# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



#### FACULTAD DE CIENCIAS

Análisis no Destructivo para Caracterización *In Situ* de Pintura Mural Colonial

 $T \hspace{1cm} E \hspace{1cm} S \hspace{1cm} I \hspace{1cm} S$ 

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**FISICA** 

PRESENTA:

Malinalli Wong Rueda



DIRECTOR DE TESIS: Dr. José Luis Ruvalcaba Sil





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.

# Dedicado a

Mi familia y a todas y cada una de las personas que a través de sus enseñanzas y su infinito amor me han ayudado a ser lo que el día de hoy soy.

"There is no path that lets me live my life other than this path. Therefore I walk this path." (Anónimo)

"El arte es yo; la ciencia es nosotros" (Claude Bernard)

# Agradezco a mi comité de tesis por la revisión minuciosa de este trabajo:

**Presidente:** Dr. Lauro Bucio Galindo Instituto de Física UNAM

Vocal: Mtra. Sandra Zetina Ocaña Instituto de Investigaciones Estéticas UNAM

**Secretario:** Dr. José Luis Ruvalcaba Sil Instituto de Física UNAM

**Suplente:** Dra. Ana María Soler Arechalde Instituto de Geofísica UNAM

**Suplente:** Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz Instituto de Investigación en Materiales UNAM

# Agradecimiento especial

- A los proyectos: CONACYT 131944 Móvil II, PAPIIT UNAM IN403210 ANDREAH, y IN402813 ANDREAH II, que apoyaron el estudio no destructivo *in situ*, llevado a cabo con los equipos portátiles, de las colecciones nacionales de patrimonio cultural. Así como en el desarrollo de las metodologías empleadas en esta investigación.
- A los proyectos CONACYT 131944 Móvil II y al proyecto PAPIIT UNAM IN402813 ANDREAH II que me proporcionaron una beca de licenciatura para la realización de esta tesis.

Al proyecto PAPITT UNAM IN401710-2 que apoyó al estudio de la pintura mural en los conventos de Hidalgo ubicados en los municipios de Epazoyucan, Actopan e Ixmiquilpan, en colaboración con el laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte del Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM.

# Agradecimientos

- A mi familia: José Alfredo Wong León, Ma. Elena Rueda López, Darío Wong Rueda, Ma. Lucía Wong León y Ma. Luisa León Benitez que pese a todo siempre estuvo conmigo, firme, apoyándome y aguantando hasta el final.
- A Héctor M. Mejía Díaz (Pizke), por todo su apoyo, la paciencia y la paz interior compartida en todo el tiempo que tenemos juntos.
- A mis amigos y en especial a la banda de la facultad: Gustavo E. García de Jesús, L. Abraham García Hernández, David Porta Zepeda, J. Antonio Fragoso Urosa, Omar Franca Santiago, Ricardo A. Cortés Martín y Rafael Alapisco Arámbula. Ya que siempre encontramos la forma de ayudarnos, desvelarnos haciendo tareas y salir adelante aprendiendo a reírnos de cosas que no creíamos que fuesen posibles reír.
- Al Dr. José Luis Ruvalcaba Sil por darme la oportunidad de trabajar en varios proyectos de estudio del patrimonio artístico y cultural del país y en especial en este proyecto de pintura mural, que se convertiría en mi tesis.
- Al Dr. Pieterjan Claes por practicar su español con las varias revisiones preliminares de esta tesis, por su paciencia y ayuda en la redacción y el formato y por guardar el equilibrio en los andamios de Ixmiguilpan en condiciones extremas.
- Al Dr. Edgar Casanova por haber hecho de principio a fin el estudio de espectroscopia Raman y SERS y contarnos esas buenas historias de la vieja escuela cubana en los viajes.
- A los Minions por el arduo trabajo que hicimos juntos en los conventos, por todos los buenos ratos de trabajo contra viento, lluvia, frío y otras adversidades: Ma. Angélica García Bucio, Mayra D. Manrique Ortega, Shannon Taylor, Aurore Lemoine, Valentina Aguilar Melo y Dulce Ma. Aguilar Téllez.
- Al personal del laboratorio Pelletrón del Instituto de Física de la UNAM por soportarnos dando tumbos y conciertos en las instalaciones: Karim U. López Guzmán, Francisco J. Jaimes Beristein y Mauricio Escobar Reyes.
- A las investigadoras del LDAO-IIE de la UNAM por su paciencia y por brindarnos todos sus conocimientos en conjunto para la elaboración de este proyecto: Sandra Zetina Ocaña, Elsa Arroyo Lemus, Eumelia Hernández Vázquez y Tatiana Falcón Álvarez.
- Especial agradecimiento a Eumelia Hernández Vázquez y Dulce María Aguilar Téllez por tomar las hermosas fotografías de los murales de esta tesis.

# Índice de contenido

litulo	<u>Pagina</u>
Introducción	1
Objetivo del estudio	6
Hipótesis	6
Capítulo 1: Pintura Mural y estudios realizados sobre ella	7
1.1 Historia de la pintura mural	7
1.2 La pintura mural en México	11
1.3 Técnicas de pintura mural	13
A. Pintura mural al fresco	14
B. Técnicas en seco	15
1.4 Estudios realizados por medio de técnicas no destructivas	
in situ para pintura mural	17
1.5 Otros estudios que involucran técnicas no destructivas	
para el estudio de pintura mural en México y el mundo	18
Capítulo 2: El objeto de estudio: La pintura mural colonial	
de los conventos de Epazoyucan, Actopan e Ixmiquilpan	21
2.1 Las órdenes evangelizadoras de la Nueva España	21
2.1.1 La orden de los agustinos	21
2.2 Iglesia y ex convento de San Andrés Apóstol en Epazoyucan	23
2.2.1 Los murales de Epazoyucan	24
2.3 Iglesia y ex convento de San Nicolás Tolentino en Actopan	26
2.3.1 Los murales de Actopan	28
2.4 Iglesia y ex convento de San Miguel Arcángel en Ixmiquilpan	30
2.4.1 Los murales de Ixmiquilpan	31
2.5 Pigmentos y la paleta novohispana	34
Capítulo 3: Técnicas espectroscópicas	36
3.1 Espectroscopía y técnicas espectroscópicas 3.1.1 Espectroscopía atómica	36 38

3.1.2 Espectroscopía molecular	40
Capítulo 4: Fundamentos teóricos de espectroscopía atómica y molecular	42
4.1 Espectroscopia atómica y molecular	42
4.1.1 Átomos y moléculas	43
4.1.2 El modelo atómico	43
4.1.3 Moléculas y enlaces químicos	45
4.1.4 Momento bipolar	46
4.1.5 Estructura molecular	47
4.1.5.1 Geometría molecular	47
4.1.5.2 Orbitales moleculares y teorías de enlace	47
4.2 El espectro electromagnético	49
4.3 Interacción de la radiación con la materia	50
4.3.1 El fenómeno visto desde el punto de vista atómico	50
4.3.2 Efecto fotoeléctrico y efecto Compton	53
4.3.2.1 Efecto fotoeléctrico	53
4.3.2.2 Sección eficaz de Thompson y sección eficaz del efecto fotoeléctrico	54
4.3.2.3 Efecto Compton	55
4.3.2.4 Sección eficaz del efecto Compton	57
<ul><li>4.3.3 El fenómeno visto desde el punto de vista molecular</li><li>4.3.3.1 Niveles energéticos y transiciones</li></ul>	59 59
4.3.3.2 Interacción de la radiación electromagnética con la molécula	64
4.3.3.3 Ley de Beer-Lambert-Bouger	65
4.4 Técnicas de espectroscopía atómica y molecular	67
4.4.1 Técnicas de espectroscopía atómica	67
4.4.1.1 Rayos X	67
4.4.1.2 Fluorescencia de Rayos X	69
A. Emisión de radiación continua y Bremsstrahlung	69
B. Radiación característica e ionización del átomo	70
C. Series espectrales	72
D. Líneas satélites y efecto de los electrones de valencia	74
E. Intensidad de los rayos X característicos	75
4.4.1.3 Fluorescencia UV	76
A. Luz ultravioleta	77
4.4.2 Técnicas de espectroscopía molecular	77
4.4.2.1 Espectroscopía Raman	77
A. Modelo de transferencia energética y efecto Raman	77

B. Obtención del espectro Raman	78
C. Funcionamiento del dispositivo	79
4.4.4.2 Espectroscopia Raman y SERS	80
4.4.4.3 Espectroscopía de infrarrojo	82
A. Radiación infrarroja	82
B. Funcionamiento del dispositivo	83
Capítulo 5: Metodología e instrumentación, condiciones para el estudio	85
5.1 Metodología de Estudio	85
5.2 Instrumentación y condiciones del estudio	87
5.2.1 Fluorescencia Ultravioleta	88
5.2.1.1 Fluorescencia UV aplicada	89
5.2.2 Fluorescencia de rayos X	89
A. Características para la medición	92
5.2.2.1 Fluorescencia de rayos X aplicada	93
5.2.3 Espectroscopia Raman	94
5.2.3.1 Espectroscopia Raman aplicada	97
5.2.4 Espectroscopía infrarroja	98
5.2.4.1 Espectroscopia infrarroja (FT-IR) aplicada	99
Capítulo 6 Resultados y discusiones del estudio	101
6.1 Resultados generales del análisis realizado en cada uno de los conventos	101
A. Fluorescencia UV	101
6.1.1 Epazoyucan: Iglesia y Ex convento de San Andrés Apóstol	104
A. Fluorescencia de rayos X	104
B. Espectroscopía Raman	109
C. Tabla de resultados generales del análisis en San Andrés	
Apóstol Epazoyucan	109
<ul><li>6.1.2 Actopan: Iglesia y Ex convento de San Nicolás Tolentino</li><li>A. Fluorescencia de rayos X</li></ul>	111 111
B. Espectroscopía Raman	116
C. Tabla de resultados generales del análisis en San	
Nicolás Tolentino, Actopan	117
6.1.3 Ixmiquilpan: Iglesia y Ex convento de San Miguel Arcángel	119
A. Fluorescencia de rayos X	119
B. Espectroscopía Raman	124
C. SERS	125
D. Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)	127

E.	Tabla de resultados generales del análisis en San	
Mig	guel Arcángel, Ixmiquilpan	130
6.3 Comparación	general por cada uno de los conventos	132
6.4 Propuestas p	ara el estudio	136
Capítulo 7: Conclusiones		138
Apéndice A.1 Tabla de pigr	nentos	140
•	álisis sobre pintura mural. Imágenes de los	
puntos realizados con XRF	, Raman y FT-IR y tablas de datos generales	145
Referencias		164

### Introducción

"Si no sabes a dónde vas, detente, vuelve la vista atrás y recuerda de dónde vienes".

La historia de la humanidad no se puede desligar de los diferentes avances científicos, tecnológicos, artísticos y culturales que la han acompañado a lo largo de los siglos. Los objetos que hoy en día conocemos son el resultado de una serie de procesos históricos y evolutivos del hombre. Dependiendo de su función dentro de la vida cotidiana, estos objetos constituyen uno de los rasgos característicos de cada cultura. Así cada uno cumple con una función específica, ya sea un propósito tecnológico, funcional, e inclusive decorativo, tal es el caso de diferentes obras de arte realizadas en diferentes materiales. Hoy en día todos estos objetos forman parte del patrimonio artístico, histórico y cultural de una nación. En este trabajo en particular el arte, la ciencia y la tecnología forman un estrecho lazo, ninguno de estos tres grupos puede ser considerado aparte de los otros dos a fin de establecer una explicación histórica, material y cultural de nuestro objeto de estudio.

El estudio del patrimonio artístico y cultural es un campo complejo, por lo cual es necesario valerse de diversas herramientas que proveen diversas disciplinas para poder obtener información específica sobre los diferentes objetos. Estas se pueden dividir en dos grandes campos: las artes y humanidades, en donde se encuentran la restauración, la historia, la antropología, la arqueología; y las ciencias puras. La parte científica de este estudio se puede englobar a su vez en la ciencia de materiales<sup>1</sup>, disciplina que emplea conocimientos de ciencias tales como la física, química, biología, matemáticas y geología entre muchas otras, así como las técnicas y herramientas de la ingeniería. Obteniendo la mayor cantidad de información sobre el objeto de estudio, el cual podrá situarse dentro de un contexto histórico, artístico, cultural y material desde un análisis macroscópico hasta la identificación de su composición elemental.

De acuerdo con el contexto y las diferentes necesidades que se tengan dentro del estudio, se pueden emplear diferentes técnicas para el análisis de los objetos. Las técnicas espectroscópicas no invasivas constituyen el eje de este estudio ya que permiten realizar un análisis del material de tipo no destructivo. Éstas se basan en la interacción de la radiación con la materia con lo que se puede obtener un estudio detallado del objeto sin necesidad de interactuar con él u obtener una muestra que permita identificar su composición elemental<sup>2</sup>. Existen diferentes técnicas espectroscópicas, pero en este caso particular se seleccionaron tres técnicas principales, debido a que se complementan entre sí y por las características portátiles de los equipos estas son: fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia Raman y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés).

En este trabajo el objeto de estudio lo conforman diferentes pinturas murales que pertenecen a la época colonial. Estas se encuentran en tres ex conventos Agustinos en el estado de Hidalgo, en los municipios de Epazoyucan, Actopan e Ixmiquilpan. Este estudio forma parte de un proyecto de mayor escala y se llevó a cabo gracias a los proyectos: CONACYT 131944 Móvil II, PAPIIT UNAM ANDREAH IN403210 e IN02813 por parte del área de física experimental del Instituto de Física de la UNAM (IF-UNAM), en coordinación con el Laboratorio de Diagnóstico de Obras de Arte del Instituto de Investigaciones Estéticas de la UNAM (LDOA-IIE), en donde se propuso este trabajo por medio del proyecto PAPIIT *El pincel del Tlacuilo* IN401710-2.

Se analizaron un total de nueve pinturas: dos en Epazoyucan, tres en Actopan y por último cuatro en Ixmiquilpan. La decoración de cada uno de los ex conventos posee estilos artísticos diferentes entre sí, pero todas las pinturas coinciden en representar escenas importantes para la evangelización de los pueblos indígenas. Se sabe que la orden de los agustinos le daba una gran importancia a las artes, esta es una de las razones por las cuales se eligieron estos lugares, además del estado y la variedad de la pintura mural que poseen a diferencia de otras iglesias y ex conventos de la época<sup>3</sup>.

Debido a que la pintura mural forma parte del inmueble es imposible tratar de mover el objeto para su análisis en laboratorio, por lo que, para realizar esta investigación por medio de técnicas espectroscópicas no destructivas, fue necesario acondicionar los equipos para llevar cabo un análisis *in situ*. Los equipos se volvieron portátiles a fin de trabajar bajo las diferentes condiciones, arquitectónicas y ambientales. Se contó además con la ayuda de otros dispositivos y materiales que se instalaron en cada uno de los sitios de análisis.

El primer lugar donde se llevó a cabo este estudio fue el ex convento de San Andrés Apóstol en Epazoyucan, el siguiente fue la iglesia y ex convento de San Nicolás Tolentino en Actopan. En ambos se realizaron los análisis con las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopia Raman. Por último en la iglesia y ex convento de San Miguel Arcángel en Ixmiquilpan se implementaron ambas técnicas, en conjunto con la espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y la espectroscopia Raman implementada con SERS, técnica aplicada por primera vez en un estudio de esta naturaleza. En todos los ex conventos, en coordinación con el LDOA-IIE, se implementó la técnica de imagen de fluorescencia UV para poder realizar una inspección preeliminar con la que se pudo identificar diferentes zonas de estudio en las pinturas.

La iglesia y ex convento de San Andrés Apóstol en Epazoyucan se fundó alrededor del año de 1540<sup>4</sup>. En este lugar se analizaron dos pinturas murales *Descendimiento* y *Tránsito de la virgen María*, ambos murales presentan características pictóricas europeas que pueden

provenir de diferentes estampas flamencas que ilustran las sagradas escrituras<sup>4</sup>. La iglesia y ex convento de San Nicolás Tolentino en Actopan se fundó alrededor del año de 1550<sup>4</sup>. En este lugar se analizaron tres pinturas, dos de ellas forman parte del conjunto conocido como el Cubo de la escalera, mientras que la tercera, que se encuentra a la entrada de dicha estructura, no forma parte del conjunto y se cree que fue realizada posteriormente. Esta pintura lleva por nombre retrato de Juan o Ivan Inica de Actopan y Pedro de Izcuincuitlapilco junto con el fraile fray Martín de Asebeido, en el conjunto del cubo de la escalera se seleccionó la pintura San Agustín arrodillado ante Simpliciano y por último la obra Obispo no identificado. Por último en la iglesia y ex convento de San Miguel Arcángel en Ixmiquilpan, cuya fundación data alrededor del año 1560, se analizaron cuatro pinturas. Las primeras tres se encuentran en la nave principal de la iglesia y forman parte de una gran cenefa decorativa que representa una alegoría entre la lucha del bien y el mal. Dichas pinturas se nombraron de acuerdo a los temas principales que representan como: Guerrero jaguar, Guerrero coyote y Dragón, la cuarta y última pintura tiene por nombre El juicio final y se ubica en el claustro del ex convento.

Existen muchos datos acerca historia de los ex conventos, el periodo en el que fueron fundados y edificados, las similitudes que poseen en cuanto a su estructura arquitectónica y otros aspectos. Sin embargo, este estudio se enfoca solamente en el análisis de las escenas antes mencionadas por medio de las diferentes técnicas espectroscópicas. Para ello es importante conocer diferentes elementos en relación a la pintura mural, como lo son las diferentes técnicas que existen, los elementos que componen a la pintura y los diferentes pigmentos empleados principalmente durante la época. Una de las principales técnicas, es la técnica conocida como "fresco", pero también hay técnicas que se pueden aplicar en seco, con lo que se obtienen diferentes acabados. Los muros, o soportes de la pintura presentan diferentes características, empezando por sus dimensiones y composición, que afectarán directamente a la pintura hecha con diferentes pigmentos que a su vez son compuestos de diferentes elementos ya sean orgánicos e inorgánicos y que, dependiendo de ciertas condiciones pueden cambiar con el paso del tiempo.

Todos los murales poseen su propia historia. A través del tiempo muchos fueron cubiertos en su totalidad por una gruesa capa de yeso y cal siendo descubiertos siglos después. En algunos casos su estado de conservación fue bueno, pero en otros, el deterioro fue tal que se perdieron murales completos o detalles de los mismos. Después de retirar el encalado muchos de estos murales tuvieron que ser intervenidos para su conservación y restauración, tal es el ejemplo del exconvento de San Andrés Epazoyucan que fue restaurado en el año de 1964 a cargo del INAH<sup>5</sup> <sup>6</sup>.

Las técnicas espectroscópicas empleadas nos permitieron realizar diferentes tipos de análisis. Con la ayuda de la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) fue posible determinar los componentes elementales tanto de los pigmentos de cada una de las pinturas así como del enlucido debido al alcance de esta técnica. Ésta funciona prioritariamente sobre materiales de tipo inorgánico razón por la cual permite identificar pigmentos de origen mineral característicos de la pintura mural colonial, por ejemplo: el cinabrio o bermellón (color rojo-bermellón compuesto primordialmente por Sulfuro de Mercurio HgS) o el oropimente (color amarillo-ocre cuyo componente principal es el sulfuro de arsénico  $As_2S_3$ ).

Por otro lado tanto la espectroscopia Raman como la infrarroja proveen de información sobre los compuestos del material, al ser técnicas menos energéticas y superficiales, permiten la identificación concreta de materiales inorgánicos en base a su espectro de banda característico así como el análisis de materiales orgánicos, que no se pueden hacer con FRX. Se pueden identificar compuestos orgánicos de pigmentos como: el índigo (color azul que proviene del extracto de *Indigofera suffroctuosa e Isatis*) o algunas lacas como la laca de cochinilla (color rojo extracto del insecto *Coccus cacti*) o la laca de Granza (color rojo extracto de la raíz *Rubia tinctorum*) <sup>7</sup>. En el caso de espectroscopia Raman implementada con SERS se obtuvieron resultados importantes en cuanto a la reducción de la fluorescencia de la espectroscopia Raman normal.

Con espectroscopia infrarroja (FT-IR), implementada sólo en Ixmiquilpan, se logró analizar el enlucido, identificando la presencia de aceites en el mismo. Esta técnica en particular no permitió corroborar el tipo de pigmentos empleados en las pinturas debido a que el rango mínimo de alcance del equipo es mayor al de los espectros de banda de infrarrojo de los pigmentos identificados en Ixmiquilpan con FRX y espectroscopia Raman. Sin embargo, esta técnica no se descarta para estudios posteriores.

Este trabajo se ha dividido en dos secciones principales, la primera que contextualiza la naturaleza artística e histórica del objeto de estudio y la segunda que explica los fundamentos técnicos y teóricos sobre los que se asientan las técnicas espectroscópicas, así como su aplicación al estudio del patrimonio artístico y cultural. En la segunda sección se presentan y discuten los resultados generales además de las conclusiones del estudio. En la parte final de este trabajo se cuenta además con dos apéndices, el apéndice A1 expone a detalle las características de algunos pigmentos particulares cuyo uso se relaciona con la época novohispana y el apéndice A2 en donde se exponen las fotografías con los puntos de análisis realizados para cada técnica y las tablas de elementos encontrados con FRX.

La primera sección se compone de los capítulos 1 y 2. En el primer capítulo se muestra un panorama general sobre la historia de la pintura mural, la historia de la pintura mural en México, las diferentes técnicas empleadas en la pintura mural y por último antecedentes de estudios realizados con diferentes técnicas espectroscópicas sobre pintura mural alrededor del mundo y en el país, tanto en análisis *in situ* como algunos realizados sobre muestras en laboratorios. En el segundo capítulo se presenta el contexto histórico de los conventos donde se encuentran los murales, haciendo un énfasis en la orden de los agustinos en la Nueva España, en este capítulo se exponen también algunas características principales de la paleta de pigmentos empleada durante el periodo novohispano.

