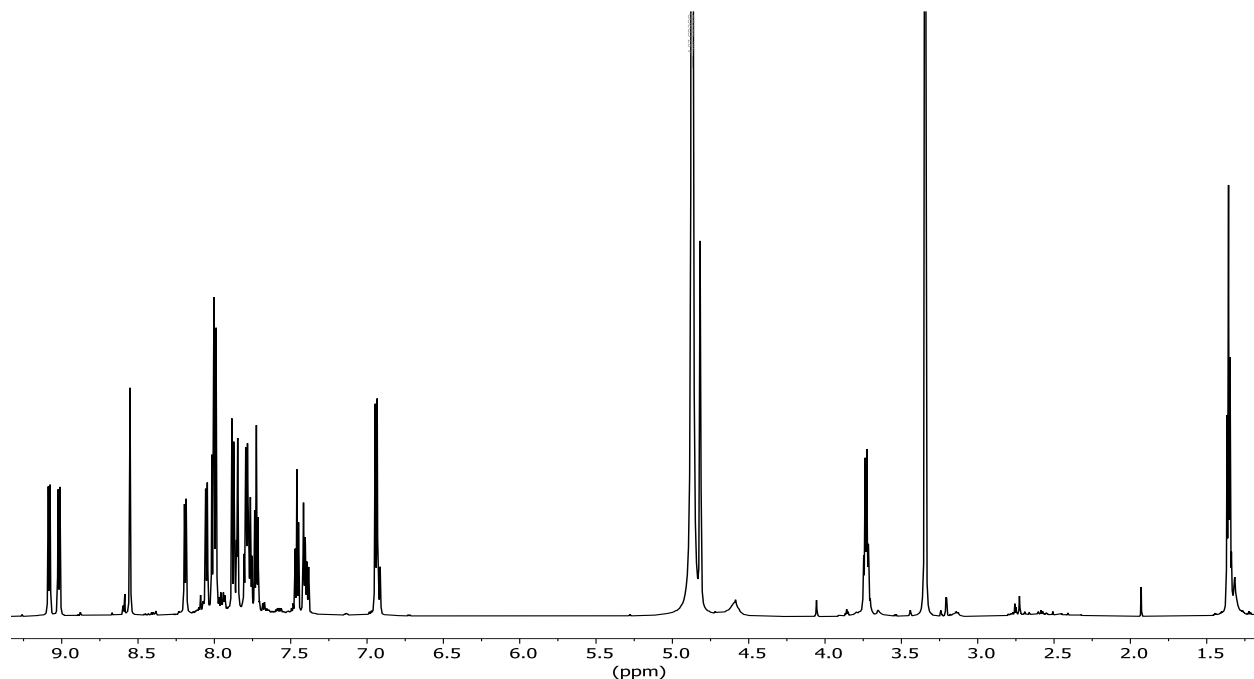


Figura 27 Espectro de ^1H -RMN (700 MHz, MeOD-d₄, 300K) del tinte Guinda

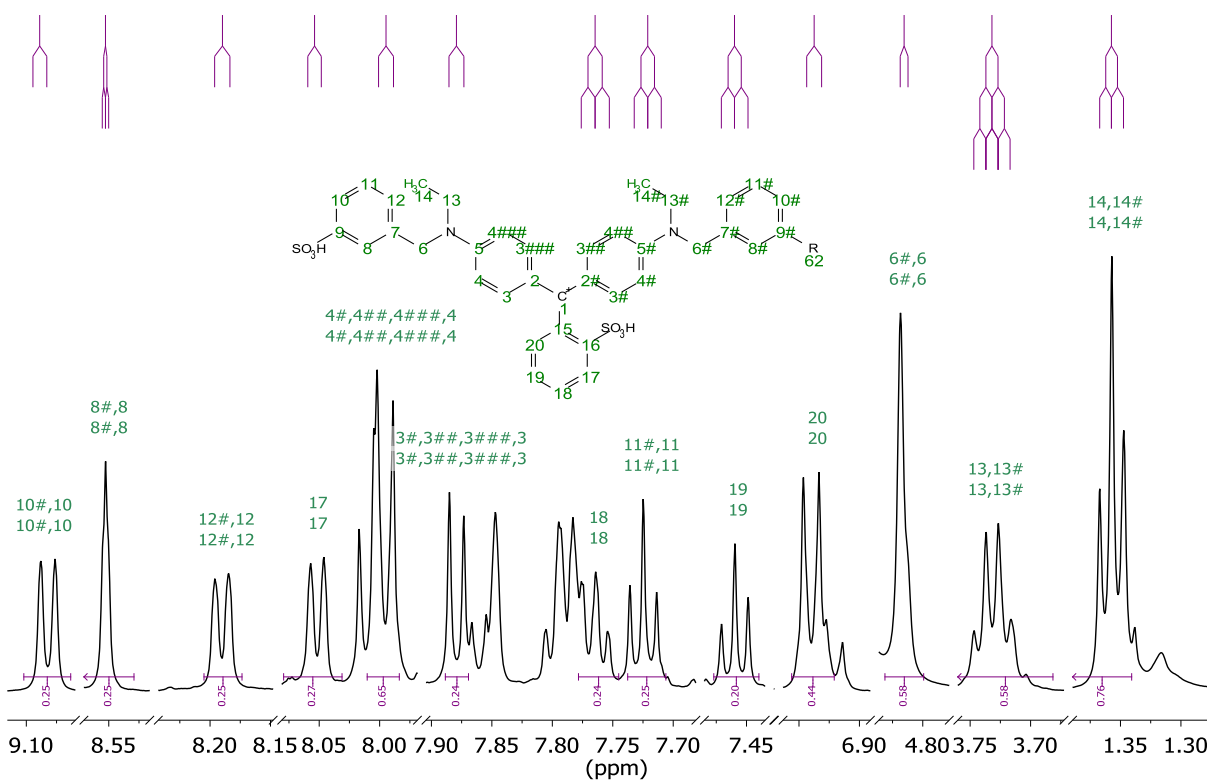


Figura 28 Expansiones del espectro de ¹H-RMN (DMSO-d₆, 700 MHz) del tinte Guinda, mostrando la asignación de las señales del colorante azul ácido 9

Tabla 10 Datos de RMN del colorante azul ácido 9

No	δ ¹ H (ppm)/ Multiplicidad/ J (Hz)	No	δ ¹ H (ppm)/ Multiplicidad/ J (Hz)
1	-	11	7.72/t/7.84, 7.84
2	-	12	8.19/d/ 8.85
3	7.88/d/8.65	13	3.73/q/7.04
4	7.99/d/8.65	14	1.36/t/6.96
5	-	15	-
6	4.82/d/4.52	16	-
7	-	17	8.65/d/7.68
8	8.55/d/1.55	18	7.76/t/8.17
9	-	19	7.46/t/7.42
10	9.09/d/8.09	20	6.94/d/8.65

6.3 FTIR-ATR de tintes naturales en lana teñida

Se adquirieron los espectros de FTIR-ATR de los hilos (Figura 29b-d) y se compararon con el espectro de una muestra de lana sin teñir (Figura 29a) donde se puede observar que las bandas correspondientes a la lana predominaron en todos los espectros, impidiendo obtener información de los colorantes.

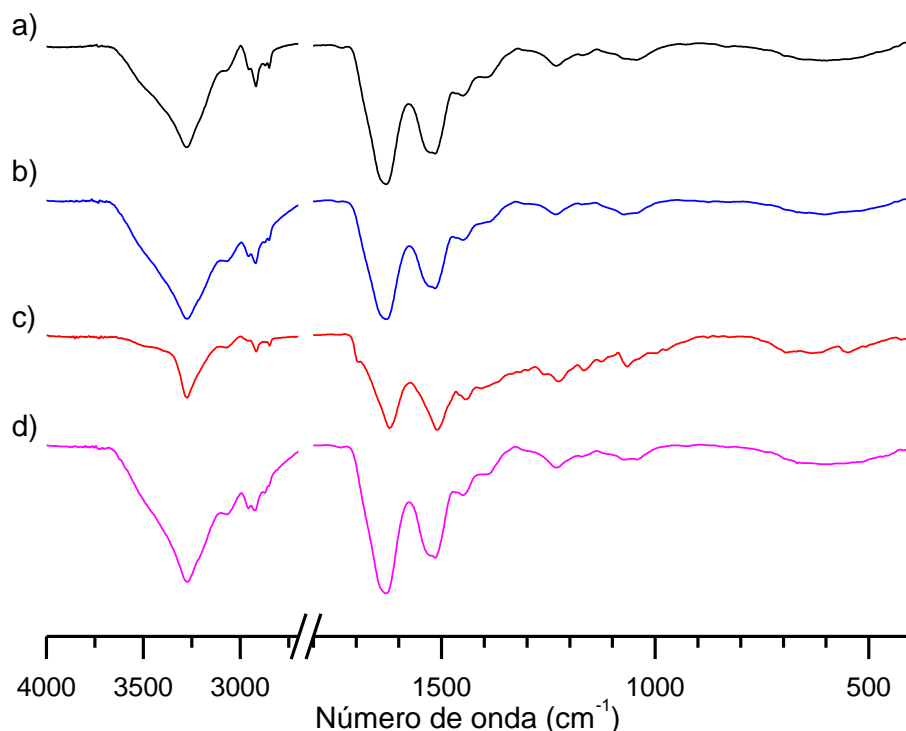


Figura 29. Espectros de FTIR-ATR de: a) Lana sin teñir b) Lana teñida con índigo c) Lana teñida con palo de Brasil d) Lana teñida con grana cochinilla.

6.4 RMN de extracto de grana cochinilla.

En el espectro de ^1H -RMN del extracto de grana cochinilla, Figura 30, se consiguió identificar los desplazamientos químicos de las señales del ácido carmínico entre las otras señales de los distintos metabolitos contenidos en la muestra. Esto permitió el uso de estos datos como referencia para la identificación del ácido carmínico en los extractos de hilos de lana teñida. Las principales señales son: El singulete en 7.38 ppm y el doblete en 4.70 ppm, que distinguen al ácido carmínico del resto de los flavonoides presentes en la grana cochinilla.

