



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION NO DESTRUCTIVA DE
PIGMENTOS DE APLANADOS DEL SISTEMA
DEFENSIVO DE SAN JUAN PUERTO RICO MEDIANTE
LAS TECNICAS PIXE Y RBS

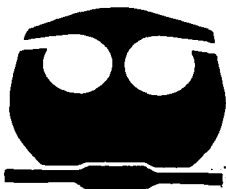
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

ANA LILIA DE LA TORRE SAUCEDO



MEXICO, D. F.
ELABORADO CON
FALLA DE ORIGEN

EMBAJENES DE LOS TORNAMENTOS
FACULTAD DE QUIMICA

2002



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:

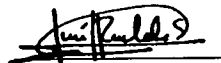
Presidente	Prof. Helio Flores Ramírez.
Vocal	Prof. Plinio Sosa Fernández.
Secretario	Prof. José Luis Ruvalcaba Sil.
1er. Suplente	Prof. Lauro Bucio Galindo.
2o. Suplente	Prof. Javier Miranda Martín del Campo.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Física Experimental del Instituto
de Física de la UNAM.

Asesor:

José Luis Ruvalcaba Sil.



Sustentante:

Ana Lilia De la Torre Saucedo.



*Porque cualquier cosa que escriba aquí
sería poco para transmitir el respeto,
amor y agradecimiento que les tengo.*

A mi mamá y a mi abuelito.

Agradecimientos

Al Ingeniero Luis Torres Montes por acercarme al estudio de la conservación y la restauración, por la confianza al permitirme realizar este proyecto, por apoyarme con su experiencia y por su amistad. Al Dr. José Luis Ruvalcaba Sil por su apoyo académico, su paciencia, sus enseñanzas y su amistad, y por que sin su ayuda simplemente esto no se hubiera realizado. Al Dr. Javier Miranda Martín del Campo porque cuando no tenía a quien más recurrir siempre resolvió mis dudas, me escuchó y me orientó. A los compañeros del Instituto de Física: Marel y Juanito que me ayudaron con mis muestras, Luis R. y J.C. por su apoyo y aprecio. Al Q. Manuel Reyes y a la Q.F.B. Marina Sánchez del laboratorio de Química Arqueológica del IIA. A Karim López y a Francisco Javier Jaimes por el apoyo en el Laboratorio Peletrón. A Manuel Aguilar del laboratorio de difracción de rayos X del IF. Al Instituto de Investigaciones Antropológicas y al Instituto de Física de la UNAM por las facilidades prestadas para la realización del trabajo. A los miembros del proyecto de Cerámica de Oaxaca, especialmente a la Mtra. Edith Ortiz y a la M. en C. Luz Lazos del IIA, y al Dr. Lauro Bucio y a Beny del IF. A Blaine Cliver del National Park Service por proporcionar las muestras para esta tesis. Al apoyo económico del Conacyt a través de los proyectos G30704-H, J32159-U, G0010-E y a DGAPA-PAPIIT a través del proyecto IN401999.

A Jorge por enseñarme a ver las cosas desde un punto de vista analítico y crítico y mostrarme el valor del trabajo con calidad. Por apoyarme y animarme en todo momento durante el desarrollo de este trabajo, incluso desde antes de que tuviera forma.

A mi papá por enseñarme el valor del estudio. A mis hermanos Einar y Ragnar, a Oscarín, a las que nunca me han dejado sola: Adrianita y Estela R. y a los que le han quitado lo ortodoxo a este tiempo: Estela M. y Rafa. A Carito por su amistad.



“El patrimonio cultural es el legado que recibimos del pasado, lo que vivimos en el presente y lo que transmitiremos a futuras generaciones. Es fuente insustituible de vida e inspiración, nuestra piedra de toque, nuestros puntos de referencia, nuestra identidad.”

UNESCO 1996

Índice

Introducción	1
Capítulo 1. Fundamentos y principios físicos de las técnicas analíticas	
PIXE y RBS	3
1.1. Interacción de un haz de partículas con la materia	4
1.1.1. Poder de frenado	
1.2. Retrodispersión elástica de partículas (RBS)	8
1.2.1. Factor cinemático	
1.2.2. Sección eficaz de dispersión elástica.	
1.2.3. Retrodispersión de partículas	
1.2.4. Dispersión de energía	
1.2.5. Análisis cuantitativo.	
1.3. Emisión de rayos X Inducida por partículas (PIXE)	21
1.3.1. Sección eficaz de producción de rayos X	
1.3.2. Atenuación de rayos X	
1.3.3. Análisis cuantitativo	
Capítulo 2. El sistema defensivo de San Juan	33
Puerto Rico. Contexto histórico y de restauración	
2.1. Importancia.....	34
2.2. Historia.....	36
2.3. Restauración del área fortificada.	39
2.4. El pigmento estudiado.....	40

Capítulo 3. Desarrollo del experimento y resultados.....	43
3.1 Selección de muestras.....	44
3.2 Dispositivos experimentales	46
3.2.1. Análisis simultáneo RBS y PIXE.	
3.2.2. Análisis con un haz externo.	
3.3. Condiciones de irradiación.	51
3.4. Resultados y discusión.	52
3.4.1. Resultados del análisis mediante haz externo	
3.4.1.1. Resultados del análisis cuantitativo.	
3.4.2. Resultados del análisis simultáneo RBS y PIXE.	
Capítulo 4. Conclusiones y perspectivas	77
Referencias.....	80

Introducción

Debido a la importancia del patrimonio cultural, los procesos para su conservación y restauración implican un compromiso ético para no falsear la historia durante la práctica de estas actividades. Una forma de evitarlo es mediante el estudio y conocimiento de los materiales y las técnicas de realización de las obras patrimoniales, para así poder contestar con certeza preguntas acerca de la procedencia, autenticidad, deterioro y conservación del objeto en estudio^[1-3]. Para obtener un conocimiento completo de los materiales que forman parte del patrimonio se requiere un estudio científico que a menudo comprende el uso de métodos analíticos.

A lo largo de la historia se han aplicado diversas técnicas y otras nuevas se han desarrollado con este fin, desde una inspección visual por microscopio hasta análisis químicos convencionales^[4-5]. Sin embargo, en su mayoría implican la toma y destrucción de una muestra del objeto o material de estudio, que en el mejor de los casos es de miligramos. Por ello es deseable que el método de revisión y análisis sea no destructivo, que no requiera la toma de muestras y que no cambie la composición y apariencia visual del objeto. En el caso de requerirse una muestra, ésta debe ser tan pequeña como sea posible^[5] teniendo en cuenta la representatividad del objeto o material y el significado de los resultados del análisis.

En los últimos años se han empleado, con gran éxito, técnicas de origen nuclear en la caracterización de materiales en arte y arqueología^[6-8]. De la amplia variedad de este tipo de técnicas analíticas, han sido de particular utilidad en arqueometría la Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE) y la Retrodispersión Elástica de Partículas (RBS), debido principalmente a sus sensibilidades y al carácter multielemental y no destructivo de las técnicas^[9-10].

Dado que su desarrollo es relativamente reciente, RBS data de los 60's y PIXE se estableció a fines de los 70's y se consolidó en los 80's, éstas técnicas aún no han sido

aplicadas en todo tipo de materiales y objetos culturales que existen, por ello este trabajo presenta una metodología novedosa de análisis de pigmentos sobre una base de estuco.

Este trabajo está enfocado a caracterizar el pigmento empleado para colorear los aplanados de la muralla del sitio histórico de San Juan Puerto Rico por medio de las espectroscopías PIXE y RBS -que como ya se mencionó antes son de carácter no destructivo- con el fin de obtener información relevante para una adecuada restauración y conservación del sitio. Así mismo, la metodología aplicada es de carácter general por lo cual puede ser utilizada para el estudio de pintura mural y estucos, los cuales son abundantes en nuestro país en monumentos pertenecientes tanto a periodos prehispánicos como en los coloniales.

Se analizaron cinco muestras originales típicas tomadas de distintos lugares de la muralla, y otras dos muestras de ensayos realizados con el pigmento conocido como vitriolo de hierro (FeSO_4) sobre aplanados originales, debido a que se tiene referencia de que este pigmento fue empleado en la época colonial, la misma en la que fue construida la mayor parte de la muralla^[1].

La tesis se desarrolla en cuatro capítulos, el primero trata de los fundamentos y principios físicos en los que se basan las técnicas analíticas empleadas (PIXE y RBS). El segundo es sobre el sitio del cual provienen las muestras: su historia, sus características y la importancia de su estudio. En el tercer capítulo se desarrolla el experimento, mostrando el dispositivo empleado, la metodología de análisis, los resultados obtenidos y una discusión de éstos. En el capítulo cuatro se dan las conclusiones del trabajo y las perspectivas del estudio realizado. Al final se presenta la bibliografía citada.

CAPITULO 1

FUNDAMENTOS Y PRINCIPIOS FÍSICOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS PIXE Y RBS

Fundamentos y Principios Físicos de las Técnicas Analíticas PIXE y RBS.

El estudio de la radiación electromagnética emitida y absorbida por las sustancias, que han sido expuestas a alguna clase de energía de excitación continua, es conocido con el nombre de espectroscopía. En la actualidad es una herramienta insustituible para la identificación y caracterización de materiales.^[12]

Para nuestro estudio consideraremos el modelo atómico que concibe al átomo como un núcleo positivo formado por neutrones y protones, y una nube de electrones que envuelve este núcleo. En un átomo neutro hay tantos protones como electrones.

Las técnicas de espectroscopía PIXE (Emisión de rayos X Inducida por Partículas)^[5,13,14] y RBS (Retrodispersión Elástica de Partículas)^[9,19] son dos métodos de origen nuclear de análisis cuantitativo multielemental. En este tipo de análisis, interactúa un haz de partículas cargadas pesadas con los átomos del material que se desea analizar. En la espectroscopía RBS la interacción fundamental de las partículas es con los núcleos de los átomos, mientras que en la espectroscopía PIXE la interacción fundamental se lleva a cabo entre las partículas y los electrones de los átomos.^[15]

1.1. Interacción de un haz de partículas con la materia

En general, cuando un haz de partículas interactúa con la materia, en los átomos que componen este material pueden ocurrir varios fenómenos físicos de manera simultánea,^[16] de los cuales centraremos la atención en dos, debido a que son éstos en los que se basan las técnicas empleadas. Como primer punto consideraremos que las partículas del haz (e.g. partículas alfa o protones) pueden tener interacciones con los electrones localizados alrededor del núcleo de un átomo. En este caso, cuando una partícula interacciona con un electrón lo puede llegar a expulsar de su orbital dejando una vacante, y de acuerdo con la mecánica cuántica, un electrón de una capa de mayor energía ocupará este lugar. El requerimiento de energía para el nuevo estado, será menor, por lo que se libera el sobrante

de energía en forma de luz, cuya longitud de onda corresponde a rayos X. Los rayos X son característicos para cada elemento, ya que la distribución electrónica es única para cada uno de éstos. Por otra parte, cuando las partículas de carga positiva se aproximan al núcleo de los átomos (también de carga positiva), éstas son dispersadas debido a que la carga eléctrica es la misma, esta repulsión puede estudiarse como un choque elástico. Las partículas dispersadas y sus energías después de la Retrodispersión Elástica de Partículas (RBS)^[15,18,19] son detectadas. Esta energía depende del núcleo del átomo con el que interactúa, de la partícula incidente y del ángulo de dispersión, por lo cual para un haz de partículas dado y un ángulo de dispersión determinado es factible determinar la identidad del átomo con el cual se efectuó la colisión.

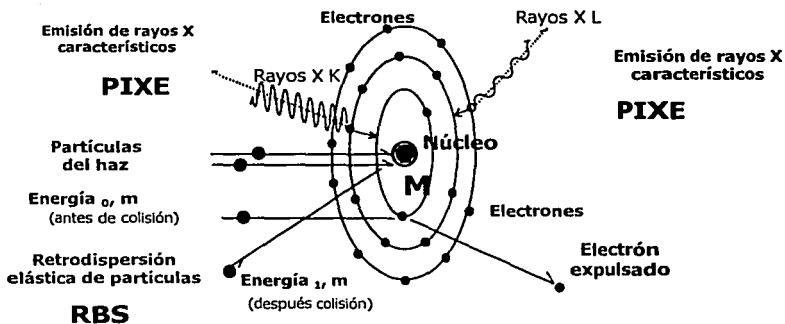


Figura 1.1. Esquema general de la interacción de un haz de partículas con los átomos del material.

Además de las interacciones fundamentales descritas en cada caso, se llevan a cabo otras con el material mismo, que es importante considerar para el análisis completo. Como ya se dijo antes, las partículas incidentes pueden interactuar con los electrones y los núcleos de los átomos. Debido a estas interacciones la partícula al atravesar la superficie del material, va cediendo parte de su energía, e incluso puede cederla completamente, a ésta

pérdida de energía se le conoce como *poder de frenado*, y es particularmente importante para el análisis cuantitativo. Otros fenómenos relacionados importantes para RBS son: el *factor cinemático de dispersión* y la *sección eficaz de retrodispersión*. Para PIXE debe considerarse, además del *poder de frenado*, la *sección eficaz de ionización* y la atenuación de los rayos X en el material.

1.1.1. Poder de frenado y sección eficaz de frenado

Debemos tener presente que la partícula cargada, que incide sobre el material, tiene una energía E_0 , y al penetrar en el material pierde parte de esta energía debido a las interacciones con los electrones y los núcleos, la energía de la partícula después de la interacción será menor ($E < E_0$). Así, después de recorrer una distancia dx dentro del material, pierde una energía dE . Podemos definir el poder de frenado $S(E)$ como:

$$S(E) = \frac{dE}{dx} \quad (1.1)$$

Hay que notar que S es una función de la energía E y no del espesor atravesado x . De esta ecuación es posible calcular la energía de la partícula a una profundidad x de la superficie, es decir:

$$E(x) = E_0 - \int S(E) dx \quad (1.2)$$

La pérdida específica de energía, puede considerarse como un promedio de los procesos de pérdida de energía que son causados por la interacción de la partícula y los átomos del material (N), así la pérdida de energía será mayor cuando la partícula interactúe con más átomos:

$$S(E) \propto N \quad (1.3)$$

donde N es la densidad atómica o número de átomos por cm^3 .

Dado que el poder de frenado $S(E)$ depende de la densidad atómica, si dividimos a la pérdida de energía entre la densidad atómica, la pérdida será ahora independiente de ésta y puede definirse como la sección eficaz de frenado:

$$\varepsilon(E) = \frac{1}{N} S(E) \quad (1.4)$$

o bien:

$$\varepsilon(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (1.5)$$

Las unidades de $\varepsilon(E)$ son de energía por unidad de área es decir $\text{eV}\cdot\text{cm}^2$.

Para conocer el alcance de la partícula incidente, despejamos de la ecuación (1.5) la distancia dx que recorre la partícula.

$$dx = \frac{1}{N} \frac{dE}{\varepsilon(E)} \quad (1.6)$$

Integrando desde la energía de incidencia E_0 hasta la energía E se puede calcular la distancia que se recorre, x :

$$x = \frac{1}{N} \int_{E_0}^E \frac{dE}{\varepsilon(E)} \quad (1.7)$$

cuando $E=0$, x llega a un límite, al que se ha llamado alcance de la partícula R , y que es la máxima profundidad a la cual llega la partícula.

$$R = \frac{1}{N} \int_{E_0}^0 \frac{dE}{\varepsilon(E)} \quad (1.8)$$

Dado que la partícula interactúa tanto con núcleos como con electrones de los átomos, la sección eficaz de frenado $\varepsilon(E)$ puede considerarse como el resultado de la suma del frenado debido a los electrones ε_e y al frenado debido a los núcleos ε_n . Para un material compuesto de un solo tipo de átomos:

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_n \quad (1.9)$$

Cuando un material está compuesto de varios elementos, la sección eficaz de frenado debe tomar en cuenta la proporción de éstos en el material por lo cual la sección eficaz se escribe como:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n C_i \varepsilon_i \quad (1.10)$$

Donde C_i son las concentraciones de cada uno de los i elementos en el material y ε_i es la sección eficaz de frenado correspondiente a cada uno de los i elementos.

1.2. Retrodispersión elástica de partículas (RBS)

En la espectroscopía RBS, un haz de partículas cargadas monoenergéticas, tal como partículas alfa o protones, chocan con los núcleos de los átomos de un material. Debido a la colisión, parte de la energía de la partícula incidente se transfiere al núcleo del átomo. La reducción en la energía de la partícula incidente depende de su masa y de la masa del núcleo con que choca, y es una característica única del sistema partícula-núcleo. Es por esto, que mediante el análisis de la energía de las partículas retrodispersadas es posible conocer la composición del material.

1.2.1. Factor cinemático

Para el estudio de los iones que son dispersados en la superficie de la muestra puede considerarse que se realiza una colisión entre la partícula incidente y el núcleo, resultado de la repulsión coulombiana entre ambos, y en la cual se conserva la energía y el momento lineal. Si se considera la razón entre la energía de incidencia de la partícula E_0 y la energía de la partícula tras la colisión E , se define el factor cinemático de dispersión como:

$$K = \frac{E}{E_0} \quad (1.11)$$

K es único para cada núcleo atómico y es la fracción de energía que conserva la partícula en la interacción. La fracción de energía cedida al núcleo será entonces $(1-K)$

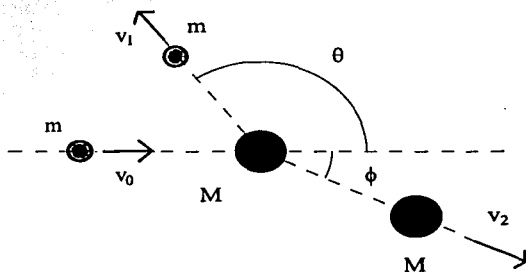


Figura 1.2. Diagrama de colisión elástica partícula-núcleo.

K siempre es menor a 1 y puede calcularse de la masa de la partícula incidente m y de la masa del núcleo M para un ángulo θ de dispersión a partir de:

$$K = \left[\frac{(M^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m \cos \theta}{M + m} \right]^2 \quad (1.12)$$

Para una geometría de retrodispersión $\theta \sim 180^\circ$, puede aproximarse por

$$K = \left(\frac{M - m}{M + m} \right)^2 \quad (1.13)$$

1.2.2. Sección eficaz de dispersión elástica

Del total de las partículas que inciden en el material Q , sólo una fracción será dispersada dQ y detectada en un ángulo θ .