La segunda sección inicia en el tercer capítulo, donde se tratarán los fundamentos de introducción a la espectroscopia y se dan ejemplos de diferentes técnicas espectroscópicas que hoy en día existen para el análisis y caracterización de materiales (no necesariamente de patrimonio cultural). En el cuarto capítulo se exponen los fundamentos físicos que constituyen la base de las técnicas espectroscópicas empleadas en este estudio así como de una descripción detallada de cada una de ellas. El quinto capítulo describe la metodología del estudio junto con la instrumentación y las condiciones con las que se trabajaron. El sexto capítulo presenta los resultados generales del estudio en cada uno de los ex conventos con las diferentes técnicas implementadas, así como la discusión de los resultados obtenidos y las propuestas para estudios a futuro. Por último se presentan las conclusiones de este trabajo de investigación.

#### Objetivo del Estudio

Los objetivos principales de este trabajo son:

- ♣ Implementar y optimizar la metodología de caracterización de pintura mural por medio de técnicas espectroscópicas de carácter no invasivo, particularmente en las escenas de los murales de los tres ex conventos de Epazoyucan, Ixmiguilpan y Actopan.
- ♣ Emplear el análisis *in situ* a fin de determinar la composición y posible procedencia de los diferentes pigmentos que se usaron en la elaboración de las pinturas, así como las intervenciones posteriores hechas sobre estas. Esta información, en conjunto con el estudio interdisciplinario del proyecto permitirá establecer una ubicación temporal de realización de las pinturas así como su estado de conservación.

La información obtenida en cuanto a la materialidad de las pinturas pasará a formar parte del proyecto en general con lo cual, mediante la evaluación posterior y con la información completa recavada por las distintas disciplinas que lo componen, permitirá implementar las estrategias necesarias para la conservación y estudios a futuro de los murales.

## **Hipótesis**

La caracterización *in situ* de la pintura mural colonial por medio de técnicas espectroscópicas no invasivas permite un análisis no destructivo de nuestro objeto de estudio, la pintura mural colonial de los tres ex conventos del estado de Hidalgo.

En este tipo de análisis la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), de carácter elemental, se complementa con las técnicas de espectroscopia Raman y de espectroscopia infrarroja (FT-IR), de carácter molecular. La primera permite caracterizar los componentes inorgánicos de los diferentes materiales con que fueron realizadas las pinturas, mientras que Raman y FT-IR corroboran dichos elementos y caracterizan además los compuestos orgánicos empleados. El implementar estos dos tipos distintos de espectroscopia permite obtener la mayor información posible de los materiales con los cuales fueron realizados estos murales sin necesidad de tomar una muestra.

# Capítulo 1:

# Pintura mural y estudios realizados sobre ella

#### 1.1 Historia de la pintura mural

Un mural es una pintura bidimensional que ha sido plasmada sobre un muro o pared y por lo general las dimensiones de este cubren la totalidad de su soporte8. La historia de la pintura mural puede ser rastreada hasta el paleolítico, a las ilustraciones de la vida cotidiana que se hicieron durante este periodo se les conoce pintura rupestre y se han conservado hasta nuestros días gracias al equilibrio entre las paredes de roca, los pigmentos que se emplearon y el medio ambiente. Las pinturas más antiguas se pueden registrar entre los años 25,000-17,000 a.C., tal es el caso de la pintura llamada El panel de los leones en la cueva de Chauvet en Francia<sup>8</sup>, descubierta en 1994, esta pintura representa varias especies animales. Otro ejemplo famoso son las pinturas en las cuevas de Lascaux, en Dordogne, Francia las cuales datan entre 15,000 y 13,000 a.C9. Se tienen también las pinturas de El Tassili n'Ajjer en Argelia que representan la vida en el desierto del Sahara y datan alrededor del año 6000 a.C 10. Otro caso son las pinturas de *Huashan* en China<sup>11</sup>, el componente más grande de pintura rupestre en el mundo con 40 metros de altura y 170 m de largo cubriendo un área de 8000 m<sup>2</sup> sobre la ladera de la montaña, hay varias figuras humanas pintadas en rojo, acompañadas de artefactos de la vida cotidiana y animales. En México las más famosas son las pinturas rupestres de la Sierra de San Francisco en Baja California, donde sus pobladores habitaron entre 100 a.C hasta el año 1300 d.C. Las pinturas son imágenes en rojo y negro de los diferentes ritos realizados y la caza de la fauna de la localidad12.

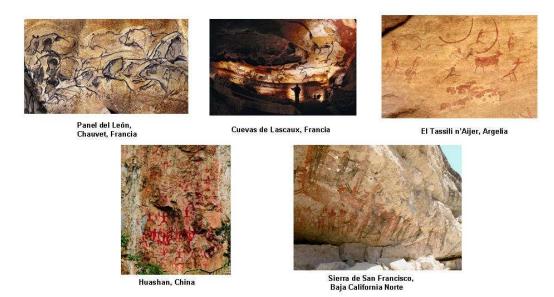


Imagen 1.1. Pinturas rupestres alrededor del mundo

La pintura mural floreció en la antigüedad para la decoración de los interiores de casas y templos, el ejemplo más antiguo es quizá el de los murales del antiguo Egipto como la Tumba de Nebamun que data alrededor del año 1390-1352 a.C 8. Estos murales son famosos por sus cánones de proporción y por ser de tipo simbólico, son considerados precedentes de la pintura al fresco o al temple ya que para lograr el colorido empleaban pigmentos naturales provenientes principalmente de diferentes arcillas que después mezclaban con otros elementos de origen natural para colocar sobre los muros en un enlucido de veso fresco. Posteriormente, en la cultura minoica (3000 a 1500 a.C.) se inició una tradición de pintura mural a la que se le denominará más tarde buon fresco (verdadero), donde los pigmentos fueron mezclados con agua de cal y aplicados a una superficie hecha de cal húmeda de manera que al secarse los pigmentos se solidificaban con la pared. Una de las pinturas más famosas es el fresco del Toreador que data alrededor de 1500 a.C. y se pintó en las paredes de Knossos en la isla de Creta. Esta técnica fue adoptada en la pintura mural del mar Egeo, los temas representados son diversos, tal y como se observa en los murales griegos y romanos. Un ejemplo es el fresco de la Diosa (1200 a.C.) de la ciudadela de Micenas o los Frescos de la Villa de los misterios cerca de Pompeya (65-50 a.C.)8.

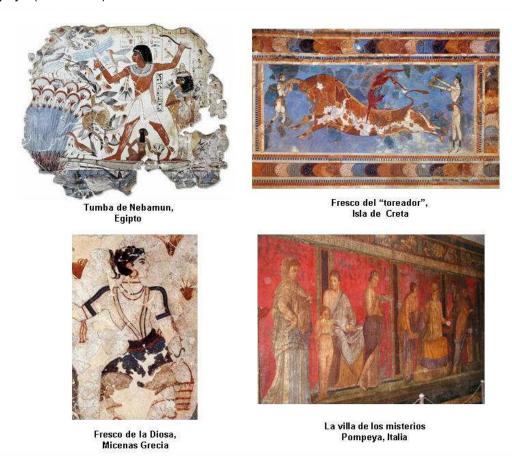


Imagen 1.2. Historia de la pintura mural

En el periodo del arte temprano cristiano se realizó pintura mural al fresco sobre todo en las catacumbas donde se llevaban a cabo las reuniones de la joven iglesia cristiana, *El buen* 

pastor es un ejemplo que data del S. Il d.C. Con la introducción del mosaico en el arte cristiano, la decoración de la pintura mural da un nuevo giro. Fue hasta el periodo románico que se retoma la pintura mural alrededor del fresco, volviendo a ser predominante, ya que, debido a su versatilidad ayudaba a transmitir la doctrina religiosa entre la población. En este periodo y debido a la intensa actividad político-religiosa la pintura al *buon fresco* sólo incluía parte del delineado y coloración, los acabados finales se agregaban después en lo que se conoce como *fresco secco*, una de sus variantes consistía en colocar el pigmento sobre el fresco rehumedecido y este solía quedar más claro, un ejemplo es la pintura de *María y Jesucristo* (1200 d. C.) de la capilla de Castel, en Appiano al norte de Italia.

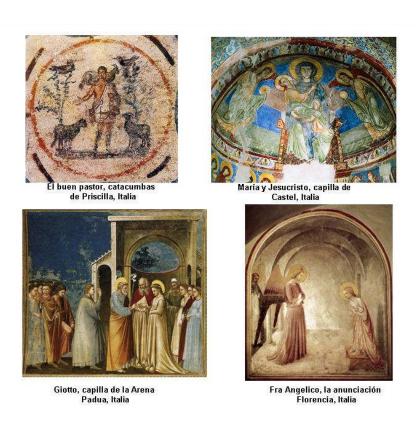


Imagen 1.3. Historia de la pintura mural

El periodo gótico y sus imponentes vidrieras dejaron de lado a la pintura mural como ornamento de las iglesias. Después durante los siglos XVIII y XVI hubo un incremento significativo en el número de frescos monumentales, especialmente en Italia. Estos se localizaban en las paredes de iglesias, en edificios públicos o privados, grandes estructuras de andamios eran colocadas para poder realizar las obras de gran magnitud. Durante este periodo se experimenta con la perspectiva y la técnica entre otras cosas. Incluso la preparación de la pared cambió en su materialidad, pero se conservaron las bases en cuanto a la técnica de la colocación de las capas del fresco. Primero se hace una capa llamada *arricio* sobre la cual se plasma el dibujo con carbón y se pinta con rojo de ocre, posteriormente se coloca una capa de

cal fina llamada *intonaco* para sellar las paredes y aún húmeda esta capa, se aplicaban los pigmentos previamente preparados. El muro se dividía en secciones que debían ser pintadas a lo largo de un día, agregando los detalles con la técnica de *fresco secco* al temple. Uno de los artistas más reconocidos de la época es Giotto, una de sus pinturas más famosas la Capilla de la Arena en Padua, Italia (en el año de 1305)<sup>8</sup>.



Andrea Mantegna, Palacio ducal Mantua, Italia



Leonardo Da Vinci, La última cena, Santa Maria della Grazie, Italia



Miguel Angel Buonarroti, La creación de Adán, Capilla Sixtina, El vaticano



Rafael, La escuela de Atenas, El Vaticano

Imagen 1.4. Historia de la pintura mural

En el renacimiento las artes y ciencias vuelven a formar parte importante en la vida cotidiana del hombre, la pintura sufre cambios drásticos, la pintura mural no queda excluida, se experimenta con ella y se transforma sin olvidar sus orígenes, Fra Angelico y Andrea Mantegna son dos pintores importantes de este periodo temprano. El primero realiza los frescos del monasterio dominico de San Marcos, mientras que el segundo juega con diferentes ilusiones ópticas en el palacio ducal de Mantua. Durante el alto renacimiento surgen los grandes maestros como Leonardo Da Vinci cuya obra magistral *La última cena* (1495-1498) el refectorio de *Santa María delle Grazie* en Milán es una muestra de innovación al aplicar óleo y tempera sobre fresco. Miguel Ángel Buonarroti realizó un ambicioso proyecto al representar con todas las escenas del antiguo testamento sobre los muros y la bóveda de la *Capilla Sixtina* en el actual Vaticano (1510). Por otro lado, Rafael Sanzio creó la pintura *La escuela de Atenas* (1509-

1511)<sup>8</sup>. El descubrimiento del continente americano y la aparición de una cultura completamente diferente darán vida a un nuevo estilo que enlaza las tradiciones pictóricas de ambos mundos.

#### 1.2 La pintura mural prehispánica y colonial en México

En México la historia de la pintura mural va estrechamente ligada con el desarrollo de las diversas culturas prehispánicas que florecieron en diversas etapas y tiempo después de la conquista. Si contamos los vestigios de pintura rupestre existentes la pintura mural en México abarca al menos tres grupos principales que son: pintura mural prehispánica, la pintura mural colonial y la pintura mural del siglo XX. En este caso particular sólo se tratarán algunos aspectos del periodo prehispánico y del periodo colonial.

La pintura mural prehispánica posee características únicas que pertenecen a las culturas dominantes de cada periodo, de tal forma que estas son fáciles de reconocer y clasificar. Es común observar las diferencias por ejemplo entre los murales mayas de Bonampak y los murales de Teotihuacán, Cholula y Monte Albán entre otros. En general los temas que se plasman en los muros son de gran importancia para las culturas prehispánicas ya que demuestran cual era la interacción del hombre con la naturaleza y el cosmos. Se registran escenas de la vida cotidiana o de importancia religiosa y es muy común observar figuras humanas conviviendo con figuras híbridas, es decir, figuras que poseen características humanas, así como animales o vegetales, las cuales adoptan un carácter sobrenatural<sup>13</sup>.

En los murales prehispánicos los colores empleados son homogéneos y brillantes, su función es resaltar las cualidades y la importancia que tienen las diferentes escenas representadas. Por ejemplo en Teotihuacán el uso de colores rojos representa el entorno místico o ritual de la pintura mural, lo mismo se puede decir de los murales mayas donde el color cian, mejor conocido como azul maya, es el predominante en los fondos. Otra característica es el uso de un sistema de proporción distinto al punto de fuga, en este caso, para dar la sensación de profundidad se empleaban figuras de diferentes tamaños según la importancia de estas<sup>14</sup>, este tipo de representación se observa también en las pinturas egipcias donde las figuras de mayor importancia se representan en un primer plano y posteriormente se colocan en menor escala los demás motivos.



Murales de Bonampak, Cultura Maya, Chiapas



Murales de Monte Albán, Cultura Zapoteca, Oaxaca



Murales de Teotihuacán Cultura Teotihuacana, Teotihuacán Edo. De Méx



Murales de Cacaxtla, Cultura Tlaxcalteca (?) Tlaxcala

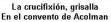
Imagen 1.5. Pintura mural en México

Tras la conquista española el mundo prehispánico se ve obligado a someterse a una nueva cultura completamente diferente, esta influye también en los principios estéticos de la pintura y con el paso del tiempo al mestizaje de la misma. La pintura mural se vuelve el ornamento por excelencia de las paredes de las iglesias, bastiones edificados por diferentes órdenes para evangelizar a la población indígena, con la función primordial de introducir a los indígenas en la doctrina eclesiástica a través de las imágenes de la vida de Cristo debido a las diferencias lingüísticas entre conquistadores y conquistados. Los primeros evangelizadores en llegar al nuevo territorio fueron los franciscanos, seguidos de dominicos y agustinos, siendo estos últimos quizá los que mejor supieron aprovechar el talento artístico de sus protegidos para realizar la decoración del interior de los templos. Así nace el arte novohispano, un estilo único en si mismo el cual floreció alrededor de los siglos XVI y al cual también se le ha llamado *arte indocristiano*<sup>15</sup>.

Al interactuar directamente con los indígenas y adentrarse en las formas de pensamiento de los mismos, los frailes establecieron un sistema de educación de tipo monástico que además se impregnó algunas de las características de las culturas precolombinas. Particularmente en el caso de la pintura se les enseñaban los estándares europeos con ayuda de libros con grabados que pertenecían a los frailes como los *libros de horas* y algunas ediciones de la Biblia, que después serían reproducidos por los indígenas dejándolos emplear su propio estilo en la decoración<sup>15</sup> tomando como referencia los códices prehispánicos. Este es un ejemplo de educación paralela de españoles e indígenas que tuvo una breve duración.

La decoración de las paredes de las iglesias será variada. En algunas de ellas se reconoce la intervención de pintores europeos así como indígenas. Algunos templos en los que es evidente la ornamentación hecha por la mano indígena son: Tecamachalco, Malinalco e Ixmiquilpan. Mientras que en muchos otros existe la teoría de que, si bien la iconografía es europea, algunos detalles de las cenefas pueden haber sido realizados por mano indígena como en el caso de Acolman, Tlayacapan y Epazoyucan<sup>3</sup>. En total se tiene conocimiento de 160 templos erigidos a lo largo del territorio novohispano hasta el final de 1570 aproximadamente.







Pintura mural en Tlayacapan, Cuernavaca, Morelos, México



Pintura mural en Malinalco, Edo. de México

Imagen 1.6. Pintura mural en México

## 1.3 Técnicas y elementos de la pintura mural

La pintura mural no sólo cumple una mera función decorativa. La importancia de la pintura reside en conformar un todo con la arquitectura e incluso en ocasiones sustituirla, logrando un equilibrio entre la luz, el color, las ilusiones ópticas y la representación temática para poder transmitir el tema principal a sus observadores. El juego en la policromía de los muros se ve acentuado dependiendo de la luz, mientras que los frisos y bandas decorativas cumplen la función de constituir un marco e incluir el conjunto arquitectónico. Un mural puede hacerse con dos técnicas diferentes, puede ser al fresco o al seco. La pintura mural consta de varias partes fundamentales<sup>16</sup>:

- Soporte: es la estructura que porta a la pintura, puede tratarse de una pared hecha de roca natural, roca tallada o un muro (hecho de manera artificial).
- Enlucido: la pintura puede aplicarse directamente sobre la pared, si se aplica sobre un muro previamente preparado a este se le llama enlucido o repellado, este se conforma de una primera capa burda que tiene la función de igualar las secciones del muro, mientras que la segunda capa más fina es sobre la cual se coloca la pintura.

Juntas o paneles del enlucido: Si la pintura se aplica al fresco esta se colocará sobre un enlucido húmedo. Se utiliza el término pontata para definir la superficie correspondiente a una sección del andamio que se utiliza para alcanzar el muro, mientras que se el término giornate se emplea para determinar los días de trabajo que toma trabajar sobre la pontata. La unión de las diferentes pontatas o paneles dará como resultado la pintura mural terminada.

#### A. Pintura mural al fresco

Se entiende por fresco toda aquella pintura que se realiza sobre un enlucido húmedo, de tal forma que los pigmentos se fijen a la pared debido a la carbonatación de la cal que compone la superficie. Los pasos para elaborar la pintura al fresco son los siguientes<sup>16</sup>:

- → Primero se pica la pared y se colocan varias capas de arena (de río o de cantera, nunca marina) y cal (CaO) mezclada con agua lo más pura posible, a esta mezcla se le llama *argamasa*, puede tener varios milímetros de espesor. En esta capa se pueden encontrar otros materiales como fibras para permitir la sujeción a la pared.
- ➡ La capa media es la que se conoce como arricciato, arricio o repellado medio, es más rica en cal que la anterior y sobre esta se hace el primer dibujo, esta capa se deja fraguar (se deja endurecer debido a la absorción y evaporación del agua).
- Por último se coloca la tercera capa o intonaco o enlucido, la cual será mucho más rica en cal y arenas más finas, de manera que cuando esta última capa, aún se encuentra fresca se realiza la pintura con pigmentos previamente disueltos en agua 8 17

Mientras la mezcla del *intonaco* o enlucido se encuentra fresca se conoce como hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), cuando este comienza a secar el hidróxido migra hacia la superficie donde interacciona con el dióxido de carbono del ambiente, convirtiéndose en carbonato de calcio [Ca(OH)<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> →CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O]<sup>16</sup> y los pigmentos se cristalizan, fijándose como si fueran parte de la placa calcárea. La capa superficial se endurece primero y es más resistente que las capas subyacentes. Es importante no confundir la cal con el yeso, este último es un material ya sea natural o artificial constituido principalmente por sulfato de calcio (CaSO<sub>4</sub>) que nunca se utilizó en la creación de los enlucidos debido a su alta solubilidad. Por otro lado la cal se obtiene de rocas sedimentarias compuestas de carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) y presenta a su vez impurezas de otros tipos minerales como el aluminio, hierro y silicio, entre otros.

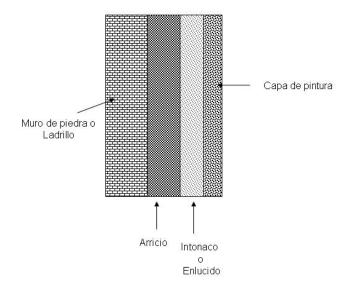


Fig. 1.1. Diagrama de preparación de la pared del fresco

Los colores brillantes de los muros pueden diferir de su condición inicial debido al proceso de carbonatación. Una de las desventajas de la técnica al fresco es que no permite errores. Una vez aplicado el pigmento es imposible corregir. Cuando los pigmentos son mezclados con agua pura se habla de un "fresco puro", cuando se mezclan con agua cal o lechada de cal se le conoce como "fresco a la cal", por otro lado el uso de aglutinantes de pintura al temple no impide que la técnica se llame fresco si se sigue aplicando el pigmento sobre una superficie húmeda, los aglutinantes son complementos importantes debido a la naturaleza de algunos pigmentos<sup>16</sup>.

#### B. Técnicas en seco

Por su parte la técnica al seco o secco consiste en aplicar los pigmentos cuando la pared está seca, estos se mezclan antes con un aglutinante para lograrla sujeción a la pared. La forma más típica consiste en emplear lechada de cal como aglutínate y aplicar el pigmento al enlucido seco. Este tipo de técnicas son necesarias en pintura mural debido a las exigencias de diferentes pigmentos que pueden reaccionar con la cal, como es el caso de algunos dorados o azules. Otras dos técnicas importantes son el temple y el óleo.

Temple es el nombre que se les da a las técnicas en los cuales los pigmentos se mezclan previamente con un aglutinante acuoso o una emulsión que fija los pigmentos al momento de secarse. Al enlucido de yeso ya seco se le pasará una mano de templa o aceite que debe seguir la regla "graso sobre magro" 18, es decir, no debe ser más graso que el aglutinante dentro de la pintura. Los pigmentos se disuelven en agua y posteriormente se

mezclan con aglutinantes como la clara de huevo o cola animal. La pintura se seca rápido por lo que debe aplicarse en capas finas a fin de alcanzar la tonalidad y textura deseada.

El óleo es otra técnica seca que también se usa debido a la facilidad que proporciona en cuanto a la mezcla de los colores ya que no secan tan rápido, no es tan popular en estos casos ya que el acabado será distinto al acabado mate y sólido de los pigmentos de un fresco.

Ya sea técnica al fresco o técnica al seco la estratigrafía de las capas pictóricas quedará definida de la siguiente manera:

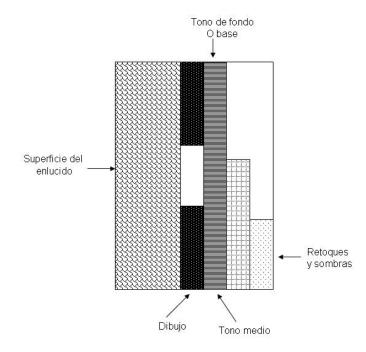


Fig. 1.2 Esquema de superposición estratigráfica de los pigmentos

En el caso de la pintura mural prehispánica las técnicas empleadas no difieren tanto de las empleadas durante el mismo periodo en Europa. La diferencia radica en el uso de los materiales locales para la preparación del muro como es el caso de la piedra de tezontle así como de los feldespatos o arenas de cuarzo volcánico en el repellado, lo que produce un repellado de mayor dureza, permitiendo crear efecto de espejo pulido que los caracteriza. En los murales teotihuacanos se utilizó una técnica al fresco donde una vez puesto el enlucido se colocaba una capa de arcilla blanca mezclada además con mica y haloisita que provocaba la conservación de la humedad, permitiendo alargar el tiempo de ejecución para el pintor <sup>14</sup>. El pigmento se adentrará en la superficie para crear un material compacto al cual sería bruñido (o pulido) con piedras duras para abrillantar. El resultado final es una superficie estilo espejo con colores vivos.