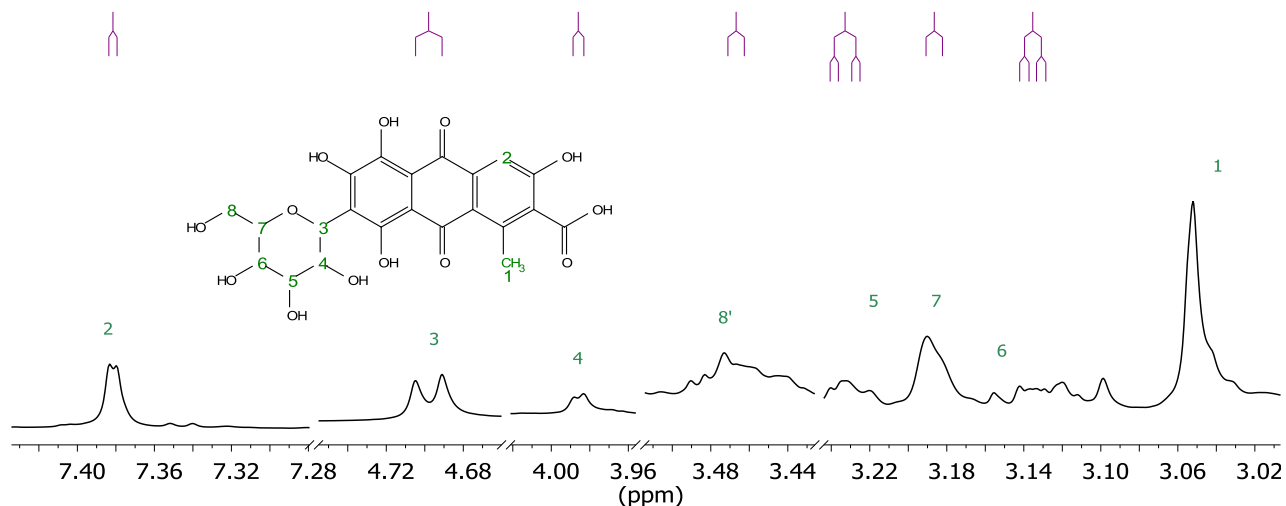


Figura 30 Expansiones del espectro de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6) del extracto de grana cochinilla, mostrando la asignación de las señales del colorante ácido carmínico.

6.5 RMN de los extractos de lana teñida en DMSO

6.5.1 RMN del extracto de hilo color índigo

En el espectro de ^1H -RMN del extracto de hilo color índigo (Figura 31) se observaron señales entre 0 a 3 ppm de compuestos alifáticos, y señales en la región de los compuestos aromáticos. En el espectro HSQC-ed el doblete en $\delta=7.61$ ppm (H1) correlaciona con el carbono en $\delta=123.94$ ppm (C1), el triplete en $\delta=6.95$ ppm (H2) con el carbono en $\delta=120.77$ ppm (C2), el triplete en $\delta=7.51$ ppm (H3) con el carbono en $\delta=136.75$ ppm (C3), y el triplete en $\delta=7.32$ ppm (H4) con el carbono en $\delta=113.18$ ppm (C4). La elucidación estructural realizada indica que el espectro corresponde al colorante natural índigo. En la Figura 32 se muestra el espectro de ^1H -RMN del colorante índigo y en la Tabla 11 se muestra su información espectroscópica.

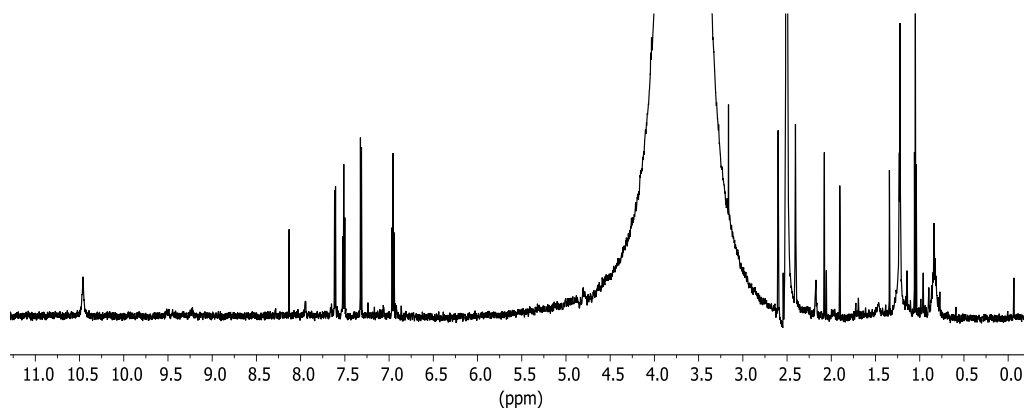


Figura 31 Espectro ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6) de extracto de hilo teñido con tinte de índigo natural.

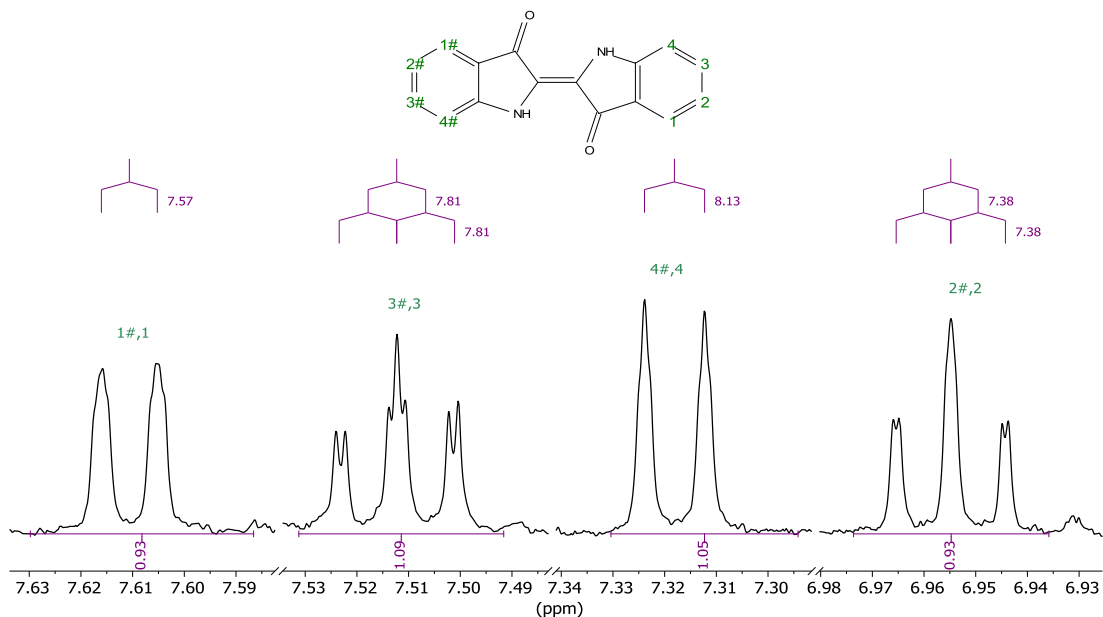


Figura 32 Expansiones del espectro de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6) de extracto de hilo teñido con tinte de índigo natural mostrando la asignación de las señales del colorante índigo.

Tabla 11 Datos de RMN del tinte índigo natural

No	δ H (ppm)/ multiplicidad/ J (Hz)	δ 13C (ppm)
1	7.61/ m	123.94
2	6.95/ m	120.77
3	7.51/m	136.75
4	7.32/ m	113.78

6.5.2 RMN del extracto de hilo color palo de Brasil

En el espectro del extracto del hilo color palo de Brasil, mediante hidrólisis suave con $\text{pH}=2$ (Figura 33) se extrajeron los colorantes y se identificó el ácido carmínico de la grana cochinilla

con los mismos desplazamientos químicos que los reportados en la literatura. En la

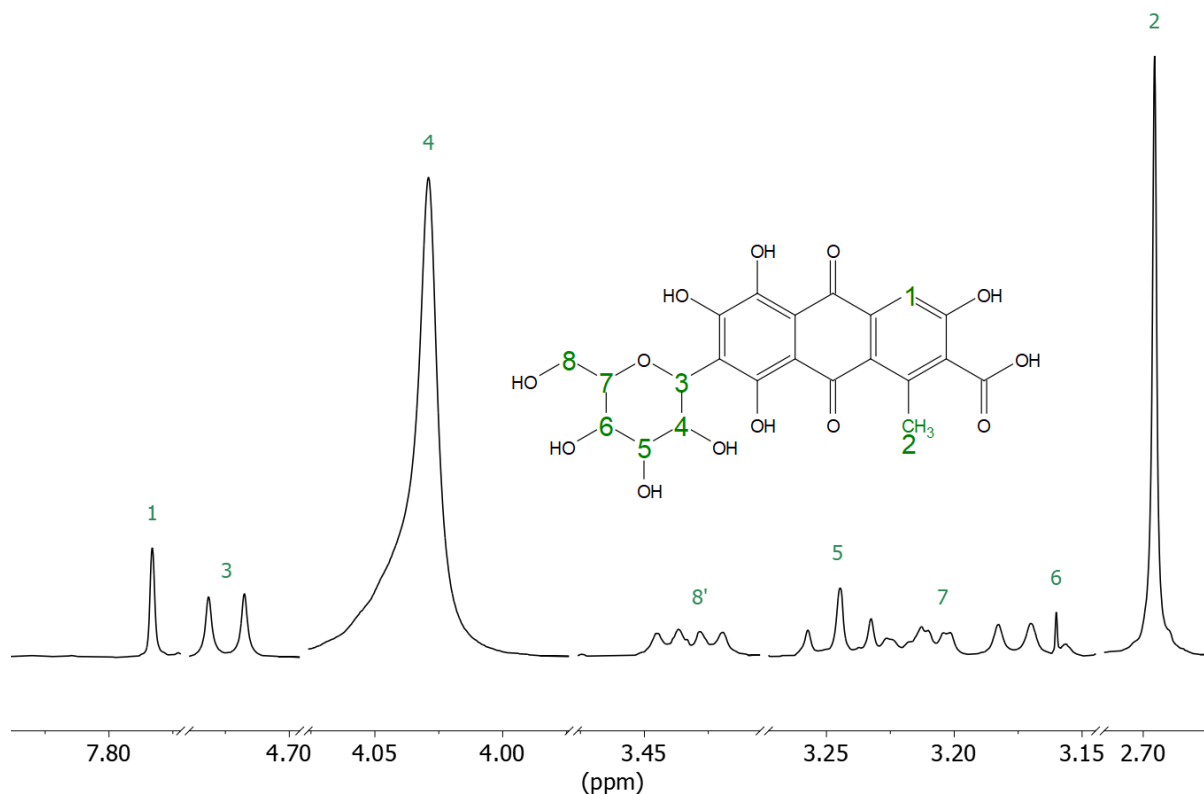


Figura 34 se muestran las expansiones del espectro de $^1\text{H-RMN}$ en las regiones con las señales del ácido carmínico dentro del extracto del hilo. Además del colorante se encontraron señales singuletes en $\delta=7.38$, 7.31 y 7.24 ppm, que indican a la presencia de ion amonio dentro de la muestra, compuesto que se ha reportado que se emplea durante el proceso de mordentado donde comúnmente se usa sulfato amónico de aluminio.⁴

También se analizó la extracción del colorante vía hidrólisis clásica, $\text{pH}= 0$, observando que por efecto de la acidez se cambiaron los desplazamientos químicos con respecto a los identificados pudiendo observar solamente las señales menos afectadas por el pH del medio. En la Tabla 12 se encuentra la información espectroscópica del ácido carmínico extraído a distintos valores de pH .