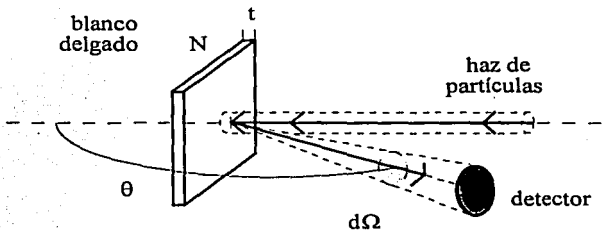


Figura. 1.3. Diagrama de retrodispersión de partículas a un ángulo θ en un ángulo sólido $d\Omega$.

A la probabilidad de que suceda la dispersión a un ángulo θ , se le ha llamado sección eficaz de dispersión, y sus unidades son de área.

Sabemos que la sección eficaz de dispersión está dada por el número total de partículas que inciden en el material Q ; de la densidad superficial atómica del material Nt y

de la fracción dispersada dQ al ángulo en el que son detectadas θ , en una fracción de ángulo sólido $d\Omega$ centrado en θ , es decir:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{NtQ} \left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) \quad (1.14)$$

Esta definición supone un espesor t pequeño y que la pérdida de energía es similar a cualquier profundidad del material.

Si para describir la dispersión de las partículas por los núcleos se considera además de una colisión elástica entre la partícula incidente y el núcleo, una repulsión coulombiana entre el núcleo de carga Z_2 y las partículas de carga Z_1 ; la sección eficaz diferencial puede escribirse como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right]^2 \frac{[M^2 - m^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + m \cos \theta}{[M - m^2 \sin^2 \theta]^{1/2}} \quad (1.15)$$

donde $e = q/4\pi\epsilon_0$, q es la carga del electrón y ϵ_0 es la permitividad al vacío. Así la probabilidad de la dispersión es inversamente proporcional al ángulo de dispersión y a la energía de la partícula, pero directamente proporcional a la carga de las partículas y los núcleos. Esto implica que a menores ángulos de dispersión θ y a energías menores la probabilidad de la dispersión de las partículas es mayor; que las partículas de mayor carga (y generalmente masa) son dispersadas con mayor facilidad, y que los núcleos más pesados son mejores dispersores que los átomos ligeros.

1.2.3. Retrodispersión de partículas.

Ahora se describirá el proceso de retrodispersión de partículas al interactuar con el material, en términos de la energía a la que son detectadas las partículas retrodispersadas. Para el caso de una muestra delgada homogénea de espesor t monoelemental. Una vez que

el haz de partículas incide con una energía E_0 en la superficie del material con un ángulo de incidencia θ_1 , el número total de partículas detectadas a un ángulo θ_2 en un ángulo sólido Ω esta dado por:

$$u(KE_0) = Q\Omega\sigma(E_0, \theta_2)N \frac{t}{\cos\theta_2} \quad (1.16)$$

El número de átomos por cm^2 (Nt) o el espesor de la muestra (t) puede determinarse a partir de la ecuación 1.15 si se miden el número de partículas dispersadas para un ángulo sólido Ω y un número total de partículas incidentes Q . La ecuación 1.15 es la base del

análisis cuantitativo; el número de partículas dispersadas es proporcional a la concentración atómica del elemento en el material y a la sección eficaz de dispersión para una geometría dada.

Si la muestra es gruesa; se debe considerar que las partículas inciden sobre la superficie de un material monoelemental con energía E_0 y son dispersadas con energía KE_0 , otras penetran hasta una profundidad x , adquiriendo una energía E , éstas también son dispersadas a esa profundidad con una energía KE , salen del material y son detectadas con una energía E_1 (figura 1.4)

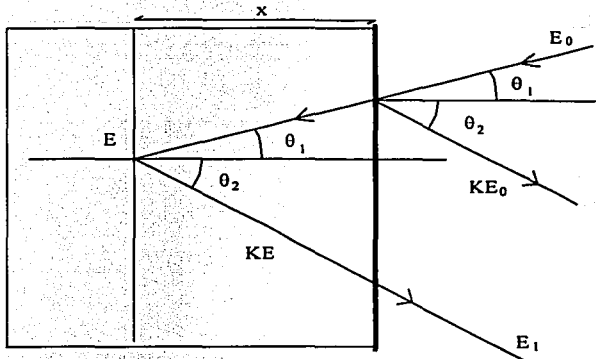


Figura. 1.4. Diagrama de retrodispersión de partículas a una profundidad x del material.

Consideremos en primer lugar la dispersión de las partículas en la superficie dx del material (figura 1.5). Ciertas partículas son dispersadas en la extrema superficie con una energía KE_0 . Después de haber atravesado un espesor dx otras partículas son dispersadas con una energía KE y salen del material con una energía E_1 . La diferencia de energía dE entre KE_0 y E_1 es pequeña por ser dx pequeño y está dada por:

$$\delta E_1 = KE_0 - E_1 \quad (1.17)$$

Por lo mismo puede considerarse la sección eficaz de frenado como casi constante en el espesor dx :

$$\delta E_1 = N_A [\epsilon] dx \quad (1.18)$$

y aproximar a las energías de incidencia y de salida de las partículas por un promedio:

$$E_0 = \frac{E_0 + E}{2} \quad (1.19)$$

y

$$E_1 = \frac{KE + E_1}{2} \quad (1.20)$$

y escribir la sección eficaz como:

$$[\varepsilon(E)] = \frac{K}{\cos\theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos\theta_2} \varepsilon(E_1) \quad (1.21)$$

donde el primer término corresponde al frenado de las partículas al penetrar a la profundidad dx en el material y el segundo corresponde al frenado de las partículas al salir del material.

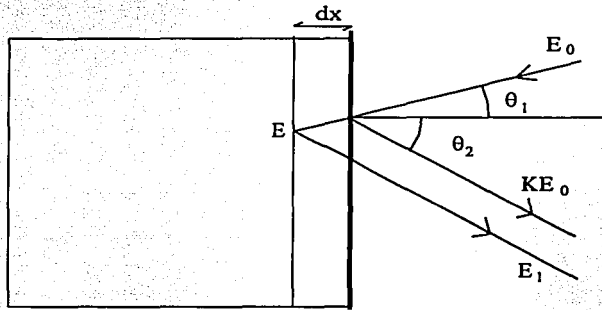


Figura.1.5. Diagrama de retrodispersión de partículas por un espesor dx en la superficie del material.

Por lo tanto puede escribirse:

$$\delta E_1 = N[\varepsilon(E)]dx \quad (1.22)$$

por lo que el número de partículas dispersadas por el espesor dx en la superficie del material será:

$$n(KE_0) = Q\Omega\sigma(E_0, \theta_2)N \frac{dx}{\cos\theta_1} \quad (1.23)$$

o bien

$$n(KE_0) = Q\Omega\sigma(E_0, \theta_2) \frac{dE_1}{[\varepsilon(E)]\cos\theta_1} \quad (1.24)$$

Si la dispersión de las partículas se efectúa a una profundidad x por un espesor dx y las partículas llegan con una energía E' , éstas son dispersadas con una energía KE' saliendo del material con una energía E'_1 (figura 1.6). Las partículas que atraviesan el espesor dx son retrodispersadas con una energía KE'' y detectadas con una energía E'_2 . Pueden establecerse ecuaciones similares a las anteriores para escribir el número de partículas retrodispersadas y detectadas con una energía E'_2 :

$$n(E_1) = Q\Omega\sigma(E_1, \theta_2) \frac{dE_1[\varepsilon(KE')]}{[\varepsilon(E'')]\varepsilon(E_1)\cos\theta_1} \quad (1.25)$$

Si un material está formado por dos elementos A y B en concentraciones atómicas a y b entonces el número de partículas dispersadas será el resultado de la suma de la dispersión de las partículas por los átomos A y por los átomos de B. Así en superficie:

$$n_{AB}(KE_0) = n_A(K_A E_0) + n_B(K_B E_0) \quad (1.26)$$

y puede escribirse de manera general para i elementos en la muestra:

$$n_T(KE_0) = \sum_{i=1}^n n_i(K_i E_0) \quad (1.27)$$

con

$$n_1(K, E_0) = Q\Omega\sigma(E_0, \theta_2) \frac{C_1 \delta E_1}{[\varepsilon(E)] \cos \theta_1} \quad (1.28)$$

pudiéndose escribir ecuaciones similares para el caso de la dispersión a una profundidad x .

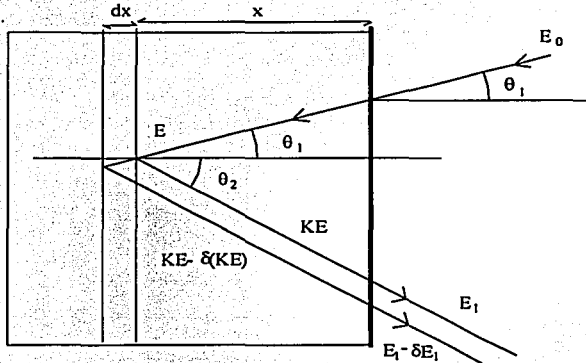


Figura 1.6. Diagrama de retrodispersión de partículas en un espesor dx' en el material a una profundidad x en el material

1.2.4. Dispersión en Energía (straggling)

No es posible generar haces de partículas monoenergéticos, en realidad la energía de las partículas forma una distribución en torno a la energía E_0 , que se puede considerar gaussiana. Más aún, cuando las partículas penetran en el material aumenta la dispersión, pues la pérdida de energía no es la misma para todas las partículas (depende de su energía). La pérdida de energía está sujeta a fluctuaciones. A este fenómeno se le llama fluctuación o dispersión en energía (*straggling*).

Debido al *straggling* la identificación de los elementos que componen el material se dificulta para elementos con factores cinemáticos similares, pues el factor cinemático se modifica y la forma de los frentes de un espectro se ven afectados. La varianza de la distribución de energía por el *straggling* para la incidencia normal de partículas está dada por la ecuación:

$$\Omega_B^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 NZ_2 \Delta x \quad (1.29)$$

A Ω_B^2 se le denomina valor de Bohr, y los demás términos ya se han definido. Debe notarse que la varianza depende únicamente del producto $NZ_2 \Delta x$, es decir de la densidad superficial de electrones.

1.2.5. Análisis cuantitativo

En el cristal de Silicio (Si) del detector, las partículas producen la emisión de pulsos eléctricos o señales de acuerdo a sus energías. Las señales pasan después a un preamplificador y un amplificador, para ser analizadas por un multicanal, el cual realiza el conteo del número de eventos o señales asociadas a las partículas con una energía entre E y $E \pm \delta E$, donde δE es el ancho del canal y a cada intervalo de energía se le asigna un número de canal. El número de cuentas o eventos es la altura del canal H y el conjunto de todos los canales y su altura correspondiente constituye el espectro RBS.

De esta manera, si se considera la interacción de un haz monoenergético de partículas y el material es monoelemental y uniforme, las alturas asociadas a los canales de energías mayores a KE_0 son nulas, pues no existen partículas retrodispersadas con energías mayores a KE_0 . Es conveniente recordar que K , el factor cinemático de dispersión, es precisamente el medio por el cual se establece la identidad del átomo dispersor de las partículas.

La altura H asociada al canal de energía KE_0 es directamente proporcional al número de partículas dispersadas $n(KE_0)$: dado por la ecuación 1.23, es decir:

$$H(KE_0) \propto n(KE_0) \quad (1.30)$$

con un factor de proporcionalidad único para un sistema de detección y en general para cualquier energía.

$$H(E_1) = K(E_1) \quad (1.31)$$

donde K es una constante puesto que en las ecuaciones 1.25 y 1.28 $n(E)$ depende directamente de la sección eficaz de frenado y ésta depende inversamente de la energía (ecuación 1.15), conforme la partícula penetra en el material y su energía disminuye el número de partículas dispersadas será mayor y por lo tanto la altura de la señal del canal H aumentará en la dirección de los canales de energías más bajas.

En concordancia con lo ya expuesto, debe esperarse que un espectro de retrodispersión de una haz de partículas monoenergéticas, cuando interactúan con un material monoelemental y homogéneo, tenga un aspecto como el mostrado en la figura 1.7 con una caída en la altura del espectro precisamente en KE_0 , y K es el factor cinemático de dispersión del elemento que compone el material. Lo anterior quiere decir que la posición en la cual se observa la caída en la altura H del espectro es una característica del elemento que compone el material. Si a esto se agrega que la altura H para el canal asociado a la energía KE_0 es proporcional a la concentración del elemento, se pone en evidencia la importancia de la forma del espectro para el análisis cuantitativo.

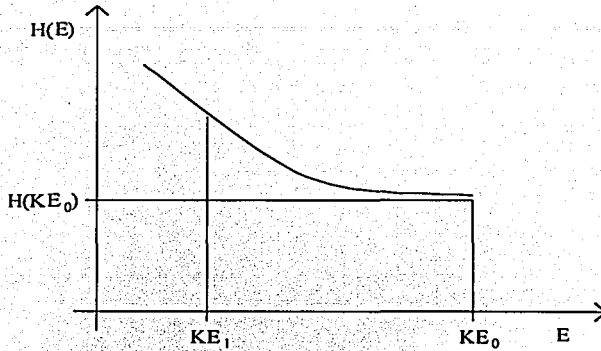


Figura 1.7. Espectro RBS de un material monoelemental.

Si se considera un material de composición múltiple, supóngase de n elementos diferentes, se obtendrá el espectro como el resultado de la superposición de las señales generadas por los elementos que componen el material, como en la figura 1.8. Las caídas en las alturas del espectro están determinadas por los factores cinemáticos de dispersión de los elementos, de tal manera que las n caídas se localizan en el canal correspondiente a las energías $K_i E_0$ con $i = 1, 2, 3, \dots, n$. Las alturas del espectro están dadas por la suma de las alturas individuales de cada elemento, ie.:

$$H(E_i) = \sum_{i=1}^n H_i(E_i) = \sum n_i(E_i) \quad (1.32)$$

donde la altura $H_i(E_i)$ está dada por ecuaciones análogas a 1.25 y 1.30.

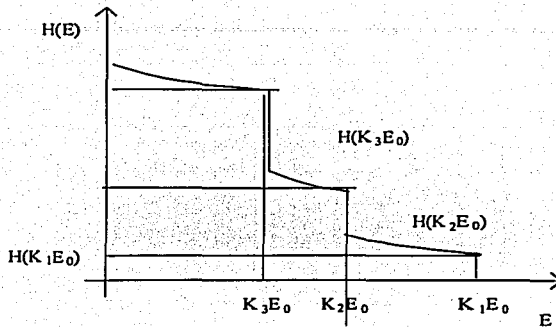


Figura 1.8. Espectro RBS de un material compuesto por $n = 3$ elementos.

La técnica RBS es apropiada para determinar la estequiometría de un material sin necesidad de contar con un material de referencia. Es ideal para el estudio y análisis de películas delgadas y muy conveniente para detectar pequeñas cantidades de elementos pesados en matrices compuestas de elementos ligeros como C, N y O. No es apropiada para detectar elementos ligeros en matrices pesadas ya que la sección eficaz de dispersión depende del número atómico del átomo dispersor al cuadrado (ecuación 1.15). Por la forma del factor cinemático (ecuación 1.13), la técnica tiene una resolución elemental pobre cuando hay elementos pesados de número atómico similar en el material. Para resolver mejor los elementos es necesario irradiar con partículas como ^4He (alfa) e incluso iones de C. Por lo anterior, RBS no es adecuada para determinar trazas, pero si es factible determinar el perfil de distribución de los elementos. La profundidad analizada depende de la matriz y su composición, siendo entre 1 y 10 μm aunque en algunos casos puede ser mayor. La variación en la composición o resolución espacial en profundidad puede alcanzar 0.01 μm .

1.3. EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS (PIXE)

Ya se ha mencionado que en la espectroscopía PIXE se lleva a cabo un proceso que involucra la emisión de rayos X como consecuencia de la desexcitación de los electrones de los átomos. Cuando los átomos son ionizados por la interacción con partículas cargadas pesadas, esta técnica permite detectar elementos con número atómico Z mayor a 11 y su sensibilidad alcanza las partes por millón del elemento ($\mu\text{g/g}$). Cabe señalar que la ionización y excitación de los átomos puede producirse también mediante radiación electromagnética, como rayos X o rayos Gamma, por efecto fotoeléctrico o bien por la interacción con electrones.

Según la teoría cuántica, en los átomos, los electrones se encuentran distribuidos en capas o niveles discretos de energía. A esas capas o niveles de energía se les ha denominado por razones históricas K, L, M, N, ... Así a los electrones contenidos en la capa K les corresponde la menor energía, aumentando para las capas subsecuentes. A los niveles de energía se les ha asignado un número cuántico, n , de esta forma al nivel K se le ha asignado $n=1$, a L, $n=2$, M, $n=3$ y así sucesivamente.

Todas las capas, excepto K, tienen subniveles de energía. El número de subniveles está dado por: $l = 2n-1$, donde l es el número cuántico orbital, esto es: el nivel L, con $n=2$, está dividido en $l=3$ subniveles, los subniveles se denotan agregando subíndices al símbolo de la capa, así, los tres niveles de la capa L son L_1 , L_2 y L_3 .

Cuando un electrón recibe energía puede salir del átomo, dejándolo ionizado o excitado, algún electrón de las capas superiores tiende a ocupar el estado vacante, efectuando una transición, y emitiendo la energía excedente en forma de un fotón. La energía del fotón emitido depende del átomo que se trate, y es igual a la diferencia de energía de los subniveles de energía del átomo entre los cuales se efectúa la transición. Es importante señalar que no todas las transiciones son posibles. Otra alternativa para regresar a su estado basal es la emisión de un electrón secundario, este efecto se ha denominado como Efecto Auger.