La paleta de los pintores prehispánicos consiste de diferentes pigmentos naturales característicos de las diferentes zonas, como es el caos de la hematita y lepidocrita, pigmentos minerales o colorantes como la cochinilla *Dactylopius coccus* o el amarillo de Zacatlaxcali. En los murales prehispánicos se pueden haber usado diferentes aglutinantes como goma vegetal para poder realizar una técnica en seco<sup>14</sup>.

# 1.4 Estudios realizados por medio de técnicas no destructivas in situ para pintura mural

Se han llevado a cabo análisis no destructivos *in situ* sobre pintura mural en diferentes partes del mundo. En México la mayoría de los estudios se han hecho en laboratorio sobre fragmentos del muro, por esta razón este trabajo se considera pionero en México para el estudio y caracterización de pintura mural *in situ* por medio de métodos no destructivos. A continuación se presentan algunos de los trabajos de investigación *in situ* que se han hecho sobre pintura mural alrededor del mundo por medio de diferentes técnicas no destructivas:

Análisis de la pintura mural de Takamatsuzuka en Nara, Japón<sup>19</sup>: Los murales se descubrieron en una pequeña cámara mortuoria de piedra en el año de 1972 en la prefectura de Nara en Japón y datan alrededor del siglo VII u VIII. Se utilizaron técnicas de imagen y de fluorescencia de rayos X para lograr este estudio. En el caso de FRX, se utilizó un sistema portátil para poder analizar los componentes inorgánicos en los pigmentos, apoyado además en fotografía UV para provocar luminiscencia. El estudio se llevó a cabo en el año 2002. Aquí se obtuvieron 173 puntos de estudio y se obtuvieron como resultado al menos 7 elementos en los pigmentos: Pb, Ca, Fe, Cu, Hg, Au y Ag. La mayoría de los pigmentos resultaron ser de tipo orgánico, salvo en los blancos que se encontró plomo, cobre en los azules presumiblemente lapislázuli y los rojos fueron de bermellón.



Imagen 1.7. Estudio de la pintura mural de Takamatsuzuka, Japón 19

- Análisis de los componentes de un fresco de Perugino del siglo XVI del monasterio di Sant'agnese en Perugia, Italia<sup>20</sup>: Se hizo un estudio completo en relación al autor de dicho fresco, Pietro Vannucci, también conocido como Perugino. El análisis que se llevó a cabo fue fluorescencia de rayos X in situ como un complemento de un análisis posterior realizado con micro-espectroscopia Raman, realizado sobre muestras tomadas directamente de la pintura. Se encontró entre otras cosas un café de tierra con un alto contenido de zinc, se observó además la presencia de manganeso en los rojos así como de cobre en los colores azulesgrises.
- Análisis de dos pinturas murales egipcias (que datan alrededor del 1500 a.C.) de la Necrópolis de Tebas en Dra Abu el-Naga, Egipto<sup>21</sup>: Estas pinturas pertenecen al "Valle de los Reyes". Se utilizaron primordialmente las técnicas de fluorescencia de rayos X y de difracción de rayos X con dispositivos portátiles, en conjunto con técnicas de imagen como la fotografía infrarroja y la fotografía UV a fin de poder determinar los componentes de la policromía de ambos murales. Se detectó la presencia de arsénico en las encarnaciones y algunos colores negros, calcita en los blancos, cobre en verdes y azules (en el azul además silicio y calcio lo que lo identifica como azul egipcio), arcillas de hematita en los rojos y arcillas de goetita en los amarillos.

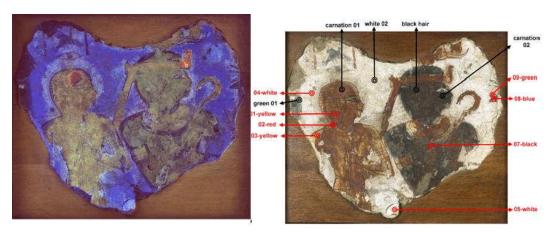


Imagen. 1.8. Análisis de dos pinturas egipcias con dispositivos portátiles<sup>21</sup>

1.5 Otros estudios que involucran técnicas espectroscópicas para el estudio de pintura mural en México y el mundo

Existen muchos estudios realizados sobre fragmentos de pintura mural y con diferentes tipos de técnicas espectroscópicas alrededor del mundo, estos fragmentos han sido llevados a

laboratorios especializados para su análisis. A continuación se presentan algunos de estos trabajos realizados en México y otros países.

- Análisis y estudio de pinturas romanas (siglo II d. C.) y árabes (siglo V d. C.) en los muros del Patio de Banderas de los alcázares reales, Sevilla, España<sup>22</sup>: Se llevó a cabo un análisis de las pinturas a partir de fragmentos de las mismas provenientes de la excavación arqueológica empleando un sistema portátil de fluorescencia de rayos X y de difracción de rayos X, posteriormente se utilizó SEM-EDX. En las pinturas romanas se encontraron pigmentos tales como bermellón, rojo ocre, azul egipcio (filosilicato de calcio y cobre), negro con alto contenido de fósforo, verde y ocre de tierra, mientras que en los fragmentos encontrados en la pintura árabe predomina la presencia de rojo de hematita.
- Microanálisis y estudio de frescos góticos del siglo XV en Eslovenia para identificar las técnicas empleadas por los artistas²: Las muestras fueron seleccionadas de diferentes iglesias que se edificaron en el periodo gótico y de pinturas atribuidas a los artistas Bolfgang y Mače del siglo XV en Eslovenia. Se emplearon diferentes técnicas microscopía óptica, SEM-EDX, difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo FTIR. Los análisis permitieron encontrar diferentes elementos del enlucido así como las diferencias entre las técnicas empleadas, se identificaron fresco y fresco secco, la última usada mayoritariamente por Mače. Los pigmentos encontrados en general fueron: blanco de cal, azul de azurita, rojos de ocre, amarillos de ocre y verde de tierra.
- Análisis y estudio de pigmento azul maya en fragmentos de diferentes pinturas murales prehispánicas y coloniales, México<sup>24</sup>: Utilizando la técnica conocida como PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) se hizo un análisis en muestras de diferentes murales prehispánicos (Cacaxtla, El Tajín, Tamuin y Santa Cecilia Acatiltlán) y coloniales (Jiutepec, Totimehuacán, Tezontepec y Cuahtinchán). Todos ellos contienen el pigmento conocido como "azul maya", pigmento artificial de color azul turquesa creado por los mayas y conocido por los pobladores de Mesoamérica. El estudio en PIXE se llevó a cabo en AGLAE (Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Eleméntaire) entre abril del 2003 y junio de 2004. Los elementos con una mayor concentración en la mayoría de las muestras fueron Fe, Mg y Ca, además se encontraron algunas trazas de otros elementos como Ni, Cu, Zn y Pb. La abundancia en hierro se debe al uso de hematita en los colores rojos, mientras que el calcio se le adjudica a la técnica de pintura al fresco. Con este estudio se identificaron dos grupos principales para el color azul, azul maya prehispánico y azul maya colonial. Las diferencias encontradas en ambos grupos son sutiles lo cual

sugiere una gran influencia prehispánica dentro de la pintura colonial. Fue posible identificar cuando un mural no fue hecho con la técnica al fresco como en el caso de Santa Cecilia, Acatitlán, en el estado de México, donde la concentración de calcio dista de ser la media encontrada en el resto de las muestras.

♣ Espectroscopia Raman aplicada a muestras provenientes de un mural maya de Ek 'Balam (300 a.C.), Yucatán, México<sup>25</sup>: Se estudiaron 33 muestras de diferentes pigmentos provenientes del sitio arqueológico de Ek 'Balam con espectroscopia Raman. En los rojos se encontró primordialmente hematita y bermellón, en los azules índigo y posiblemente azul maya, en los verdes se encontró índigo cuyo aspecto puede deberse a la arcilla empleada en la mezcla, en los amarillos se encontró amarillo ocre mientras que en los fragmentos negros se encontró negro de carbón proveniente de varios compuestos orgánicos (plantas, huesos, aceite entre otros).

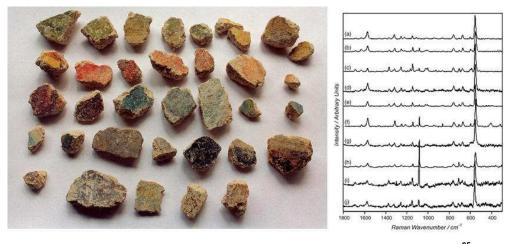


Imagen 1.9. Estudio con espectroscopia Raman sobre fragmentos de los murales de Ek'Balam<sup>25</sup>

Estudio realizado con espectroscopia Fe Mössbauer en fragmentos de la pintura mural prehispánica del templo negro de Morgadal Grande, Veracruz, México<sup>26</sup>: estudio aplicado a 15 fragmentos de pintura mural encontrados durante la exploración arqueológica, a fin de determinar la presencia de pigmentos de hierro sobre la superficie de los murales así como su posible parentesco con pigmentos de otras regiones mesoamericanas. Se empleó también la técnica de absorción de estructura fina de rayos X (XAFS por sus siglas en inglés). Se obtuvieron resultados para cada muestra de acuerdo a los datos obtenidos por medio del TMS (Transmission Mössbauer Spectra), CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectrum) y XMS (X-ray Mössbauer Spectrum). Los rojos fueron hechos primordialmente con hematita, los anaranjados con goetita y los azules sólo presentaron poco hierro, que se podría interpretar como la presencia de azul maya.

# Capítulo 2:

El objeto de estudio: La pintura mural colonial de los conventos de Epazoyucan, Actopan e Ixmiquilpan.

#### 2.1 Las órdenes evangelizadoras de la Nueva España

El México prehispánico llega a su fin con la caída de Tenochtitlan el 13 de agosto de 1521. Comienza una nueva época con la nueva colonia española, durante el siglo XVI se puede dividir el desarrollo de esta entre los años 1519-1524 y posteriormente de 1529-1549, partiendo de la zona central hacia el norte y sur del país<sup>27</sup>. Una de las principales características de la sociedad española fue el fervor religioso que, unido con la ambición de esta sociedad, constituyeron el mayor impulso para el expansionismo de la corona. La explotación económica y la dominación sobre los pueblos indígenas fueron los medios para poder justificar la cristianización y la salvación de los *naturales* como se les conocía a los indígenas. La evangelización se convirtió en una obligación compartida tanto por los conquistadores, la corona, las autoridades civiles y las eclesiásticas.

La iglesia tuvo como primera misión establecer un nuevo orden en base a las estructuras ya formadas con anterioridad, para poder dar paso a la organización y a la nueva administración del territorio y fortalecer su presencia para llegar a todos los lugares de la *Nueva España*. Esta estructura burocrática y administrativa dio paso a la creación de las "Provincias". La primera de ellas fue la provincia de México que se estableció en el año de 1531 abarcando los estados actuales de México, Hidalgo, Morelos, Querétaro, parte de San Luis Potosí, Guanajuato y Guerrero<sup>27</sup>. La evangelización de los indígenas se consideraba una prioridad por lo que diferentes órdenes religiosas se embarcaron con la misión de llegar al nuevo territorio y empezar su misión. Los primeros en llegar fueron los franciscanos en 1524, les siguieron los dominicos en 1526 y los agustinos en 1533, todas estas órdenes contaban en su haber con experiencia misionera<sup>27</sup>. Las órdenes mendicantes fueron las que lograron un mayor acercamiento con la comunidad indígena y funcionan como mediadores entre estas y las encomiendas, favoreciendo la expansión dentro de las regiones centro y sur.

#### 2.1.1 La orden de los agustinos

La orden de San Agustín (Ordo Fratum Santi Agustini) debe su nombre a San Agustín de Hipona, uno de los cuatro padres de la iglesia católica. Nació el 13 de noviembre del año 354 en Tagaste (actualmente Argelia) y murió el 28 de agosto en el año 430 en Hipona, África<sup>28</sup>. Fue

autor de varios textos entre ellos su famosa autobiografía llamada *Confesiones* y el libro *Ciudad de Dios*. La orden de San Agustín fue formada en el año de 1244 bajo las órdenes del Papa Inocencio IV, convirtiéndose en la tercera orden mendicante después de franciscanos y dominicos. Uno de los emblemas de la orden y que será recurrente en los diferentes templos novohispanos es el corazón traspasado por una flecha que simboliza la caridad, al igual que el cordón franciscano que llevan en su hábito y aparece representado en sus conventos<sup>29</sup>.



Imagen 2.1. Símbolo de la orden de los agustinos

Los agustinos llegaron a la Nueva España en 1533, dedicándose a la evangelización en tierras vírgenes donde las otras dos órdenes aún no habían interactuado con las poblaciones indígenas. Su prioridad fue atender y proteger las necesidades de la población indígena y son considerados los más cercanos a las artes y las ciencias. De acuerdo con la doctrina de la orden, fueron los que mostraron una mayor paciencia y confianza en las habilidades de los indígenas<sup>15</sup>. Sus miembros tenían que aprender la lengua nativa de las comunidades a las que arribasen<sup>30</sup>, generalmente náhuatl, para comenzar la evangelización. Cuando consideraban que sus protegidos ya estaban sumergidos en la doctrina daba comienzo la labor material que consistía en la construcción del pueblo alrededor de la iglesia<sup>15</sup>, que en sus primeras etapas tiene un estilo amurallado. Hicieron uso de la mano de obra nativa tanto para la edificación arquitectónica como para la decoración posterior de los recintos religiosos<sup>4</sup>.

Especialmente en la pintura la orden de los agustinos permitió la participación de los artistas indígenas a los cuales se les llamaba *Tlacuilo*, que significa "El que escribe pintando"<sup>31</sup>, el trabajo de estos artistas puede apreciarse en las paredes de varios conventos como los

mencionados en el primer capítulo. Los conventos elegidos para este trabajo forman parte de un proyecto interdisciplinario más grande que se denomina *El imaginario agustino, el pincel del Tlacuilo* y está conformado por científicos, restauradores e historiadores del arte de nuestro país. El proyecto seleccionó cinco ex conventos agustinos que se encuentran en diferentes localidades del estado de Hidalgo. Sin embargo, el proyecto que concierne a los integrantes de la red ANDREAH del Instituto de Física sólo involucra tres ex conventos: San Andrés apóstol en Epazoyucan, San Nicolás Tolentino en Actopan y por último San Miguel Arcángel en Ixmiquilpan.

## 2.2 Iglesia y ex convento de San Andrés Apóstol en Epazoyucan



Imagen 2.2. Fotografía de la iglesia y ex convento de Epazoyucan, Hidalgo

La iglesia y ex convento de San Andrés apóstol está ubicada en la calle de Benito Juárez s/n en el municipio de Epazoyucan, que significa "lugar donde hay mucho epazote"<sup>32</sup>. En este primer convento se trabajó del 13 al 16 de junio del año 2011. Fue edificado en lo que se cree fue la cima de lo que fuera un centro ceremonial prehispánico<sup>5</sup> del cual aún quedan algunos vestigios en la comunidad como en el caso del convento de Cholula, en Puebla.

La fecha exacta de edificación de la iglesia no se sabe con exactitud debido a que la fundación de la misma cuenta desde el momento en el cual se congrega a la comunidad de cierta región para empezar a introducirla en la doctrina. Se cree que en Epazoyucan la iglesia

comenzó a edificarse por orden de los franciscanos alrededor de 1540, siendo los agustinos quienes terminaron la edificación probablemente alrededor de 1556 <sup>4</sup>. Este lugar presenta tres componentes arquitectónicos principales<sup>33</sup>: terraplén, atrio e iglesia-convento, posee además diferentes características dentro de su arquitectura propias de los diferentes periodos de construcción, como por ejemplo el estilo románico, amurallado, gótico, mudéjar y plateresco entre otros, donde también se encuentran elementos de la cultura indígena. La parte del ex convento se ha transformado hoy en día en un museo de historia que pertenece a INAH <sup>33</sup>, el claustro alto es hoy un museo de fotografía que da acceso además al coro de la iglesia. Sobre los muros del bajo claustro se encuentran las escenas seleccionadas para el estudio.

Estas son las escenas de la vida de Cristo y de la Virgen María y hay cinco pinturas<sup>4</sup>: *Ecce Homo, Calvario con la Virgen y San Juan, La calle de la amargura, El descendimiento y Tránsito de la virgen María*. Todas poseen un estilo similar, quizá obra del pincel del mismo autor, el cual usó estampas flamencas como modelo. Después de años de estar cubiertas por un encalado, las pinturas fueron re-descubiertas en el año de 1922 por el arquitecto Federico E. Mariscal. En el año de 1960 y ya bajo la jurisdicción del INAH se hace una restauración integral en el recinto <sup>3</sup>, permitiendo devolver a las pinturas un poco de su antiguo esplendor.

#### 2.2.1 Los murales de Epazoyucan

Para este estudio se seleccionaron solamente dos pinturas de las cinco ubicadas en el bajo claustro: *El descendimiento* y *Tránsito de la virgen María*, siendo esta última la que tienen una mayor cantidad de colores y que, a diferencia de las pinturas de los nichos, esta se encuentra en la entrada a las dependencias de uso común. Las figuras alargadas y estilizadas tienen cierta referencia al estilo medieval o al de los pintores flamencos del S. XVI, es por ello que Manuel Toussaint consideró que el estilo de representación es netamente europeo<sup>4</sup>.

La pintura de *El descendimiento* se encuentra sobre el muro este la esquina izquierda al fondo del pasillo enmarcada por frisos en blanco y negro hechos en grisalla, con motivos característicos de la orden, la paleta principal gira en torno de colores como los azules, grises, rojos y pardos. La segunda pintura *Tránsito de la virgen* se encuentra sobre la entrada a las dependencias de uso común de los frailes, a diferencia de las demás pinturas en esta se nota el uso de colores diferentes como el amarillo y el púrpura<sup>6</sup>.

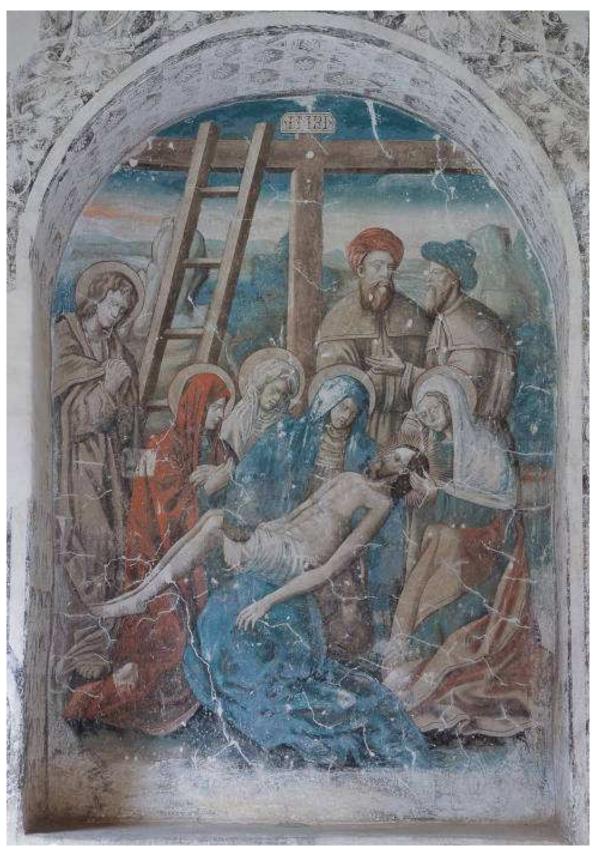


Imagen 2.3. Anónimo, "El descendimiento", ex convento de San Andrés Apóstol, Epazoyucan Hidalgo México



Imagen 2.4. Anónimo, "Tránsito de la virgen María", ex convento de San Andrés Apóstol, Epazoyucan Hidalgo, México

# 2.3 Iglesia y ex convento de San Nicolás Tolentino en Actopan



Imagen 2.5. Fotografía del claustro y almena del ex convento de San Nicolás Tolentino, Actopan, Hidalgo.

La iglesia y ex convento de San Nicolás Tolentino, es el segundo sitio en el que se realizó el estudio. Este se encuentra en la calle Lerdo de Tejada s/n en el municipio de Actopan<sup>34</sup>, alteración de la palabra *Atocpan* que significa "sobre la tierra gruesa, húmeda y fértil". En este lugar se trabajó del 26 al 30 de junio de 2011, el pueblo fue construido en el año de 1525 pero se cree que la iglesia de San Nicolás Tolentino fue fundada alrededor de 1546, empezando su construcción en 1550, esta construcción puede ser adjudicada a fray Andrés de Mata<sup>4</sup>, y según Manuel Toussaint fue finalizada en el año de 1573 donde ya contaba con: templo, capilla abierta, convento, huerta, caballerizas y cisterna para uso de la comunidad.

Al igual que en Epazoyucan el ex convento tiene diferentes características arquitectónicas propias de los periodos de edificación, pasando por el estilo románico, amurallado, gótico, mudéjar, neoclásico y plateresco<sup>34</sup>. La estructura de Actopan cuenta además con algunas otras peculiaridades como lo son las bóvedas de crucería, las bóvedas hendidas, almenas, letrinas y la implantación de un sistema hidráulico con un acueducto para proveer de agua al huerto del cual sólo sobrevive sólo una pequeña parte. En 1933 el templo pasa a ser considerado como monumento histórico y artístico de la nación, donde se inicia su restauración. Antes de eso el ex convento tuvo muchos usos anteriores, en el periodo de reforma se convirtió en escuela y durante el periodo de la revolución terminó siendo establo y cuartel, y los muros fueron cubiertos con muchas capas de cal y yeso como en el caso de Epazoyucan.