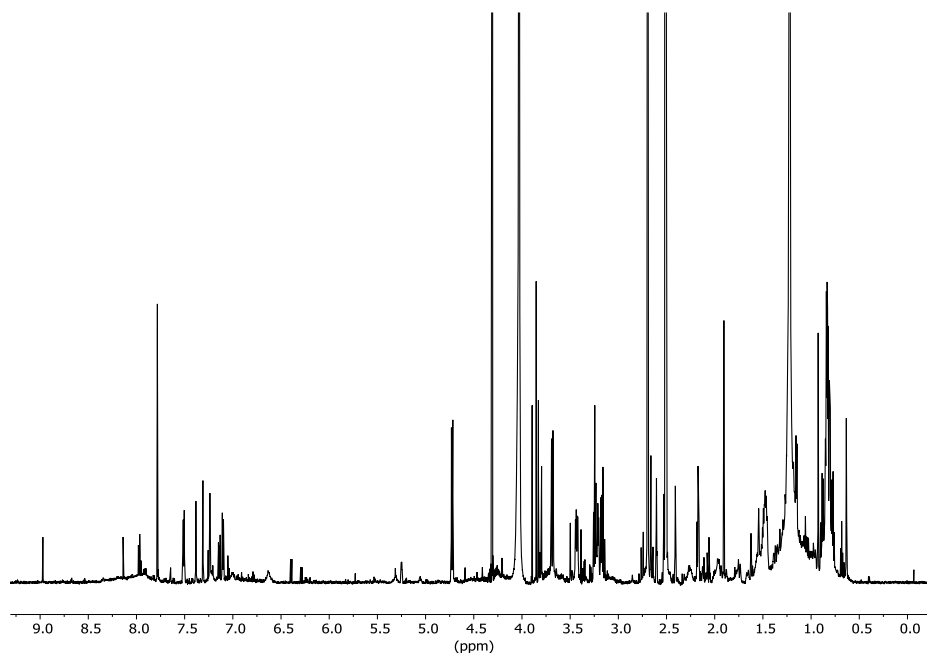


Figura 33 Espectro de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6) de extracto de hilo color palo de Brasil en medio ácido pH=2.

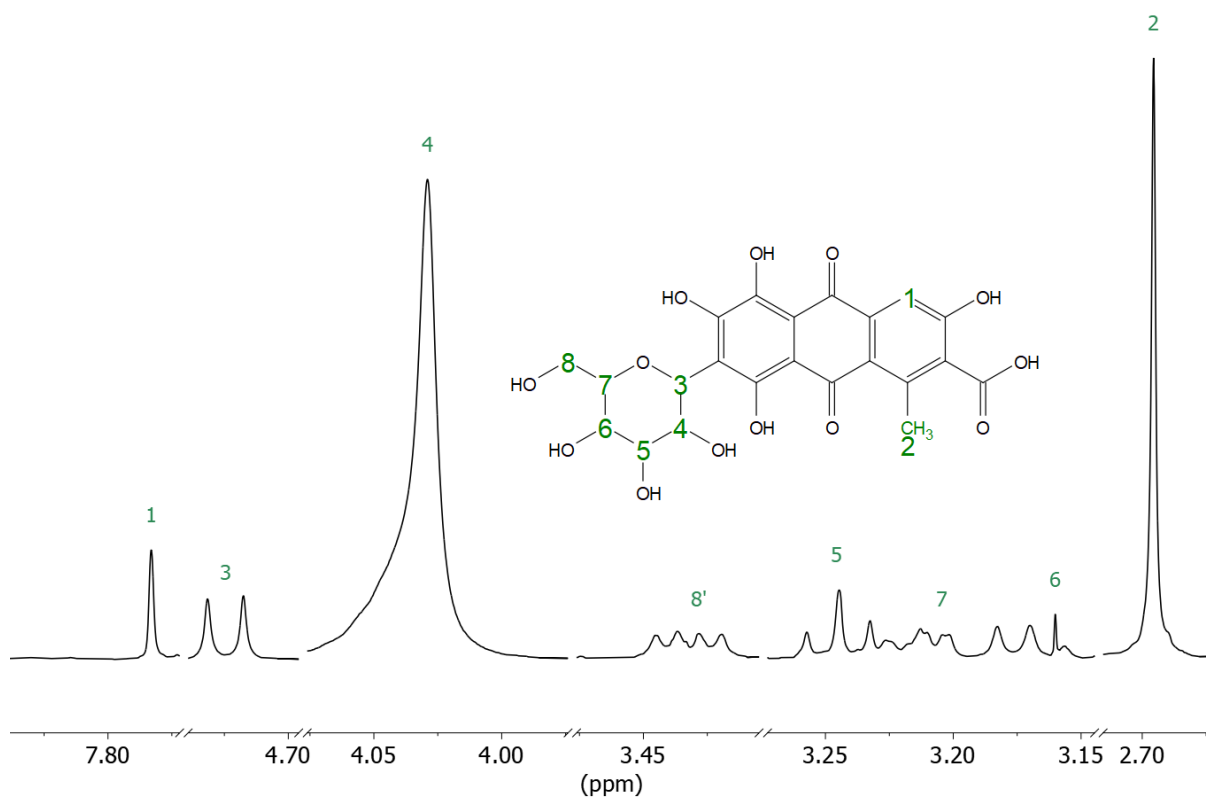


Figura 34 Expansiones del espectro de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6) del extracto de hilo color palo de Brasil en medio ácido pH=2, mostrando la asignación de las señales del colorante ácido carmínico.

Tabla 12 Desplazamiento químico (700 MHz, DMSO-d₆) del ácido carmínico en el extracto de hilo de lana a pH=2 y pH=0.

No	$\delta^1\text{H}$ (ppm)/ multiplicidad/ J (Hz) a pH=2	$\delta^1\text{H}$ (ppm)/ multiplicidad/ J (Hz) a pH=0
1	7.79/ s	7.80/ s
2	2.70/ s	2.26/ s
3	4.73/ d/ 9.76	4.53/ d/ 9.76
4	4.03/ m	-
5	3.24/ m	-
6	3.16/ m	-
7	3.20/ m	-
8	3.43/ m	-

6.5.3 RMN del extracto de hilo color cochinilla

En el espectro de ¹H-RMN del extracto del tinte en el hilo color cochinilla obtenido a pH=2 (Figura 35) se pueden observar múltiples señales en la zona de los protones alifáticos entre 0.5 y 4 ppm, lo que indica la posible presencia de hidrocarburos, también se observan señales finas de menor intensidad en la región de los protones aromáticos. No se detectó la presencia de los colorantes que se esperaban, ni del ácido carmínico, ni de brasilina. Se observaron señales en $\delta=7.42$, 7.35 y 7.28 ppm de igual intensidad y con $J=xx$ Hz, que indican a la presencia de ion amonio, lo que se puede atribuir a la presencia de sulfato amónico de aluminio, comúnmente empleado como mordiente para colorantes naturales.ⁱ

ⁱ Los resultados se confirmaron mediante HPLC acoplado a EM, donde no se identificó grana cochinilla mexicana.

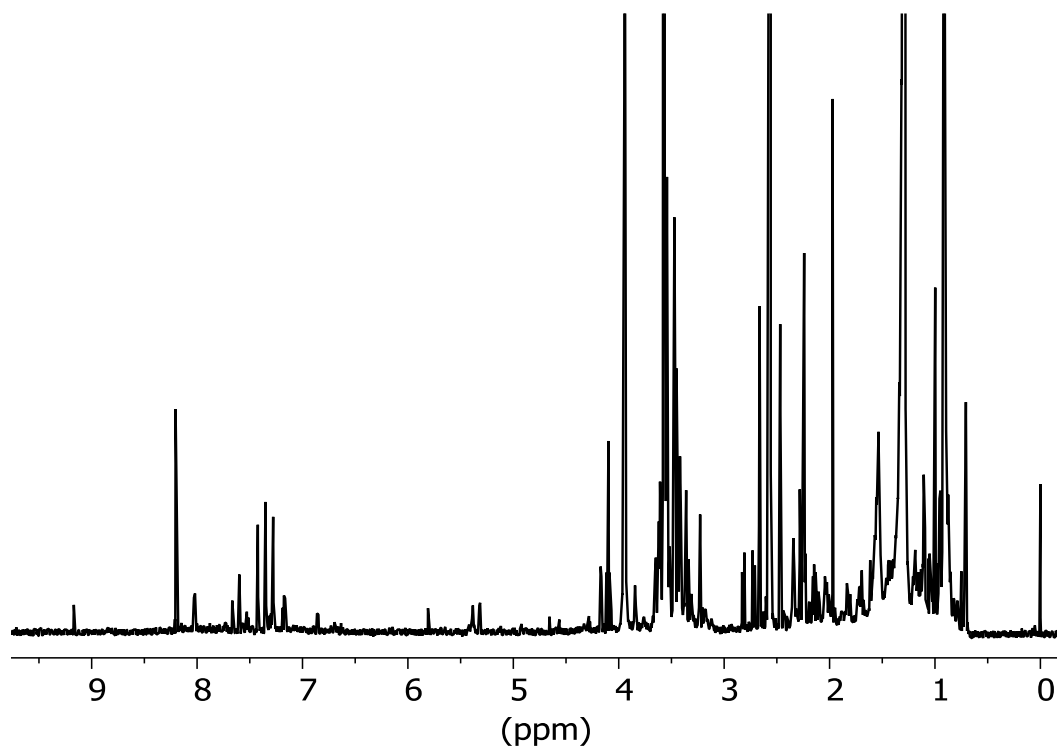


Figura 35 Espectro de ^1H -RMN (700 MHz, DMSO-d_6) de extracto de hilo color grana cochinilla en medio ácido pH=2

6.6 Resumen de resultados obtenidos

Todos los colorantes sintéticos estudiados fueron identificados como colorantes del tipo directo mediante FTIR-ATR por las bandas de los grupos funcionales de sulfona y amina, que son característicos de este tipo de colorantes derivados de anilina empleados tanto para fibras animales, como es el caso de la lana, así como para fibras vegetales, como es el caso del algodón.

En la Tabla 13 se muestran los colorantes caracterizados mediante RMN de los tintes sintéticos analizados, detallando el nombre comercial de cada muestra, la cave empleada para su análisis, los colorantes caracterizados con su clave CI y los compuestos secundarios identificados.