Los rayos X son fotones con longitudes de onda que se encuentran entre 10^{-8} y 10^{-11} m, y sus energías corresponden con las energías de los fotones emitidos en las transiciones debidas a vacancias en las capas K, L, M y N de los átomos. Los fotones ó rayos X emitidos en una transición se agrupan en relación con la capa hacia la cuál se efectúa la transición y el subnivel desde el cual se produce. De esta manera, el grupo de rayos X debido a una vacante en la capa K, se denominan rayos X K, y se pueden tener rayos X $K_{\alpha 1}$, X $K_{\alpha 2}$, X $K_{\beta 1}$, y X $K_{\beta 2}$, donde $\alpha 1$, $\alpha 2$, $\beta 1$ y $\beta 2$ corresponden a las transiciones que ocurren de L_3 a K, de L_2 a K de M_3 a K y de M_2 a K respectivamente. En cuanto a sus características, los rayos X K son de mayor energía que los rayos X L. Los rayos X K_{α} tienen mayor intensidad que los rayos X K_{β} , esto último debido a que las transiciones K_{α} son más probables de ocurrir que las transiciones K_{β} .

Debido a que las energías de los rayos X emitidos al efectuarse una transición son características de cada átomo, a partir del conjunto de energías de los rayos X observados, es posible obtener información de los elementos y su proporción en la composición de un material.

La emisión de los rayos X K es isotrópica en intensidad y dirección debido a que la forma del orbital de la capa K es esférica, mientras que para los rayos X L no lo es, debido a las simetrías propias de los orbitales de esta capa. La intensidad de los rayos X L disminuye en la dirección del haz de partículas que incide en el material.

1.3.1 Sección eficaz de producción de rayos X.

Tal y como se mencionó la ionización y excitación de los átomos puede producirse mediante radiación electromagnética, como rayos X o rayos gamma, o bien por la interacción con partículas, como ejemplo electrones o iones. De ambas formas se les proporciona energía a los electrones ligados a las capas atómicas. La ionización de un átomo depende de la sección eficaz de ionización, que no es más que la probabilidad que existe de ionizar un átomo por la expulsión de sus electrones. Ligada estrechamente a la

sección eficaz de ionización, es posible definir las secciones eficaces de producción de rayos X para las capas K, L, etc. La sección eficaz de producción de rayos X depende del átomo que se trate y de la forma como se produce la ionización. Por ejemplo, la sección de producción de rayos X por efecto fotoeléctrico, es menor que la sección de producción de rayos x por irradiación con iones.

La sección eficaz de ionización no es una magnitud fácil de calcular, se han hecho aproximaciones de forma clásica y cuántica. Destacan los desarrollos de aproximación de onda plana de Born (PWBA), la aproximación semiclásica (SCA), la aproximación de encuentro binario (BEA) y la aproximación de onda plana de Born con correcciones por pérdida de energía, efectos relativistas en la expulsión del electrón del átomo, deflexión coulombiana de la partícula y perturbación de los estados estacionarios del electrón (ECPSSR).

La teoría ECPSSR es una mejora sustancial de la PWBA y la SCA, ya que toma en cuenta los efectos de pérdida de energía de la partícula en la colisión (E), la repulsión del núcleo del átomo y la partícula (C), el aumento de la energía de ligadura del electrón expulsado debido a la presencia de la partícula calculado mediante la perturbación de los estados estacionarios de los electrones (PSS) y la descripción relativista del electrón (R). Se considera que las trayectorias que siguen las partículas dentro del campo coulombiano del núcleo son hipérbolas y se encuentra la sección eficaz de ionización. Además, toma en cuenta la transferencia de ímpetu al electrón y su energía final y se incorpora los efectos de repulsión coulombiana entre la partícula y el núcleo, de tal manera que esta contribución es despreciable cuando la velocidad de las partículas es alta. El efecto de ligadura, el cuál consiste en un aumento en la energía de ligadura del electrón por la presencia de la partícula al penetrar la capa atómica en la que se halla el electrón a expulsar se considera al proponer los estados iniciales de los electrones como la superposición de estados de la molécula partícula-átomo. Este efecto reduce la sección eficaz de ionización. En general, los electrones que son expulsados del átomo son aquellos que tienen las más altas velocidades dentro de la distribución de ímpetus de los estados ligados. Al considerar los

efectos relativistas para las funciones de onda del átomo, las distribuciones se verán modificadas y consecuentemente la sección eficaz de ionización sufre un cambio. Puesto que la corrección relativista hace que el radio de Bohr del átomo se vea disminuido, aumenta de la velocidad de los electrones y la sección eficaz de ionización. La inclusión de este efecto no es exacta. Por último, la pérdida de energía interviene al suponer una colisión inelástica de la partícula y un cambio en el ímpetu que afectan a la deflexión coulombiana. Este efecto es apreciable si la velocidad de la partícula es baja.

La teoría ECPSSR es utilizada en los cálculos de secciones eficaces de ionización para determinar la sección eficaz de rayos X. La sección eficaz de producción de rayos X para la emisión de rayos X por transiciones a la capa K, $\sigma_{x,Kt}(E)$, puede escribirse en términos de la sección eficaz de ionización $\sigma_K(E)$ como:

$$\sigma_{x,Kt}(E) = \sigma_K(E) \omega_k P_t \quad (1.33)$$

donde ω_k es la fluorescencia y P_t es la intensidad relativa de todas las transiciones posibles que emiten radiación en la transición t . La fluorescencia es el cociente de un número total de rayos X emitidos entre el número total de vacantes en la capa K.

Para la capa L, las expresiones se complican pues se presentan transiciones no radiativas (de Coster-Kronig) entre los subniveles de la capa L que afectan el resultado de la transición final. Además de las transiciones radiativas, es necesario conocer las secciones de ionización y las fluorescencias para cada subnivel. Así, para la sección eficaz de producción de rayos X de las capas L más comunes en PIXE se tiene que:

$$\sigma_{x,L\alpha} = (\sigma_{L1} f_{13} + \sigma_{L1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L2} f_{23} + \sigma_{L3}) \omega_3 F_{3\alpha} \quad (1.34)$$

$$\sigma_{x,L\beta} = \sigma_{L1} \omega_1 F_{1\beta} + (\sigma_{L1} f_{12} + \sigma_{L2}) \omega_2 F_{2\beta} + (\sigma_{L1} f_{13} + \sigma_{L1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L2} f_{23} + \sigma_{L3}) \omega_3 F_{3\beta} \quad (1.35)$$

$$\sigma_{x,L\gamma} = \sigma_{L1} \omega_1 F_{1\gamma} + (\sigma_{L1} f_{12} + \sigma_{L2}) \omega_2 F_{2\gamma} \quad (1.36)$$

$$\sigma_{x,L1} = (\sigma_{L1} f_{13} + \sigma_{L1} f_{12} f_{23} + \sigma_{L2} f_{23} + \sigma_{L3}) \omega_3 F_{3L1} \quad (1.37)$$

donde σ_{L_i} son las secciones de ionización de las transiciones, ω_i , las fluorescencias del subnivel i y f_{ji} es la probabilidad de una transición del subnivel j al i y F_{it} es la probabilidad de que suceda una transición radiativa, definida como la sección de rayos X originados en una vacante en el subnivel L_i y que contribuyen a la línea o transición L_i .

En ocasiones es posible definir la fluorescencia promedio y utilizar la intensidad de la radiación emitida en el subnivel i , con lo cual es posible describir con forma análoga para el caso de la capa K, lo siguiente:

$$\sigma_{L_i} = \sigma_{i,L} \overline{\omega_L P_i} \quad (1.38)$$

donde $\sigma_{i,L}$ es la sección de ionización de la capa L, ω_L es la fluorescencia promedio de la capa L y P_i es la intensidad relativa de la radiación emitida por la capa L.

Es muy importante recalcar que la sección de ionización depende de la energía de la partícula y por esta razón, la sección eficaz de frenado $\epsilon(E)$ juega un papel importante en la producción de rayos X en el material ya que en las interacciones de los átomos con las partículas, éstas van perdiendo energía paulatinamente.

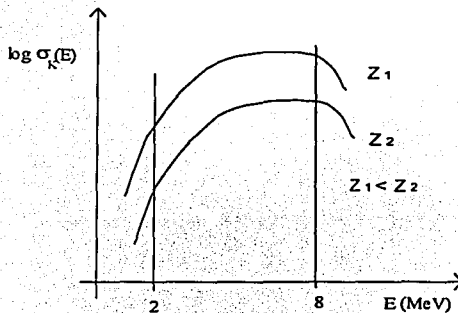


Figura 1.10. Gráfica de la sección eficaz de producción de rayos XK en función de la energía de la partícula para dos átomos de Z_1 y Z_2 .

1.3.2 Atenuación de rayos X.

Los rayos X que se producen en el interior del material son absorbidos por el material mismo. Esto provoca una atenuación en su intensidad, la cual para un material homogéneo es proporcional a su intensidad, ie:

$$\frac{dI}{dx} = -\mu I \quad (1.39)$$

donde dx es la fracción de distancia que recorren los rayos X en el material y μ es el coeficiente de atenuación del material. La intensidad de los rayos X está dada entonces por:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.40)$$

donde I_0 es la intensidad inicial de los rayos X. De esta manera, la atenuación de los rayos X en el material está determinada por:

$$T(x) = e^{-\mu x} \quad (1.41)$$

La atenuación es resultado de la interacción de los rayos X con los átomos del material, mediante los Efectos fotoeléctricos, Compton y Producción de pares.

El coeficiente de atenuación está relacionado con las secciones eficaces de producción de cada efecto, según la ecuación:

$$\mu = (\sigma_f + \sigma_c + \sigma_p)G \quad (1.42)$$

donde G es una constante relacionada con el número de átomos que en una fracción de distancia interactúan con los rayos X, y σ_f , σ_c , y σ_p , son las secciones eficaces de los efectos fotoeléctrico, Compton y Producción de pares, respectivamente.

Si un material está constituido por mezclas o compuestos, el coeficiente de atenuación se expresa como:

$$\mu = \sum_{i=1}^n m_i \mu_i \quad (1.43)$$

donde m_i es la masa del elemento i , μ_i es el coeficiente de atenuación del elemento i , y n es el número de componentes del material. Esto quiere decir que la atenuación de un material compuesto por más de un elemento está modulada proporcionalmente por la abundancia de los elementos que componen el material.

Los efectos mencionados que disminuyen la intensidad de los rayos X son responsables de la producción de radiación secundaria, la cual, aunada al *bremsstrahlung* producen radiación de fondo. El *bremsstrahlung* es causado por el frenado de las partículas por la interacción con los núcleos y por el frenado de los electrones secundarios. La contribución al *bremsstrahlung* por parte de las partículas es más importante cuando su energía es baja, pero conforme aumenta su energía la contribución al *bremsstrahlung* por los electrones toma mayor importancia.

Cuando las partículas tienen suficiente energía para excitar a los núcleos, éstos emiten rayos Gamma, los cuales producen efecto Compton en el sistema detector y contribuyen a la radiación de fondo. Para evitar esta fuente de radiación es necesario emplear partículas más ligeras y de menor energía.

1.3.3. Análisis cuantitativo.

En la disposición de un experimento de PIXE, cuando un haz de partículas incide sobre un material se producen rayos X figura 1.11. Un detector de estado sólido posicionado a un ángulo θ , con respecto a la normal a la superficie del material, capta los

rayos X emitidos en esa dirección, y de acuerdo con la energía del *fotón* emitido el detector produce un pulso, el cual tras ser amplificado se envía a un analizador multicanal vinculado a una microcomputadora, donde se conforma el espectro PIXE.

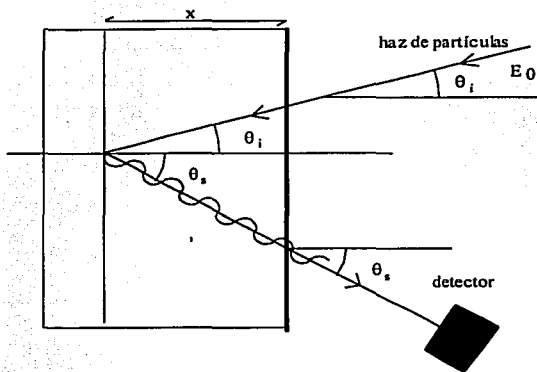


Figura 1.11. Diagrama de la disposición experimental en un experimento PIXE.

El espectro PIXE consiste de una serie de picos correspondientes a los rayos X característicos elementales emitidos en las transiciones K, L y M, superpuestos a la radiación de fondo. Con frecuencia se identifica a los picos que corresponden a las transiciones K, L, y M, como las líneas K, L, y M. Lo anterior debido a la relación que históricamente se estableció en la espectroscopía de luz visible entre las transiciones y las líneas de emisión o absorción de la luz en los espectros. Los picos del espectro PIXE tienen una forma casi gaussiana debido a las fluctuaciones del sistema detector.

La cantidad de fotones o de rayos x producidos por un material de espesor dx a una profundidad x , correspondientes a una emisión determinada y registrados por el detector, depende de la cantidad de átomos del elemento que se halle en el material, de la eficiencia

del detector, de la cantidad de partículas incidentes, de la absorción que sufren los rayos X en el material, y de la sección eficaz de producción de rayos X. Podemos escribir entonces:

$$dN_{xi} = \frac{\Omega}{4\pi} \eta \sigma_{xi}(E(x)) P(y, z) n(x, y, z) e^{-\frac{\mu x}{\cos \theta}} dV \quad (1.44)$$

donde Ω es el ángulo sólido del detector, η , su eficiencia $\sigma_{xi}(E(x))$ es la sección eficaz de producción de rayos X para las transiciones a la capa K o L, $P(y, z)$ es la distribución espacial del haz de partículas, $n(x, y, z)$ es la distribución espacial del elemento en el material, y el término exponencial representa la atenuación de los rayos X que emergen del material a un ángulo θ , y $E(x)$ es la energía de la partícula a la profundidad x .

La eficiencia del detector se define como la cantidad de fotones detectados entre la cantidad de fotones emitidos que llegan al detector.

Se define la eficiencia absoluta del detector, η_A como:

$$\eta_A = \frac{\Omega \eta}{4\pi} \quad (1.45)$$

La distribución espacial del elemento en el material está dada por:

$$n(x, y, z) = \frac{N_A C_z \rho(x, y, z)}{A_z} \quad (1.46)$$

donde N_A es el número de Avogadro, C_z es la concentración del elemento en el material, A_z su masa atómica, y ρ es la densidad del material. La ecuación 1.44 puede simplificarse empleando la ecuación 1.46 si además se considera que la densidad del material es uniforme y el haz es uniforme en el plano y - z . De manera tal que la cantidad total de rayos X producidos a una profundidad x está dada por:

$$N_{xi} = \frac{\Omega}{4\pi} \eta Q \frac{N_A C_z \rho}{A_z} \int \sigma_{xi}(E(x)) e^{\frac{-\mu x}{\cos \theta_i}} dx \quad (1.47)$$

donde Q es la carga total de las partículas que penetran en el material. O bien, en términos de la sección de ionización, la ecuación anterior adquiere la forma:

$$N_{xi} = \frac{\Omega}{4\pi} \eta Q \frac{N_A C_z \rho}{A_z} \omega_i P_i \int \sigma_i(E(x)) e^{\frac{-\mu x}{\cos \theta_i}} dx \quad (1.48)$$

donde i puede ser K o L según corresponda.

Se obtiene, sustituyendo la ecuación 1.44 en la ecuación 1.47, la expresión final para la cantidad de rayos X producidos por una transición la capa i , a una profundidad x , en un material con densidad uniforme, y si el haz es uniforme en un plano y-z:

$$N_{xi} = \eta_A Q \frac{N_A C_z \rho}{A_z} \omega_i P_i \int \sigma_i(E(x)) e^{\frac{-\mu x}{\cos \theta_i}} dx \quad (1.49)$$

La ecuación anterior puede escribirse en términos de la energía de la partícula E_0 , el alcance R , la sección eficaz de frenado ($E(x)$) y la atenuación $T(x)$, empleando las ecuaciones (1.7 y 1.41), de tal manera que:

$$N_{xi} = \eta_A Q \frac{N_A C_z \rho}{A_z} \omega_i P_i \int_{E_0}^E \sigma_i(E(x)) \frac{T(x)}{\varepsilon(E(x))} dE \quad (1.50)$$

donde la atenuación tiene la forma:

$$T(x) = e^{-\frac{\mu \cos \theta_i}{\rho \cos \theta_s} \int_{E_0}^E \frac{dE}{\varepsilon(E(x))}}$$

(1.51)

y θ_i y θ_s son los ángulos de incidencia de las partículas y de salida de los rayos X respectivamente.

A partir de cálculos con las ecuaciones 1.50 y 1.51 es entonces factible llevar a cabo un análisis cuantitativo de la concentración C_i de un elemento i en un material a partir del número de rayos X Nx_i , de n elementos en el material.

En los espectros PIXE la posición de los picos corresponde a la energía de los rayos X emitidos y es propia de las transiciones que dan lugar a la emisión de rayos X característicos del elemento, por lo cual su posición es la misma independientemente de la profundidad a la cual se hallen los elementos. Se observa en la ecuación 1.50, que la cantidad de fotones o rayos X producidos es proporcional a la concentración del elemento en el material, por lo cual la altura del pico es proporcional a la concentración del elemento. No obstante, no se pueden realizar comparaciones directas entre las alturas de un espectro para discernir respecto a la concentración de los elementos en el material por las diferencias en la eficiencia en la detección para los diversos elementos, en la atenuación de éstos en el material y en la sección eficaz de producción de rayos X.

La eficiencia absoluta del detector depende de la energía de los rayos X emitidos, ie. depende del elemento en cuestión. Si los rayos X que emite el material y que llegan al cristal del detector son de baja energía, éstos apenas lo penetran e interactúan poco con el cristal, lo cual da como resultado que la eficiencia en la detección de los rayos X sea baja. Conforme aumenta la energía de los rayos X emitidos, los rayos X interactúan más con el cristal, por lo cual la eficiencia aumenta, de tal manera que en un cierto intervalo de energías, la eficiencia alcanza un máximo. Si la energía de los rayos X emitidos es mayor, los rayos X comienzan a atravesar el cristal del detector y la interacción se reduce, lo cual da como resultado que la eficiencia en la detección disminuya. La dependencia de la eficiencia absoluta del detector con respecto a la energía de los rayos X se muestra en la figura 1.12.