En 1927 da inicio la restauración del *Cubo de la escalera*<sup>4</sup> a cargo de Roberto Montenegro, para desencalar las pinturas que lo decoran. En 1939 el templo pasó a ser propiedad del INAH<sup>35</sup>, es entonces que se inicia una nueva etapa de restauración y actualmente es un museo de historia que alberga entre sus muros una colección de pintura y esculturas que corresponden a los siglos XVI, XVII y XVIII. Entre 1977-1979 se retiran las capas de cal que cubrían la capilla abierta para poder recuperar la pintura mural del S. XVI<sup>4</sup>.

En Actopan se puede apreciar la diferencia entre el arte europeo y el arte indígena en dos secciones diferentes. En el *cubo de la escalera* las escenas tienen un estilo europeo y representan hechos importantes de la historia de la orden Agustina, como escenas de la vida de San Agustín de Hipona, la técnica principal con la que se realizaron los muros es la grisalla en blanco y negro a la cual se le dio un posterior toque de color<sup>35</sup>. Por otro lado afuera en el claustro abierto se aprecia un estilo pictórico completamente diferente, colorido y con motivos que pertenecen a la cultura indígena como los dragones laterales que semejan al dios Quetzlcoatl y que en este caso se transforman en dragones que devoran las almas de los pecadores.

### 2.3.1 Los murales de Actopan

En Actopan se realizó el estudio sobre tres pinturas, si bien las tres se encuentran en el cubo de la escalera sólo dos de ellas pertenecen a este conjunto, estas son: San Agustín arrodillado ante Simpliciano y Obispo no identificado con mitra y título de doctor. La tercera pintura se encuentra en la entrada de las escaleras, es diferente en principio porque representa una escena de la historia local del convento y porque carece de los intrincados diseños de la grisalla con las que se hicieron las demás pinturas del cubo, la pintura es el retrato de Juan o Ivan Inica y Pedro de Izcuincuitlapilco, caciques de Actopan, junto con el fraile fray Martín de Asebeido.

A diferencia de las pinturas del claustro bajo de Epazoyucan, que son completamente policromas, en Actopan las pinturas del cubo son grisallas en blanco y negro a las cuales se les dan solamente unos toques de color, por ejemplo, en las encarnaciones de los rostros y en algunos detalles de la composición. Otra de las características importantes se encuentra en el bruñido de los muros <sup>4</sup> que son bastante lisos y brillantes a diferencia de Epazoyucan e Ixmiquilpan.



Imagen 2.6. Anónimo, San Agustín arrodillado ante Simpliciano, ex convento de San Nicolás Tolentino, Actopan Hidalgo, México



Imagen 2.7. Anónimo, *Obispo no identificado con mitra y título de doctor*, ex convento de San Nicolás Tolentino, Actopan Hidalgo, México

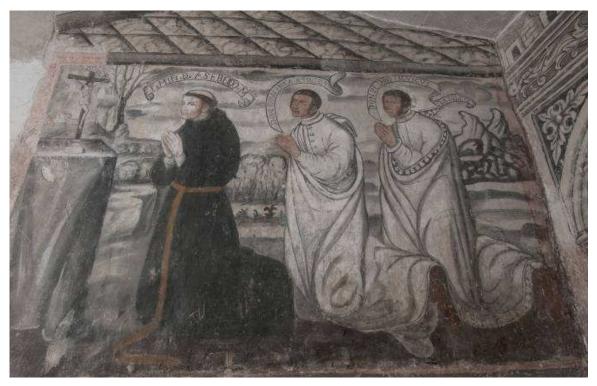


Imagen 2.8. Anónimo, Retrato de Juan o Ivan Inica y Pedro de Izcuincuitlapilco, caciques de Actopan, junto con el fraile fray Martín de Asebeido, ex convento de San Nicolás Tolentino, Actopan Hidalgo, México

# 2.4 Iglesia y ex convento de San Miguel Arcángel en Ixmiquilpan

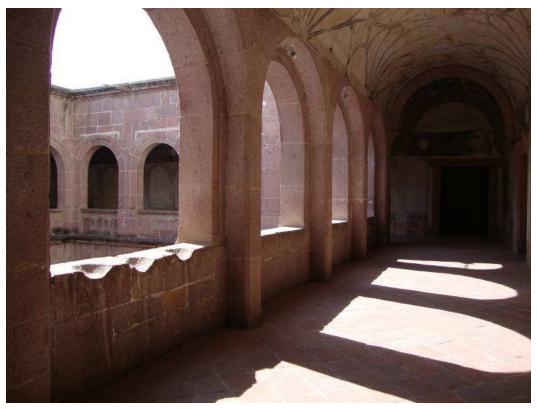


Imagen 2.9. Interior del ex convento de San Miguel Arcángel, Ixmiquilpan Hidalgo, México

La iglesia y ex convento de San Miguel Arcángel se localiza entre las avenidas de Felipe Ángeles y Nicolás Romero en el municipio de Ixmiquilpan o *Itzmiquilpan*, que significa "lugar donde crecen los cultivos como navajas"<sup>36</sup>. Aquí se trabajó del 9 al 13 de enero del año 2012. Se cree que su fundación y edificación data alrededor de los años de 1550 y 1560 <sup>4</sup>. La ciudad fue asediada por tribus chichimecas durante el proceso de evangelización.

Al igual que en Actopan en este lugar se encuentran al menos dos tipos de pintura mural, en el claustro bajo hay grisallas en blanco y negro con algunos retoques de color que tienen un estilo europeo, mientras que en la nave principal de la iglesia se encuentran las pinturas de la gran cenefa decorativa que asemejan a las pinturas del claustro abierto de Actopan. En esta cenefa los temas son variados, los frescos contienen motivos prehispánicos como las flores y los guerreros ataviados con trajes animales luchando en contra de figuras híbridas, , el tema en general es una alegoría de la lucha entre el bien y el mal o los vicios y las virtudes del hombre<sup>37</sup>. Estas pinturas se descubrieron en 1992 durante las obras de remodelación y al igual que en los dos conventos anteriores estas estaban cubiertas por varias capas de cal y yeso. Se cree que la pintura fue terminada en el año de 1572 por indígenas llamados tlacuilos<sup>37</sup>. La paleta empleada dista de ser sobria e incluye una mayor proporción de pigmentos de la tradición indígena. Ixmiquilpan es el caso más evidente en este estudio de la intervención del pincel indígena en la pintura conventual.

#### 2.4.1 Los murales de Ixmiquilpan

Para el estudio en Ixmiquilpan se seleccionaron cuatro escenas, tres de ellas pertenecen a la cenefa de la nave principal y la última se encuentra en el claustro bajo en el corredor de entrada a la iglesia. Debido a que en general las pinturas de la cenefa no tienen un nombre en específico se nombraron de acuerdo con el personaje principal como: *Guerrero coyote*, *Guerrero jaguar y Dragón*. La pintura del claustro bajo es una escena del *Juicio final*.

En el caso de las pinturas de la nave principal se observó un deterioro debido al desencalado de los muros y también por agentes externos de degradación como la humedad, polvo y otros residuos orgánicos que entran por las ventanas de la iglesia. Los colores predominantes son el azul turquesa, verde, amarillo y naranja, así como los pardos para las encarnaciones de los personajes. Cabe mencionar que en el caso de estos murales es muy evidente el hecho de que no fueron producto de un solo pincel sino de la colaboración de diferentes artistas. En el Juicio final predomina la pintura de grisalla negra sobre fondo blanco con solo algunos tonos de color rojo, verde y amarillo que resaltan algunos detalles.



Imagen 2.10. Anónimo, *Guerrero Coyote*, Ex Convento de San Miguel Arcángel, Ixmiquilpan Hidalgo, México

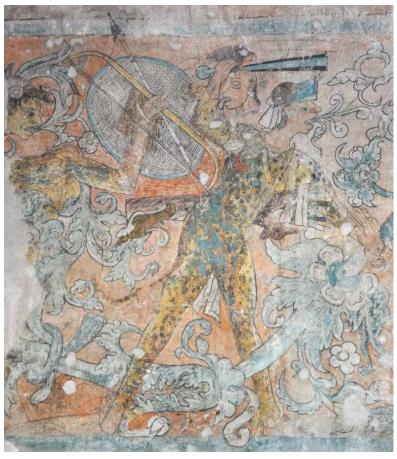


Imagen 2.11. Anónimo, *Guerrero Jaguar*, Ex Convento de San Miguel Arcángel, Ixmiquilpan Hidalgo, México



Imagen 2.12. Anónimo, *Dragón*, Ex Convento de San Miguel Arcángel, Ixmiquilpan Hidalgo, México



Imagen 2.13. Anónimo, El Juicio Final, Ixmiquilpan Hidalgo, México

## 2.5 Pigmentos y la paleta novohispana

Un pigmento es un material inerte generalmente insoluble, que se encuentra en un polvo extremadamente fino. Este material es capaz de cambiar el "color" de la luz transmitida o reflejada en función de la absorción de la longitud de onda característica de dicho material 7. Según la historia los pigmentos pueden clasificarse en cuatro grupos: los que fueron empleados desde la antigüedad hasta hoy, pigmentos antiguos que ya dejaron de emplearse, característicos de un periodo histórico y pigmentos de la era industrial 7. Los pigmentos son empleados tanto en la industria como en el arte, en el segundo caso es necesario que los pigmentos posean ciertas características específicas. Además de la luminiscencia y la saturación, debe considerarse la intensidad del color y la estabilidad en su estado sólido a temperatura ambiente ya que se busca que sea resistente a diferentes condiciones ambientales.

Los pigmentos se pueden clasificar en diferentes categorías<sup>16</sup>:

- Pigmentos minerales: pueden ser naturales o artificiales. Los naturales se encuentran en yacimientos ya sea como óxidos, sulfuros, carbonatos, etc...Los pigmentos artificiales se obtienen por medio de síntesis químicas.
- Pigmentos orgánicos: pueden ser naturales (vegetales o animales) o sintéticos (derivados de las anilinas o fenoles).
- Pigmentos mixtos: consisten en una mezcla de sustancias minerales y orgánicas, como es el caso de las lacas.

La época novohispana comprende un periodo que va desde el siglo XVI hasta principios del siglo XIX<sup>38</sup>, la paleta pictórica empleada durante esta época se conforma de una gran cantidad de pigmentos naturales, muchos de ellos empleados desde tiempos antiguos. Las tierras u óxidos de hierro de los colores ocres y pardos, el oropimente, o el cinabrio son algunos de ellos. Por otro lado dentro de este periodo también se encuentran pigmentos que se emplearon durante un corto periodo de tiempo como el caso del resinato de cobre o el azul de Prusia. Otros materiales que se pueden incluir dentro de la paleta son las lacas, hechos a partir de un colorante con una carga o aglutinante y los esmaltes<sup>7</sup>. Este último es el resultado del proceso de fusión de cristal en polvo con un sustrato a altas temperaturas a fin de formar una mezcla suave que servirá para dar brillo y acabados finales de tipo vidrio altamente resistente.

Para pintura mural al fresco se pueden considerar diferentes pigmentos que no presentan transformaciones de ningún tipo con el paso del tiempo, tal es el caso de: blanco de cal (o Blanco de San Juan), ocres y tierras (óxidos de hierro), negros de marfil o negros de carbón. Otros pigmentos que se emplean pero que pueden presentar alteraciones al reaccionar

con los componentes del enlucido o factores ambientales son: blanco de plomo, minio, verdigris, cinabrio o bermellón y azurita.

La pintura novohispana posee una gran riqueza debido en parte al sincretismo material de la cultura prehispánica y europea. Dando como resultado una gran variedad de formas y colores únicos en su tipo. A continuación se presenta una tabla que posee una clasificación de los pigmentos que se mencionan en estas categorías.

Tabla 1.2 Pigmentos minerales y biológicos

Color	Nombre	Tipo	Composicion
Blanco	Cal	Natural	Hidróxido de calcio
	Albayalde	artificial	Carbonato de plomo básico
	Carbonato de calcio	Natural mineral	Carbonato de calcio
	Yeso	Natural	Sulfato de calcio
Negro	Carbón	Natural vegetal	Madera carbonizada
	Humo	Natural	Hollín
	Marfil	Natural animal	Huesos carbonizados
Pardo	Sombra natural	Natural	Óxidos de hierro y manganeso
	Sombra tostada	Natural	Óxidos de hierro y manganeso
	Sepia	Natural artificial	Sepia officinalis
Amarillo	Ocre	Natural mineral	Óxidos de hierro
	Oropimente	Artificial mineral	Trisulfuro de arsénico
	Realgar	Natural mineral	Sulfuro de arsénico
Azul	Azurita	Natural mineral	Carbonato de cobre
	Índigo	Natural vegetal, artificial	Indigotina
	Esmalte	Artificial mineral	Vidrio coloreado
	Prusia	Artificial mineral	Ferrocianuro férrico
Verde	Malaquita	Natural mineral	Carbonato de cobre
	Resinato de cobre	Artificial	Sales de cobre
	Verdigris	Artificial	Acetato de cobre
Rojo	Cinabrio	Natural artificial	Sulfuro de mercurio
	Bermellón	Artificial	Sulfuro de mercurio
	Minio	Artificial	Óxido de plomo
	Cochinilla	Natural animal, artificial	Coccus cacti
Violeta	Púrpura	Natural animal, artificial	Purpura lapillos

# Capítulo 3:

# Técnicas espectroscópicas

### 3.1 Espectroscopia y técnicas espectroscópicas

Las técnicas espectroscópicas se basan en la interacción de la materia con la energía de radiación o campos de radiación de una onda electromagnética<sup>2</sup>. La espectroscopia es la forma experimental de interactuar con los niveles de energía y las diferentes transiciones dentro de la estructura física de un sistema. En un principio fue considerada sólo como la interacción de la materia con el espectro de luz visible, al final se decidió que la espectroscopia abarca todas las energías de radiación en función de la longitud de onda y la frecuencia de las ondas electromagnéticas. Se puede estudiar la interacción de frecuencias de baja energía como las ondas de radio y las microondas hasta frecuencias de alta energía como la luz ultravioleta, los rayos X o los rayos gamma.

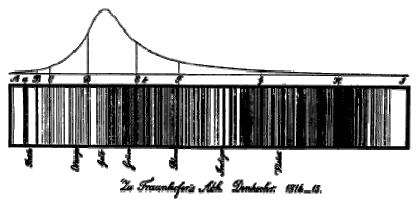


Imagen 3.1 Líneas de Fraunhofer

La espectroscopia como tal surge en el año de 1665, cuando sir Isaac Newton hizo pasar un haz de luz blanca a través de un prisma descubriendo de esta forma las líneas de emisión del espectro de la luz visible. Siglo y medio después en el año de 1814, Joseph von Fraunhofer descubrió que en el espectro de emisión de la luz solar se encontraban unas líneas negras a las cuáles se les llamó "líneas de Fraunhofer". Gustav R. Kirchhoff y Robert W. Bunsen postulan que la existencia de estas líneas de Fraunhofer se debe a los espectros de emisión de la radiación solar por parte de los elementos químicos que se encontraban en las capas más externas del Sol. De manera que el Sol posee un espectro característico y cada elemento posee a su vez un espectro que no es igual al de cualquier otro.

En 1859 Kirchhoff formuló la ley de la radiación térmica esta dice que: "la relación entre el poder de emisión y el poder de absorción para los rayos de la misma longitud de onda es una constante para todos los cuerpos a la misma temperatura" <sup>39</sup>derivando en la propuesta de las tres leyes empíricas de la espectroscopia<sup>40</sup>:

- 1. Un objeto sólido y caliente producirá luz en el espectro continuo.
- 2. Un gas producirá luz con líneas espectrales en longitudes de onda discretas las cuales dependen de la composición química del gas.
- 3. Un objeto sólido a alta temperatura y que se encuentra rodeado de un gas a temperatura inferior produce luz en un espectro continuo con líneas oscuras o huecos en longitudes de onda discreta, cuya posición depende de la composición química del gas.

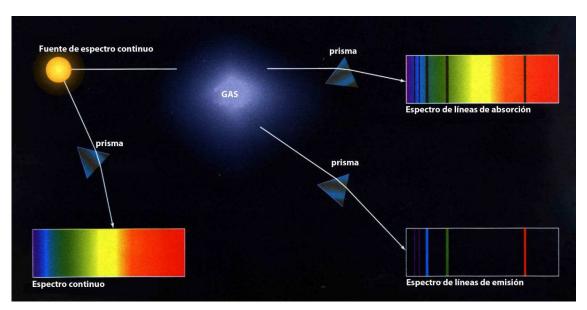


Imagen 3.2. Las leyes de Kirchhoff

Después de la segunda guerra mundial el estudio de la espectroscopia deriva en la construcción de algunos dispositivos: espectrógrafos, espectrómetros, espectroscopios y espectrofotómetros entre otros. Durante el siglo XX fue de suma importancia en el desarrollo temprano de la mecánica cuántica, Niels Bohr encontró la justificación para las tres leyes empíricas de Kirchhoff, así como en el desarrollo y estudio para la teoría atómica y molecular. Los estudios del espectro del hidrógeno que derivaron en la serie de Balmer y la constante de Rydberg y el experimento de Franck-Hertz el cual tuvo como consecuencia la confirmación de la existencia de los diferentes niveles de energía atómicos<sup>41</sup>.

Las técnicas espectroscópicas permiten obtener resultados que dependen de la interpretación de los espectros obtenidos. Este espectro puede representar la distribución de la radiación absorbida o emitida por el objeto de estudio en función de la longitud de onda de la radiación incidente. La interacción del material con la energía de radiación provoca diferentes cambios ya sea en el estado de energía de la materia así como en la longitud de onda de la radiación incidente <sup>2</sup>.

Un espectro de emisión se produce al darse un cambio en los niveles energéticos del átomo de un estado excitado a un nivel de energía más bajo<sup>39</sup>. Esta transición energética dará lugar a la emisión de radiación y tiene la misma frecuencia que la que fue absorbida. La radiación emitida dependerá de la fuente que irradie a la muestra, la cual puede ser térmica o eléctrica. Como ejemplo en una lámpara de sodio se observan líneas de colores, que componen el espectro emisión característico, estas "líneas" se producen por fotones de energías discretas que son emitidos cuando los estados excitados del material regresan una vez más a su estado base.

En un espectro de absorción la intensidad de la radiación resultante será menor que la radiación incidente. Los espectros se producen cuando se irradia la muestra con una fuente estable, continua e intensa. Se analizarán las longitudes de onda de la radiación incidente eliminadas por el material. En principio podríamos considerar que los diferentes espectros de emisión y absorción son diferentes. Sin embargo, las frecuencias observadas en un sistema de cargas son también observadas en el espectro de emisión del mismo sistema <sup>39</sup>.

#### 3.1.1 Espectroscopia atómica y algunas técnicas que la componen

La espectroscopia atómica consiste en el análisis y estudio de las transiciones electrónicas en los diferentes niveles energéticos dentro de los átomos. En este tipo de espectroscopia se pueden considerar además dos grupos: espectroscopia atómica por emisión, espectroscopia atómica por absorción. Debido a que los átomos pueden presentar ambos tipos de espectros, que se llaman también "espectros de líneas", las técnicas son complementarias. En particular las técnicas espectroscópicas que pertenecen a este conjunto serán de gran ayuda en la identificación de elementos en materiales de tipo inorgánico <sup>2</sup>.

- Espectroscopia óptica atómica: En este caso las muestras los elementos presentes en una muestra se identifican mediante un proceso denominado atomización, es decir, los elementos se convierten ya sea en átomos o iones elementales en estado gaseoso. Este tipo de espectrometría abarca tanto la espectroscopia de emisión como la de absorción. Para el primer grupo se tiene:
  - Espectrometría de emisión atómica (AES): existen diferentes tipos de acuerdo con la fuente empleada en el espectrómetro, los espectros en este caso son muy complejos debido a la cantidad de las líneas lo que permite un mejor análisis cualitativo.

Espectroscopia de emisión con fuentes de arco y chispa: Permiten la determinación y análisis cualitativo y cuantitativo de elementos metálicos en varios tipos de muestras de tipo sólido como minerales, suelos, aleaciones, metales y rocas.

En esta categoría en el caso de absorción se tiene como ejemplo:

- ♣ Espectrometría de absorción atómica (AAS): es un método muy sensible para determinar de forma cuantitativa alrededor de 60 elementos metálicos o metaloides, no así para el caso de los elementos no metálicos. Pertenece al grupo de espectrometría óptica. Sin embargo esta técnica implica la destrucción de la muestra.
- ❖ Espectrometría de masas atómica: esta es una herramienta muy versátil para poder identificar los elementos presentes en una muestra además de poder determinar las concentraciones de los mismos. Comprende diferentes técnicas como: plasma de acoplamiento inductivo (ICPMS), ionización térmica (TIMS), microsonda láser (LMMS), entre otros.
- Espectroscopia de rayos X: esta espectroscopia al igual que la espectroscopia óptica atómica, se basa en la medida de la emisión, absorción, fluorescencia y difracción de esta radiación electromagnética. Estos ejemplos caen en la categoría de espectroscopia atómica de emisión:
  - Difracción de Rayos X: la difracción fue descubierta en 1912 por van Laue, esta técnica ha aportado información cualitativa sobre la estructura de materiales cristalinos y un entendimiento más claro de las propiedades físicas de metales así como de elementos poliméricos y otros sólidos.
  - Fluorescencia de rayos X: es una técnica de emisión atómica, la cual se utiliza para la identificación cuantitativa de elementos con números atómicos mayores a los del oxígeno en materiales de preferencia sólidos. Esta técnica es superficial y no destructiva.
  - Emisión de rayos X inducida por partículas: tal es el caso de la técnica PIXE, la muestra emite rayos X al hacer incidir protones o partículas alfa en ella provenientes de la irradiación del sincrotrón, se puede conocer la concentración de los elementos en una muestra sólida. Es una técnica no destructiva.

Para el caso de absorción:

Absorción de rayos X: en general este tipo de método está limitado ya que es más útil sólo en los casos en los que se determina un único elemento pesado entre varios ligeros, por ejemplo en el caso de determinación de plomo en gasolina o de azufre en algunos hidrocarburos.

Para el segundo grupo tenemos:

Espectroscopia Mössbauer: se considera dentro del grupo de absorción, este tipo de espectroscopia se basa tanto en la emisión como en la absorción resonante de los rayos γ en sólidos. Es muy sensible debido al uso de altas energías, hay absorción nuclear por retroceso de los rayos γ.