Tabla 13 Resumen de sustancias identificadas en muestras de tintes sintéticos

Nombre comercial	Clave	Sustancias identificadas
Índigo	LAN-RRN-ISA	Ánhídrido oxálico Azul ácido 62 (CI=62045)
Rojo cochinilla	LAN.RRN-COA	Rojo ácido 88 (CI=15620)
Rojo fuego	LAN-RRN-RFA	Rojo ácido 88 (CI=15620)
Violeta para lana	LAN-RRN-VLA	Ánhídrido oxálico Azul ácido 62 (CI=62045) Rojo ácido 88 (CI=15620)

Rojo sangre	LAN-RRN-RSA	Rojo ácido 88 (CI=15620)
Rosa mexicano	LAN-RRN-RMA	Sulforodamina B (CI=45100)
Rojo mora	LAN-RRN-MOA	Compuesto parcialmente elucidado
Rojo esmeralda	LAN-RRN-REA	Compuesto parcialmente elucidado
Guinda	LAN-RRN-GEA	Azul ácido 9 (CI=42090)
Rojo escarlata	LAN-RRN-ERA	Rojo ácido 18 (CI=16255)

En la Tabla 14. se reportan los colorantes esperados en las muestras de hilos de lana teñidos y los colorantes identificados. Se puede destacar que solo en la muestra de hilo teñido color índigo se encontró el colorante índigo como se esperaba, mientras en la muestra de hilo teñido color palo de Brasil se encontró ácido carmínico en lugar de la brasilina esperada y en el hilo teñido color grana cochinilla no se encontró ningún colorante natural o sintético.

Tabla 14 Resumen de sustancias identificadas en extractos de hilos teñidos

Color de hilo	Colorante esperado	Colorante identificado
Índigo	Índigo (CI=73000)	Índigo (CI=73000)
Palo de Brasil	Brasilina (CI= 75280)	Ácido carmínico (CI=75470) y ion amonio
Grana cochinilla	Ácido carmínico (CI=75470)	Ion amonio

En concreto se pueden citar como contribuciones de la tesis:

- ✓ Se utilizó FTIR-ATR para la identificación de grupos funcionales característicos de tintes sintéticos en las muestras de estudio.
- ✓ Se caracterizaron completamente los componentes principales de los 10 tintes sintéticos mediante RMN. Encontrando muestras con colorantes únicos y muestras con mezclas de colorantes.
- ✓ Se pudo identificar del ion molecular de 7 de los 10 compuestos principales de los tintes sintéticos mediante EM-DART.
- ✓ No fue posible identificar colorantes sobre muestras de lana empleando FTIR-ATR debido a que las bandas de los colorantes se ven enmascaradas por la intensidad de las bandas de la fibra textil.
- ✓ En el extracto de hilo de lana teñido de color índigo se usó la RMN para confirmar la presencia de tinte índigo natural.
- ✓ En el extracto de hilo de lana teñido color palo de Brasil se identificó por RMN el ácido carmínico, característico del uso de grana cochinilla.
- ✓ En el extracto de hilo de lana teñido color cochinilla empleando RMN se descartó la presencia de ácido carmínico.

7 Conclusiones

A través del uso de técnicas espectroscópicas se caracterizaron los colorantes en los tintes que se usan comúnmente en el proceso de tinción de lana empleada en la elaboración de distintos bienes del arte popular en el estado de Oaxaca, México.

Cada una de las técnicas empleadas tuvo aportes distintos y complementarios, con las que se logró identificar los grupos funcionales a través del FTIR-ATR, la estructura molecular a través de RMN y, en la mayoría de los casos, la información se corroboró mediante EM-DART.

En el caso de los tintes naturales se propuso un método para extraer los colorantes de fibras ya teñidas para posteriormente estudiar los colorantes presentes usando RMN. En el caso del estudio de las fibras teñidas el FTIR-ATR no fue útil para la identificación de los colorantes.

Con la información obtenida con RMN se comprobó que la composición del tinte extraído de los hilos teñidos, en algunos casos, no correspondía con lo indicado por el proveedor. Hecho por el que resalta la importancia de identificar los materiales constitutivos de las obras de arte patrimonial, en particular, aquellos que se les asigna un valor por el material con el cual están elaborados.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permitieron generar una primera base de datos espectroscópicos de RMN de colorantes sintéticos y naturales que será usada como referencia al momento de identificar colorantes extraídos de fibras teñidas con las cuales están elaborados diversos bienes culturales.

Bibliografía

8 Bibliografía

Aguilar-Rodríguez, P., Mejía-González, A., Zetina, S., Colin-Molina, A., Rodríguez-Molina, B., & Esturau-Escofet, N. (2021). Unexpected behavior of commercial artists' acrylic paints under UVA artificial aging. *Microchemical Journal*, *160*, 105743. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105743>

Aguilar-Rodríguez, P., Zetina, S., Mejía-González, A., & Esturau-Escofet, N. (2023). Microanalytical Characterization of an Innovative Modern Mural Painting Technique by SEM-EDS, NMR and Micro-ATR-FTIR among Others. *Molecules*, *28*(2), 564. <https://doi.org/10.3390/molecules28020564>

Arroyo, L. (2014). *Tintes naturales mexicanos* (2da ed.). Universidad Nacional Autónoma de México, Escuela Nacional de Artes Plásticas.

Casadio, F., Leona, M., Lombardi, J. R., & Van Duyne, R. (2010). Identification of Organic Colorants in Fibers, Paints, and Glazes by Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Accounts of Chemical Research*, *43*(6), 782–791. <https://doi.org/10.1021/ar100019q>

Christie, R. (2015). *Colour chemistry* (2nd ed.). Royal Society of Chemistry.

De Ávila, A. (2017). No Todo Rojo Es Grana. El Carmín y La Fucsina En Los Tejidos Mexicanos. In *Rojo mexicano. La grana cochinilla en el arte*. Instituto Nacional de Bellas Artes.

Delamare, F., & Guineau, B. (2000). *The story of pigments and dyes*. Harry N. Abrahams Inc.

Gómez, B. (2014). *Aplicación de técnicas analíticas y espectroscópicas para el estudio de la influencia de colorantes orgánicos naturales en la degradación de matrices complejas*. [Tesis Doctoral]. Universidad de Buenos Aire.

Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/047010631X>

Gross, J. H. (2014). Direct analysis in real time—a critical review on DART-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *406*(1), 63–80. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7316-0>

Kusaka, T., Matsufuji, H., Chino, M., Kato, Y., Nakamura, M., Goda, Y., Toyoda, M., & Takeda, M. (1999). Isolation, identification and determination of a magenta subsidiary colour in Food Blue No. 1 (Brilliant Blue FCF). *Food Additives and Contaminants*, *16* (12), 501–507. <https://doi.org/10.1080/026520399283641>

Landa, E. (2022). *Caracterización Por CG-EM y RMN de Pintura a La Encáustica y Atcolor Usados En El Arte Moderno Mexicano* [Tesis de licenciatura]. Universidad Nacional Autónoma de México.

Marcano, D. (1990). *Introducción a la química de los colorantes*. Reverte Venezolana.

Mejía-González, A., Jáidar, Y., Zetina, S., Aguilar-Rodríguez, P., Ruvalcaba-Sil, J. L., & Esturau-Escofet, N. (2022). NMR and other molecular and elemental spectroscopies for the characterization of

Bibliografía

samples from an outdoor mural painting by Siqueiros. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 274, 121073. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121073>

Mier y Terán, A. (2022). *Caracterización Por FTIR-ATR y RMN de La Resina Poliéster Usada En La Restauración de Paneles de Fibra de Vidrio Reforzado Con Plástico Empleados En Arte Moderno Mexicano* [Tesis de licenciatura]. Universidad Nacional Autónoma de México.

Mirjalilia, M., & Karimib, L. (2014). Synthesis, characterization and sorption studies of β -naphthol azo dyes on wool fabric. *Iran J. Org. Chem*, 6, 1247–1253.

Peggie, D. A., Hulme, A. N., McNab, H., & Quye, A. (2008). Towards the identification of characteristic minor components from textiles dyed with weld (*Reseda luteola* L.) and those dyed with Mexican cochineal (*Dactylopius coccus* Costa). *Microchimica Acta*, 162(3–4), 371–380. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0866-0>

Schievano, E., Menegazzo, I., Marotta, E., & Mammi, S. (2011). Structure elucidation of the dye Acid Red 131: complete ¹H, ¹³C and ¹⁵N NMR data assignment. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 49(8), 523–528. <https://doi.org/10.1002/mrc.2765>

Schulze, F., Titus, J., Mettke, P., Berger, S., Siehl, H.-U., Zeller, K.-P., & Sicker, D. (2013). Karminsäure. *Chemie in Unserer Zeit*, 47(4), 222–228. <https://doi.org/10.1002/ciuz.201300634>

Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2017). *Principles of instrumental analysis* (7th ed.). Cengage Learning.

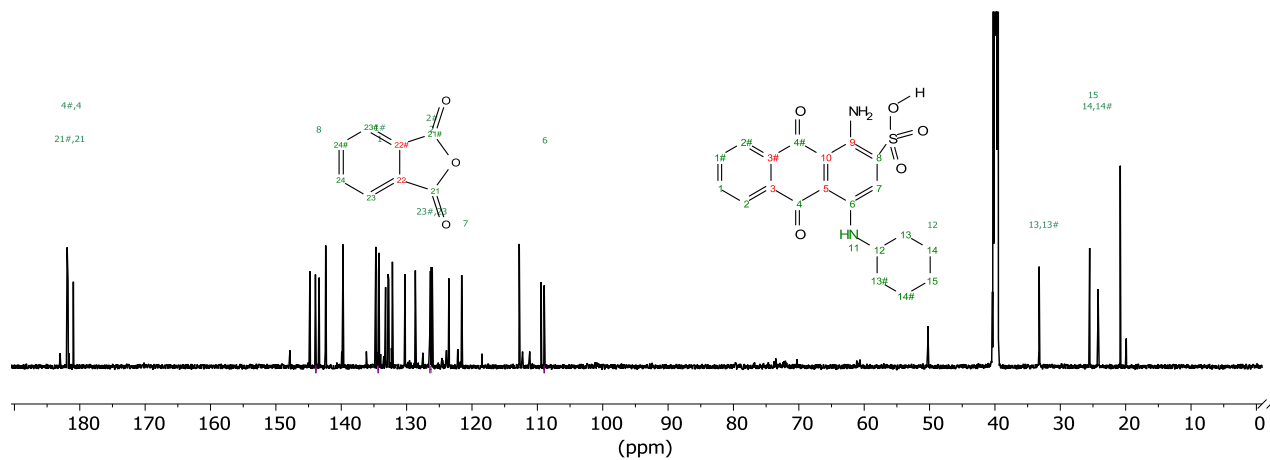
Tamburini, D., Shimada, C. M., & McCarthy, B. (2021). The molecular characterization of early synthetic dyes in E. Knecht et al's textile sample book "A Manual of Dyeing" (1893) by high performance liquid chromatography - Diode array detector - Mass spectrometry (HPLC-DAD-MS). *Dyes and Pigments*, 190, 109286. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109286>

Turok, M. (2003). *Color y símbolo en el textil mexicano. El color en el arte mexicano*. Instituto de investigaciones estéticas. UNAM.