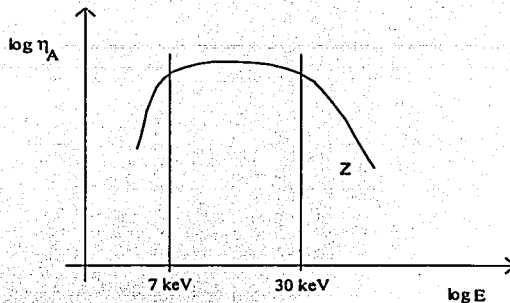


Figura 1.12. Gráfica cualitativa de la eficiencia absoluta del detector como función de la energía de los rayos X.

Debido a que la posición de los picos es propia de las líneas de emisión de cada elemento, los espectros PIXE presentan el inconveniente de que las líneas K de los elementos ligeros se superponen con las líneas L de los elementos pesados, lo cual presenta en ocasiones problemas para el análisis. Además si hay muchos elementos en la muestra, la superposición aumenta, por lo que en las aplicaciones prácticas se detectan con facilidad alrededor de 15 elementos en una sola medición en un mismo detector. No obstante, en comparación con RBS es un número bastante grande.

La resolución de los picos de un espectro PIXE también depende de la región de eficiencia del detector que corresponde a la energía de los rayos X. Así, las líneas de la capa L de los elementos ligeros no van a ser resueltas, a diferencia de las K, pues se encuentran en la región de mayor eficiencia del detector. Lo contrario sucede para los elementos pesados, pues en este caso las líneas K se encuentran en la región de alta energía de menor eficiencia del detector y las líneas L en la región de mayor eficiencia.

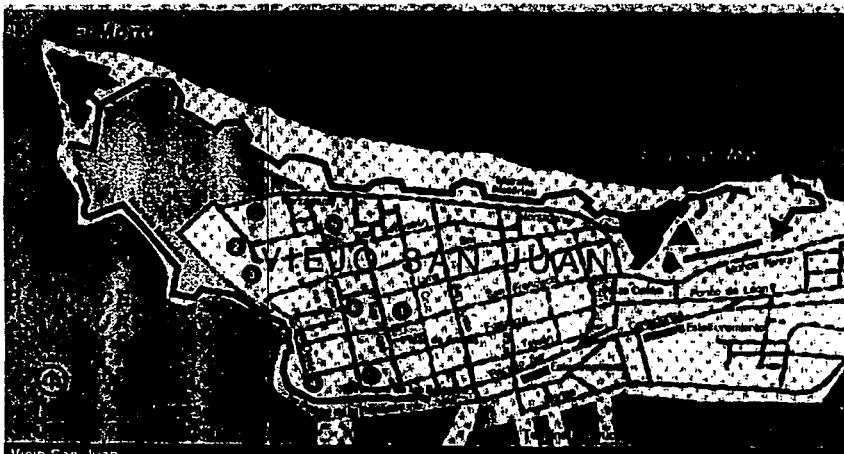
Un aspecto fundamental de la espectroscopía PIXE es su sensibilidad para la detección de trazas elementales, pues mediante esta técnica es posible detectar algunas partes por millón, dependiendo del elemento de interés y el medio en el cual se encuentre. Una de las mayores ventajas de esta técnica es su capacidad de análisis multielemental. No obstante, está limitada a $Z > 11$, debido a la atenuación de los rayos X de los elementos ligeros desde que emergen del material hasta que llegan a la ventana del detector.

CAPITULO 2

EL SISTEMA DEFENSIVO DE SAN JUAN PUERTO RICO CONTEXTO HISTÓRICO Y DE RESTAURACIÓN

2.1. Importancia.^[20,21]

La ciudad del viejo San Juan fue fundada en 1521, se encuentra en el lado oeste de la rocosa isleta, rodeada en el norte por el Océano Atlántico y en el sur y oeste por la bahía. El puente histórico de San Antonio une a la isleta con la Isla Grande de Puerto Rico por el este. Los edificios aglomerados están rodeados por un impresionante anillo de murallas y castillos. La combinación de antiguas estructuras y modernos edificios le dan variedad pintoresca al paisaje. Es una ciudad forjada por los años a pesar de ataques de piratas, terremotos, invasiones y huracanes. La herencia de la España colonial permanece inalterada en las calles del viejo San Juan: adoquines, patios interiores, plazoletas, balcones colgantes y capillas son algunas características permanentes. Sin embargo en el viejo San Juan la mayoría de las construcciones son de los siglos XIX y XX pero armónicas con las construcciones antiguas. El rasgo más destacado de la ciudad son las antiguas fortificaciones que defendieron a la ciudad y a la vez limitaron su desarrollo urbano. Estas fortificaciones hoy en día forman parte del sitio Histórico Nacional de San Juan.



El sistema defensivo del Antiguo San Juan Puerto Rico es la construcción más grande e importante de su tipo en Latinoamérica. La construcción de estas defensas hechas de mampostería se comenzó en el siglo XVI por tropas españolas. Esta fortaleza, de aproximadamente 3.3 Km. de construcción, forma una muralla alrededor del viejo San Juan. El sistema defensivo está compuesto por un gran número de estructuras heterogéneas de una magnífica arquitectura y complejidad de materiales, esto acentúa la trascendencia y significado social particularmente para Puerto Rico, pero para el resto del mundo también. Hoy día es una presencia diaria y símbolo de identidad a la comunidad que vive protegida dentro de sus murallas. Su influencia dentro de la imagen urbana del viejo San Juan, da a los visitantes una idea muy cercana de lo que fue. Esta venerable construcción es la realización material de la historia de una nación que se expresa por si misma a todo el mundo, comprende edificios como el Morro, San Cristóbal, El Cañuelo y gran parte de las murallas de la ciudad, incluyendo la Puerta de San Juan. Son las fortificaciones de estilo europeo más antiguas dentro del territorio de los Estados Unidos, un legado del imperio español en el nuevo mundo.

La importancia del sitio es reconocida por su designación como Sitio Histórico y su inclusión en la lista de Patrimonio Mundial y en el Registro Nacional de Lugares Históricos, reflejando el reconocimiento de su valor a la comunidad norteamericana. Estos valores son indivisibles y constituyen un conjunto que no puede ser fragmentado. Cualquier esfuerzo para conservar el lugar debe integrar la variedad de valores para preservar la riqueza y autenticidad del sitio.

Se incluye aquí una breve reseña histórica cuyo fin es apreciar más de cerca la riqueza histórica y cultural que representa el sitio, así como la magnificencia arquitectónica de sus construcciones.

2.2. Historia. ^[20,21]

Durante el transcurso de los primeros 50 años luego del descubrimiento de Puerto Rico por Cristóbal Colón, España forjó un rico y vasto imperio en el Nuevo Mundo, el cual la situó como la nación prominente de Europa. Con la conquista de México y Perú, España obtuvo una cantidad insospechada de riquezas en joyas, oro y plata. Para transportar estas riquezas de forma segura, España enviaba anualmente dos flotas de galeones armados. En su ruta hacia el Nuevo Mundo, las naves españolas, favorecidas por los vientos alisios, pasaban por la isla de Puerto Rico. Una de las flotas recogía en el puerto de Veracruz las riquezas de México y las Islas Filipinas; la otra recogía en Portobelo en Panamá riquezas provenientes de Colombia y Perú. Ambas flotas se reunían en La Habana y regresaban juntas a España.

Para estos galeones cargados con tesoros, el Mar Caribe era una ruta de vital importancia y a la vez un peligroso archipiélago con pocos puertos seguros en donde refugiarse. España reclamó el Caribe como "territorio exclusivo". Lo cual provocó constantes embates de piratas y los enemigos tradicionales de España. Para proteger sus colonias España construyó una serie de fortificaciones en el Caribe. Debido a su localización estratégica y su profunda bahía, la ciudad de San Juan fue fortificada y reconocida por el rey Felipe II como "la llave de las Indias"

En los primeros 20 años siguientes a su fundación en 1521, las defensas de San Juan consistían en casas reforzadas construidas por los habitantes para protegerse de los feroces ataques de los indios caribes. En 1540 se completó una importante defensa "La Fortaleza" pero su ubicación era muy pobre, ese mismo año se empezó la construcción de "El Morro", con el fin de defender de los ataques por mar y muy en especial proteger la entrada a la bahía de San Juan. El Morro, es el castillo más antiguo, al principio fue una torre cilíndrica de mampostería construida sobre un promontorio natural al estilo medieval. Durante algún tiempo fue la única estructura militar para defender la bahía, con capacidad para cuatro cañones. En 1595, Sir Francis Drake el infame "lobo de mar", se abrió camino a la fuerza por la bahía de San Juan, intentando apoderarse de un cargamento de oro y plata que se

encontraba en La Fortaleza. Los artilleros de El Morro, bajo el mando del Gobernador Pedro Suárez Coronel, hicieron blanco en la nave abanderada de Sir Francis Drake, haciéndolo retroceder con grandes bajas. En 1625, una flota holandesa bajo el mando del General Boudewijn Hendricksz forzó su entrada a la bahía, desembarco y asedió a El Morro. Las tropas del gobernador Juan de Haro resistieron con tesón y obligaron a los holandeses a abandonar la ciudad, no sin antes saquearla y quemarla, incluyendo La Fortaleza, residencia oficial del gobernador. El desastre ocasionado por los holandeses, y la conquista de muchas de las Antillas Menores por los ingleses, franceses y holandeses, aligeró la construcción de nuevas líneas de defensa. El Morro evolucionó a través de muchos proyectos de construcción y remodelación entre 1539 y 1786. Se construyó al pie de la torre una plataforma flotante semicircular para tres cañones, en 1591 en vista de un aumento de ataques enemigos se comenzó una muralla que atravesaba la explanada y defendía de ataques por tierra, asumiendo así, carácter de ciudadela.

El fortín San Juan de la Cruz, conocido como el Cañuelo, se encuentra en tierra firme cerca de la desembocadura del Río Bayamón de frente a San Felipe el Morro la ubicación de este fortín tiene la finalidad de hacer fuego cruzado a la entrada de la bahía. Originalmente fue construido en madera en el siglo XVI. Los españoles lo reconstruyeron en mampostería después de ser quemado durante el ataque holandés del 1625 y fue terminado alrededor del año 1660. Su función era ayudar a El Morro a defender la bahía de San Juan y la boca del Río Bayamón.

A un kilómetro de El Morro, sobre otro promontorio natural, se encuentra El Castillo de San Cristóbal, es la fortificación más grande de San Juan y consta de dos grandes complejos: El Castillo principal y las defensas. San Cristóbal es la defensa contra ataque por tierra (a diferencia de El Morro que es defensa por mar), su construcción comenzó en 1634 después de dos graves ataques (1598 y 1634). Después de la guerra de Los Siete años (1756-1763) en la cual Inglaterra venció a Francia y España, se reanudaron los trabajos en el Castillo de San Cristóbal. Los gobernantes españoles estaban sorprendidos por la caída de la Habana y Manila, tomadas por lo ingleses en la etapa de la guerra. A raíz de ésta, Inglaterra obtuvo Canadá y la Florida, quedando Francia sin

territorio en las Américas. Ahora Inglaterra y España, eran rivales por excelencia, y temiendo un poderoso ataque inglés, el rey Carlos III, envió a dos irlandeses a hacer de San Juan una "defensa de primer orden", así en 1765 comienzan a transformar a San Juan en una de las más poderosas "plazas fuertes" de las Américas, estas modificaciones se concluyeron a finales de la década de 1780. Ya en 1785 se había terminado la muralla alrededor la ciudad, un foso seco y las defensas exteriores de la ciudad, algunas de las murallas que rodeaban la ciudad de San Juan alcanzan hasta 15 metros de altura, el conjunto del sistema defensivo comprende una extensión de cerca de 81 hectáreas. Es la fortificación más grande construida por los españoles en las Américas; el castillo de San Cristóbal, emplazaba sobre 450 cañones, que se usaron en 1797 por el Capitán General Ramón de Castro para detener a los 7,000 ingleses comandados por el General Ralph Abercromby.

La mayoría de las colonias españolas se independizaron en el S. XIX. En 1890, Cuba y Puerto Rico eran las colonias que quedaban. En 1898 una revolución en Cuba inició la Guerra Hispanoamericana; el 12 de mayo de ese año una tropa estadounidense, bajo el mando del Almirante William P. Sampson, bombardeó San Juan, causando daños menores. En julio de 1898 el General Nelson Miles desembarcó en Guánica, al suroeste de la isla. Mientras las tropas de los gastados Estados Unidos avanzaban hacia San Juan, España se rendía y firmaba el armisticio, poniendo fin a la guerra y a los cuatro siglos de dominio español. El 18 de octubre de 1898 las defensas de San Juan fueron entregadas oficialmente al ejército de los Estados Unidos, iniciando un nuevo capítulo en los castillos del Viejo San Juan.

A partir de 1898, producto de la Guerra Hispanoamericana, Puerto Rico pasaba a ser gobernada por los Estados Unidos y los castillos pasaron a formar parte del complejo militar "Fort Brooke". Durante la Primera Guerra Mundial, Puerto Rico sirvió de puesto de observación para detectar y controlar cualquier intento de ataque contra el Canal de Panamá. Durante la segunda guerra mundial se construyeron puestos de observación y refugios subterráneos en los castillos para la defensa del Caribe. Estas construcciones de hormigón usadas hasta la década de 1960, permanecen aún.

2.3. Restauración del área fortificada ^[21]

A partir de lo anterior es claro que se llevo a cabo toda una serie de procesos constructivos y destructivos al área fortificada. La parte de mayor importancia la constituyen las estructuras coloniales.

Debido a su gran tamaño, los problemas que presenta en cuanto a deterioro, así como a la forma de restauración y conservación son variados, por lo anterior necesario realizar un estudio detallado del tipo de materiales utilizados durante su construcción en la época colonial. Su estudio se justifica por la importancia histórica de la fortaleza de San Juan Puerto Rico.

El Sitio Histórico de San Juan Puerto Rico se encuentra bajo tres jurisdicciones distintas, por un lado Estados Unidos de Norteamérica a través del National Park Service lo considera como marcador histórico, y desde 1986 ha coordinado y realizado trabajos de investigación en el sitio. Por otro lado, la Convención Mundial de Patrimonio tiene autoridad sobre cualquier intervención que se desee realizar ya que ha sido registrado como Patrimonio Mundial. Y por último a la oficina de Conservación Histórica del Estado de Puerto Rico también le compete cualquier trabajo que se realice.

Esta situación originó una competencia de distintos intereses en la conservación y restauración del lugar, para resolver estas diferencias se nombró un Comité de Expertos Internacionales. El Comité se reunió en junio de 1999 y después de un minucioso estudio de las características y grado de deterioro del lugar elaboró un reporte, considerando la importancia del espíritu cooperativo y la multiplicidad de valores asociados al sitio.

En el reporte se hacen observaciones y se sugieren acciones a efectuar, es de nuestro especial interés la recomendación para realizar un análisis profundo del pigmento empleado en los acabados de la muralla, para determinar los materiales y las técnicas de su aplicación y con base en esta información determinar el método de intervención. Es en este contexto que se origina el trabajo desarrollado en esta tesis.

Todas las muestras fueron proporcionadas por Blaine Cliver del National Park Service de los Estados Unidos de Norteamérica, a través del I.Q. Luis Torres Montes, miembro del Comité de Expertos Internacionales y del personal académico del Instituto de Investigaciones Antropológicas de la UNAM.

2.4. El pigmento estudiado.^[22-26]

El color exterior de las superficies del aplanado es la parte de mayor interés para este trabajo, se sabe por fuentes históricas que han sido logradas a través de los años por dos métodos principales, uno por adición de un colorante a la mezcla de aplanado antes de la aplicación y el segundo por la aplicación de una capa de color a la superficie del aplanado. Una descripción detallada de estos métodos se da en la sección 3.1. Ambos presentan ventajas y desventajas, el primer método puede ser más duradero sin embargo es muy costoso debido a que el colorante es mezclado con el material del aplanado dando color a todo, no sólo a la superficie. El segundo método no es muy duradero debido a que la capa de color es fácilmente desgastada por el agua y recubrir la superficie de manera uniforme puede ser muy caro cuando estas superficies son parte de una ciudad o de un sistema defensivo extenso, como es el caso.

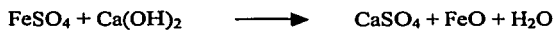
A mediados del siglo XVIII una compañía farmacéutica suiza desarrolló un método empleando el proceso existente para hacer un pigmento llamado "colcother o rouge" que se usaba como colorante en aplanados en superficies exteriores, el nuevo proceso usó vitriolo de hierro (sulfato de hierro) conocido como caparrosa verde que obtenían como subproducto del proceso para obtener alumbre o de productos de desecho en minas de hierro que trataban con ácido sulfúrico. Debido a que el método requiere que la aplicación del colorante (sobre la superficie del aplanado) sea en solución, se lleva a cabo un reacción que hace que el colorante reaccione químicamente y se incorpore al aplanado y no sólo forme una capa. Esto hace más duradero el color y de fácil aplicación, el color que se obtiene es parecido a un óxido de hierro que varía de un ocre a un rojo oxidado dependiendo de la composición y concentración.

Este método para aplanados exteriores del siglo XVIII se usó en Suiza y se cree que también se usaron en fortalezas españolas en el Caribe y en otras partes de Europa, ésta información se encontró en una publicación inglesa del siglo XIX. Dichas fuentes históricas señalan que una superficie de estuco o cemento puede ser coloreado por un "aguado" sobre otro "aguado", preparados con 5 onzas de caparrosa (vitriolo verde) por cada galón de agua y un tanto igual de cal y cemento fresco (a ambos agregaban cebo) y producirá el color deseado. La caparrosa o el sulfato de hierro será oxidado por la atmósfera y produce un matiz rojizo.