#### 3.1.2 Espectroscopia molecular y algunas técnicas que la componen

La espectroscopia molecular, se basa en el estudio de la interacción de la radiación incidente con diferentes moléculas, en un caso particular se observan las interacciones con las redes cristalinas de diferentes sólidos. En este caso no sólo se tienen transiciones electrónicas; sino que también se tiene energía de tipo rotacional y vibracional. La interacción entre estos tipos de energía impide que se tengan líneas como en el caso anterior, por lo que los espectros serán llamados "espectros de bandas", es importante considerar en este caso la polaridad que poseen las diferentes moléculas. La espectroscopia molecular permite la identificación de los compuestos orgánicos dentro del material<sup>2</sup>.

- Espectrometría de absorción en UV y luz visible: las medidas de absorción de radiación del espectro visible y del ultravioleta poseen una gran aplicación en cuanto a la identificación de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Se basa en la medida de la absorbancia de disoluciones que se encuentran en recipientes transparentes cuyo camino óptico está definido por una longitud de b cm.
- ❖ Espectrometría de absorción infrarroja: el infrarrojo se divide en tres secciones, cercano, medio y lejano. Las técnicas de espectroscopia infrarroja se pueden dividir en torno a estas tres regiones y se basa primordialmente en las diferencias de energía de los estados vibracionales y rotacionales de la molécula.
  - Espectroscopia infrarroja (IR): Es un tipo de espectroscopia de absorción y se divide en espectroscopia de infrarrojo cercano, medio y lejano. Es comúnmente empleada para el estudio de sustancias o materiales poliméricos entre otros.

- ♣ Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés): El espectrómetro empleado se basa en tres cosas importantes, una fuente luminosa, un interferómetro de Michaelson y un detector. Se puede hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de los materiales, preferentemente sólidos. La información recibida se reconstruye por medio de la transformada de Fourier y el patrón es guardado en modo dispersivo.
- Espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo: Técnica adecuada para estudios cualitativos dentro del infrarrojo medio, empleado sobre todo para sustancias líquidas o gaseosas.
- Espectroscopia Raman: Se basa en el efecto que lleva el mismo nombre. Al hacer pasar radiación a través de un objeto una pequeña parte se dispersa en todas direcciones, esta radiación es diferente de la radiación incidente y depende de la estructura química de las moléculas del material. Se aplica sobre todo para un análisis cualitativo y cuantitativo de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos.
- ❖ Resonancia magnética nuclear (RMN): Se basa en la absorción de la radiación electromagnética en la región comprendida entre 4 a 900 MHz. El entorno molecular influye en la absorción de la radiación de las radiofrecuencias por un núcleo, el cual tiene espín no nulo, que se encuentra sometido a un campo magnético. En la actualidad se utilizan dos espectrómetros, el de onda continua (CW por sus siglas en inglés) y el de transformada de Fourier (FT/RMN).

# Capítulo 4:

## Fundamentos teóricos para la espectroscopia atómica y molecular

En este capítulo se expondrán a detalle los fundamentos básicos bajo los cuales ambas técnicas, atómicas y moleculares, trabajan. De manera subsecuente se trataran los principios básicos de cada una de las técnicas espectroscópicas empleadas: fluorescencia de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia Raman implementada con SERS y espectroscopia infrarroja (FT-IR), así como la fluorescencia UV, empelada como técnica auxiliar.

## 4.1 Espectroscopia atómica y molecular

La espectroscopia atómica determina la composición elemental de la materia en relación al espectro electromagnético de cada elemento. Analiza y estudia las diferentes transiciones electrónicas que ocurren dentro del átomo cuando este es sometido a diferentes tipos de radiación y visualiza espectros de emisión, absorción y fluorescencia. La radiación con la cual se pueden llevar a cabo estudios de espectroscopia atómica puede ser el espectro visible, ultravioleta y rayos X. Hay dos principales categorías, espectroscopia óptica y espectroscopia de masas <sup>2</sup>. Dentro de la primera encontramos las técnicas de fluorescencia que por su carácter no intrusivo son empleadas en el campo del análisis de patrimonio artístico y cultural para la identificación de elementos inorgánicos.

La espectroscopia molecular por su parte se basa primordialmente en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con las moléculas del material. La radiación que interactúa en este caso puede ser desde las microondas hasta la radiación infrarroja y no tienen la suficiente energía para romper los enlaces de las moléculas. Puede provocar sobre los átomos diferentes tipos de movimientos ya sea vibracionales o rotacionales sobre los ejes de los enlaces moleculares <sup>2</sup>. El análisis es más complicado ya que se deben de considerar un mayor número de variables. Dentro de los tipos de espectros que se estudian se encuentran los de emisión, absorción y de fluorescencia. Se utiliza de manera preferencial para la identificación de moléculas, compuestos y materiales de tipo cristalino u orgánico.

## 4.1.1 Átomos y moléculas

La espectroscopia atómica y molecular depende de la composición de ambos elementos, átomos y moléculas. La palabra átomo se deriva de la palabra griega *atomos* que significa "indivisible"<sup>42</sup>. Demócrito y Leucipo propusieron, en el siglo V. a.C. que la materia no podía dividirse en indefinidamente en partículas más y más pequeñas y esta afirmación fue aceptada

sin una previa demostración. Entre 1803 y 1808 John Dalton propuso que los átomos son la escala más pequeña de división de la materia. Experimentos posteriores realizados por Michael Faraday, George. J Stoney y muchos otros durante los S. XIX y XX, se descubrió que el átomo no es la parte más pequeña de la materia<sup>42</sup>. Este consta de un núcleo atómico, compuesto de protones y neutrones, así como de una nube de partículas a la que se denomina electrones y que están unidos al núcleo debido a la interacción de la fuerza electromagnética. En la actualidad se sabe que estas partículas están constituidas a su vez por partículas más pequeñas como los quarks.

Una molécula por su parte es el nombre que se le da a la partícula que resulta de la unión de dos o más átomos iguales o diferentes. La palabra molécula se deriva del latín *Moles* o *molecula* que significa "pequeña unidad de masa" o "partícula diminuta" <sup>42</sup>.La unión de estos átomos forma una estructura estable, es decir, eléctricamente neutro, a través de diferentes tipos de enlaces. Al igual que el átomo su estudio se puede rastrear hasta los trabajos de la teoría atómica de Dalton.

#### 4.1.2 El modelo atómico

El modelo atómico ha ido evolucionando con el paso del tiempo desde los tiempos de Demócrito hasta el actual modelo de Schrödinger, dando como resultado una estructura compleja que posee un núcleo y a su alrededor una nube electrónica dentro de la cual existe la probabilidad de encontrar o no un electrón. Con la finalidad de explicar como es que funcionan las técnicas de espectroscopia atómica será necesario emplear el modelo atómico de Bohr<sup>41</sup>.

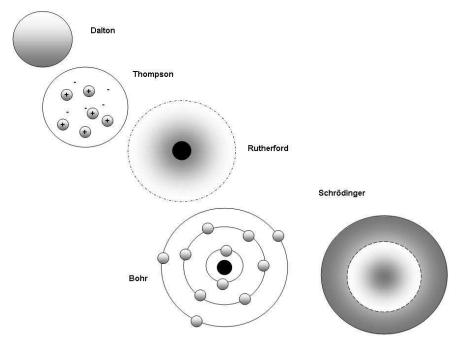


Fig. 4.1 Diferentes modelos cuánticos a lo largo del tiempo.

El modelo de Bohr del átomo de hidrógeno es la primera teoría cuántica de la estructura de la materia. Fue formulado en el año de 1913 y con él nace la "mecánica cuántica primitiva". Niels Bohr centró su atención en trabajos previos de los espectros atómicos de absorción y de emisión. Desde mediados del S. XIX se usaban los espectros de emisión y de absorción, pero no se habían estudiado las causas que los originaban. Haciendo uso de los trabajos de Thomson, Rutherford, Balmer y Rydberg, Bohr postuló lo siguiente <sup>40</sup>:

- I. El átomo posee órbitas estacionarias y estas corresponden a valores discretos de energía.
- II. Los cambios de energía en el sistema sólo ocurren cuando se dan transiciones entre dos de estas órbitas siempre y cuando se cumplan las condiciones del momento angular L del átomo. Es decir el momento angular debe de estar cuantizado y debe cumplir que:

$$L = m_e v r = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \tag{1.1}$$

III. La radiación emitida o absorbida por el átomo durante una transición entre dos estados estacionarios de energía E' y E" es monocromática. La frecuencia v para E'>E" estará dada por la fórmula:

$$E' - E'' = \hbar v \tag{1.2}$$

El modelo de Bohr fue un primer paso para la formulación de teoría atómica del átomo, una de las cosas más importantes de este modelo fue la inclusión de las órbitas y las energías. Hoy en día la descripción correcta del átomo incluye los números cuánticos para caracterizar los diferentes orbitales atómicos <sup>41</sup>:

- ➡ Número n (número cuántico principal), indica los niveles energéticos del átomo en base a la distancia entre el núcleo y el electrón y toma valores enteros n=1, 2,3,...
- lacktriangle Número l (número cuántico de momento angular), indica tanto la forma de los orbitales como el subnivel de energía en el cual se encuentra el electrón y toma valores l=0,1,2... hasta n-1. Donde la descripción correcta del momento angular está dada por  $L^2 = \hbar^2 l (l+1)$
- **♦ Número m** (número cuántico magnético), indica la orientación espacial del subnivel de energía, indica a su vez la proyección del momento angular del orbital sobre un eje específico de acuerdo con la ecuación  $L_z = m_l \hbar$ . Este número toma valores m = -l,..., 0,..., l.

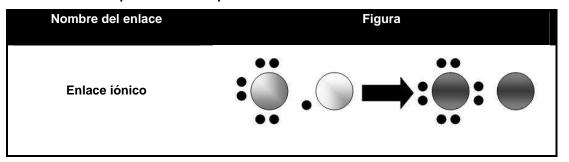
**Número** s (número cuántico de espín), indica el giro del campo magnético producido por el electrón al girar sobre su propio eje en el orbital de acuerdo con la ecuación  $S_z = m_s \hbar$  y tiene valores de ½ y - ½ <sup>40</sup>.

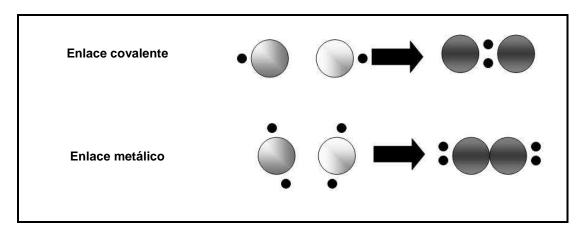
### 4.1.3 Moléculas y enlaces químicos

Las moléculas que contienen dos átomos se llaman "moléculas diatómicas", mientras que las moléculas con más de dos átomos se llaman "moléculas poliatómicas". Para que los átomos se mantengan unidos dentro de una molécula deben formarse diferentes tipos de "enlaces químicos", la energía para poder romper uno de estos enlaces se denominará "energía de disociación de enlace". Los enlaces químicos que se forman con la combinación de las moléculas son el resultado de los cambios que se producen en la distribución electrónica. Existen al menos tres tipos fundamentales de enlaces <sup>42</sup> <sup>43</sup>:

- ♣ Enlace iónico: los electrones se transfieren de un tipo de átomo a otro. Cuando el átomo pierde electrones se convierte en un ion con carga positiva y negativa si es que los gana. La atracción electrostática entre los iones los mantiene unidos en forma de cristal, como es el caso del cloruro de sodio NaCl. Es el tipo de enlace más sencillo y se encuentra principalmente en las sales.
- ♣ Enlace covalente: los electrones, con espín opuesto, se comparten entre los átomos pero no se transfieren. Por ejemplo en la molécula H₂ los electrones se comparten entre cada uno de los átomos para mantener el equilibrio del orbital. La atracción de dos átomos que forman un enlace covalente comprende un efecto de mecánica cuántica. Las moléculas se forman por átomos que se enlazan de manera covalente entre sí.
- ➡ Enlace metálico: este enlace sólo se presenta en metales y aleaciones como es el caso de la molécula de cobre (Cu) o plata (Ag). En este caso los átomos se disponen en estructuras tridimensionales y los electrones exteriores pueden moverse en dicha estructura manteniéndola unida.

Tabla 4.1. Diferentes tipos de enlaces químicos.





Para el caso de los enlaces de tipo iónico se tienen por lo general dos clases, aniones (cargados más que nada de manera negativa) y cationes (cargados de manera positiva). Los enlaces covalentes puros, por su parte, sólo se dan para átomos de la misma especie, cuando los átomos son diferentes la densidad electrónica no se distribuye de forma simétrica ya que los electrones no se comparten igualmente. Los enlaces de este tipo se denominan entonces "enlaces covalentes polares" y tienen polos positivos y negativos que se designan como  $\delta^+$  y  $\delta^-$ . Mientras mayor sea la diferencia para atraer dos electrones de dos átomos unidos por un enlace covalente más polar será dicho enlace  $^{42}$ .

#### 4.1.4 Momento dipolar

Si dos cargas iguales con signos opuestos están separadas por una distancia dada a esto se le conoce como "momento dipolar" <sup>42</sup>. De esta forma se tienen una medida cuantitativa de la polaridad de los enlaces.

El momento dipolar queda expresado entonces como:

$$\mu = Q \times r \tag{1.3}$$

Donde Q representa la carga y r es la distancia entre las cargas.

La neutralidad eléctrica se mantiene cuando las cargas en ambos extremos de la molécula son iguales en magnitud pero con signo opuesto. En la ecuación (1.3) Q representa la carga mas no el signo, por lo que  $\mu$  deberá de ser siempre positiva. El momento dipolar se expresa en unidades de Debye, llamadas así por Peter Debye. En este caso se tiene que:

$$1D = 3.336 \times 10^{-30} \, C \cdot m \tag{1.4}$$

Donde C es la unidad de Coulomb.

Las moléculas diatómicas con átomos de la misma especie son moléculas no polares debido a que carecen de momento dipolar, no es así el caso de las demás moléculas de especies diferentes cuya polaridad estará determinada por la geometría.

#### 4.1.5 Estructura molecular

#### 4.1.5.1 Geometría molecular

Las moléculas se unen para formar diferentes tipos de compuestos, los diferentes tipos de enlaces químicos serán los que determinen el tipo de estructura o distribución geométrica tridimensional que tomen los átomos dentro de la molécula. Esta distribución se deberá a la repulsión electrostática entre los enlaces. El estudio de este fenómeno en función de los pares electrónicos que rodean al átomo nuclear se le conoce como "modelo de la repulsión de los pares electrónicos del nivel de valencia" (RPENV) y predice la geometría de las moléculas o iones de forma sistemática <sup>42</sup>. Algunos ejemplos son:

- ♣ Dos pares de electrones: el átomo central tiene dos pares de electrones de enlace en su nivel de valencia y estos forman un enlace covalente con otros átomos quedando lo más separados posible. La forma que adoptan es entonces "lineal".
- ◆ Tres pares de electrones: el átomo central tiene tres electrones de valencia, para lograr la máxima separación posible entre los enlaces se forman ángulos de 120°. La configuración que se forma es "triangular y plana".

#### 4.1.5.2 Orbitales moleculares y teorías de enlace

Un orbital molecular se define como una función de onda que permite describir el comportamiento de los electrones de enlace dentro de la molécula<sup>43</sup>. Su función es poder especificar cómo es que se da la configuración electrónica dentro de la misma. La función de onda de la molécula se construye a partir de combinaciones lineales de las funciones de onda de los átomos.

En la actualidad existen al menos dos teorías que permiten describir el enlace covalente de las moléculas y su estructura electrónica <sup>42</sup> <sup>43</sup>. Estas son:

#### Teoría del enlace de valencia (EV):

Gilbert N. Lewis propuso en 1916 que un enlace químico se forma a partir de dos electrones compartidos. En 1927 W. Heitler y F. London introdujeron el método de "ligadura de valencia" a fin de ver a la molécula como una estructura formada por átomos y construir la función de onda a orden cero. Linus Pauling propone dos aspectos fundamentales que son la "resonancia" y la existencia de "hibridación en los orbitales". Esta teoría explica los enlaces químicos a partir de la valencia atómica. Considera la distancia entre los átomos que componen a la molécula y la formación de orbitales híbridos que se forman cuando se solapan los orbitales de dos átomos. Las hibridaciones se nombran en base de los orbitales s, p y d de cada uno de ellos. Propone que los electrones, con espín apareado, de una molécula ocuparán los orbitales moleculares de los átomos individuales solapándose entre sí, formando un enlace covalente al ser compartidos por al menos dos átomos. Una molécula será estable entonces cuando la energía potencial del sistema haya disminuido al mínimo.

#### Teoría del enlace orbital molecular (OM):

La teoría OM describe los enlaces covalentes en términos de los orbitales moleculares y no sólo de los enlaces que se dan entre átomos individuales. Los orbitales se solapan de tal forma que se crea un orbital de enlace y un orbital de antienlace. Para unir los diferentes orbitales moleculares se emplea la teoría de combinación lineal de orbitales atómicos que se describen como la superposición de ondas, siendo su interferencia constructiva o destructiva. En el primer caso dos ondas de la misma longitud y amplitud se combinan reforzándose entre sí y propiciando un aumento en la densidad electrónica (probabilidad de encontrar un electrón en una zona específica de un átomo o molécula<sup>44</sup>) de los núcleos y son los orbitales de enlace. Dos ondas completamente fuera de fase se cancelan entre sí propiciando la disminución de la densidad electrónica en los núcleos a estos se les conoce como orbitales de antienlace. Con esta se pueden explicar algunas otras propiedades como el magnetismo de la molécula.

En ambas teorías EV y OM los orbitales moleculares reciben diferentes nombres. Se tienen al menos tres tipos de orbital. El orbital molecular  $\sigma$  ( $\sigma$  para el de enlace y  $\sigma^*$  para el de antienlace) concentra la densidad electrónica de manera simétrica en una línea entre los núcleos de los átomos que se enlazan. El orbital molecular  $\pi$  ( $\pi$  para el de enlace y  $\pi^*$  para el de antienlace) concentra la densidad electrónica arriba y debajo de la línea imaginaria que une los dos núcleos atómicos. El tercer tipo de orbital es el orbital molecular deslocalizado, en el cual los electrones se encuentran dispersados en la estructura de la molécula<sup>42</sup>.

## 4.2 El espectro electromagnético

La luz posee una naturaleza dual de tipo onda-partícula. Algunas de las propiedades de la luz sólo pueden ser explicadas mediante la naturaleza de onda de la misma. El espectro electromagnético posee un gran intervalo de longitudes de onda así como de frecuencias y por consecuente de energías. Para poder abarcar los intervalos de la radiación es necesario emplear una escala logarítmica. El siguiente diagrama muestra cuales serían los diferentes intervalos del espectro que dan origen a los nombres de las diversas técnicas espectroscópicas empleadas para su estudio².

Longitud de onda (centímetros)

#### 107 10-5 10 3 10 1 10 10(3) 10(5) 10(7) Luz Visible 3X10(17) 3X10(15) 3X10(21) 3X10(19) 3X10(9) 3X10(7) 3X10(5) 3X10(3) Frecuencia (Hertz) 12.4 MeV 12.4 eV 0.124 eV 1.24 10<sup>-3</sup>eV 1.24 10<sup>-</sup>5eV 1.24 10<sup>-7</sup>eV 1.24 10<sup>-</sup>9eV 1.24 10<sup>-</sup>11eV Energía de los fotones

Fig. 4.2 Representación del espectro electromagnético

Como se aprecia en la Fig. 4.2 el espectro electromagnético se divide en diferentes categorías y puede ser de acuerdo a su frecuencia, longitud de onda o energía. De acuerdo a las técnicas espectroscópicas empleadas tenemos que:

- Radiación infrarroja: frecuencia producida por cuerpos que se encuentran a altas temperaturas se divide en tres categorías, cercano, medio y lejano infrarrojo. Abarca desde 750 nm hasta 2500 nm.
- **Luz visible:** la retina de los ojos es muy sensible a esta frecuencia. Se subdivide en seis categorías que conforman los colores: rojo, naranja, amarillo, verde, azul y violeta. Abarca desde 400 nm hasta 750 nm.
- **Luz ultravioleta:** conocida como espectro UV, es la componente principal de la radiación solar, se produce por medio de átomos y moléculas que son sometidas a descargas eléctricas. Abarca de 200 hasta 380 nm.

Rayos X: son producto de la radiación de frenado que se produce cuando electrones acelerados chocan contra una placa metálica. Abarcan desde 0.005 hasta 10 nm.

#### 4.3 Interacción de la radiación con la materia

#### 4.3.1 El fenómeno visto desde el punto de vista atómico

Cuando la radiación electromagnética es emitida o absorbida por el material en cuestión se produce una transferencia permanente de energía en cualquiera de los dos casos. En este caso se debe dejar de considerar a la luz como una onda y se considerará como un flujo de partículas discretas llamadas fotones o cuantos aprovechando la naturaleza de partícula de la luz. Esta propiedad se descubre a partir de los estudios realizados durante el S. XIX. Uno de los experimentos pioneros para deducir dicha naturaleza se le atribuye a Heinrich Hertz, él observó que si había luz ultravioleta incidiendo sobre dos electrodos, la corriente entre los mismos aumentaba. En 1905 Albert Einstein confirma este fenómeno y lo denomina "efecto fotoeléctrico".

La interacción de la radiación con la materia resulta primordial para diferentes procesos que se llevan a cabo en la vida cotidiana, por ejemplo el proceso de fotosíntesis de las plantas. Sin embargo, desde el punto de vista físico pueden suceder tres diferentes procesos:

- ♣ El haz incide sobre el material y los fotones pueden no interaccionar con la materia, es decir se transmiten y traspasan la materia por completo.
- 4 Los fotones ceden toda su energía en el proceso y no atraviesan el material
- Ceden sólo parte de su energía cambiando su trayectoria y provocando diferentes efectos. Este es el proceso de mayor importancia dentro de la espectroscopia.

Al tratar la interacción de los fotones con los electrones como si fuesen diferentes tipos de colisiones se obtienen diferentes procesos:

1. Un fotón con energía suficiente será absorbido por el átomo resultando en el desprendimiento de un electrón. Se obtiene un átomo o molécula ionizada donde la energía cinética necesaria para que el fotón pueda expulsar a un electrón estará dada por *I* o potencial de ionización <sup>45</sup>. A este tipo de interacción se le llama radiación ionizante o fotoionización y comprende sobre todo los rayos X y la radiación y. El proceso se puede describir de la siguiente forma<sup>39</sup>.

$$A + hv \rightarrow A^+ + e^- \tag{3.1}$$

La energía cinética del electrón estará dada por  $E_{\scriptscriptstyle k}=hv-I$ , a este proceso se le conoce como efecto fotoeléctrico.