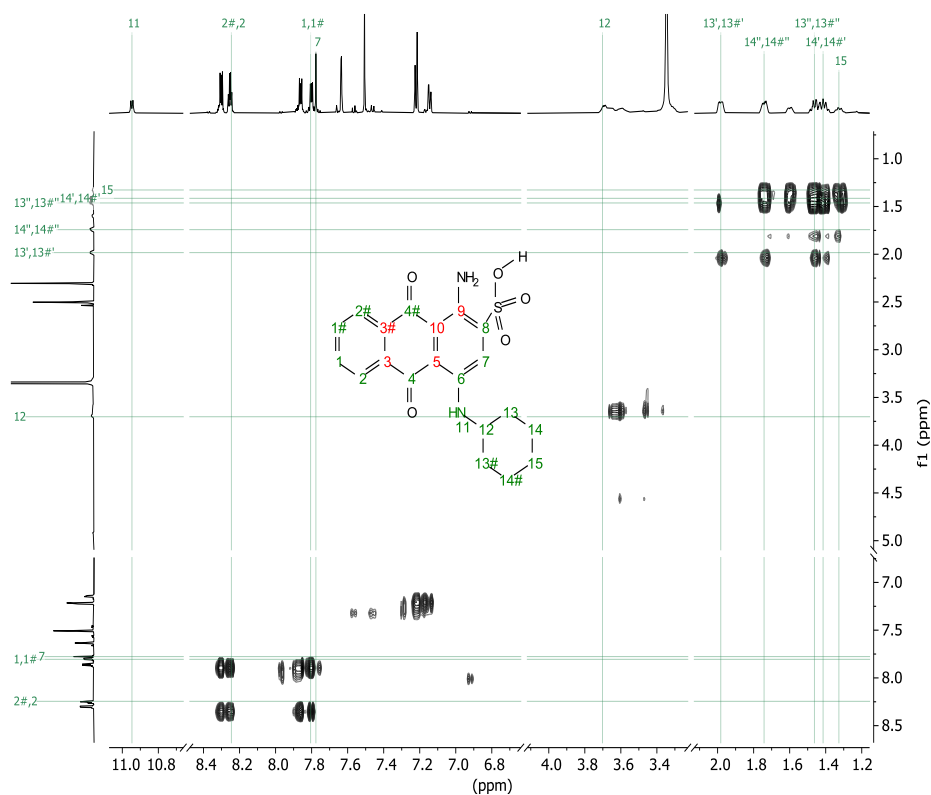
Wouters, J., Grzywacz, C. M., & Claro, A. (2011). A Comparative Investigation of Hydrolysis Methods to Analyze Natural Organic Dyes by HPLC-PDA - Nine Methods, Twelve Biological Sources, Ten Dye Classes, Dyed Yarns, Pigments and Paints. *Studies in Conservation*, 56(3), 231–249. <https://doi.org/10.1179/204705811X13110713013353>

9 Anexos

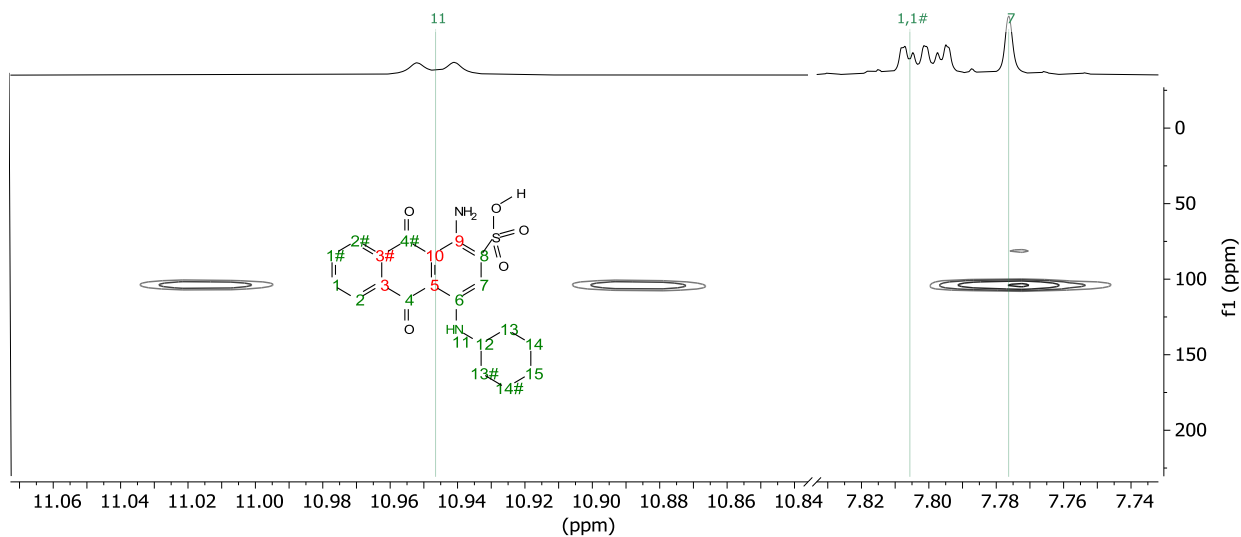
Anexo I. Espectros de RMN



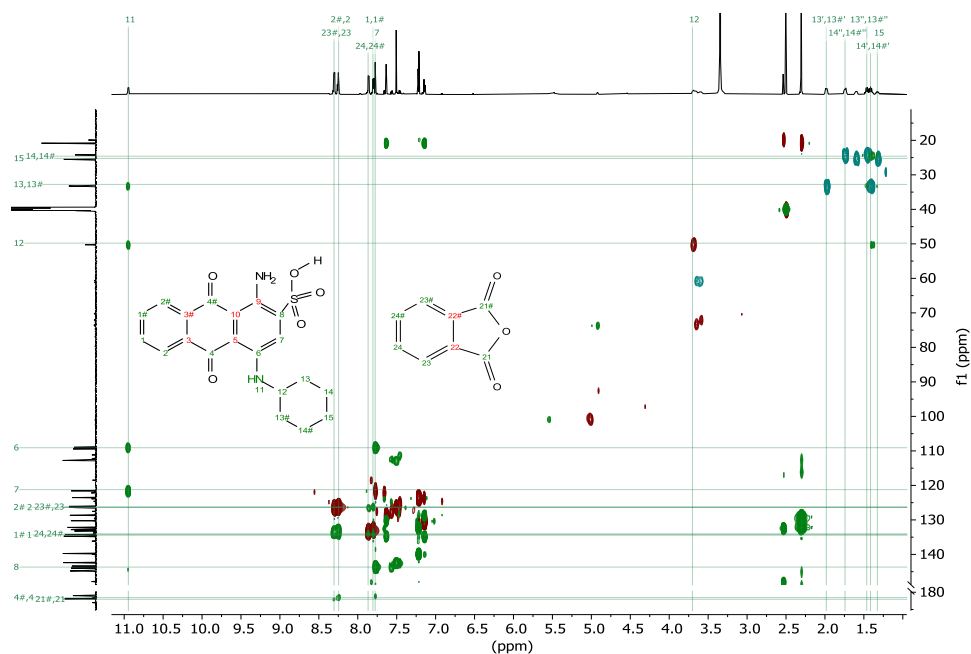
Anexo I A Espectros de ¹³C-RMN (700 MHz, DMSO-d₆) de azul ácido 62 y anhídrido ftálico en tinte índigo.



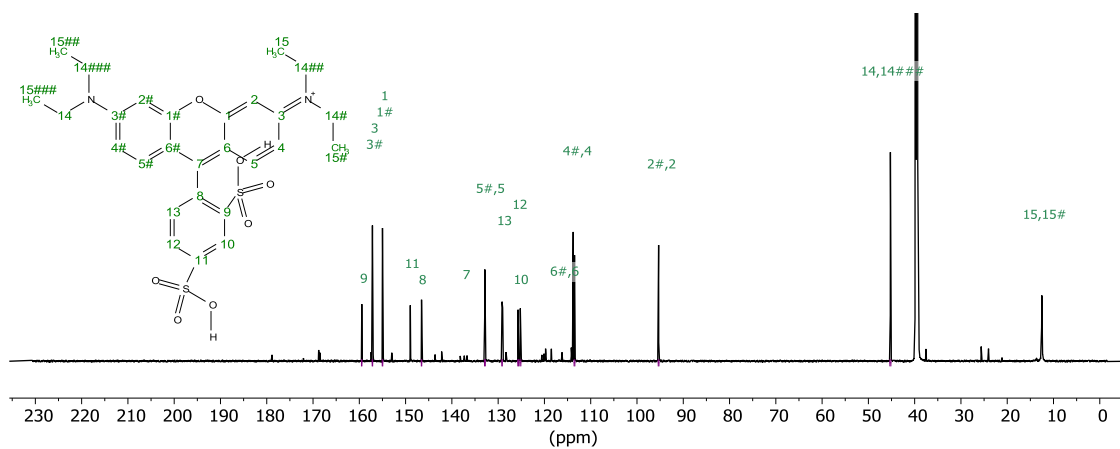
Anexo I B Espectro de COSY (DMSO-d₆, 700 MHz, 300K) de azul ácido 62 en tinte índigo