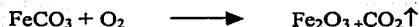
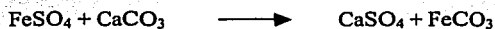
En el grupo de pigmentos inorgánicos de color rojo, castaño y pardo, el subgrupo más importante es el formado por los óxidos de hierro. Estos óxidos se obtienen de fuentes minerales y también se fabrican por procedimientos químicos. Son colores que van desde el amarillo claro al amarillo oscuro, el pardo, el rojo, el castaño y el negro. Sus tres propiedades más notables son su bajo costo, su permanencia contra el desvanecimiento y su buena capacidad de cubrimiento. Los pigmentos minerales se obtiene de cinco minerales de hierro: hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{FeO}\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), magnetita (Fe_3O_4), pirita (FeS_2) y siderita (FeCO_3). Estos minerales se encuentran en todo el mundo y se tratan por tres procedimientos para usarlos como pigmentos: purificación, reducción del tamaño de las partículas y la calcinación para cambiar la composición química. El material del que se parte más comúnmente para la fabricación de los óxidos de hierro sintéticos es la caparrosa $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La caparrosa se trata de dos modos: 1) precipitación con un álcali para obtener un óxido férrico hidratado y la calcinación del precipitado; 2) calcinación directa de la caparrosa.

Dependiendo del método por el cual se aplique a la superficie de estuco el sulfato de hierro, caparrosa o vitriolo de hierro, dependerá la intensidad del color. Esto se debe a que el sulfato de hierro reacciona a diferentes velocidades con el carbonato de calcio y con el hidróxido de calcio. Cuando se emplea el método conocido como "vitriolo de hierro aguado" la reacción del sulfato de hierro será con hidróxido de calcio que se encuentra en gran cantidad en la cal usada, los productos obtenidos de esta reacción son sulfato de calcio y óxido de hierro (II). El óxido de hierro (II) se oxida en la atmósfera a óxido de hierro (III)

y es este óxido de hierro (III) el que da el tono rojizo- amarillo, estas dos reacciones son relativamente rápidas (minutos). El hidróxido de hierro también puede estar en grandes cantidades cuando el aplanado es reciente y aun está fresco.



Cuando el método usado es el de vitriolo de hierro directamente sobre un aplanado, la cantidad de hidróxido de hierro será poca y la reacción del sulfato de hierro se llevará a cabo con el carbonato de calcio del aplanado. Los productos principales de esta reacción son el sulfato de calcio y el carbonato de hierro, el hierro; se oxida óxido de hierro (III) desprendiendo CO_2 , estas reacciones son lentas (horas)



CAPITULO 3

DESARROLLO DEL EXPERIMENTO

3.1. Selección de muestras:

Para la realización de este trabajo se analizaron siete muestras, todas provenientes del sitio histórico de San Juan. Las muestras se han identificado por un número (M1-M7) y a continuación se da una descripción de lo que es cada una.

En febrero de 1999 se realizaron ensayos al sitio Histórico Nacional de San Juan, con el fin de evaluar el uso de sulfato de hierro o "vitriolo de hierro" como medio para colorear el aplanado^[21]. Estos ensayos consistieron en preparar y aplicar el sulfato de hierro por dos diferentes métodos. De estos ensayos se obtuvieron dos de las muestras analizadas. El resto de las muestras son fragmentos de aplanado original con color, sin ninguna intervención.

Identificación	Descripción	Origen	Color (método Munsell)	Colores observados
M1. Muestra de color	Nuevo vitriolo de hierro sobre aplanado antiguo	Foso de San Carlos	2.5Y 7/8	Café Amarillento claro
M2. Muestra de color	Nuevo vitriolo de hierro "guado" sobre aplanado antiguo	Foso de San Carlos	Cara exterior 5YR 5/8 Cara interior 10YR 8/6	Amarillo rojizo Rojo amarillento
M3. Muestra de color	Aplanado antiguo A	Nivel superior de la contraguardia Trinidad	10YR 6/8 10YR 7/8	Rojo amarillento
M4. Muestra de color	Aplanado antiguo B	Nivel superior de la contraguardia Trinidad	Cara exterior 10YR 5/4, 2.5YR 5/4 Cara interior 10YR 8/4	Rojo amarillento Café amarillento oscuro
M5. Muestra de color	Aplanado Antiguo C	Nivel superior del muro entre los bastiones Austria y Ochoa	Cara exterior 10YR 9/1 Cara interior 5Y 9/2	Rojo grisáceo Amarillo claro
M6. Muestra de Graffiti rojo	Aplanado antiguo con Graffiti	Nivel superior de la contraguardia Trinidad	Cara exterior entre 5R 4/14 y 5R 4/12 Cara interior 2.5Y 8.5/2	Rojizo Rojo grisáceo
7. Muestra de color	Aplanado antiguo	Nivel superior de la contraguardia Trinidad.	Cara exterior 10YR 7/6 Franja negra 5PB 3/1	Rojo amarillento Púrpura oscuro

Tabla 3.1 Muestras de estuco del sitio histórico de San Juan Puerto Rico.

El color se determinó por el Método Munsell^[27] por comparación visual usando una fuente de luz natural. El sistema Munsell describe el color en base a tres aspectos: el tono, la luminosidad o valor y la cromaticidad o croma. El tono (T) consta de diez matices básicos y se representan por un número y una o dos letras: rojo (R), amarillo-rojo (YR), amarillo (Y), verde-amarillo (GY), verde (G), azul-verde (BG), azul (B), púrpura-azul (PB), púrpura (P), y rojo-púrpura (RP). La luminosidad o el valor (v) describe que tan oscuro o claro es el tono, la escala va del cero 0/ (corresponde al negro) al diez 10/ (asignado al blanco absoluto). El croma (c) indica la saturación de color y la escala va del cero /0 que corresponde al gris neutro hasta valores de /12 o /14 dependiendo de la intensidad del color. Así la para describir un color la notación estaría dada por Tv/c donde podemos leer el tono (T), el valor (v) y el croma (c) para cada color particular.

De los ensayos realizados (feb. 1999) se obtuvieron las muestras identificadas como M1 y M2. M1 es una muestra de solución de sulfato de hierro aplicado sobre una superficie de estuco histórico. La solución de sulfato de hierro, se obtiene al disolver entre 20 y 40 mL (según el tono que se desee obtener) de la sal de sulfato de hierro en un litro de agua entre 60-70°C. M2 es una muestra de sulfato de hierro "aguado" aplicado a una superficie de estuco histórico. Para preparar el vitriolo "aguado" se mezclan 50 mL de la solución de vitriolo de hierro y un litro de cal aguada (cal apagada y agua 1:5).^[21] Las muestras M3, M4 y M5 son muestras de aplanado coloreado pertenecientes a épocas antiguas, el color entre éstas es diferente. La muestra M6 proviene de un graffiti antiguo. M7 también es un fragmento de aplanado antiguo pero a diferencia de M3, M4 y M5 presenta una línea color negro sobre el color amarillo.

3.2. Dispositivos experimentales.

En el capítulo anterior, donde se describe el fundamento de las técnicas RBS y PIXE, se dice que, para llevar a cabo este tipo de análisis debe interactuar un haz de partículas con el material de interés. Para esto se requiere un acelerador de partículas para producir un haz de iones. El haz es producido en la fuente de iones del acelerador, luego las partículas son aceleradas y enfocadas, el haz puede ser conducido a través de una línea al vacío hasta una cámara donde el objeto de estudio se irradia, o bien a través de una ventana delgada para llevar a cabo el análisis del objeto a la atmósfera. La respuesta del material a la irradiación es detectada, amplificada y procesada electrónicamente para obtener el espectro respectivo.

El dispositivo experimental^[18] es el mismo para ambas técnicas en lo que se refiere a la generación del haz, en cambio, difiere en los dispositivos experimentales para el análisis, ya que se requieren detectores específicos de rayos X (PIXE) y de partículas (RBS) en cada caso.

El acelerador que se usó en esta investigación es de tipo Peletrón (figura 3.1), es un acelerador electrostático que funciona con un proceso de doble aceleración de los iones.

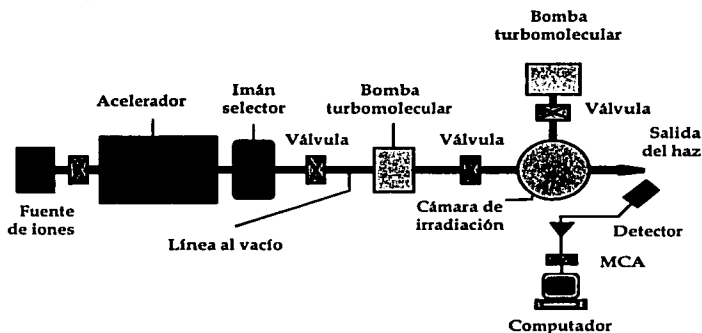


Figura 3.1. Diagrama de un acelerador Peletrón.

En el Peletrón se carga la terminal mediante una o más cadenas, formadas por barras metálicas y plásticas alternadas, se tiene una fuente de iones negativos externa al tanque del acelerador. La terminal atrae a estos iones negativos proporcionándoles una cierta energía. En el centro del tanque (dentro de la terminal) existe un sistema convertidor de iones negativos en positivos, que puede ser un gas a baja presión o una laminilla de carbono, llamado stripper, produciéndose iones con diversos estados de carga, que depende de factores como el átomo que forma el haz, la energía inicial y la densidad del gas. Estos iones positivos son entonces empujados por la terminal, por lo cual se suma una energía al haz de iones, según del estado de carga del ion, es decir, el número de electrones que perdió.

Este tipo de acelerador permite obtener haces de iones con energías alrededor de los 3 MeV , además que la estabilidad de la energía del haz es considerablemente buena.

El acelerador Peletrón cuenta con dos tipos de fuentes de iones. La primera es para gases y se conoce como *Alphatross*. Esta fuente consta de un cilindro de cuarzo, al cual se inyecta el gas a ionizar. Una fuente de radio frecuencia ioniza el gas, el cual es extraído del cilindro hacia una cámara rellena de vapores de rubidio. La interacción de los iones positivos con el rubidio provoca que dichos iones se conviertan en negativos mediante la captura de electrones. Puesto que la fuente en su conjunto se halla a un potencial de -50 kV , los iones negativos se ven empujados hacia la línea, donde se encuentra el electroimán inyector, que los conduce hacia el acelerador propiamente dicho. Con la fuente Alphatross se aceleran generalmente núcleos de helio (He) para obtener haces de partículas alfa.

La segunda fuente es la conocida como SNICS. En este caso el elemento del cual se desean producir iones se encuentra como sólido en un cátodo, formado fundamentalmente de cobre, el cual se bombardea con un haz de iones de cesio (Cs). Esto produce una erosión en el cátodo, y los átomos expulsados interactúan con los vapores de cesio (Cs), produciendo un haz de iones negativos mediante la captura electrónica. En la fuente SNICS pueden producirse haces de hidrógeno H, oro (Au), plata (Ag), cobre (Cu), entre otros, a

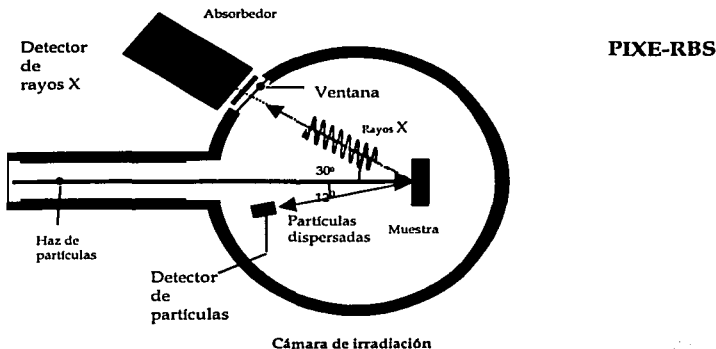
partir de materiales y compuestos de alta pureza. Al igual que la fuente *Alphatross*, éstos iones negativos se llevan al acelerador mediante el electroimán inyector.

La cámara de análisis para la espectroscopia RBS requiere un vacío de aproximadamente 10^{-6} torr. y simultáneamente puede llevarse a cabo la espectroscopia PIXE.

Un experimento PIXE puede realizarse a la atmósfera mediante un dispositivo de haz externo, a continuación se detallan ambos casos. Cabe señalar que es posible realizar el análisis RBS con un haz externo^[28], pero requiere de un dispositivo que establezca una atmósfera de helio en la región de irradiación, con el fin de disminuir la pérdida de energía de las partículas. Dicho sistema está siendo actualmente implementado al acelerador Peletrón del IFUNAM.

3.2.1. Análisis simultáneo RBS y PIXE a vacío.

La muestra se introduce en una cámara que debe hallarse a vacío del orden de 10^{-5} a 10^{-6} . El haz de partículas que proviene del acelerador es conducido hasta la cámara de irradiación e incide sobre la muestra. Dentro de la cámara se tiene un detector de partículas, que capta las partículas dispersadas por el material y sus energías a un cierto ángulo. La corriente del haz puede integrarse mediante un digitalizador de corriente y un escalador. En la cámara y a un ángulo lo mas cercano a 180° se coloca el detector de partículas del tipo PIPS. A éste se le conecta un preamplificador, el cual envía la señal al amplificador, que a su vez transfiere la señal al analizador multicanal. Aquí finalmente se obtiene el espectro de RBS de la muestra de interés. Usualmente, el analizador multicanal ya se encuentra conectado a una computadora, con la cual es posible hacer el análisis del espectro mediante programas adecuados, para así determinar las características de la muestra, tanto en composición como en la distribución de los elementos en profundidad. De manera semejante son procesadas por la electrónica del sistema detector las señales de los rayos X característicos emitidos por el material que llegan a un detector de rayos X.



Figur a3.2 Dispositivo experimental para análisis simultáneo PIXE-RBS al vacío

3.2.2 Análisis con un haz externo (PIXE).

Una vez producido el haz (protones) es conducido por una línea al vacío hacia una ventana muy delgada ($8\mu\text{m}$) de algún metal como Al y Ni o de un polímero como el Kapton. El haz atraviesa la ventana y se proyecta en la atmósfera. La muestra a analizar se sitúa delante del haz a una distancia típica de 1 cm, el detector de rayos X se encuentra a un ángulo θ_s , respecto a la normal a la superficie de la muestra. El haz incide a un ángulo θ_i con respecto a la normal a la superficie de la muestra. Los rayos X producidos por la muestra atraviesan una ventana de algún absorbedor (como el Mylar) y una capa de aire, las cuales funcionan como atenuadores. El detector de rayos X es un detector de estado sólido si(Li), la ventana es de berilio (Be). Los rayos X que llegan al cristal, dan lugar a un pulso cuando la ionización producida (e^- y e^+) es llevada a contactos opuestos del cristal por la acción de un campo eléctrico. El pulso es procesado por el sistema electrónico (preamplificador y amplificador) produciendo una señal que se envía al analizador multicanal vinculado a una microcomputadora, donde se conforma el espectro PIXE. Pueden utilizarse más de un detector y filtros para modificar la absorción de los rayos X

detectados y favorecer y/o realizar la detección de los elementos mayoritarios y/o de los elementos traza según se requiera.

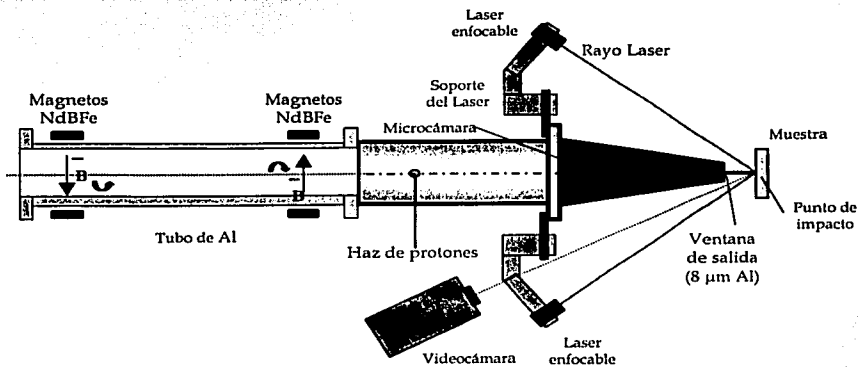


Figura 3.3 Dispositivo experimental para análisis a la atmósfera.

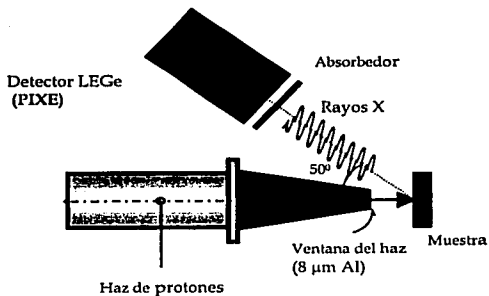


Figura 3.4. Dispositivo experimental para análisis a la atmósfera

3.3 Condiciones de irradiación.

Las muestras fueron analizadas empleando un dispositivo de haz externo y en una cámara al vacío en el laboratorio del acelerador Peletron del Instituto de Física de la UNAM. [29]

Para el análisis a la atmósfera se empleó un haz de 3.3 MeV de protones de 1.5 y 1 mm de diámetro. La energía del haz en la superficie de la muestra tras atravesar la ventana de 8 μm de Al y 1.5 cm de aire es 2.95 MeV. Los rayos X característicos se colectaron en un detector LEGe a 60° con respecto a la dirección de incidencia del haz y para obtener los espectros PIXE de la región irradiada se empleó un filtro no selectivo de 38 μm de Al. La profundidad de análisis corresponde a aproximadamente 100 μm en el aplanado.

Por otra parte, se irradiaron las muestras en una cámara al vacío con un haz de partículas alfa de 3 MeV y de 1.5 mm de diámetro. Se realizó el análisis simultáneo α -IXE y RBS de la región irradiada. Los rayos X característicos se colectaron en un detector LEGe a 30° con respecto a la dirección de incidencia del haz para obtener el espectro α -IXE, mientras que las partículas dispersadas se colectaron en un detector PIPS a 12° con respecto a la dirección de incidencia del haz para obtener el espectro RBS. La ventana de la cámara de irradiación de 18 μm de kapton funciona como absorbedor no selectivo de los rayos X captados por el detector LEGe. En este caso la profundidad analizada es de 10 μm .

Ninguna de las muestras fue tratada o preparada por método alguno para su análisis. Las diferentes regiones se irradiaron directamente.

3.4 Resultados

En esta sección (3.4) se presentan los resultados cualitativos (3.4.1.1) y cuantitativos (3.4.1.2) de la irradiación mediante un haz externo, y los resultados del análisis simultáneo a vacío PIXE-RBS (3.4.2).