2. El proceso inverso a la fotoionización se conoce como captura de radiación y en este caso un electrón con energía cinética  $E_k$  es capturado en un estado estacionario por un ion resultando en la emisión de un fotón. Se describe como<sup>39</sup>:

$$A^{+} + e^{-} \rightarrow A + hv \tag{3.2}$$

Donde la energía del fotón es  $hv = E_k + I$ 

- 3. Cuando la energía del fotón es mucho más grande que la energía de ligamiento del electrón en un átomo o molécula, este puede ser considerado como un electrón libre. En este caso el efecto Compton, será más probable que un efecto fotoeléctrico.
- 4. Si la energía cinética del fotón resultara ser mucho más grande que 1.02 MeV (energía del electrón) se produce el fenómeno conocido como creación de pares. El cual se refiere a la creación de un electrón-positrón de tal forma que<sup>39</sup>:

$$hv = e^+ + e^-$$
 (3.3)

- 5. En la radiación no ionizante el fotón no tiene la energía suficiente para arrancar un electrón de los orbitales del átomo y produce a lo más diferentes excitaciones electrónicas. A este tipo de radiación pertenecen desde las ondas de radio, infrarrojo, espectro visible y radiación ultra violeta<sup>45</sup>.
- 6. Cuando un haz de radiación electromagnética pasa a través de la materia e interacciona sólo cediendo parte de su energía y cambiando de trayectoria se produce un fenómeno de atenuación. Es decir hay una disminución de la intensidad de radiación conforme el haz pasa a través de la materia ya que esta absorbe parte de la energía.

Sea  $I_0$  la intensidad de la radiación antes de entrar en un material la intensidad final después de atravesar un espesor x de este estará dada por<sup>39</sup>:

$$I = I_0 e^{-\sum x} \tag{3.4}$$

Donde x puede estar en metros y  $\Sigma$  es una cantidad característica de cada material a la cual se le conoce como coeficiente lineal de atenuación.

El coeficiente de atenuación puede expresarse como<sup>39</sup>:

$$\mu = \frac{\rho N_A}{A} \sum \sigma_i \tag{3.5}$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $\sigma i$  es la sección eficaz de cada uno de los procesos implicados. Supongamos que el material es homogéneo, entonces el coeficiente de atenuación lineal será:

$$\mu = \sum \alpha_i \mu_i \tag{3.6}$$

Donde  $\alpha_i$  corresponde a una fracción del volumen de cada componente del material y  $\mu_i$  representa el coeficiente de atenuación de cada elemento. Comúnmente esta expresión se puede encontrar como

$$\mu = \sum g_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

En donde  $g_i$  es la fracción en peso y  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$  será el coeficiente de atenuación másico.

La ecuación (3.6) quedará:

$$I = I_0 e^{-\mu} (3.7)$$

Si el material es heterogéneo se tiene:

$$I = I_0 e^{-\int_0^x \mu(t)dt}$$
 (3.8)

La ecuación (3.7) y la ecuación (3.8) no consideran los cambios en la estructura atómica o molecular del material. Ambas se conocen como "La ley de las mezclas" que describen el índice de atenuación de radiación en un material.

7. Otros procesos no tan dominantes son la dispersión Rayleigh, la producción de pares en el campo electrónico y las reacciones foto-nucleares.

#### 4.3.2 Efecto fotoeléctrico y efecto Compton

Ambos fenómenos juegan un papel muy importante dentro de la espectroscopia atómica por lo que se describirán a detalle en esta sección.

#### 4.3.2.1 Efecto fotoeléctrico

En el año de 1887 Heinrich Herz observó que, al iluminar dos electrodos con luz ultravioleta, la intensidad de las descargas entre ellos aumentaba, lo cual sugería que la superficie de los electrodos emitía electrones. Después realizó el mismo experimento con metales alcalinos (elementos pertenecientes al grupo I de la tabla periódica, con excepción del hidrógeno) y algunos otros observando el mismo fenómeno.

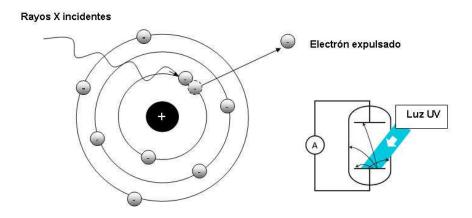


Fig. 4.3. Efecto fotoeléctrico, proceso atómico y experimento de Hertz

A este efecto en el cual un material es capaz de emitir electrones en función de una cierta energía radiada se le conoce como "efecto fotoeléctrico", a los electrones emitidos en este caso se les denominará fotoelectrones. En 1905 Albert Einstein propone una solución a dicho fenómeno en su artículo *Heurística de la generación y conversión de la luz*, sustentado en los trabajos previos de Max Planck. Posteriormente se determina que cualquier material tiene la capacidad de producir efecto fotoeléctrico si se consideran ciertos puntos fundamentales<sup>40</sup>:

- ♣ La energía máxima de los fotones emitidos es independiente de la intensidad de la luz que incide sobre el material, pero dependerá de la frecuencia de la misma.
- El número de fotoelectrones liberados está directamente relacionado con la intensidad de la luz incidente que los origina.
- → Cada material posee una frecuencia característica para radiación incidente por debajo de la cual no existirá efecto fotoeléctrico. A ésta se le conoce como "frecuencia umbral".

+ La emisión de un fotoelectrón se da de manera instantánea

Una vez dicho esto, de acuerdo con la teoría fotónica tenemos que<sup>39</sup>:

- ⊕ Un átomo absorberá un fotón con una energía hv o no absorberá nada.
- # La energía cinética del electrón que escapa de la superficie estará dada por:

$$E_k = E - \phi$$

Donde  $\Phi$  es la energía que el electrón necesita para escapar y también se le conoce como función de trabajo. Se tiene entonces:

$$E = h\nu ag{3.9}$$

Se tiene que  $E_{\bf k}=hv-\phi$  . Por lo tanto la energía del fotón incidente queda expresada en términos de:

$$hv = eVo + \phi \tag{3.10}$$

Donde Vo representa la energía potencial.

#### 4.3.2.2 Sección eficaz de Thompson y sección eficaz del efecto fotoeléctrico

La sección eficaz es una unidad de superficie sobre la cual la radiación incidente interactúa con la materia, se representa mediante la letra  $\sigma$  del alfabeto griego. La unidad de medida es usualmente el barn (1b=10<sup>-28</sup>m) y es dependiente de la energía.

En 1897 Joseph J. Thomson dio inicio a un experimento que ayudaría a comprender la estructura atómica al medir de manera directa la relación entre carga y masa del electrón (e/m). La dispersión de Thomson es uno de los primeros trabajos en relación a la dispersión de la radiación y una de las bases del efecto Compton. Esta explica la relación entre la dispersión elástica de un fotón producto de la radiación  $\gamma$  y un electrón. Suponiendo que el electrón comienza a oscilar libremente debido a la interacción de la radiación incidente se puede aplicar el momento dipolar para calcular la sección eficaz, la cual queda expresada en función del ángulo sólido y del radio del electrón como<sup>41</sup>:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \sin^2 \theta = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2 \theta)$$
 (3.11)

Donde  $r_0^2 = \frac{e^2}{m_0 c^2} = 2.82 \times 10^{-13} cm^2$ , las unidades empleadas en esta ecuación se

expresan como  $\frac{cm^2}{sr}$  sonde sr es la abreviatura de esterorradianes que son las unidades de medida del ángulo sólido.

La sección eficaz total se obtiene al integrar la ecuación (3.11). De tal forma que<sup>41</sup>:

$$\sigma = \int_{0}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \pi r_0^2 \int_{0}^{\pi} (1 + \cos\theta) sen\theta d\theta = \frac{8\pi r_0^2}{3} = 0.665 \times 10^{-24} cm^2$$
 (3.12)

Es posible entonces calcular la sección eficaz para el efecto fotoeléctrico tomando en consideración los diferentes orbitales atómicos. La sección eficaz total será la suma de la sección eficaz de las diferentes capas del átomo (K, L, M, N, etc...) dependiendo del alcance que el fotón tenga dentro del la estructura. De acuerdo con la aproximación de Born por encima de la capa K pero con  $E < m_e c^2$ , donde E es la energía del fotón emitido, se tiene que la sección eficaz es igual a <sup>46 45</sup>:

$$\sigma_{\phi} = \sigma_T 4\sqrt{2}\alpha^4 Z_2^5 \left(\frac{mc^2}{E}\right)^{\frac{7}{2}} \tag{3.13}$$

Donde  $\sigma_T$  corresponde a la sección eficaz de Thomson,  $\alpha$ =1/137 es la constante de estructura fina y  $Z_2$  el número atómico del elemento en cuestión.

#### 4.3.2.3 Efecto Compton

La confirmación experimental del efecto fotoeléctrico se debe al efecto Compton (1921-1923). Sir Arthur H. Compton descubrió que al emplear rayos  $\gamma$  emitidos por un filamento de molibdeno y dispersados por un objetivo de grafito, además del haz incidente se obtiene un haz dispersado. Este posee una frecuencia de radiación v menor que la frecuencia v0 del haz incidente. La diferencia v1-v0 dependerá directamente del ángulo de dispersión. Si el efecto de dispersión se aprecia como una colisión elástica entre un electrón en reposo y un fotón con velocidad 'c' y energía  $\hbar v$ 0, al momento de la colisión el fotón cederá parte de su energía al electrón la cual se transformará en  $E=\hbar v$ 1-v2-v3 por lo que v3-v4. En la siguiente imagen se aprecia la geometría del problema:

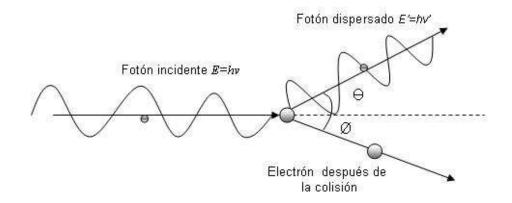


Fig. 4.4. Diagrama del efecto Compton.

Compton postuló que durante dicho proceso deberán de satisfacerse las leyes de conservación de la energía y del momento. El fotón con energía E colisiona con el electrón en reposo el cual sale dispersado en una dirección  $\Phi$  y con energía cinética  $E_k$  después de la colisión el fotón con energía E' sale dispersado con un ángulo  $\Theta$ :

Sea la energía del fotón incidente E y E' la energía del fotón después de la colisión de tal forma que el momento se pueda escribir para ambos casos como p = E/c y p' = E'/c. Sea  $p_e$  el momento del electrón después de la colisión se tiene que por el principio de conservación<sup>41</sup>:

$$p = p' + p \tag{3.14}$$

$$E + m_e c^2 = E' + \sqrt{m_e c^2 + p_e^2}$$
 (3.15)

Al elevar al cuadrado la ecuación (3.14) y sustituyendo los valores de la ecuación (3.15) se llega a que:

$$p_e^2 = \frac{1}{c^2} [E^2 + E'^2 + 2(E - E')m_e c^2 - 2EE']$$
 (3.16)

Y en función de la geometría del problema se tiene:

$$\frac{1}{E'} - \frac{1}{E} = \frac{1}{m_e c^2} (1 - \cos \theta) \tag{3.17}$$

Donde  $E = h \nu$ 

$$\frac{1}{v'} - \frac{1}{v} = \frac{h}{m_e c^2} (1 - \cos \theta) \tag{3.18}$$

Y, como 
$$\lambda = \frac{1}{\nu}$$

$$\lambda' - \lambda = \lambda_C (1 - \cos \theta) \tag{3.19}$$

Donde  $\lambda_C$  corresponde a la longitud de onda de Compton. La longitud de onda de la radiación dispersada será mayor a la longitud de onda de la radiación incidente y se incrementa en función del ángulo de dispersión. Pero como  $\lambda_C$  es muy pequeña, con un valor aproximado de  $2.4 \times 10^{-10} \text{cm}$ , sólo se observa en longitudes de onda igualmente pequeñas, como es el caso de los rayos  $\chi$  y los rayos  $\gamma$ .

#### 4.3.2.4 Sección eficaz del efecto Compton

En 1928 Oskar Klein y Yoshio Nishina aplicaron la ecuación de Dirac para solucionar el efecto Compton, obteniendo la sección eficaz diferencial del mismo. Esta ecuación se describe entonces como <sup>40 47</sup>:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{hv'}{hv}\right)^2 \left(\frac{hv}{hv'} + \frac{hv'}{hv} - sen^2\phi\right)$$
Donde  $hv' = \frac{hv}{1 + \frac{hv}{m_c c^2} (1 - \cos\phi)}$  (3.20)

En el caso de altas energías lo que se observa es que el electrón tiende a salir disparado hacia delante por lo que se tiene que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \frac{\left(1 + \cos^2 \phi\right)}{2} \left(\frac{1}{1 + \alpha(1 - \cos \phi)}\right)^2 \left(1 + \frac{\alpha^2 (1 - \cos \phi)^2}{(1 + \cos^2 \phi[1 + \alpha(1 - \cos \phi)])}\right)$$
(3.21)

Donde 
$$\alpha = \frac{hv}{m_0c^2}$$

Para energías bajas cuando  $hv < m_0^2$  se tienen que  $hv \cong hv$ 'y la ecuación de Klein-Nishina se convierte en la ecuación de sección eficaz de Thomson.

Integrando la ecuación (3.21) se puede obtener la sección eficaz de Klein-Nishina<sup>47</sup>.

$$\sigma^{KN} = \int_{0}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi sen\phi d\phi = \frac{r_{0}^{2} \int_{0}^{\pi} \left(\frac{hv'}{hv}\right)^{2} \left(\frac{hv}{hv'} + \frac{hv'}{hv} - sen^{2}\phi\right) 2\pi sen\phi d\phi}$$
(3.22)

Al resolver la integral se obtiene:

$$\sigma^{KN} = 2\pi \left\{ \frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left[ \frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{\ln(1+2\alpha)}{\alpha} \right] + \frac{\ln(1+2\alpha)}{2\alpha} - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right\}$$
(3.23)

Donde 
$$\alpha = \frac{hv}{m_0c^2}$$

La sección eficaz de Compton por átomo estará dada por Z veces la sección eficaz de Klein-Nishina. Para poder obtener la sección diferencial total del efecto Compton es necesario incluir además la sección eficaz de transferencia de energía. Esta se obtiene al modificar la ecuación (3.23) tal que:

$$\frac{d\sigma_{tr}}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{(hv - hv')}{hv} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{hv'}{hv}\right)^2 \left(\frac{hv}{hv'} + \frac{hv'}{hv} - sen^2\phi\right) \frac{(hv - hv')}{hv}$$
(3.24)

Donde  $hv' = \frac{hv}{1 + \frac{hv}{m_e c^2} (1 - \cos \phi)}$  y al integrar la ecuación se obtiene:

$$\sigma_{tr} = 2\pi r_0^2 \begin{bmatrix} \frac{2(1+\alpha)^2}{\alpha^2(1+2\alpha)} - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} - \frac{(1+\alpha)(2\alpha^2 - 2\alpha - 1)}{\alpha^2(1+2\alpha)^2} - \frac{4\alpha^2}{3(1+2\alpha)^3} \\ -\left(\frac{1+\alpha}{\alpha^3} - \frac{1}{2\alpha} + \frac{1}{2\alpha^3}\right) \ln(1+2\alpha) \end{bmatrix}$$
(3.25)

La sección eficaz total de dispersión de la ecuación de Klein-Nishina para luz no polarizada será la razón entre la cantidad de energía dispersada en una sola dirección sobre la energía de los fotones incidentes:

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{hv}{hv'} \tag{3.26}$$

La ecuación de Klein-Nishina se puede expresar entonces como:

$$\sigma^{KN} = \sigma_{tr} + \sigma_{s} \tag{3.27}$$

La sección eficaz total para el efecto Compton quedará finalmente expresada como<sup>47</sup>:

$$\sigma^{KN} = \int_{\phi=0}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega_{\phi}} sen\phi d\phi$$

$$= \pi r_0^2 \left[ \frac{\ln(1+2\alpha)}{\alpha^3} + 2\left(1+\alpha\right) \left(\frac{2\alpha^2 - 2\alpha - 1}{\alpha^2 (1+2\alpha)^2}\right) + \left(\frac{8\alpha^3}{3(1+2\alpha)^3}\right) \right]$$
(3.28)

Al multiplicar esta expresión por la unidad de grosor del material, se obtiene la fracción del flujo de energía incidente de un haz de electrones que sufre varias dispersiones Compton al interaccionar con las diferentes capas de dicho material.

# 4.3.3 El fenómeno visto desde el punto de vista molecular

La interacción de la radiación electromagnética es diferente al caso atómico debido principalmente a la energía que poseen las frecuencias empleadas en la espectroscopia molecular. En este caso la energía no puede expulsar un electrón del orbital atómico ni romper los enlaces moleculares. La interacción de la radiación electromagnética con la molécula dará lugar a diferentes tipos de transiciones dentro de los niveles de energía permitidos. Los niveles energéticos son más complejos que en el caso atómico ya que hay niveles energéticos de rotación, vibración y traslación. Cada uno de estos niveles posee energía característica de transición que se denomina a su vez: energía de excitación de electrones, energía de traslación, energía de rotación, y energía de vibración.

# 4.3.3.1 Niveles energéticos y transiciones

En la espectroscopia molecular se hace el enfoque principalmente sobre los estados excitados de la molécula. Al pasar de un estado base (no excitado) a un estado excitado se dan ciertas transiciones entre los diferentes orbitales moleculares. Las transiciones que nos interesan se concentran en los orbitales conocidos como: "highest occupied molecular orbital" (HOMO) y "lowest unnocuppied molecular orbital" (LUMO). A los cuales se les conoce como "orbitales de frontera"<sup>48</sup>.

El grado de libertad dependerá del tipo de molécula ya sea esta lineal o no, de tal forma que si tiene un número N de átomos el grado de libertad estará dado por 3N. De esta forma se tiene que de estos 3N grados de libertad tres pertenecen a las transiciones traslacionales, 2 ó 3

para las rotacionales y el resto de las transiciones serán vibracionales (3N-6 ó 3N-5 si la molécula es lineal). En este caso particular la energía total de un sistema molecular estará dada por la suma de las transiciones independientes entre sí, sin contar las de traslación debido al bajo impacto de estas.

La energía de excitación electrónica tiene un valor aproximado de 1eV, mientras que las energías de vibración y rotación son aproximadamente entre 100 y 1000 veces más pequeñas. De tal forma que  $E_{ex}\gg E_{vib}>E_{rot}$ . El tránsito cuantizado será distinto en cada uno de los casos descrito por la ecuación<sup>39</sup>:

$$E = E_2 - E_1 = hv ag{3.29}$$

El caso de una molécula diatómica nos ayuda a hacer un acercamiento a lo que sucede con las energías de rotación y vibración, que son mucho más pequeñas que las energías de excitación. Entonce se tiene lo siguiente:

De acuerdo al número cuántico *l* para definir el momento angular de la molécula se tiene que la energía rotacional puede expresarse como<sup>39</sup>:

$$E_{rot} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}$$
 (3.30)

Donde I es el momento de inercia de acuerdo al centro de masa de la molécula y  $\mu$  es la masa reducida.

$$I = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (r_1^2 + r_2^2) = \mu r_0^2$$
(3.31)

La ecuación (3.30) semeja en el caso clásico a la ecuación de energía cinética de rotación. Para la energía vibracional se hace una aproximación por medio de una parábola cerca del punto de equilibrio en una curva de potencial. Aplicando entonces la aproximación del modelo del oscilador armónico simple se tiene que <sup>39</sup>:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{3.32}$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia angular de rotación.

Se puede simplificar dicha aproximación empleando el caso del pozo de potencial. Sea entonces un átomo con una masa m y el pozo de longitud  $r_0$  de tal forma que la ecuación (3.32) se convierte en <sup>39</sup>:

$$En = n^2 \frac{h^2}{8mr_0^2} = n^2 \frac{\pi^2 h^2}{2mr_0^2}$$
 (3.33)

La ecuación (3.33) es bastante similar a la ecuación (3.30) de rotación. Para que ocurra una transición vibracional en la molécula es necesario que tenga un momento dipolar permanente<sup>39</sup>. Si no se puede resolver la estructura molecular el espectro aparece como una banda y entonces se denomina "espectro de bandas"<sup>2</sup>.

Los niveles de energía de las transiciones están nombrados con el número n para el caso vibracional y con el número l para el caso rotacional. Si se quiere hacer una transición de un nivel l a uno l+1 se debe de considerar entonces la regla de selección del dipolo de tal forma que<sup>39</sup>:

$$\Delta l = \pm 1$$
 y  $\Delta n = \pm 1$ 

Esto indica que:

$$E_{rot} = E_e + \frac{3}{2}\hbar\omega + l(l+1)\frac{\hbar}{2I}$$
 (3.34)

Donde  $E_e$  corresponde a la energía de excitación electrónica.

La transición de l a l+1 queda expresada entonces como <sup>39</sup>:

$$E_{l+1} = E_e + \frac{3}{2}\hbar\omega + (l+1)(l+2)\frac{\hbar^2}{2I}$$
(3.35)

Las líneas espectrales resultantes estarán indicadas entonces de acuerdo con la ecuación (3.35) como las frecuencias <sup>39</sup>:

$$v_{v,r} = v_0 \pm 2B_c(l+1)$$
 (3.36)  $\tilde{v}_{v,r} = \tilde{v}_o \pm 2B(l+1)$ 

Donde v se expresa en unidades de cm<sup>-1</sup>,  $\not=$ 0, 1, 2,... se refiere al momento angular en el nivel más bajo de energía y B es una constante para diferentes tipos de moléculas expresada como  $B=\frac{h}{4\pi}I_c(cm^{-1})$ 

El espectro de vibración y de rotación de moléculas poliatómicas es mucho más complejo, por lo que se analizan de acuerdo a los modos normales de las vibraciones. Esto se refiere a casos en los que el núcleo vibra con relaciones de fase constantes. A cada uno de los módulos normales le corresponde entonces una determinada frecuencia de vibración.