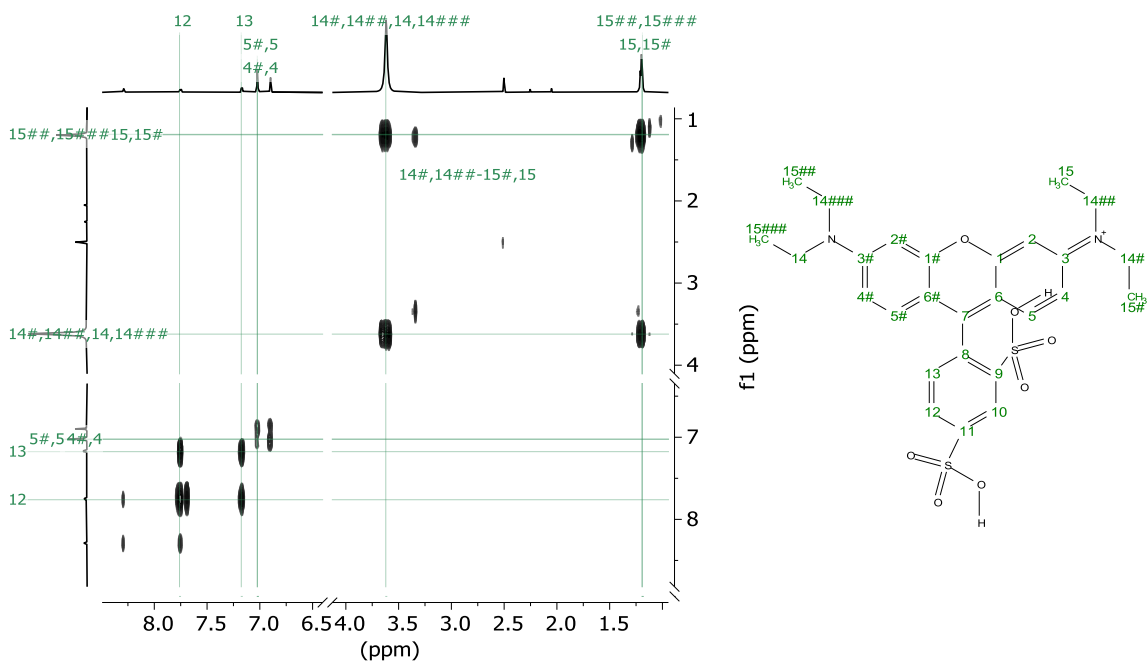
Anexo I C Espectro de HMBC de $1\text{H}-15\text{N}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 700 MHz, 300K) de azul ácido 62 en tinte índigo



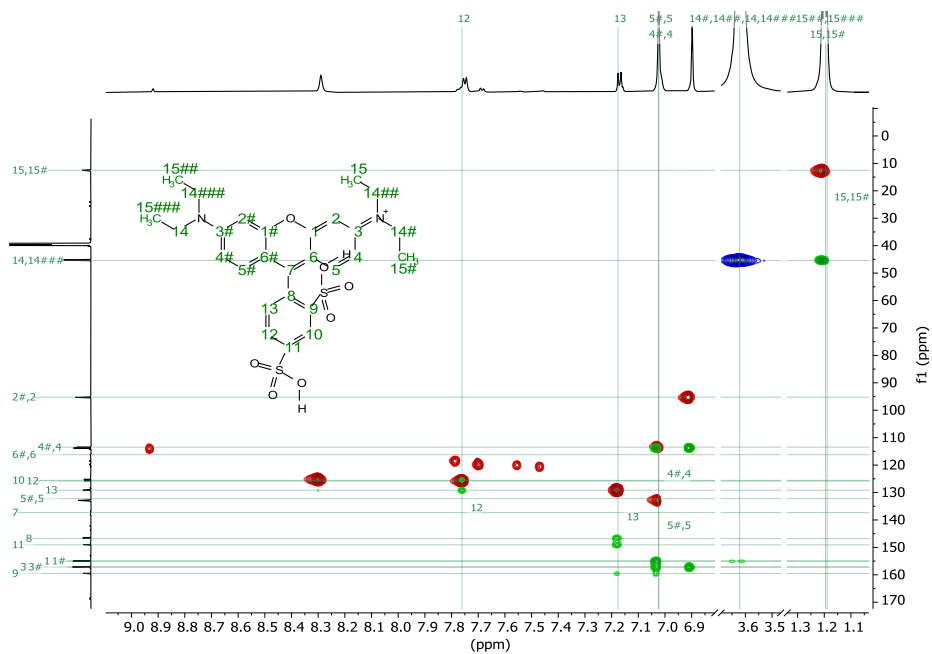
Anexo I D Apilado de espectros de HSQC-ed y HMBC $1\text{H}-13\text{C}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 700 MHz, 300K) de azul ácido 62 y anhídrido ftálico en tinte índigo.



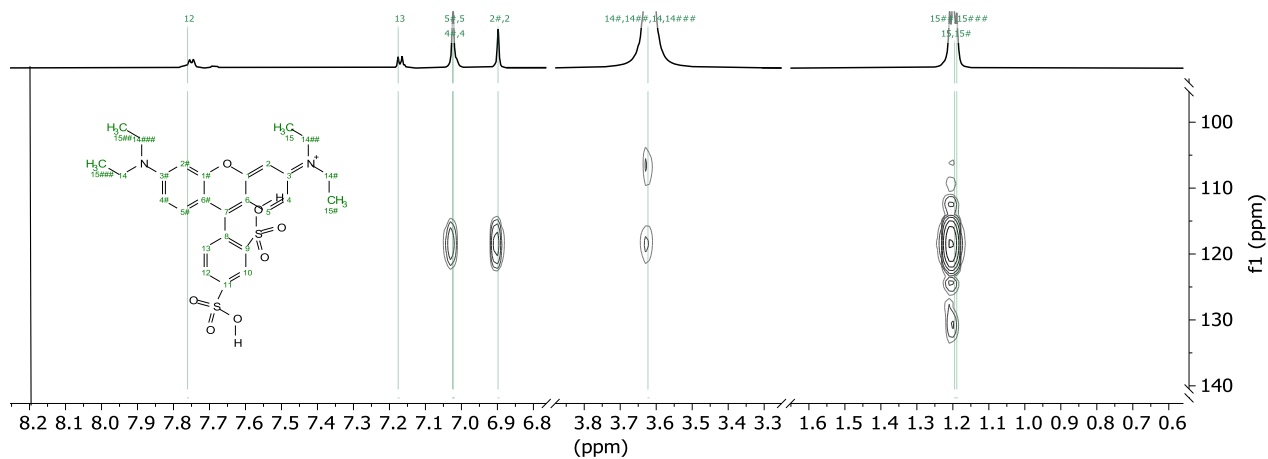
Anexo I E Espectro de ^{13}C -RMN (700 MHz, DMSO-d_6) de Sulforodamina B en tinte rosa mexicano



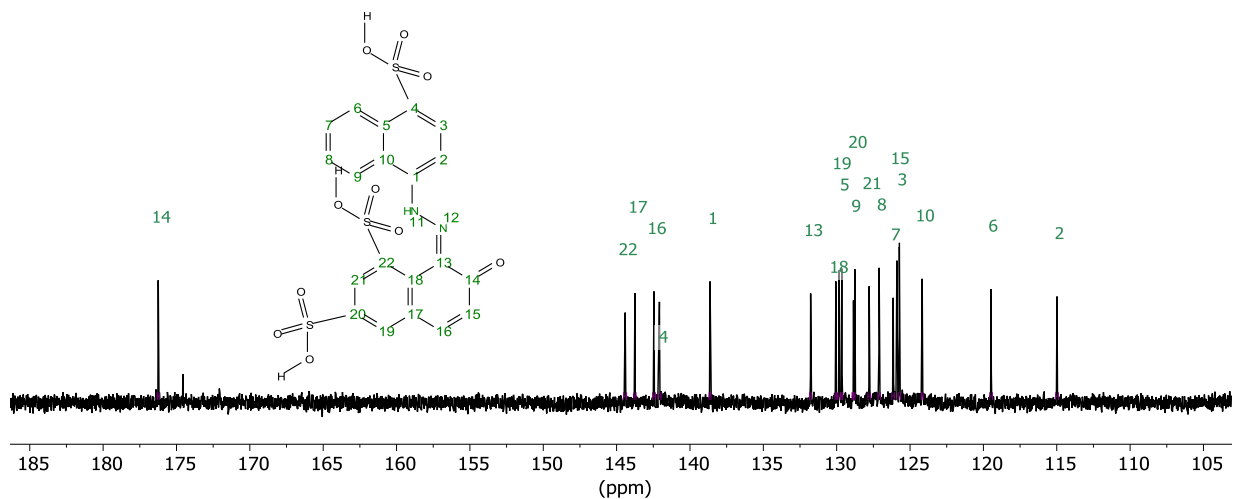
Anexo I F Espectro de COSY (DMSO-d_6 , 700 MHz, 300K) de sulforodamina B en tinte rosa mexicano



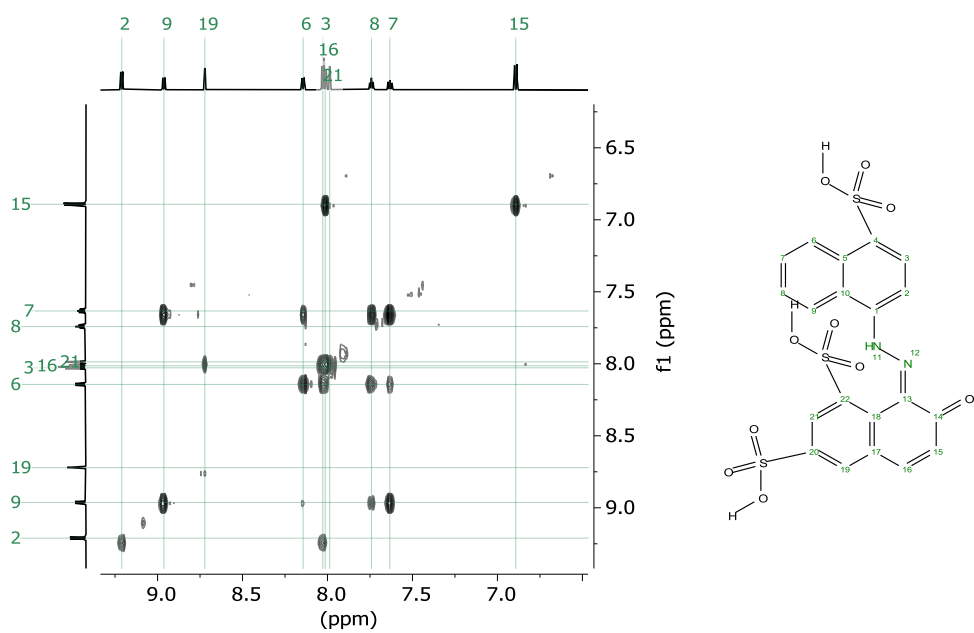
Anexo I G Apilado de espectros de HSQC-ed y HMBC (DMSO-d₆, 700 MHz, 300K) de sulfrodamina B en tinte rosa mexicano