3.4.1 Análisis PIXE mediante haz externo.

La irradiación se realizó en diferentes zonas en una misma muestra con el fin de comparar la composición en cada región, para ésto, las muestras se irradiaron en la zona donde presentan color, en la parte que corresponde al aplanado sin color (parte posterior) y en algunos casos en la región donde el color es menos intenso.

El análisis de los rayos X generados con la irradiación permitieron obtener los espectros PIXE correspondientes a las siete muestras y sus diferentes regiones. Un espectro típico de la zona con pigmento se presenta en la figura 3.5, en el que se observa la energía de los rayos X y su intensidad.

3.4.1.1 Análisis cualitativo

Para el análisis cualitativo, en el espectro PIXE, es posible asignar los picos correspondientes a la energía de rayos X a cada uno de los elementos en la muestra, tal es el caso para: calcio (Ca), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb) y estroncio (Sr), entre otros elementos presentes.

Los espectros fueron analizados con el programa AXIL^[30] para obtener las áreas bajo la curva de rayos X correspondientes a los elementos observados, el programa AXIL ajusta un fondo usando mínimos cuadrados no lineales y calcula numéricamente la integral del pico. Los valores obtenidos fueron normalizados respecto a calcio (Ca) debido a la alta concentración de

éste elemento en los aplanados de estuco, los resultados se muestran en la tabla 3.2. Esto permite realizar el análisis cualitativo.

De los elementos presentes en la muestra se eligieron los que más información podrían dar (elementos asociados a pigmentos -Fe-, a contaminación -Zn y Pb- y elementos traza en común) y se graficó el número de impacto, y el cociente de rayos X para tener una visión general y poder comparar y diferenciar las concentraciones de los elementos entre muestras distintas y en una misma muestra, entre las diferentes regiones. Figura 3.6.

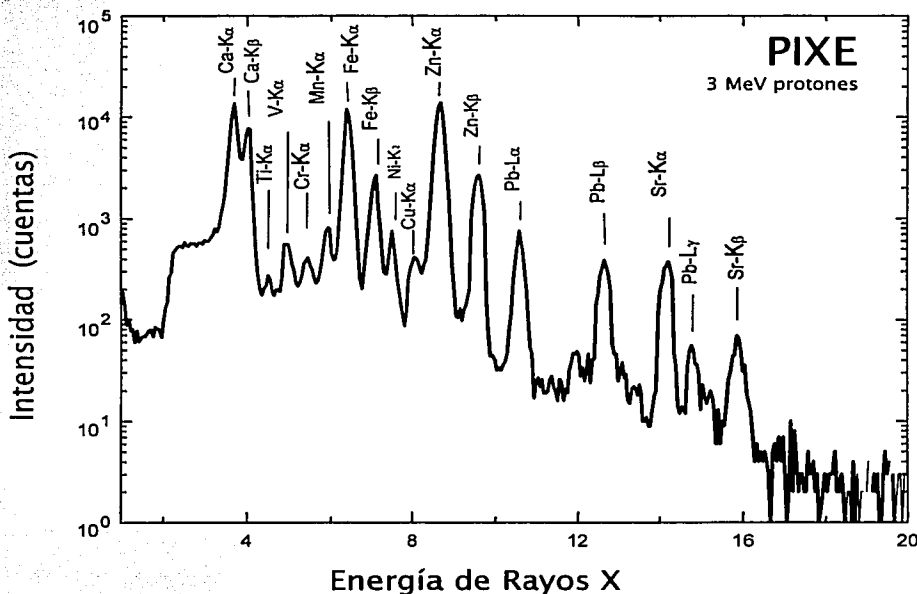


Figura 3.5 Espectro PIXE típico.

En la gráfica obtenida se pueden observar las tendencias de las concentraciones relativas de algunos elementos. La concentración de Hierro (Fe) es mayor en las áreas analizadas que presentan pigmento (color) comparándolas con las áreas que no presentan pigmento (estuco).

Respecto al Zn y la Pb se observa una tendencia similar al Fe, es decir la cantidad de Zn y Pb es mayor en las áreas que presentan color, que también son las que quedan expuestas al ambiente, excepto para las muestras M1 y M2 que son las que fueron restauradas recientemente. El Zn y el Pb son elementos asociados a contaminación lo cual concuerda con la historia del sitio de donde provienen las muestras. No obstante la concentración de Mn en general es mayor en las regiones de estuco que en las regiones con pigmento.

Los casos en los que no se observan estas tendencias se atribuyen a dos factores principalmente. El primero es el hecho de que el material analizado no es homogéneo por lo cual es difícil determinar una composición representativa para todo el material a partir de composiciones de pequeñas regiones, las regiones irradiadas presentan una concentración particular y distinta a otras áreas del mismo material debido a la presencia de granulos de minerales que pueden ser ricos en Hierro (Fe) o algún otro elemento. El segundo factor que influye es la profundidad de análisis sobre material, con el haz de protones de 3.3 MeV se alcanza una profundidad de aproximadamente 100 μ m esto hace que la información que obtenemos corresponda en buena medida a la composición del estuco y no únicamente a la capa de pigmentada.

Como puede apreciarse éste análisis no proporciona información elemental que pueda relacionarse completamente con las propiedades y composición de una capa de pigmento aplicada sobre una matriz de estuco, sin embargo por la información obtenida de éste análisis y las referencias históricas, es posible asociar la concentración de hierro a una capa de vitriolo de hierro sobre el aplanado de estuco.

Muestra	Ti-K α /Ca-K α	V-K α /Ca-K α	Cr-K α /Ca-K α	Mn-K α /Ca-K α	Fe-K α /Ca-K α	Ni-K α /Ca-K α	Cu-K α /Ca-K α
M1-am	-	0.0045	0.0084	0.0159	0.8985	0.0026	0.0014
M1-estuco	-	0.0023	0.0021	0.0084	0.19	-	0.0009
M2-am. osc	0.064	-	0.0019	0.0278	1.55	-	0.0030
M2-am.claro	0.058	0.0177	0.0062	0.0273	1.66	0.0010	0.0019
M2-estuco	0.021	0.0143	0.0114	0.0693	2.07	0.0034	0.0043
M3-am.	0.016	0.0674	0.0280	0.0974	1.52	0.0875	0.0157
M3-am.claro	-	0.0323	0.0109	0.0610	0.9006	0.0257	0.0102
M3-estuco	0.016	0.0216	0.0110	0.0991	2.58	0.0021	0.0033
M4-am.osc	0.0002	0.0219	0.0117	0.0432	0.7975	0.0372	0.0176
M4-estuco	-	0.0118	0.0032	0.0590	0.8306	0.0012	0.0017
M4-am.claro	-	0.0035	0.0048	0.0257	0.4119	0.0100	0.0084
M5-estuco	-	0.0066	0.0046	0.0087	0.1767	0.0057	0.0086
M5-rojo	-	0.0069	0.0038	0.0142	0.3956	0.0050	0.0106
M-5-estuco	-	0.0044	0.0057	0.0258	0.4689	0.0029	0.0038
M6-graffiti	-	0.0060	0.0102	0.0294	0.5469	0.0133	0.0036
M6-claro	-	0.0067	0.0088	0.0222	0.2416	0.0130	0.0050
M7-am	-	0.0095	0.0124	0.0360	0.9448	0.0079	0.0034
M7-negro	0.00013	0.0054	0.0060	0.0166	0.5613	0.0063	0.0019
M7-claro	0.00001	0.0034	0.0031	0.0140	0.4406	0.0043	0.0007

Tabla 3.2-a Intensidad de rayos X normalizados respecto al Calcio (Ca-K α)

Muestra	Zn-K α /Ca-K α	Br-K α /Ca-K α	Pb-L α /Ca-K α	Sr-K α /Ca-K α	Zr-K α /Ca-K α
M1-am	0.0118	-	0.0019	0.0126	-
M1-estuco	0.0004	-	-	0.0976	-
M2-am. osc	0.0179	-	-	0.0140	-
M2-am.claro	0.0128	0.0007	0.0008	0.0135	-
M2-estuco	0.0455	0.0017	0.0046	0.0102	-
M3-am.	0.2377	0.0010	0.0443	0.0122	0.0014
M3-am.claro	0.1482	-	0.0266	0.0107	-
M3-estuco	0.0048	0.00005	0.0012	0.0027	0.0056
M4-am.osc	1.11	0.0021	0.0539	0.0279	0.0011
M4-estuco	0.0019	0.0072	0.0014	0.0131	-
M4-am.claro	0.1763	0.0011	0.0027	0.0145	-
M5-estuco	0.1066	0.0004	0.0160	0.0179	-
M5-rojo	0.1372	-	0.0172	0.0216	-
M-5-estuco	0.0037	0.0014	0.0010	0.0094	0.0006
M6-graffiti	0.0689	0.0010	0.0157	0.0223	-
M6-claro	0.0681	0.0008	0.0186	0.0166	-
M7-am	0.0841	0.0005	0.0157	0.0062	-
M7-negro	0.0921	-	0.0090	0.0051	-
M7-claro	0.0148	-	0.0033	0.0227	-

Tabla 3.2-b Intensidad de rayos X normalizados respecto al Calcio (Ca-K α)

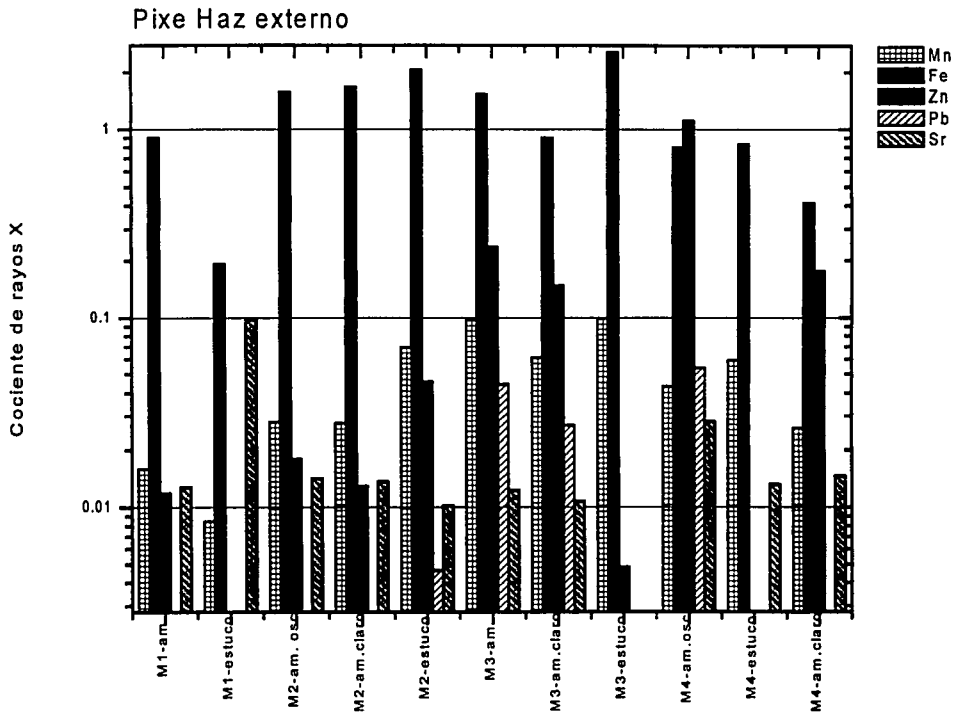


Figura 3.6-a Cocientes de rayos X con respecto al Ca para las muestras de aplanados. PIXE haz externo

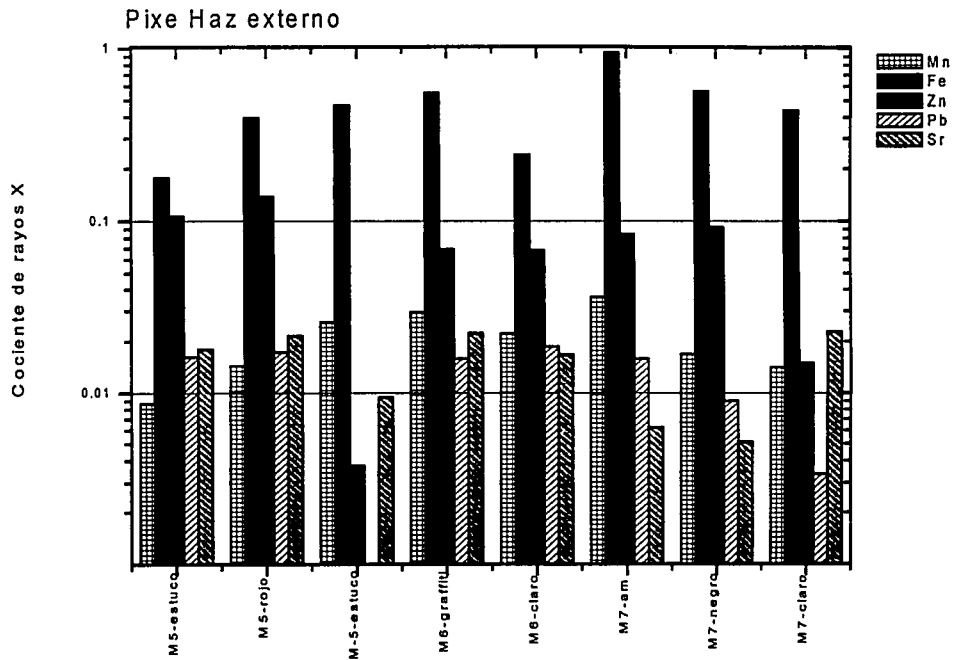


Figura 3.6-b Cocientes de rayos X con respecto al Ca para las muestras de aplanados. PIXE haz externo

3.4.1.2 Análisis Cuantitativo.

Para realizar el análisis cuantitativo, se usa el programa PIXEINT ^[31], en este programa se toman en cuenta los valores de las condiciones experimentales, además de considerar la eficiencia del detector. Para los cálculos se considera una matriz homogénea, se propone una composición elemental del material, considerando que se tiene como matriz un estuco (CaCO_3). El programa corrige automáticamente concentraciones y realiza los cálculos mediante las ecuaciones 1.50 y 1.51, hasta lograr que las concentraciones de rayos X calculadas sean lo más próximas a las cantidades de rayos X medidos en los espectros, con una diferencia menor al 52%, obteniéndose la composición del material. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3. y representan la composición media o promedio de los elementos en el material.

Dichos resultados fueron graficados de forma análoga a los resultados de PIXE cualitativo, se pueden apreciar las mismas tendencias de las concentraciones relativas de los elementos hierro (Fe), zinc (Zn), plomo (Pb) y manganeso (Mn). Una gráfica de los resultados de concentración de las muestras y sus diferentes zonas se presenta en la figura 3.7.

Se observa que para diferenciar entre muestras de un mismo tipo un análisis cualitativo puede proporcionar suficiente información para este fin rápidamente. Las tendencias y comportamientos se reproducen en los análisis cuantitativos. Por lo anterior, basta un análisis cualitativo en muchas ocasiones para obtener información concluyente, en particular cuando las inhomogeneidades inherentes a las muestras, como es el caso, pueden ser importantes.

De este análisis no se obtienen otros resultados significativos o tendencias claras para las muestras y sus regiones, esto, probablemente debido a la inhomogeneidad de la muestra y del material y a que el haz de protones puede estar penetrando mucho, de tal manera que la contribución al espectro PIXE de la capa de color no es significativa en comparación con la contribución del estuco mismo. La capa de pigmento debe ser bastante delgada, y mucho menor que la profundidad analizada con el haz de protones. Se requiere disminuir la profundidad de análisis ya sea al disminuir la energía del haz a valores menores a 1 MeV; o

bien mediante el uso de un haz de partículas alfa de varios MeV. En ambos casos se disminuyen significativamente las secciones eficaces de producción de rayos X, por lo cual no es fácil realizar la detección de elementos traza. Aunque esto no es preponderante para los propósitos de este análisis.

Muestra	Ca(%)	Ti ($\mu\text{g/g}$)	V ($\mu\text{g/g}$)	Cr ($\mu\text{g/g}$)	Mn ($\mu\text{g/g}$)	Fe ($\mu\text{g/g}$)	Ni ($\mu\text{g/g}$)
M1-am	99.6	-	42	23	15	305	0.2
M1-estuco	99.9	-	20	5	7	63	-
M2-am. osc	97.1	2313	-	5	22	503	-
M2-am.claro	97.1	2206	153	16	22	53	0.1
M2-estuco	98.3	803	134	30	55	653	0.3
M3-am.	98.0	656	603	75	79	489	7
M3-am.claro	99.3	-	282	29	49	28	2
M3-estuco	98.3	594	184	27	74	762	0.2
M4-am.osc	99.4	8	197	30	35	256	3
M4-estuco	99.5	-	119	8	53	265	0.1
M4-am.claro	99.8	-	34	13	21	136	0.8
M5-estuco	99.8	-	61	12	7	57	0.5
M5-rojo	99.8	-	65	10	12	129	0.4
M-5-estuco	99.8	-	41	15	20	151	0.2
M6-graffiti	99.7	-	54	27	24	176	1
M6-claro	99.8	-	62	23	18	75	1
M7-am	99.5	-	92	33	30	306	0.6
M7-negro	99.7	-	49	16	13	176	0.5
M7-claro	99.8	0.4	28	7	11	137	0.3

Tabla 3.3-a. Resultados PIXE cuantitativos. Incertidumbre $\pm 10\%$.
Se normalizó a 100% y no se consideran elementos como Carbono y Oxígeno.