Las energías de vibración y de rotación se observan como finas líneas que se desprenden de las líneas principales de absorción o de emisión del espectro característico del material. Tomemos el caso de absorción en el infrarrojo donde se pueden localizar la mayoría de los espectros de vibración y consideremos los diferentes modelos como si fueran un oscilador  $^{49}$ . Tomando de nuevo el caso de una molécula diatómica se pueden expresar los modelos como dos masas unidas por un resorte en donde se sigue la ley de Hooke (F=-ky), se obtienen dos categorías principales las cuales son de tensión y de flexión  $^2$ .

◆ Vibraciones de tensión: se caracterizan por suponer un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos de la molécula. Las vibraciones pueden ser simétricas o antisimétricas.

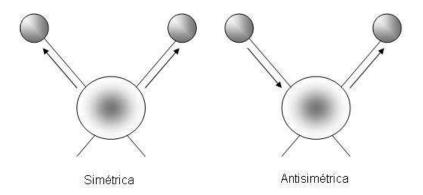
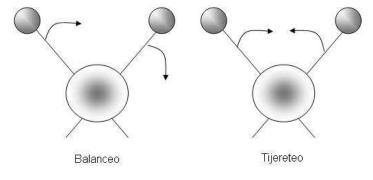
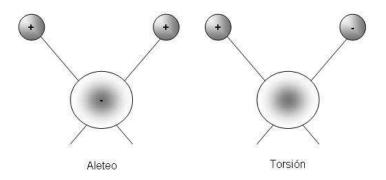


Fig. 4.5. Vibraciones de tensión

➡ Vibraciones de flexión: cambian el ángulo entre dos enlaces y presentan cuatro tipos diferentes, balanceo, tijereteo, aleteo y torsión, las cuales pueden moverse hacia adentro o hacia fuera del plano.



En el plano



Fuera del plano

Fig. 4.6. Vibraciones de flexión

En las moléculas poliatómicas es posible que ocurran ambos tipos de vibraciones donde puede producirse un acoplamiento. Se deben de considerar los siguientes factores ya que pueden afectar el grado de los acoplamientos<sup>2</sup>:

- 1. Cuando en dos vibraciones de tensión hay un átomo en común ocurre un acoplamiento fuerte.
- 2. Para que las vibraciones de flexión interactúen requieren de un enlace en común entre los modos vibracionales.
- **3.** Se da un acoplamiento de tensión y de flexión si el enlace de tensión forma uno de los lados del ángulo que varía en la vibración de flexión.
- **4.** Cuando las energías individuales de los grupos acoplados son casi iguales se da la mayor interacción entre estos.
- 5. Grupos separados por dos o más enlace presentan poca o nula interacción.
- 6. Si las vibraciones pertenecen al mismo grupo de simetrías se da un acoplamiento.

#### 4.3.3.2 Interacción de la radiación electromagnética con la molécula

La interacción de la radiación electromagnética con la molécula provocará distintos espectros de emisión o de absorción, lo cual sólo es posible cuando la energía del fotón incidente es igual a la diferencia del estado de mayor energía y el estado base de la molécula. Dicha interacción se da en términos de emisión, absorción, reflexión, transmisión y dispersión.

Los estados de emisión de la molécula suceden en estados excitados de la misma, mientras que los estados de absorción se dan en el estado base de la molécula. Desde el punto de vista de la química, la "fotoquímica" describe la emisión como el caso en el que hay más fotones que salen de una muestra determinada que los que entran, siendo el caso contrario el de la absorción <sup>48</sup>.

Cuando una muestra absorbe radiación, la porción que es devuelta se conoce como reflexión y se caracteriza por medio de la "reflectancia". La transmisión se da cuando la radiación incidente sobre el material puede pasar a través del mismo. En algunos casos los iones o moléculas del material retienen la energía de radiación para después reemitirla en todas las direcciones dentro del material a partir de la trayectoria inicial, cuando esto sucede se conoce como dispersión <sup>48</sup>. La espectroscopia molecular se enfoca primordialmente en el fenómeno de dispersión de la cual existen dos tipos: la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman.

#### Dispersión Rayleigh

Es la dispersión de la radiación por medio de partículas cuyo tamaño resulta ser menor que la longitud de onda de la radiación incidente. Es más frecuente en gases, aunque también ocurre cuando la radiación incide en líquidos o sólidos transparentes. Esta dispersión se puede considerar como una colisión elástica. Si el medio en el cual se dispersa la luz es un conjunto de moléculas las cuales tienen una nube electrónica oscilando, esta se puede elevar a un estado excitado debido a la colisión de un fotón incidente. La nube empieza a vibrar y a reemitir la luz absorbiendo al fotón y emitiendo al mismo tiempo un fotoelectrón con la misma frecuencia. La radiación se dispersa en todas las direcciones atenuándose de acuerdo al medio. En 1871 Lord Rayleigh concluyó que la intensidad de la radiación dispersada será proporcional a  $\frac{1}{\lambda^4}$ , de manera que su incremento estará dado en base a  $v^4$  50.

#### Dispersión Raman

Este fenómeno, se basa en que parte de la radiación que se dispersa sufrirá cambios no cuantizados en el valor de la frecuencia. Este efecto se debe a su vez a la polarización de la molécula.

# 4.3.3.3 Ley de Beer-Lambert-Bouger

Los diferentes espectros de emisión, absorción y reflexión se pueden explicar en función de los diferentes cambios energéticos entre los estados rotacionales y vibracionales de las diferentes especies moleculares. La ley de Beer-Lambert-Bouger, resultado de la combinación de dos leyes, relaciona de manera directa la concentración de un determinado tipo de molécula en una disolución y la intensidad de la absorción, de manera que es posible obtener información de los procesos de interacción.

Ley de Lambert-Bouger: predice el efecto del recorrido de la radiación incidente a través del sistema molecular sobre la fracción de la radiación que fue absorbida por el mismo. La intensidad es independiente de la radiación absorbida por dicho medio y cada capa sucesiva del medio absorbe una fracción de radiación igual. Fue formulada por Bouger en 1729 y confirmada por Lambert en 1768, se le conoce mejor como ley de Lambert. Él utilizó un haz de radiación monocromática el cual hizo pasar a través de varios medios absorbentes de diferente grosor, llegando a la conclusión de que cada capa absorbe una fracción de la radiación.

Un haz paralelo y monocromático de potencia P atraviesa el medio de tal forma que la disminución de la potencia expresada como dP se debe a cada capa dl tal que<sup>51</sup>:

$$\frac{-dP}{dl} = k_l P$$

$$\frac{dP}{P} = -k_l dl \tag{3.37}$$

Donde  $k_l$  es una constante de proporcionalidad. Al integrar la ecuación (3.37) se tiene que:

$$\int_{P_0}^{P_f} \frac{dP}{P} = -k_l \int_{0}^{l} dl = \ln \frac{P_f}{P_0} = -k_l L$$
(3.38)

Despejando

$$\frac{P_f}{P_o} = e^{-k_l L} \tag{3.39}$$

Donde  $\frac{P_f}{P_0} = \tau$  y esta transmitancia disminuye de manera experimental al aumentar el recorrido linealmente.

**Ley de Beer:** predice el efecto de la concentración de un medio sobre la fracción de radiación que este absorbe. En 1852 Beer empleó un haz monocromático y paralelo sobre medios moleculares de diferentes concentraciones manteniendo constante el recorrido de la radiación. Observando que existe una relación ente el aumento lineal de dicha concentración y la disminución exponencial de la transmitancia.

Empleando una ecuación similar a la ecuación (3.39) de la ley de Lambert-Bouger se tiene que <sup>51</sup>:

$$\frac{P_f}{P_0} = e^{-k_2 c} \tag{3.40}$$

Donde c es la concentración y  $k_2$  es la constante de proporcionalidad.

Al combinar las dos leyes se obtiene:

$$\frac{P_f}{P_0} = e^{-k_3 lc} \tag{3.41}$$

Eliminando los términos exponenciales por medio del logaritmo neperiano se tiene que:

$$\ln\frac{P_f}{P_0} = -k_3 lc \tag{3.42}$$

Al transformar el logaritmo neperiano a su parte decimal la ecuación (3.42) se puede expresar como<sup>52</sup>:

$$2.303 \log \frac{P_f}{P_0} = -k_3 lc$$

$$-\log \frac{P_f}{P_0} = \frac{k_3}{2.303} lc$$
(3.43)

$$-\log \frac{P_f}{P_0} = A$$
 Como: 
$$\frac{k_3}{2.303} = \varepsilon$$

Donde A es la absorbancia y  $\varepsilon$  es el coeficiente de absorción molar el cual varía con la longitud de onda, se tiene que la ley de Lambert Bouger Beer queda expresada como<sup>48</sup>:

$$A = \varepsilon l c \tag{3.44}$$

# 4.4 Técnicas de espectroscopia atómica y molecular

En el capítulo tres se dieron ejemplos de algunas técnicas de tipo espectroscópico atómico y molecular. En esta sección se hablará detalladamente de los principios básicos de las técnicas que se emplearon en este estudio en las dos clasificaciones, atómica y molecular.

# 4.4.1 Técnicas de espectroscopia atómica

En este trabajo se emplearon fluorescencia de rayos X y fluorescencia ultravioleta para poder obtener elementos de imagen. La fluorescencia de rayos X es una técnica no intrusiva que permite el análisis elemental de diferentes materiales, sobre todo en sólidos y elementos inorgánicos. Con esta técnica se pudo llevar a cabo el análisis elemental de los componentes de los diferentes pigmentos de las pinturas murales analizadas.

# 4.4.1.1 Rayos X

Fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen <sup>53</sup> en un experimento realizado con un tubo Hittorf-Crookes y la bobina de Ruhmkorff en la universidad de Würzug, Bavaria. El tubo fue envuelto en cartón negro y cerca de este colocó una pantalla con cristales de platino-cianuro de bario. La pantalla se volvía luminiscente al realizar la descarga. Al analizar las sombras dejadas por los rayos localizó el origen en las paredes del tubo. Para demostrar que los objetos eran invisibles a este tipo de "radiación incógnita" utilizó placas fotográficas creando la radiografía de la mano de su mujer. Röntgen no estaba seguro de que esta radiación formara parte del espectro electromagnético, sólo sabía que era producto de los rayos catódicos al colisionar con ciertos materiales, por lo que los denomino "rayos X". En 1901 Röntgen ganaría el premio Nobel con su descubrimiento siendo el primero de seis premios otorgados en el campo de estudio de los rayos X.



Imagen 4.1. Radiografía de la mano de la esposa de Röntgen

Los experimentos de Charles Glover Barkla y William Henry Bragg pemitieron analizar mejor los rayos X. En 1906 Barkla encontró evidencia de que estos podían ser polarizados mientras realizaba experimentos de dispersión, por lo que debían ser ondas, por su parte W. H. Bragg descubrió la naturaleza corpuscular al realizar experimentos de ionización. En 1912 Max Von Laue, Walter Friedrich y Paul Knipping demostraron que los rayos X se pueden difractar con ayuda de un cristal, el cual hace la función de una rejilla de difracción tridimensional, estableciendo así la naturaleza de radiación electromagnética de los rayos X.

W. H. Bragg y W. L. Bragg descubrieron la ley de reflexión selectiva de los rayos X. En 1908 Barkla y Sadler demostraron mediante experimentos de dispersión que los rayos X contienen características del material analizado, denominándolas radiaciones K y L. Ambas producen longitudes de onda definidas y fueron observadas en 1913 durante los experimentos de difracción de W. H. Bragg <sup>53</sup>. Los estudios posteriores no sólo lograron definir la naturaleza de los rayos X sino que también lograron enfocar su utilidad para el estudio dentro de diferentes áreas de la ciencia y la medicina.

Los rayos X tienen una longitud de onda que se encuentra entre 0.005 y 10 nm colindando en el caso de la longitud de onda corta con los rayos  $\gamma$  y en la longitud de onda larga con los rayos UV. Estos son invisibles, se propagan en línea recta, no son afectados por campos magnéticos, se absorben de manera diferente al pasar a través de diversos materiales, se pueden difractar, reflejar, refractar y polarizar, pueden ionizar gases, pueden afectar las propiedades eléctricas de líquidos y sólidos, pueden liberar fotoelectrones y retrasar electrones, producen reacciones biológicas, emiten un espectro continuo y característico de emisión y absorción acorde a los distintos elementos químicos.

Se generan cuando los electrones son expulsados de un cátodo y acelerados hacia un ánodo debido a una diferencia de potencial. Este ánodo puede ser de metales con un elevado punto de fusión como: molibdeno, el rodio y el tungsteno entre otros. Existen cuatro métodos con los que se pueden producir rayos X <sup>53</sup>:

- 1. Irradiación de un blanco metálico por un haz de elevada energía
- Irradiación de una muestra con rayos X primarios para obtener rayos X secundarios (FRX)
- 3. Emplear una fuente radiactiva cuya desintegración de lugar a los rayos X
- 4. Empleando una fuente de radiación de sincrotrón.

Para este trabajo en particular se tomará en especial consideración los puntos 1 y 2.

# 4.4.1.2 Fluorescencia de Rayos X

El descubrimiento de las líneas K y L de diferentes elementos fue sumamente importante para el desarrollo de los diferentes estudios de los rayos X. En 1913 Henry Moseley demostró que existía una radiación característica a la cual se le denominó fluorescencia de rayos X. En 1932 George de Hevesy, Dirk Coster y otros investigadores propusieron el uso de esta radiación para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos de distintos materiales.

La fluorescencia de rayos X (FRX) es un fenómeno que sucede poco después de que una muestra ha sido bombardeada por un haz de rayos X primarios. Este haz se produce dentro del tubo y es altamente energético. Los rayos X fluorescentes se producen debido al material que ha sido bombardeado por rayos X primarios, el espectro resultante es idéntico en longitud de onda e intensidades relativas que aquél generado por el haz primario. Fluorescencia es un término que se aplica al fenómeno en la cual la absorción de radiación electromagnética resulta en la re-emisión de radiación generalmente de menor energía que la radiación incidente.

#### A. Emisión de radiación continua y Bremsstrahlung

De las cuatro formas que se tienen para generar rayos X la primera es quizá la más común. La nube de electrones que se dirige al blanco metálico se produce por efecto termoiónico. Los electrones son acelerados debido a la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, cuando chocan con el ánodo son frenados liberando la energía de fotones de rayos X.

La emisión de radiación continua de rayos X se produce cuando los electrones pierden energía al pasar a través del campo coulombiano de un núcleo. En esta interacción la energía que se pierde se conoce como Bremsstrahlung, palabra que proviene del alemán bremsen que significa romper y Strahlung que significa radiación<sup>53</sup>.

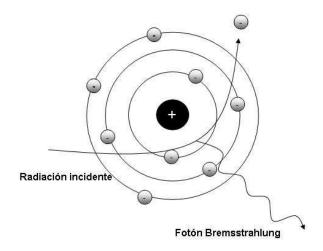


Fig. 4.7. Efecto Bremsstrahlung

El espectro continuo de rayos X es generado por los electrones dentro del tubo y se caracteriza por una longitud de onda corta límite que corresponde a la energía máxima de los electrones excitados tal que

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_0} \tag{4.1}$$

Donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz, e la carga del electrón y V<sub>0</sub> el la diferencia de potencial. Esta relación recibe el nombre de ley de Duane-Hunt <sup>53</sup>.

#### B. Radiación característica e ionización del átomo

Cada elemento atómico posee orbitales característicos de manera que las transiciones son diferentes entre sí. Cuando un electrón es emitido de la capa interna K del átomo debido a la irradiación o a la absorción de un fotón se dice que el átomo ha sido ionizado y queda en un estado alto de energía. Este exceso de energía que el ion tiene en relación al estado base del átomo es igual a la energía necesaria para remover un electrón de la capa K. De esta forma si un electrón de la capa K es sustituido por un electrón de la capa K la transición se conoce como línea de emisión  $K_{\alpha}$ . Si este es sustituido por uno de la capa K la transición se conoce como  $K_{\beta}$ . Una transición de la capa K a la capa K se conoce como  $K_{\alpha}$  y así sucesivamente. La longitud de onda de este fenómeno se puede calcular de acuerdo a la ley de Planck. (Ec. 3.9)

La emisión de rayos X característicos es producto de la ionización interna del átomo debido a partículas cargadas o a fotones con la energía suficiente para expulsar un electrón. En

el caso particular de los fotones el proceso se conoce como fotoionización y el tiempo durante el cual el átomo se encuentra inestable es alrededor de 10<sup>-15</sup> segundos. La energía de este proceso de ionización es producto del efecto fotoeléctrico, proceso que involucra la desaparición de un fotón de radiación y la emisión de un electrón del átomo, dejándolo en un estado excitado. Este estado dará lugar a dos procesos competitivos: la emisión de un electrón Auger o la emisión de un fotón de fluorescencia.

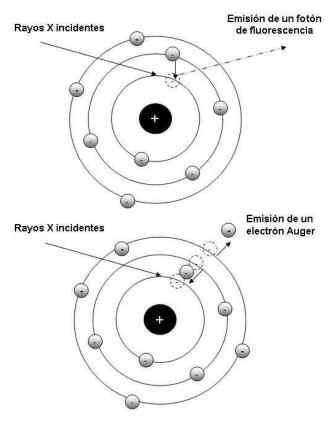


Fig. 4.8. Efecto Auger vs. Fotón de fluorescencia

- ⊕ Emisión de un fotón de fluorescencia: cuando la radiación incidente colisiona con el átomo, un electrón de las capas internas es arrancado y un electrón de la capa externa subyacente ocupa su lugar. Para que la energía excedente sea liberada, se emite un fotón con energía igual a la diferencia entre los niveles electrónicos en donde se lleva a cabo la reacción.
- ⊕ Emisión de un electrón Auger: el efecto Auger, llamado así por Pierre Victor Auger, es un proceso en el cual la desaparición de un electrón dentro de las capas internas del átomo causa la emisión de un segundo electrón, electrón Auger, el cual pertenece a las capas externas, de acuerdo con un proceso fotoeléctrico interno. La energía de este será igual a la diferencia entre la energía de la transición electrónica primaria y la energía de ionización necesaria para la capa de la cual es emitido el electrón. Esto sucede por lo regular cuando la energía de la radiación incidente no

permite ionizar las capas internas del átomo, por lo que se necesita la liberación electrónica para nivelar el exceso de energía dentro del mismo. La probabilidad el efecto Auger se incrementa con el decrecimiento de la diferencia entre los diferentes estados de energía.

#### C. Series espectrales

Las líneas espectrales son productos de los saltos cuantizados del electrón en los diferentes niveles internos del átomo. Su energía puede ser calculada como la diferencia entre dos diferentes estados de energía del átomo. Sean *E1* y *E2* son los términos que corresponden a los diferentes estados energéticos, la frecuencia del haz de rayos X estará dada por:

$$v = \frac{E_1 - E_2}{h} \tag{4.2}$$

La energía de los niveles E se pueden calcular de acuerdo a los número cuánticos de acuerdo a la siguiente fórmula<sup>53</sup>

$$\frac{E}{Rh} = \frac{(Z - S_{n,l})^2}{n^2} + \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^2}{n^3} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \alpha^2 \frac{(Z - d_{n,l,j})^4}{n^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$$
(4.3)

 $S_{n,l}$  y  $d_{n,l,j}$  son las constantes de apantallamiento que corrigen el efecto de los electrones sobre el campo del átomo, R es la constante de Rydberg y  $\alpha$  es la constante de estructura fina dada por:

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \tag{4.4}$$

Las transiciones de energía para las líneas espectrales están gobernadas por las reglas de selección de los números cuánticos. De tal forma que  $\Delta l=\pm 1\,$  y  $\Delta j=0,\pm 1\,$ . Por otro lado las transiciones entre los mismos estados energéticos también están prohibidas d e acuerdo a los postulados de Bohr, tal es el caso  $j=0 \rightarrow 0\,$ .

Para relacionar qué la longitud de onda de una línea característica de rayos X y el número atómico del elemento que se está analizando se recurre a la ley de Moseley. Esta ley

empírica fue enunciada en 1914 por el físico Henry Moseley. En ella describe la relación antes enunciada como:

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2 \tag{4.5}$$

Donde k es una constante para un grupo particular de series espectrales y  $\sigma$  es una constante que corrige la repulsión provocada por los electrones en el átomo. Esta ley juega un papel muy importante en la sistematización y edificación de las líneas espectrales en rayos X.

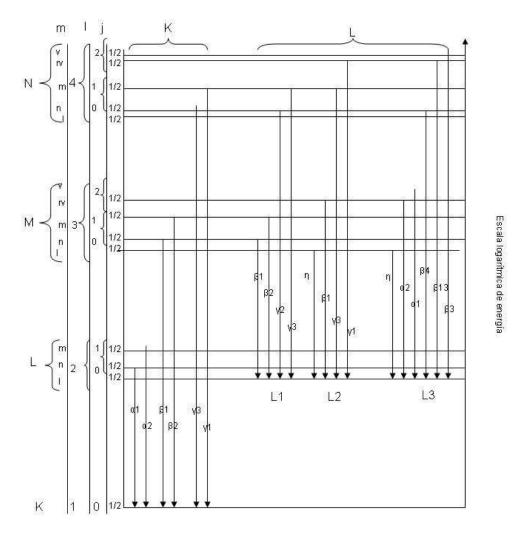


Fig. 4.9. Líneas espectrales y series 53

En la Fig. 4.9 se muestran las principales líneas de emisión para las series K, L, M y N con sus respectivas intensidades. La escala es logarítmica por lo que la transición entre los niveles L y K es mayor que en el caso M y L. La probabilidad de que ocurran transiciones en los niveles K está dada por la expresión<sup>53</sup>:

$$p_{K_{\alpha}} = \frac{I(K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2})}{I(K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}) + I(K_{\beta 1} + K_{\beta 2})}$$
(4.6)

En una propuesta dada por Wernisch en 1985, para diferentes elementos la probabilidad está dada como<sup>53</sup>:

$$p_{K\alpha,i} \begin{cases} 1.052 - 4.39 \times 10^{-4} Z_i^2, 11 \le Z_i \le 19 \\ 0.896 - 6.575 \times 10^{-4} Z_i, 20 \le Z_i \le 29 \\ 1.0366 - 6.82 \times 10^{-3} Z_i + 4.815 \times 10^{-5} Z_i^2, 30 \le Z_i^2 \le 60 \end{cases}$$

$$(4.7)$$

Para el caso de las líneas L se puede emplear una expresión similar la cual queda dada como<sup>53</sup>:

$$p_{L\alpha,i=} \begin{cases} 0.944, 39 \le Z_i \le 44 \\ -4.461 \times 10^{-1} + 5.493 \times 10^{-2} Z_i - 7.717 \times 10^{-4} Z_i^2 + \\ 3.525 \times 10^{-6} Z_i^3 45 \le Z_i \le 82 \end{cases}$$
(4.8)

Las líneas del espectro característicos serán independientes del estado físico y/o químico en el cual se encuentre el elemento, salvo en el caso de los elementos más ligeros Z<5.