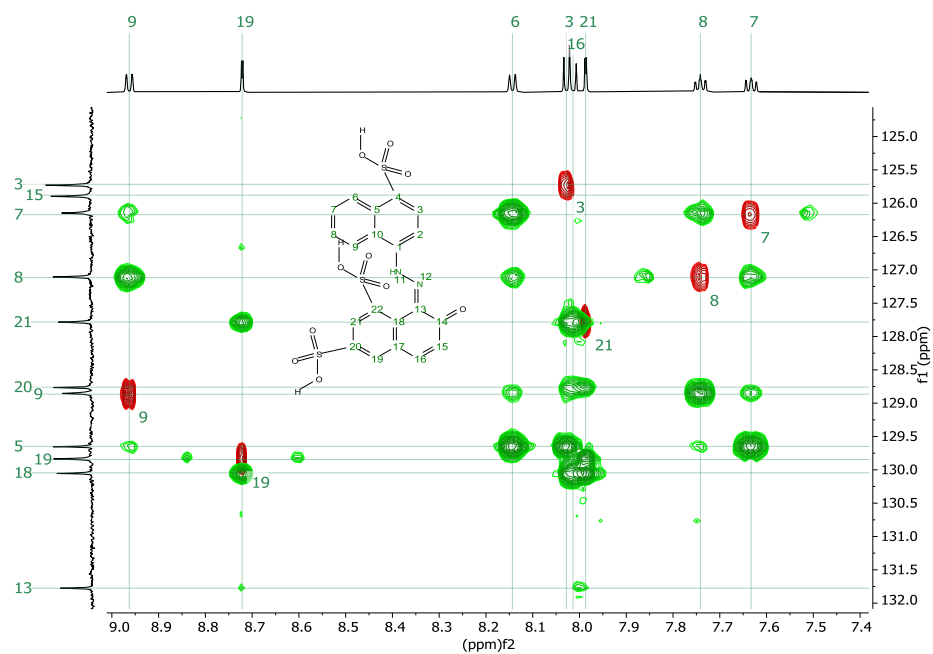
Anexo I H Espectro de HMBC de 1H-15N (DMSO-d₆, 700 MHz, 300K) de sulfrodamina B en tinte rosa mexicano



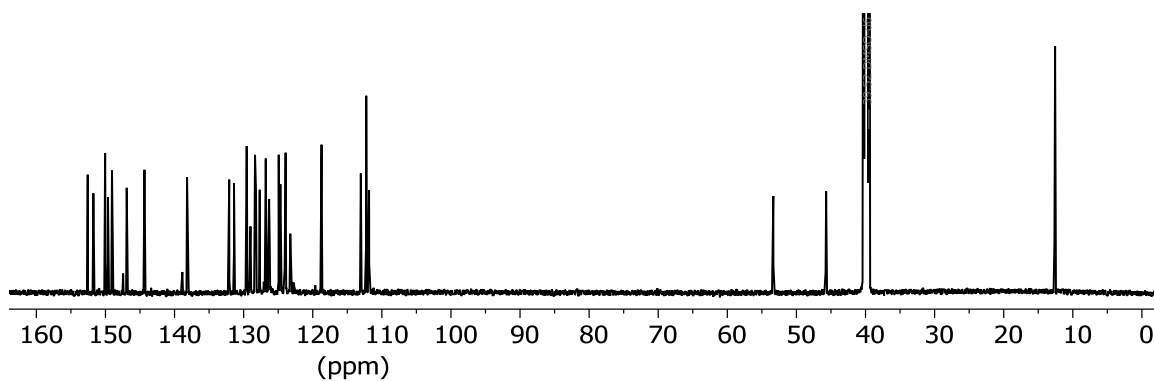
Anexo I i Espectro de 13C-RMN (700 MHz, DMSO-d₆) de de rojo ácido 18 en tinte rojo escarlata



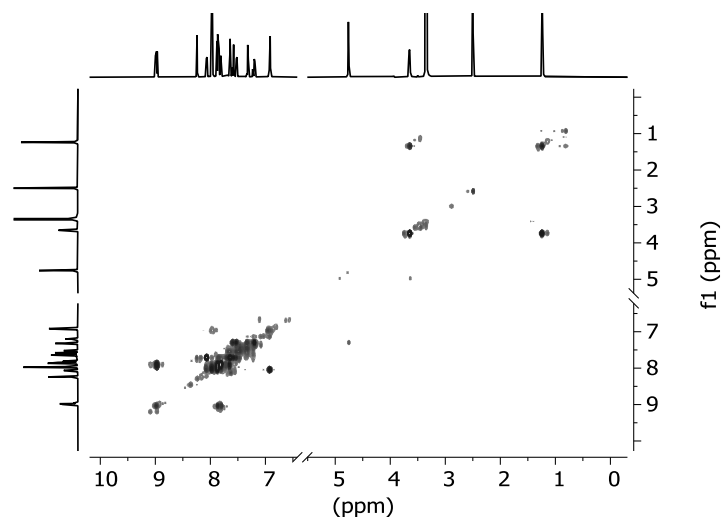
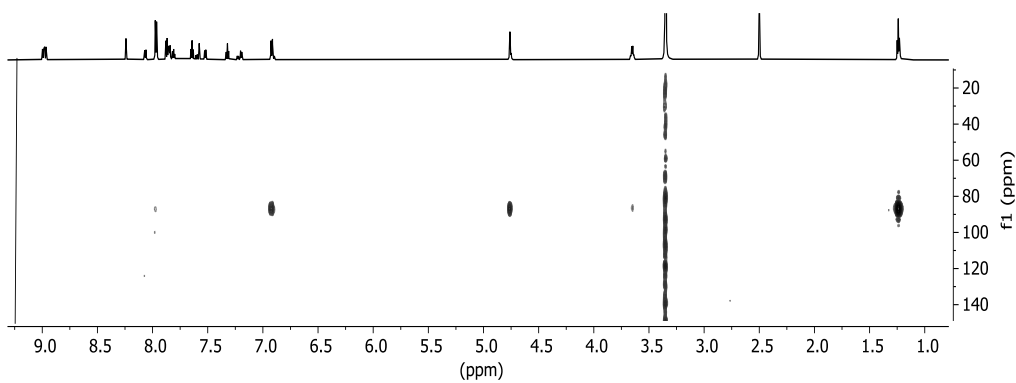
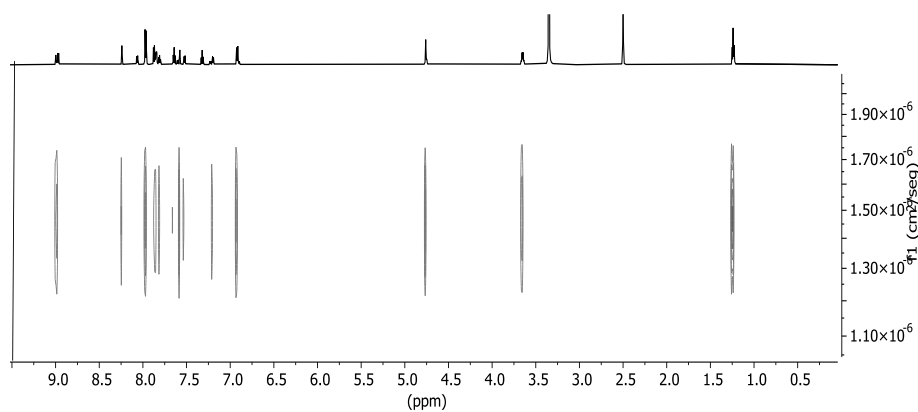
Anexo I J Espectro de COSY (DMSO-d₆, 700 MHz, 300K) de rojo ácido 18 en tinte rojo escarlata



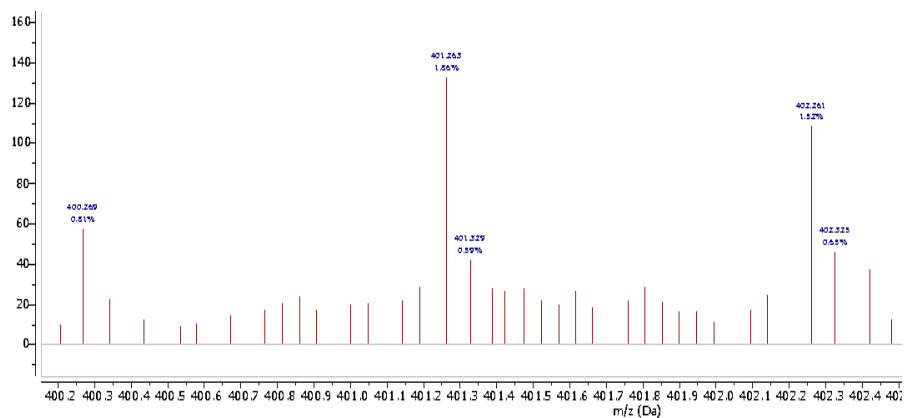
Anexo I K Apilado de espectros de HSQC-ed y HMBC (DMSO- d_6 , 700 MHz, 300K) de ácido 18 en tinte rojo escarlata



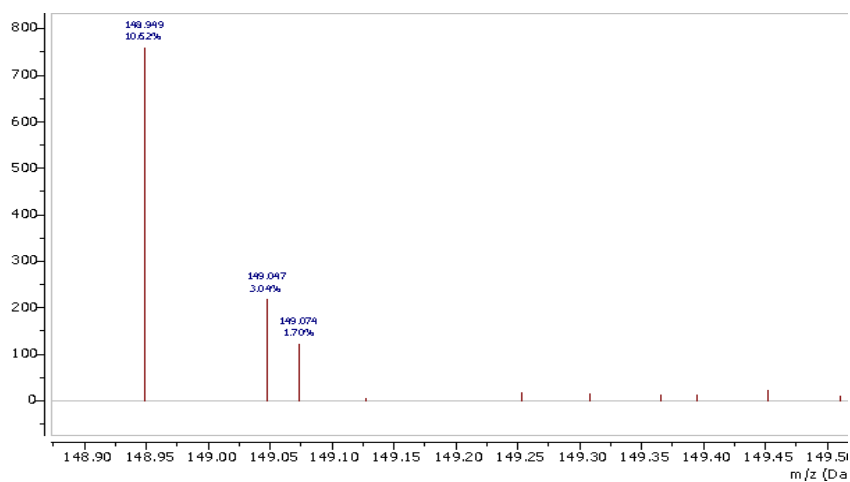
Anexo I L Espectro de ^{13}C -RMN (700 MHz, DMSO- d_6) de tinte guinda

Anexo Ii Espectro de COSY (DMSO-d₆, 700 MHz, 300K) de tinte guindaAnexo I M Espectro de HMBC de 1H-15N (DMSO-d₆, 700 MHz, 300K) de tinte guindaAnexo I N Espectro de 2D-DOSY (DMSO-d₆, 700 MHz, 300K) de tinte guinda