Muestra	Cu (µg/g)	Zn (µg/g)	Pb (µg/g)	Sr (µg/g)	Y (µg/g)	Zr (µg/g)
M1-am	0.1	0.5	0.2	3	-	-
M1-estuco	0.1	0	-	20	-	-
M2-am. osc	0.2	0.7	-	3	-	-
M2-am.claro	0.1	0.6	0.1	3	0.2	-
M2-estuco	0.2	2	0.5	2	-	-
M3-am.	0.9	10	5	2	6	0.6
M3-am.claro	0.5	6	3	2	0.5	0
M3-estuco	0.2	0.2	0.1	0.5	6	2.3
M4-am.osc	1	49	6	5	1	0.4
M4-estuco	0.1	0.1	0.2	3	0.8	-
M4-am.claro	0.5	8	0.3	3	0.1	-
M5-estuco	0.5	5	2	4	0.4	-
M5-rojo	0.6	6	2	4	0.1	-
M-5-estuco	0.2	0.2	0.1	-	2	0.3
M6-graffiti	0.2	3	2	4	0.4	-
M6-claro	0.3	3	2	3	0.4	-
M7-am	0.2	4	2	1	0.3	-
M7-negro	0.1	4	1	1	0.2	-
M7-claro	-	0.6	0.4	4	0.2	-

Tabla 3.3-b Resultados PIXE cuantitativos. Incertidumbre $\pm 10\%$.
Se normalizó a 100% y no se consideran elementos como Carbono y Oxígeno.

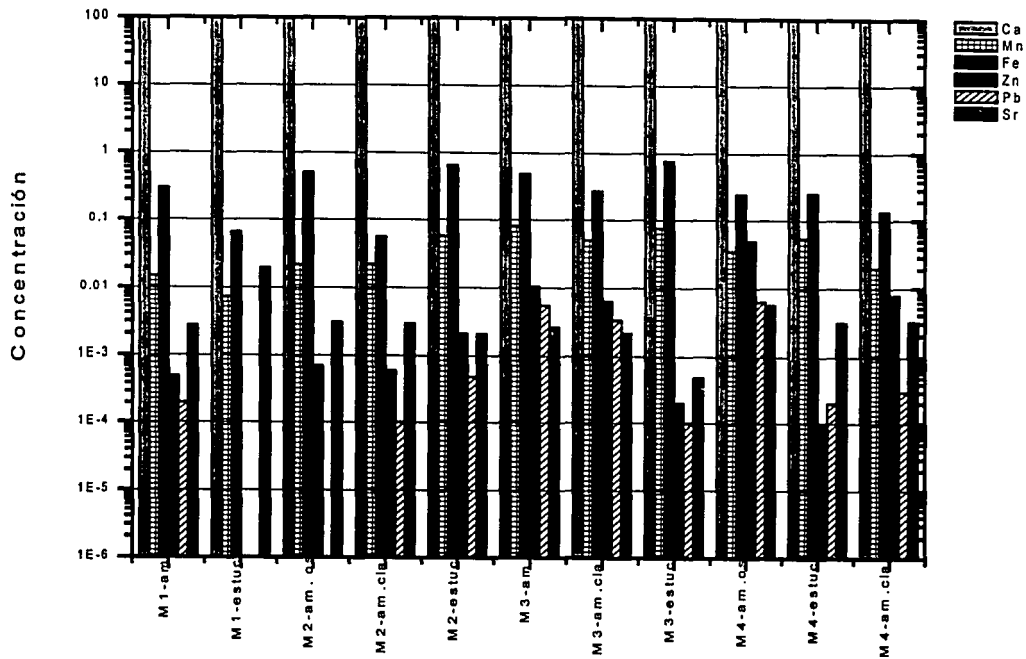


Figura 3.7a. Resultados PIXE cuantitativos.

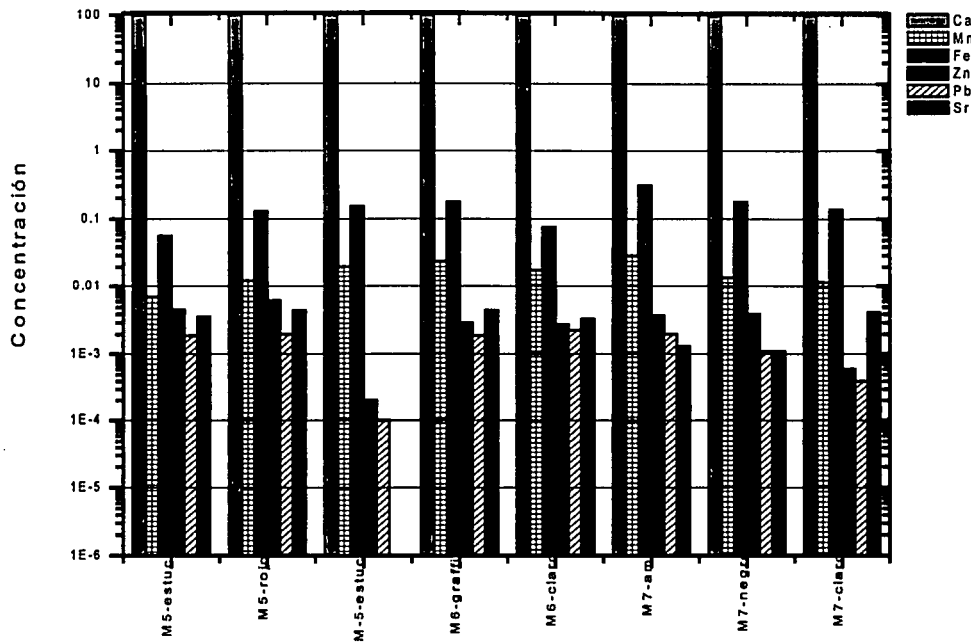


Figura 3.7b Resultados PIXE cuantitativos

3.4.2 Resultados del análisis simultáneo α -IXE-RBS a vacío.

Para el análisis al vacío las muestras también fueron irradiadas en sus diferentes zonas, mediante un soporte goniométrico que permite situar la región de análisis delante del haz.

Se obtuvieron simultáneamente los espectros α -IXE y RBS de las siete muestras y sus distintas zonas. Los espectros α -IXE fueron analizados con el programa AXIL para obtener las cantidades de rayos X producidos por los elementos presentes en el material y los valores obtenidos fueron normalizados respecto a calcio (Ca). En éste análisis se observan muchos de los elementos observados en el análisis a la atmósfera PIXE como son calcio (Ca), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), zinc (Zn), plomo (Pb) además de azufre (S) y cloro (Cl). Los resultados de análisis α -IXE se muestran en la tabla 3.4 y la gráfica de rayos-X normalizados en la figura 3.8.

En la gráfica 3.8 se observa que la concentración de hierro (Fe) no muestra ninguna tendencia, respecto a áreas con color y sin color como se esperaría, sin embargo esto no indica que la concentración de hierro (Fe) no pueda asociarse al pigmento, la razón de no observar la relación entre la concentración de hierro (Fe) y color puede deberse a que este análisis considera una matriz homogénea la cual no necesariamente tenemos, en la gráfica 3.8 se muestran seis diferentes zonas de impacto de una misma muestra, donde podemos ver que la composición varía de manera importante. Se esperaría que la concentración de algunos elementos fuera la misma para toda la muestra, sin embargo debido a la heterogeneidad del material es alta, la composición elemental característica para cada punto irradiado no es necesariamente representativa de toda la muestra y los resultados varían de tal forma que no podemos llegar a conclusiones más específicas para el caso del hierro (Fe).

Tanto en el análisis a la atmósfera como en el análisis a vacío se ha puesto interés especial en analizar el contenido de hierro debido a que éste elemento se asocia al pigmento vitriolo de hierro (FeSO_4), de la fórmula del compuesto se observa que también el azufre puede ser un elemento indicador de color y que además es posible detectarlo en el análisis al vacío. En este análisis se observa la presencia de azufre (S) en todos los puntos irradiados, el

cociente de azufre es alto para todas las muestras y es mayor en las regiones de color con lo que es posible asociar el azufre (S) al pigmento (el cociente de rayos X es más grande que para elementos como plomo y zinc que sólo se han asociado a contaminación). Además su concentración es mayor en las muestras originales que las muestras restauradas por lo que puede suponerse que el origen del azufre presente es debido también a contaminación.

En la sección 3.4.1 del análisis PIXE a la atmósfera se observó que la concentración Pb y el Zn es mayor en las áreas expuestas a la atmósfera que en las del interior del estuco, por lo que estos dos elementos podrían estar asociados a contaminación, sin embargo en el análisis α -IXE es más difícil hacer dicha comparación debido a las limitaciones técnicas que existen en cuanto a la irradiación en el vacío, ya que sólo se irradiaron las zonas expuestas al medio ambiente y no hay punto de referencia (región de estuco) para comparar.

Muestra	S-K α /Ca-K α	Cl-K α /Ca-K α	Ti-K α /Ca-K α	V-K α /Ca-K α	Cr-K α /Ca-K α	Mn-K α /Ca-K α	Fe-K α /Ca-K α	Zn-K α /Ca-K α	Pb-L β /Ca-K α
M1	0.0198	0.0324	0.0012	0.0006	-	0.0002	0.0260	0.0001	-
M1	0.0121	0.0171	0.0004	0.0005	-	0.0001	0.0148	0.0001	-
M2	0.0381	0.0144	0.0159	0.0026	-	0.0001	0.0156	-	-
M3	0.1293	0.0408	0.0076	0.0079	-	0.0031	0.0306	0.0017	0.0005
M4-oscuro	0.0112	0.0280	0.0011	0.0005	-	0.0003	0.0045	0.0005	-
M4-clara	0.0750	0.0340	0.0010	0.0010	-	0.0006	0.0035	0.0007	-
M5-gris	0.0455	0.0215	0.0007	-	0.0002	0.0001	0.0003	0.0002	-
M5-blanco	0.0498	0.0363	0.0016	-	0.0003	0.0003	0.0049	0.0003	0.0001
M5-roja	0.0455	0.0280	0.0005	-	0.0002	0.0002	0.0025	0.0002	-
M6-blanco	0.0253	0.0314	0.0008	0.0007	-	0.0004	0.0032	0.0001	-
M6-rojo	0.0256	0.0323	0.0008	0.0007	-	0.0004	0.0033	0.0001	-
M6-blanco	0.0297	0.0323	0.0010	0.0007	-	0.0004	0.0025	0.0002	0.0001
M7a-blanco	0.0042	0.0035	0.0007	0.0009	-	0.0001	0.0020	-	-
M7a-negro	0.0240	0.0159	0.0032	0.0024	-	0.0005	0.0138	0.0009	0.0001
M7a-amarillo	0.0408	0.0312	0.0033	0.0026	-	0.0009	0.0126	0.0010	0.0001
M7b-amarillo	0.0588	0.0141	0.0003	0.0004	-	0.0002	0.0020	-	-
M7b-negro	0.0578	0.0139	0.0004	-	0.0002	0.0002	0.0020	-	-
M7b-amarillo c	0.0213	0.0095	0.0008	-	0.0002	0.0001	0.0053	0.0001	-

Tabla 3.4. Resultados cualitativos del análisis α -IXE. Rayos X normalizados.

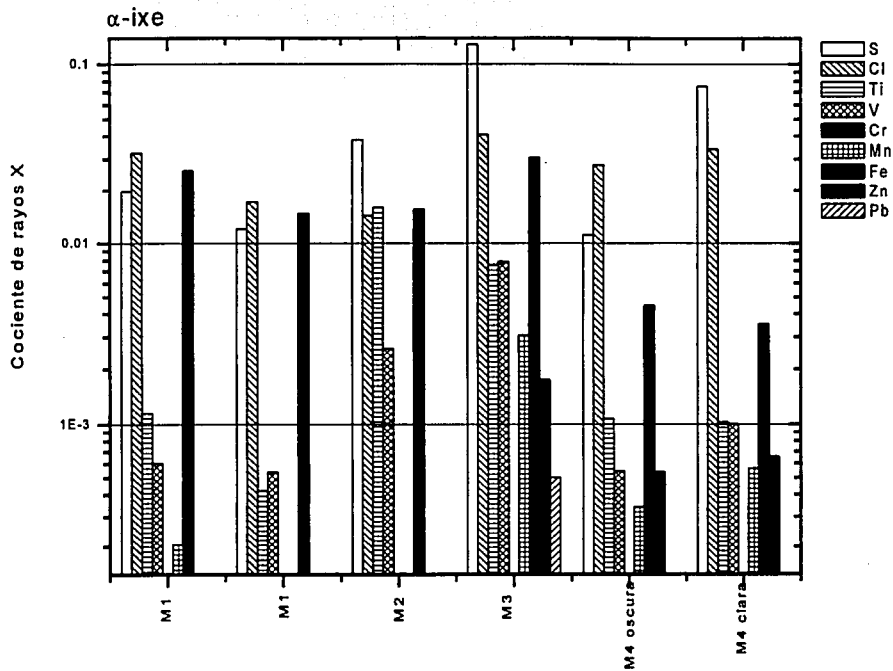


Figura 3.8a Resultados α -IXE. Rayos X normalizados por Ca-K α

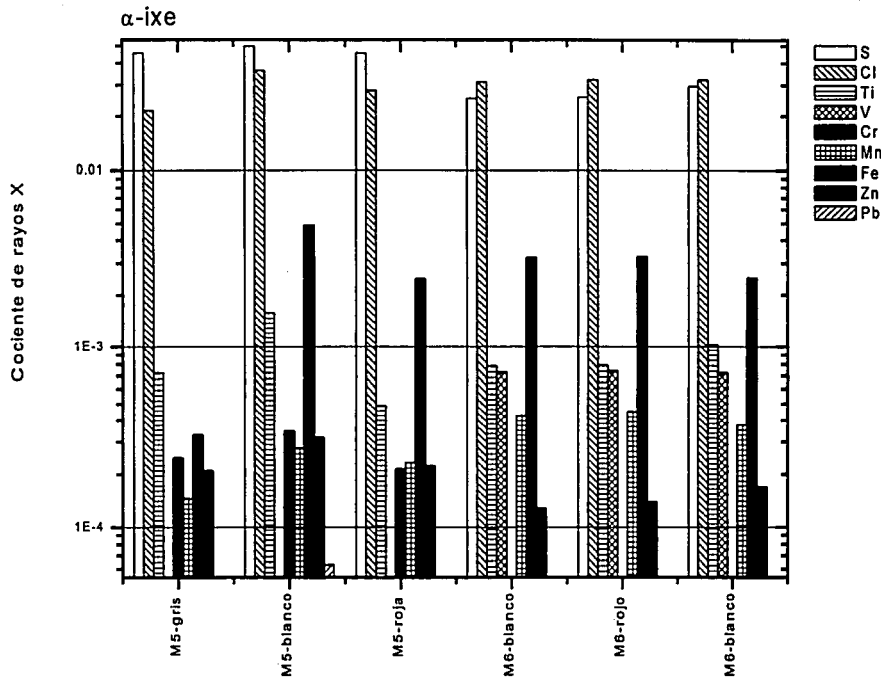


Figura 3.8b Resultados α -IXE. Rayos X normalizados por Ca-K α

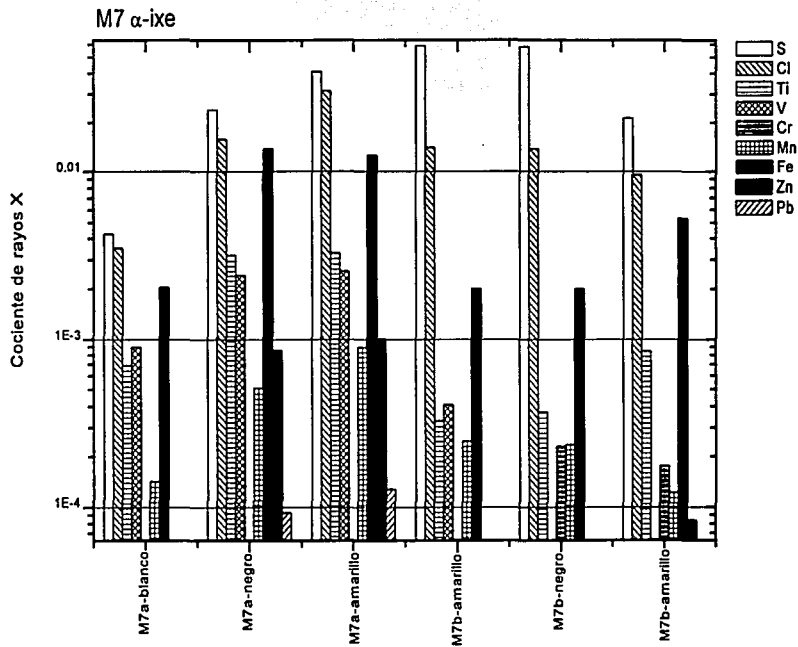


Figura 3.8c Resultados α -IXE. Rayos X normalizados por Ca-K α

En cuanto a la técnica RBS, primero se realizó un análisis cualitativo para identificar los elementos presentes, un espectro RBS típico para una región con pigmento se muestra en la figura 3.9, se observan las señales características de los elementos O, Si, S, Ca, Fe, entre otros. Después se realizó el análisis cuantitativo por medio del programa RUMP^[32], se propone una concentración inicial y el programa se ajustan paulatinamente las concentraciones hasta obtener la máxima similitud entre el espectro experimental y el simulado. Los resultados de la composición elemental se presentan en la tabla 3.5, éstos resultados en por ciento (%) en peso se muestran en la tabla 3.6.

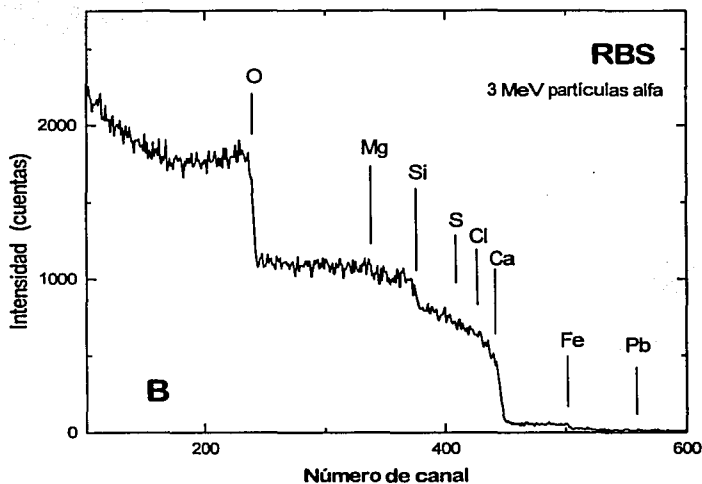


Figura 3.9 Espectro RBS

Al combinar la información del espectro RBS con el de α -IXE se determina de una manera muy completa la composición de la superficie de la muestra. Cabe señalar que la técnica RBS permite observar la variación de composición respecto a la profundidad,

mientras PIXE proporciona información de la composición promedio de la superficie analizada. En la figura 3.10 se presenta la composición atómica respecto al calcio de las distintas regiones irradiadas en cada muestra. Se observa que existe una gran variedad en cuanto a la composición elemental del aplanado, esto quizás debido al uso de materiales en los diferentes periodos históricos. No obstante, la presencia de plomo (Pb) y zinc (Zn) es notoria, en particular para las muestras de las áreas no restauradas. El azufre (S) también esta presente en todas las regiones que como ya se ha mencionado se a asociado al pigmento y a contaminación. magnesio (Mg) y silicio (Si) se observan en todas las muestras, los valores de los cocientes de concentración son considerables y se han asociado a minerales constituyentes del estuco y del aplanado.

Al comparar los espectros RBS (figura 3.11) de las muestras de las áreas restauradas con los de las muestras no intervenidas, se observa que los perfiles de concentración de Fe determinados, son más homogéneos en la muestra M2, tratada mediante la aplicación de nuevo vitriolo de hierro "aguado" (FeSO_4) aplicado al viejo aplanado y que, para la muestra M1 tratada mediante nuevo vitriolo de hierro, se observa un perfil de concentración de hierro (Fe) y calcio (Ca) en un espesor de $0.6 \mu\text{m}$ que va de 3 a 1.2 y de 1.5 a 2.5 de composición atómica para hierro (Fe) y calcio (Ca), respectivamente. El perfil de concentración elemental observado para el acabado de M2 es similar al observado para las muestras no restauradas, con lo cual puede proponerse que el método de vitriolo de hierro "aguado" fue el que se uso antiguamente para aplicar el pigmento sobre el aplanado de cal.

Tanto el análisis a la atmósfera como el análisis a vacío realizados, pueden extenderse al estudio de pintura mural^[33]. Si bien existen ciertas limitaciones técnicas ya que aún no es posible analizar un material por las espectroscopías RBS y PIXE de manera simultánea a la atmósfera, el equipo para esto se está desarrollado y se espera que en un futuro no muy lejano ésto sea posible. Mientras tanto es necesario obtener una muestra cuyas dimensiones dependerán del contexto en el que se encuentren y del problema a resolver, y puede ser tan grande como sea posible transportarla o tan pequeña como una lenteja. Ambas técnicas además poseen la ventaja de ser un análisis muy rápido, el tiempo aproximado por cada irradiación es de 10 min.

Muestra	O	Mg	Al	Na	Si	P	S	Cl	Fe	Zn	Sr	Pb
M1	11.3	1.00	-	-	2.20	-	0.53	0.53	2.00	0.29	-	0.003
M2	3.5	-	-	-	0.07	-	0.05	0.03	0.08	-	-	-
M3	70.0	9.25	5.75	3.75	14.50	-	0.75	-	1.08	0.25	0.050	0.138
M4	4.4	0.26	-	-	0.36	-	0.21	0.10	0.03	0.01	-	0.001
M5-gris	5.6	-	-	-	1.60	-	0.10	0.10	0.04	0.01	-	0.001
M5-blanco	20.0	2.73	1.36	-	6.36	-	0.55	0.55	0.15	0.02	-	0.005
M5-rojo	5.4	0.29	-	-	0.88	-	0.18	0.24	0.03	0.01	-	0.001
M6-claro	4.3	-	-	-	0.38	-	0.08	0.21	0.03	0.01	-	0.002
M6-rojo	4.4	-	-	-	0.39	-	0.09	0.22	0.03	0.01	-	0.002
M6-claro	4.9	-	-	-	0.68	-	0.10	0.18	0.03	0.01	-	0.026
M7-blanco	4.3	-	-	-	0.48	-	0.17	0.26	0.04	0.00	-	-
M7-negro	13.1	1.38	2.13	-	2.50	0.13	0.48	0.25	0.37	0.05	0.013	0.013
M7-amarillo	12.2	2.50	1.67	-	1.94	0.06	0.33	0.33	0.19	0.04	0.011	0.006
M7-amarillo	3.6	-	-	-	0.07	-	0.07	0.02	0.02	-	-	-
M7-amarilloc	4.4	-	-	-	0.57	-	0.14	0.14	0.06	0.01	-	0.001

Tabla 3.5 Resultados del análisis RBS. Composición estequiométrica. Incertidumbre \pm 7%

Elemento	O	Mg	Al	Na	Si	S	Cl	Ca	Fe	Zn	Sr	Pb
M1	39.6	5.3	-	-	13.5	3.74	4.13	8.76	24.4	0.38	-	0.12
M2	52.6	-	-	-	1.76	1.51	1.11	37.68	4.03	-	-	-
M3	51.6	10.4	7.16	3.98	18.8	1.11	-	1.85	2.77	0.75	0.2	1.31
M4	52.8	4.7	-	-	7.63	4.98	2.75	30.35	1.30	0.38	-	0.16
M5-gris	48.8	-	-	-	24.5	1.75	1.93	21.83	1.1	0.21	-	0.11
M5-blanco	46.4	9.6	5.34	-	25.9	2.54	2.32	5.82	1.18	0.17	-	0.14
M5-rojo	49.6	4.1	-	-	14.1	3.22	4.75	22.84	1.03	0.22	-	0.14
M6-claro	51.9	-	-	-	8.05	2.04	5.64	30.23	1.42	0.42	-	0.26
M6-rojo	52.5	-	-	-	8.13	2.06	5.70	29.65	1.26	0.36	-	0.33
M6-claro	50.9	-	-	-	12.2	2.15	4.16	25.81	0.94	0.22	-	3.47
M7-blanco	52.7	-	-	-	10.2	4.22	0.70	30.35	1.65	0.21	-	-
M7-negro	45.4	7.2	12.4	-	15.2	3.29	-	8.66	4.45	0.71	-	0.56
M7-amarillo	44.9	13.9	10.3	-	12.5	2.45	2.71	9.20	2.49	0.58	-	0.26
M7-amarillo	55.4	-	-	-	1.9	2.22	0.61	38.86	0.97	-	-	-
M7-amarillo c	51.5	-	-	-	11.7	3.33	3.68	29.14	0.23	0.27	-	0.17

Tabla 3.6 Resultados RBS % en masa. Incertidumbre \pm 7%

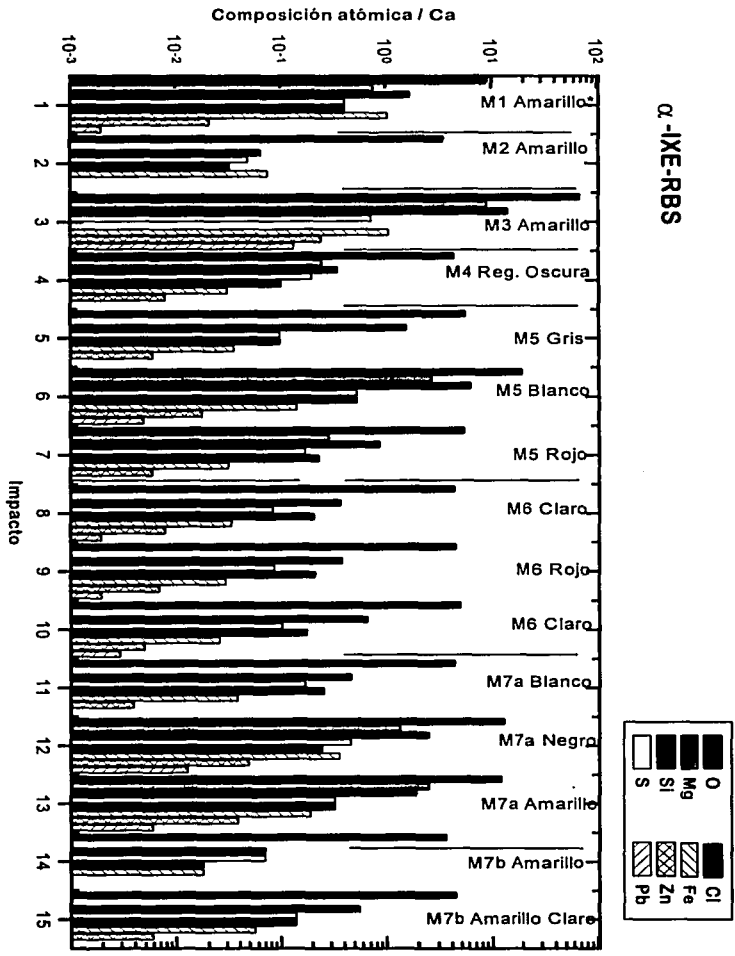


Figura 3.10 Resultados α-IXE-RBS

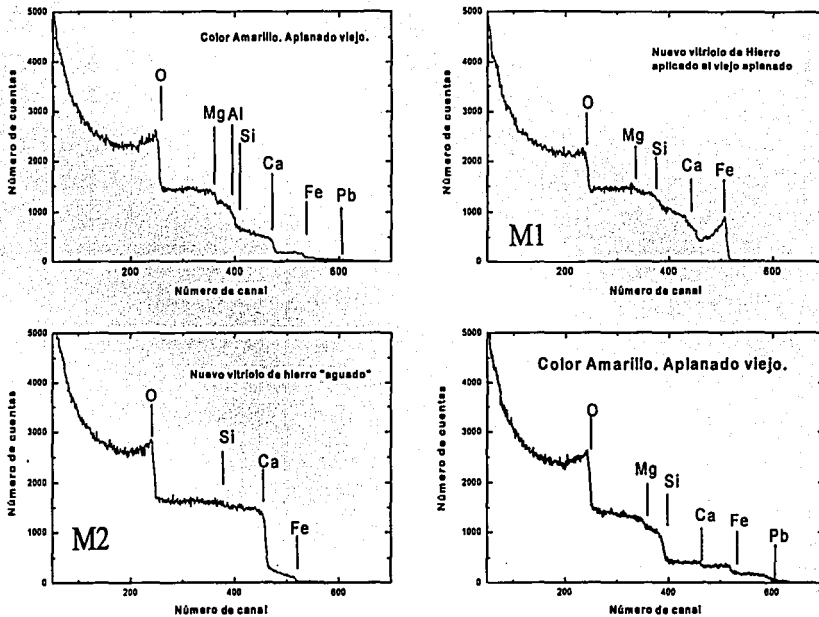


Figura 3.11. Comparación de espectros RBS

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

Conclusiones

Del estudio realizado se concluye que mediante el uso de las técnicas PIXE y RBS es posible caracterizar la composición elemental de aplanados de estuco de una manera no destructiva y rápida ya que la muestra puede ser utilizada para otro tipo de estudios y cada irradiación toma alrededor de 10 min.

Los resultados cualitativos de PIXE son concluyentes para determinar asociaciones entre elementos, pigmentos y efectos de contaminantes ambientales. Los resultados cuantitativos confirman tendencias de los resultados cualitativos. Por lo anterior dependiendo del objetivo del análisis puede bastar un análisis cualitativo para obtener la información requerida.

En este caso, se ha asociado el contenido de hierro (Fe) al pigmento amarillo, y plomo (Pb) y zinc (Zn) a contaminación, En cuanto al azufre (S) que puede estar asociado al pigmento (FeSO_4), se observan altas concentraciones lo cual indica que además debe haber una contribución debida a contaminación ambiental.

Los acabados de las muestras restauradas pueden diferenciarse mediante el análisis simultáneo PIXE-RBS empleando haces de partículas alfa, éstos penetran menos que los protones y la profundidad analizada es alrededor de 10 μm , por lo que los datos obtenidos proporcionan mayor información de la capa pigmentada .

Así, el método conocido como "nuevo vitriolo de hierro aguado" es similar a los aplanados de la muralla de San Juan Puerto Rico. La recomendación acerca de usar el método mas parecido al original o no, dependerá del tipo de restauración que se quiera efectuar ya que en ocasiones se desea una restauración lo más parecida a la original, pero en otros casos lo que se prefiere es una restauración que permita distinguir entre el original y la intervención de conservación o restauración. La aplicación de métodos tradicionales de análisis difícilmente podría permitir distinguir el acabado empleado en los aplanados.

Sin lugar a duda, el problema del grado de heterogeneidad de la muestra representa el mayor obstáculo para resolver y dar significado al análisis debido a la sensibilidad y los intervalos de detección de las técnicas. Su aplicación y la interpretación de resultados requiere de cuidado y del conocimiento de los diversos factores involucrados en el problema de estudio (como son: composición de los materiales, deterioro y agentes externos como contaminación y trabajos de conservación y restauración previos).

Esta metodología puede extenderse para el estudio de pintura mural y bienes culturales de naturaleza similar.

Se pone en evidencia que la realización de este tipo de investigación, la cual por su carácter no destructivo y su sensibilidad, es fundamental para el estudio y la conservación del patrimonio cultural.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

Referencias

- [1] M. Menu. "External beam applications to painting materials". *Nucl. Instr. and Meth B*, Vol. 75, 1993, 469.
- [2] W. Xiankang, Z. Xianzhou, Y. Fijia. "Archaeological applications of PIXE an IXX for paperlike objects at Fudan University". *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 75, 1993, 458.
- [3] C. Neelmeijer, H. Matthes. W. Pfsdorf. H. P. Schramm. C. Wendt. "External proton beam analysis of organic and inorganic art objects". *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 51, 1990, 140.
- [4] V. Rodríguez-Lugo, et al. "Study of prehispanic wall paintings from Xochicalco, México", using PIXE, XRD, SEM and FTIR, *J. of Radioanalytical and Nucl. Chem.* Vol. 240, No.2, 1999 pp. 561-569.
- [5] E. Johansson, J.L. Campbell. *PIXE: A novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley, Chichester, 1988.
- [6] J.R. Bird, P. Duerden, D.J. Wilson, *Nucl. Sci. Appl B* Vol. 1, 1983, pp.35-516.
- [7] G. Demortier. "Review of recent applications of high energy microprobes in arts and archaeology". *Nucl. Instr. Meth.* B54, 1991, p.334.
- [8] Z. Smith, P. Kos. Elemental analysis of celtic coins. *Nucl. Instr. Meth.* B3, 1984, p.416.
- [9] G. Demortier. *Essentials of PIXE and RBS for Archaeological porpouses, in Aplications of Ion Beam Analysis Techniques to Aris and Archaeometry*, M.A.Respaldiza y J. Gómez Camacho eds., Universidad de Sevilla, 1997, p.125.
- [10] T. Tuurnala, A. Hautojärvi. "Examination of oil paintings by using a PIXE/PIGE combination". *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 14, 1986, 70
- [11] *Recommendations of the Expert Committee Regarding the San Juan Puerto Rico Fortifications*, San Juan Puerto Rico, 1999.
- [12] D. Cruz-Garritz, J.A. Chamizo, A. Garritz. Estructura Atómica, Un Enfoque Químico. Addison-Wesley Iberoamericana, E.U.A., 1991, p.144.
- [13] E. Koltay. "Proton Induced X Ray Emission". *Spectroscopy in Atomic and Solid State Physics*. NATO ASI, Series B, Vol.187, Plenum Prees, N.Y., 1988.
- [14] S.A. E. Johansson, T.B. "Johansson. Analytical Application of particle induced X-ray emission". *Nucl. Instr. Meth.* 137, 1976, p.473.
- [15] J.L. Ruvalcaba-Sil, *Análisis elemental cuantitativo mediante técnicas nucleares de piezas arqueológicas*. Tesis licenciatura, Fac. de Ciencias, UNAM., 1993

- [16] J.L. Ruvalcaba-Sil. "Estudios arqueométricos mediante las técnicas PIXE y RBS", *Antropología y Técnica*, Inst. de Inv. Antropológicas, UNAM. En prensa, 1999
- [17] F. Folkmann. "Analytical use of ion-induced X-rays", *J. Phys.* E8, 1975, p. 429.
- [18] J. Miranda, *Técnicas analíticas de origen nuclear, un curso introductorio*. Departamento de Física Experimental, Instituto de Física, UNAM. México, 2000.
- [19] W.F.Chu, J.M. Mayer, M. A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press. E.U.A., 1978.
- [20] Guía y Mapa Oficial. El Sitio Histórico de San Juan Puerto Rico. Servicio Nacional de Parques. Departamento de lo Interior. E.U.A., 1999.
- [21] National Park Service. *Old San Juan Walls Stucco Survey*. Report Prepared for the Group of International Experts. San Juan, Puerto Rico., 1999.
- [22] T.B Brill, *Light and its interaction with art and antiquities*. N.Y. Plenum Press E.U.A 1980.
- [23] T. C. Patton. *Pigment Handbook*. Wiley- Interscience Publication. John Wiley & Sons, E.U.A. 1973.
- [24] Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*, third ed. Vol.13. Wiley-Interscience, E.U.A., 1981.
- [25] Z. Goffer. *Archaeological Chemistry, a Sourcebook on the Applications of Chemistry to Archaeology*. John Wiley & Sons, E.U.A., 1980.
- [26] D. H. Solomon and D. G. Hawthorne. *Chemistry of Pigments and Fillers*. Krieger Publishing Company. E.U.A., 1991.
- [27] www.munsell.com
- [28] L. Giuntini, P.A. Mando. "External Beam RBS in an Unenclosed Helium Environment", *Nucl. Instr. and Meth. B*, Vol. 85, 1994, 774.
- [29] J.L. Ruvalcaba , M. Monroy, J.G. Morales y K. López. *The new external set-up of the Pelletron Accelerator at UNAM, México*, Ninth International Conference on PIXE and its Analytical Applications, Guelph. Canada, 2001, p. 62.
- [30] P. Van Espen, H. Nulles and W. Maenhaut. *Microbeam Analysis*, Newburry San Francisco Press, San Francisco, 1979.
- [31] J. Miranda, O.G. de Lucio, E. Santillana, M. Lugo, D.L. Aguilar. *Resúmenes del XI Congreso Nacional de Física*, Sociedad Mexicana de Física, México, Monterrey. 1997, p.27.

[32] L.R. Doolittle. "A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis". *Nuclear Instruments and Methods B* **15**, (1986), 227.

[33] G. Demortier and A. Adriaens. *Ion Beam study of art and archaeological objects*. European Communities, Belgium, 2000.