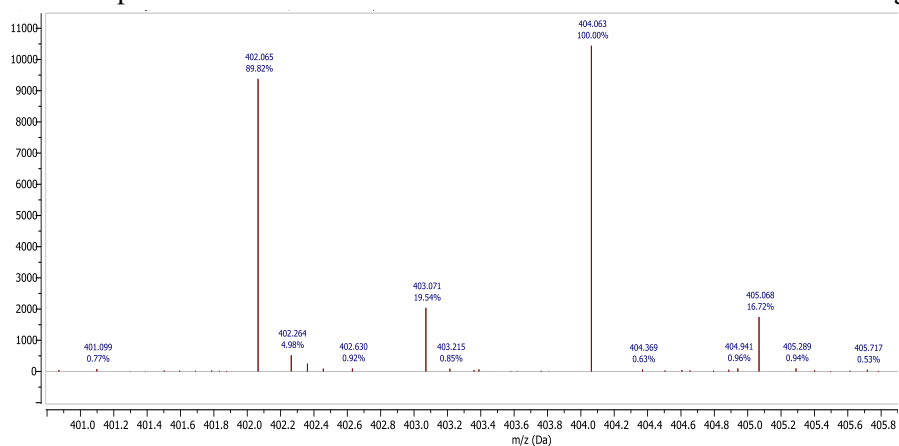
Anexo II. Espectros de masas de tintes sintéticos



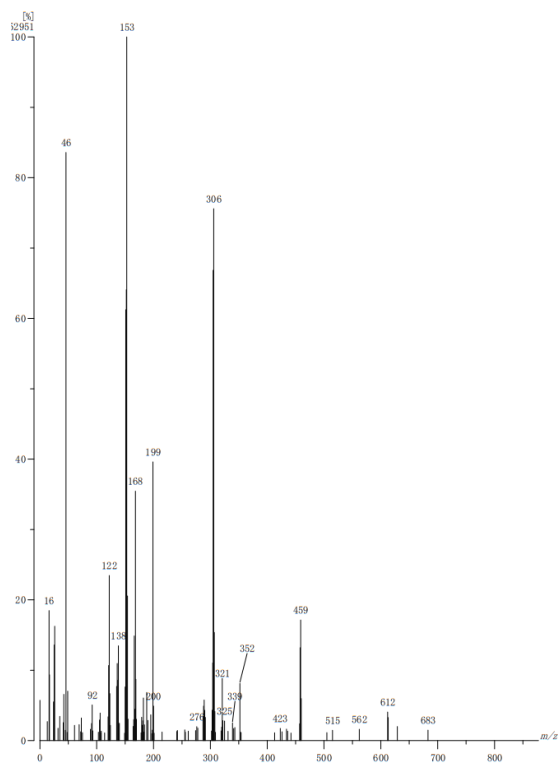
Anexo II A Espectro EM-DART del colorante Azul ácido 62 en muestra de tinte índigo



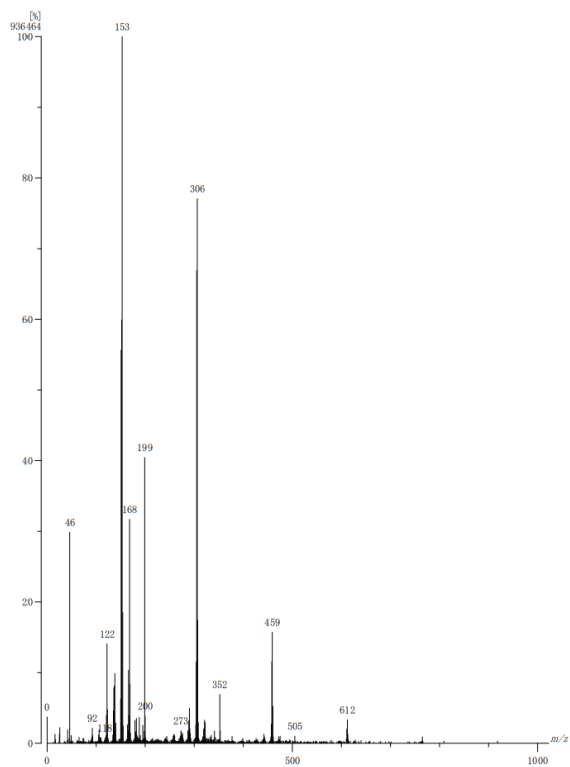
Anexo II B Espectro de EM-DART del anhídrido ftálico en muestra de tinte índigo



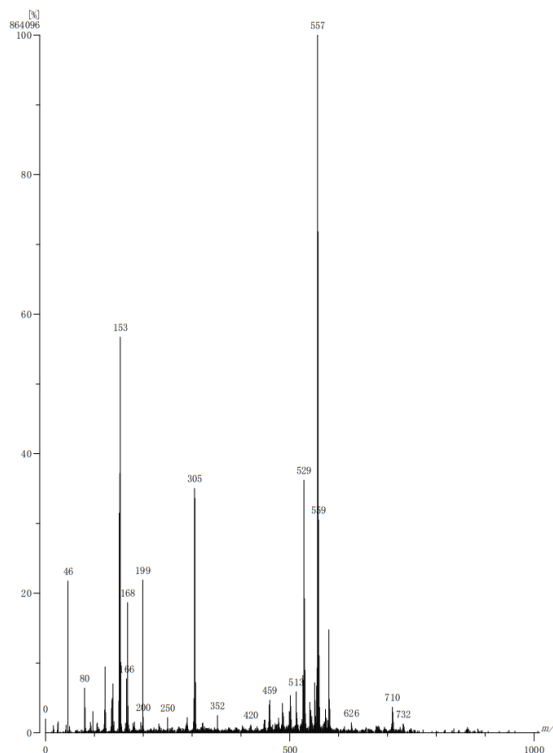
Anexo II C Espectro de EM-DART del tinte guinda



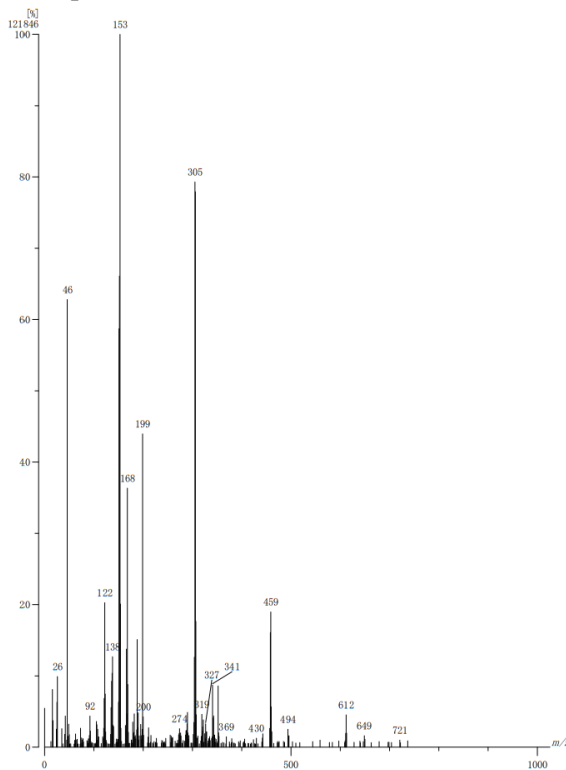
Anexo II D Espectro EM-FAB- del tinte rojo esmeralda



Anexo II E Espectro de EM-FAB- del tinte rojo mora

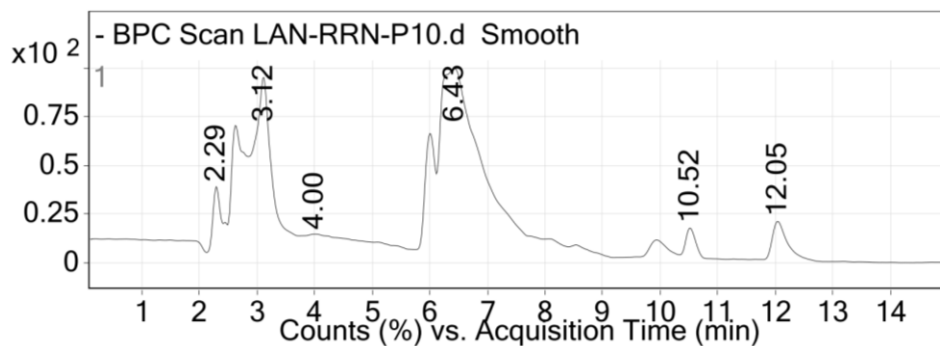


Anexo II E Espectro de EM-FAB- del colorante sulforodamina B

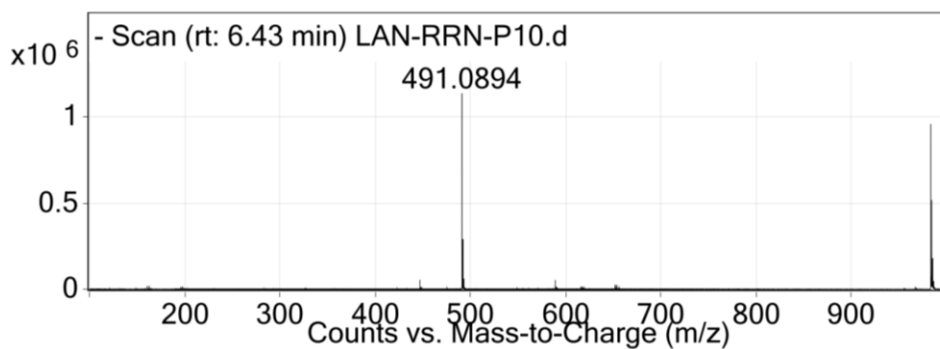


Anexo II F Espectro de EM-FAB- del tinte rojo escarlata

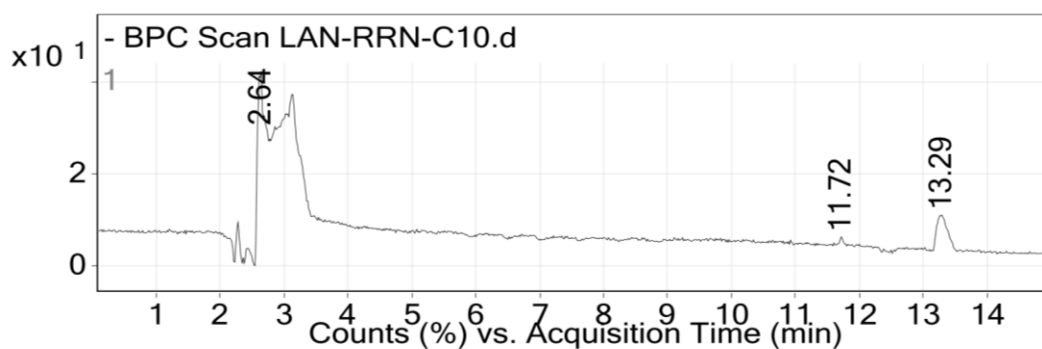
Anexo III. HPLC de extractos de hilo de lana



Anexo III A Cromatograma del extracto de hilo de lana teñido color palo de Brasil



Anexo III B Espectro de masas de ácido carmínico en el tr 6.43 min del cromatograma del extracto de hilo de lana teñido color palo de Brasil



Anexo III C Cromatograma del extracto de hilo de lana teñido color cochinilla