#### D. Líneas satélites y efecto de los electrones de valencia

Las líneas satélites se observan fuera del diagrama energético normal de líneas espectrales. La mayoría son muy débiles y resultan de la doble ionización o multi-ionización de las capas del átomo. Aparecen por lo general en las líneas K del átomo dando lugar a las líneas conocidas como  $K_{\alpha l}$  y  $K_{\alpha 2}$  hasta llegar a  $\alpha_3$  o  $\alpha_4$  en el caso de una doble ionización. Es común observarlas en elementos con un número atómico Z bajo que para los elementos más pesados. La radiación característica que se emite debido a las interacciones de los electrones en las capas internas del átomo interactúa en mucho menor medida con los electrones de valencia. Estos generan cambios visibles dentro del espectro de emisión, los cuales pueden ser<sup>53</sup>:

- **Cambios en la longitud de onda:** provocado por el apantallamiento de los electrones cuando los electrones de valencia son llevados a un enlace.
- ⊕ Cambios en la forma de los picos: indica la distribución energética de electrones que se encuentran en, o cerca, de la capa de valencia.

→ Cambio en la intensidad de los picos espectrales: resultan de la alteración en la probabilidad de excitación de los electrones que se encuentran en el proceso de transición.

# E. Intensidad de los rayos X característicos

En este caso la interacción de la estructura elemental de la muestra con la radiación electromagnética incidente provoca que la medición de la intensidad sea a veces demasiado compleja. Se debe de considerar el tipo de radiación que se emplea para excitar a los rayos X característicos.

La excitación fotónica sucede cuando una fuente continúa y policromática de radiación es empleada para excitar a los rayos X característicos de un elemento en una muestra homogénea. La intensidad de la radiación de fluorescencia estará descrita por una serie de factores que involucran además el ángulo sólido con el que se incide sobre la muestra. Tal que<sup>53</sup>:

$$\begin{split} I_{i}(E_{i})d\Omega_{1}d\Omega_{2} &= \frac{d\Omega_{1}d\Omega_{2}}{4\pi} \frac{\varepsilon(E_{i})}{\mathrm{sen}\Psi_{1}} \times \\ &\int\limits_{E_{c,i}}^{\mathrm{Em\acute{a}x}} ai(E_{0}) \frac{1 - \exp[-\rho T(\mu(E_{0}) \csc\Psi_{1} + \mu(E_{i}) \csc\Psi_{2})]}{\mu(E_{0}) \csc\Psi_{1} + \mu(E_{i}) \csc\Psi_{2}} I_{0}(E_{0}) dE_{0} \end{split} \tag{4.9}$$

En donde

$$a_i(E_0) = W_i \tau_i(E_0) \omega_i p_i \left(1 - \frac{1}{j_i}\right)$$
 (4.10)

En este caso  $d\Omega_1$  y  $d\Omega_2$  corresponden a la parte diferencial de los ángulos sólidos para la radiación incidente y la emitida respectivamente. El término  $\varepsilon(E_i)$  corresponde a la eficiencia intrínseca del detector  $E_{\max}, E_i, E_{c,i}$  con los elementos de energía correspondiente para la muestra. El término  $\rho$  es la densidad de la muestra.  $\Psi_1$  y  $\Psi_2$  son el ángulo de incidencia efectiva y de salida. Los términos  $\mu(E_0)$  y  $\mu(E_i)$  representan los coeficientes másicos de atenuación de la muestra. El término  $I_0(E_0)dE_0$  representa el número de fotones incidentes por segundo en estereorradianes. En la ecuación (4.10)  $W_i$  representa la fracción del peso del i-ésimo elemento.  $\tau_i'(E_0)$  Es el coeficiente másico de absorción del efecto fotoeléctrico del i-ésimo elemento. El término  $\omega_i$  se define como el rendimiento de la fluorescencia y  $p_i$  es la probabilidad de transición. Por último el término  $j_i$  se refiere a la razón de salto en los límites de absorción fotoeléctrica.

# 4.4.1.3 Fluorescencia UV

#### A. Luz ultravioleta

La luz ultravioleta se encuentra entre los 136 y 400 nm de longitud de onda, y colinda con la luz visible y con los rayos X. Es más penetrante que la luz visible e invisible para el ojo humano, pero no para las aves y algunos insectos como las abejas. La fuente principal natural de luz ultravioleta es el sol, de otra forma se produce por lámparas de chispa de arco, lámparas de mercurio o lámparas de luz negra. Puede provocar reacciones químicas en ciertas sustancias además de que puede ser nociva para los seres vivos. Fue descubierta en 1802 por el físico Johann Wilhelm Ritter quien al hacer experimentos con la longitud de onda visible en el violeta se dio cuenta de que una longitud de onda invisible después de este color oscurecía más rápido un papel impregnado con cloruro de plata. Se divide en cuatro regiones principales:

- Description de bonda larga (Long Wave): Tmbién conocida como UV-A Comprende entre 400 y 320 nm.
- # Longitud de onda media (Medium Wave): UV-B Entre 320 y 280 nm.
- # Longitud de onda corta (Short Wave): UV-C Entre 280 y 100 nm.
- Ultravioleta vacío: entre 100 y 10 nm.

Otros nombres que reciben estas regiones de la luz UV son ultravioleta cercano, lejano y medio, todas ellas empleadas en áreas específicas de investigación. El proceso de emisión de radiación como resultado de hacer incidir luz UV sobre un material u objeto se denomina "luminiscencia". La luz luminiscente resultante puede a su vez caer en los intervalos visibles o invisibles para el ojo humano, con lo que se pueden caracterizar materiales en base a esta luminiscencia.

- Fluorescencia: la emisión de fotones se mantiene mientras permanezca la excitación mediante radiación incidente. La inestabilidad que provoca el desplazamiento de los electrones causa una emisión de radiación cuya longitud de onda será mayor a la de la radiación UV incidente. Los materiales antiguos fluorescen de manera muy diferente a los materiales actuales, debido a su composición, lo que permite la apreciación del estado de conservación de dichos elementos.
- ♣ Fosforescencia: persiste pese a que se acabe la excitación y se asocia directamente con la intensidad del la radiación absorbida.

# 4.4.2 Técnicas de espectroscopia molecular

Los espectros característicos obtenidos por medio de estas técnicas serán de tipo vibracional, rotacional o electrónico de acuerdo con la interacción de la radiación con las diferentes estructuras moleculares. Se emplearon principalmente dos técnicas: espectroscopia Raman y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Estas compiten en la identificación de los espectros de banda de las diferentes especies moleculares debido a que la espectroscopia Raman trabaja con longitudes de onda que se encuentran dentro del rango visible y hasta el infrarrojo cercano, mientras que el infrarrojo sólo trabaja con la longitud de onda la cual lleva su nombre. Otra de las características que diferencian a estas dos técnicas son los tipos de vibraciones moleculares que perciben, así como los efectos principales que observan durante la irradiación de la muestra.

# 4.4.2.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman debe su nombre al físico hindú Sir. Chandrasekara Vankata Raman. Este fenómeno fue predicho de manera teórica en 1923 por Adolf Smetral y descubierto en el año de 1928 de manera experimental por Raman (y de manera independiente por los rusos Landsberg y Mandelstam), quien se inspiró en los trabajos previos de J. W. Strutt sobre la dispersión Rayleigh. Este descubrimiento le otorgó a Raman el premio Nobel de física en 1930 50

La espectroscopia Raman maneja primordialmente espectros de tipo vibracionalelectrónico, que la diferencia de la espectroscopia de infrarrojo. La diferencia entre la longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada se encuentra dentro de la longitud de onda en el infrarrojo medio. Razón por la cual ambos espectros suelen parecerse mucho, la diferencia radica en los grupos que son activos en los espectros de Raman y los de infrarrojo.

La espectroscopia Raman no tiene problemas en medios acuosos ni problemas con la humedad, pero una de sus principales desventajas es la interferencia de la fluorescencia de la muestra debido a las impurezas de la muestra, entre otras cosas. A raíz de la inserción de los dispositivos láser se han solucionado muchos de los problemas relacionados con la interferencia, esto debido a la coherencia, intensidad y monocromaticidad de las mismas <sup>2</sup>.

# A. Modelo de transferencia energética y efecto Raman

Esta espectroscopia se basa en el efecto Raman, que se diferencia de la dispersión Rayleigh por ser más parecida a una colisión inelástica. En este caso es posible que un átomo excitado no regrese a su estado inicial después de la intervención de un fotón, fenómeno

previamente observado por George Stokes. Supongamos entonces que la molécula se encuentra en un estado vibracional v y va a un estado excitado después absorber radiación v. Si este no es un estado estacionario hay una retransmisión inmediata de la radiación absorbida y la molécula puede regresar a su estado inicial por medio de la dispersión Rayleigh<sup>54</sup>.

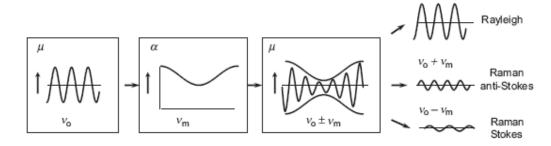


Fig.4.10. Comportamiento de las transiciones de los niveles energéticos vibracionales <sup>54</sup>

La molécula puede no retornar a su estado inicial pero sí a otro estado vibracional de acuerdo a la selección  $\Delta v = \pm 1$  y este estado estará inmediatamente un lugar abajo o arriba del estado inicial. Es decir, puede alcanzar un nivel energético menor o mayor al de la radiación incidente. La radiación emitida por este efecto puede tener dos tipos de frecuencia:  $v + v_v$  ó  $v - v_v$ , las líneas que resultan de estas frecuencias se les conoce como Anti-Stokes y Stokes<sup>39</sup>. El efecto Raman también puede ser observado en el espectro rotacional pero si se cumplen las condiciones  $\Delta l = 0, \pm 2$ .

#### B. Obtención del espectro Raman

Los espectros de banda son obtenidos al hacer irradiar una fuente potente de luz monocromática (un láser) cuya frecuencia se encuentre dentro de la luz visible o en el infrarrojo. La muestra es irradiada en un ángulo de 90°, la radiación dispersada en dicho ángulo es registrada por medio del espectrómetro. Por lo general la intensidad registrada es aproximadamente 0.001 de la intensidad total de la fuente haciendo la localización de los picos de las bandas más complicada en algunos casos<sup>54</sup>.

La muestra es irradiada por tres tipos de dispersión de la radiación emitida: Stokes, anti-Stokes y Rayleigh. La dispersión Rayleigh es en este caso la más intensa y coincide con la longitud de onda de la fuente. El resultado en este caso es un espectro como el que se muestra a continuación <sup>2</sup>.

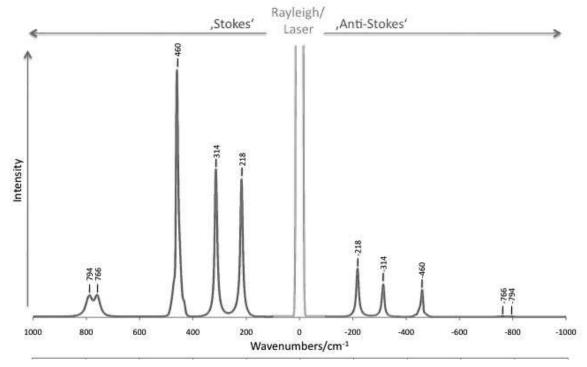


Fig. 4.11. Espectro Raman con líneas Rayleigh, Stokes y Anti-stokes

Del lado izquierdo del pico central que representa a la dispersión Rayleigh se encuentran las líneas Stokes, mientras que del lado derecho se encuentran las líneas que pertenecen a la dispersión anti-Stokes. El espectro Raman total es simétrico en relación a las líneas de dispersión Rayleigh, de tal forma que ambas líneas Stokes y anti-Stokes proveen de la información sobre las transiciones de los estados vibracionales permitidos para la molécula logrando su identificación.

La intensidad de las líneas Stokes es mucho más alta que la de las líneas anti-Stokes razón por la cual estas últimas son las que se emplean para el análisis del espectro de bandas de la muestra. Dicha intensidad dependerá del número de electrones que ocupen los estados vibracionales permitidos de acuerdo a la distribución de Maxwell-Boltzman. Esta dice que a temperatura ambiente las moléculas tienen una mayor probabilidad de presentar líneas o dispersión de Stokes, ya que se encuentran en el nivel de menor energía<sup>55</sup>.

# C. Funcionamiento del dispositivo

El dispositivo funciona de la siguiente forma: la luz monocromática del láser es polarizada y coherente, se puede enfocar de manera manual y puede examinar muestras muy pequeñas gracias a su sistema de lentes. La luz de la fuente se hace incidir sobre la muestra y se dispersa al contacto con la misma. La radiación dispersada es recogida por medio de una lente y dirigida al monocromador, que tiene la configuración Czerny Turner <sup>54</sup>.

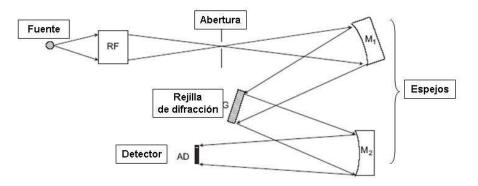


Fig. 4.12. Configuración Czerny-Turner para un dispositivo de espectroscopia Raman 54

La rejilla de difracción del monocromador es de reflexión y consiste en un espejo con un rayado periódico de 1000 rayas por milímetro. La radiación de diferentes longitudes de onda será difractada por la rejilla a diferentes ángulos. Después la radiación pasará por el monocromador separando el haz reflejado. Los haces separados llegan al detector que a su vez es un fotomultiplicador, el más común de estos detectores es el CCD (Charged Coupled Device), que permite la detección simultánea del espectro. Este arreglo puede estar provisto también de fotodiodos de multicanal (514 o 1024). La señal pasa por último a través de un amplificador para después poder analizarla por medio de un programa de computadora<sup>54 59</sup>.

# 4.4.2.2 Espectroscopia Raman y SERS

La fluorescencia que se obtiene en la espectroscopia Raman se puede atenuar gracias a diferentes técnicas complementarias. Una de ellas es el SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy). Esta técnica permite aumentar de manera significativa la señal dentro de la sección eficaz del efecto Raman, disminuyendo además los efectos de la fluorescencia dentro del espectro. El SERS se implementó solamente en Ixmiquilpan con una fuente de luz monocromática roja de 735 nm<sup>55</sup>.

La ampliación de la señal se deriva de efectos del electromagnetismo y de la química. Esto sucede cuando a la superficie se le añaden nano-partículas metálicas. Los mejores resultados dependen directamente de la forma de las nano-partículas ya que se produce un vínculo entre una colisión elástica provocada por las nano-partículas metálicas y una colisión inelástica provocada por las moléculas sobre la superficie de análisis.

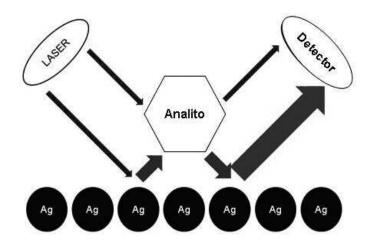


Fig. 4.13 SERS en una superficie

La ampliación de la señal se debe a la resonancia provocada por el campo electromagnético alrededor de las partículas metálicas. Desde el punto de vista químico esta se provoca por una resonancia en el efecto Raman que se relaciona vía transferencia de carga con las partículas metálicas. La sección eficaz del será mayor que el efecto Raman normal, se han observado secciones que van desde  $10^{-17}$  y  $10^{-16}$  cm² por molécula en el caso de coloides de nano partículas de plata aplicados sobre colorantes. La amplificación de la señal en este caso es aproximadamente de  $10^6$  a  $10^7$  en relación a un espectro Raman normal<sup>56</sup>.

Algunas de las ventajas del uso del SERS son:

- 1. El espectro obtenido por medio de SERS provee una mayor información sobre la estructura de la molécula.
- El número de tiempo de relajación en vibraciones es menor que el número de tiempo de relajación electrónico. Esto permite que el número de fotones Raman emitidos por segundo sea mucho mayor que el número de fotones de fluorescencia emitidos por una muestra saturada.
- El SERS evita un daño o cambio provocado por la emisión de fotones en las moléculas, debido a que la energía de excitación del láser no interacciona con las transiciones moleculares.

Se pueden utilizar nano-partículas de plata o de oro. En este trabajo se emplearon nanopartículas de plata las cuales se midieron y caracterizaron en la tesis de doctorado de Casanova, E. (2012)<sup>55</sup>. El coloide de plata se forma al mezclar las nano-partículas con nitrato de sodio AgNO<sub>3</sub> y con citrato de sodio dihidratado. Las nano-esferas tienen un diámetro aproximado de 15 a 45 nm. Es importante tomar antes el espectro del coloide ya que las bandas del citrato de sodio tienden a aparecer como parte del espectro resultante con el analito.

# 4.4.2.3 Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo o IR, trabaja exclusivamente fuentes de luz infrarroja, es la primera técnica espectroscópica empleada en 1930 para caracterizar diferentes tipos orgánicos <sup>54</sup>. En este estudio se utilizó una técnica de análisis que se encuentra dentro del infrarrojo medio los espectros que se obtienen son de tipo vibracional-rotacional. La región del infrarrojo en el espectro electromagnético abarca los números de onda que van de entre 12.8 y 10 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las longitudes de onda que van de 0.78 a 1000 μm. Se puede dividir en tres regiones de análisis²: infrarrojo cercano que abarca de 0.78 a 2.4 μm, infrarrojo medio de 2.5 a 50 μm e infrarrojo lejano de 50 a 1000 μm.

Los estudios hechos en el infrarrojo cercano son de los primeros que se elaboraron y los más sencillos para realizar. El infrarrojo medio y el infrarrojo lejano por su parte han tenido un mayor avance sobre todo en las dos últimas décadas. Los espectrómetros de transformada de Fourier han sido indispensables para la mejora en ambas técnicas. En la actualidad la espectroscopia en infrarrojo medio se emplea primordialmente en el análisis cuantitativo de muestras complejas, como lo son los compuestos sólidos, líquidos o superficies. En el caso del infrarrojo lejano se emplea en el estudio de compuestos organometálicos de átomos pesados con estructuras débiles así como muestras atmosféricas y algunas especies inorgánicas².

# A. Radiación infrarroja

Su longitud de onda es mucho mayor que la del espectro visible, se le llama también de tipo térmico ya que cualquier cuerpo con una temperatura mayor a 0 K (-273°C) puede emitirla. Fue descubierta en 1800 por el astrónomo William Herschel mediante un experimento que consistía en colocar un termómetro de mercurio en cada uno de los colores del espectro visible, siendo el color rojo el que alcanzaba una mayor temperatura <sup>50</sup>. Con el desarrollo de la teoría de cuerpo negro y basándose en las leyes de la termodinámica G. Kirchhoff y W. Wien continuaron estudiando las propiedades y características de esta radiación.

Si bien cualquier cuerpo que no se encuentre a una temperatura de cero absoluto puede emitir radiación infrarroja, un espectro infrarrojo continuo sólo aparece en cuerpos a altas temperaturas como por ejemplo un radiador o una lámpara incandescente. Un cuerpo a cierta temperatura emite radiación infrarroja debido a los enlaces moleculares y las diferentes vibraciones que se llevan a cabo. La emisión y absorción de los diferentes espectros vibracionales se encuentra en el infrarrojo alrededor de 1000 y 0.1 nm. Muchas moléculas pueden presentar resonancia tanto en los niveles vibracionales y rotacionales además de absorber radiación, razón por la cual el infrarrojo se confunde con "ondas de calor".

La frecuencia y la intensidad de la radiación infrarroja se pueden determinar en base a la ley de desplazamiento de Wien, formulada por Wilhelm Wien. Ésta especifica que existe una relación inversa entre la longitud de onda y la temperatura del cuerpo que emite la radiación. Originalmente la ley de desplazamiento de Wien se aplica a la radiación de cuerpo negro, de tal forma que<sup>50</sup>:

$$\lambda_{\max} T = c \tag{4.11}$$

Donde c es una constante encontrada de forma experimental c = 002898mK

El desarrollo de la espectroscopia infrarroja para el estudio de diferentes especies moleculares data de los años 30's. En los años 40's se desarrollan diferentes dispositivos de espectroscopia infrarroja y en 1946 estos dispositivos se vuelve comerciales. En los años 50's y 60's se crea una primera base de datos con los diferentes espectros de bandas dando lugar al uso de esta técnica espectroscópica para la identificación estructural <sup>54</sup>.

En la espectroscopia de absorción, la relación entre la radiación infrarroja emitida y transmitida con la concentración del analito está gobernada por la ley de Beer-Lambert-Bouger<sup>i</sup>. Un espectro de infrarrojo se obtiene al graficar la intensidad de la señal contra el número de onda, el cual es proporcional a la diferencia entre el estado base de energía y los diferentes estados vibracionales. Existen dos puntos importantes que son la frecuencia de la radiación y el momento dipolar molecular. La intensidad del espectro de bandas será proporcional al cuadrado del cambio en el momento dipolar. En este estudio se empleó en particular espectroscopia de infrarr4ojo con transformada de Fourier (FT-IR).

# B. Funcionamiento del dispositivo de FT-IR

Los dispositivos se basan en el interferómetro de Michaelson. En el interior del aparato se puede encontrar el mecanismo que consiste en una rejilla de difracción, un espejo fijo (M1) y un espejo móvil (M2), el cual se puede mover en línea recta hacia delante y hacia atrás. En este proceso la radiación incidente tienen un primer contacto a un ángulo de 45° con la rejilla de difracción. La mitad de esta radiación se transmite hacia el espejo fijo M1 y la otra mitad se reflejará hacia el espejo móvil M2. Si los espejos M1 y M2 se encuentran correctamente alineados éstos reflejarán entonces la radiación de nuevo hacia la rejilla de acuerdo a los fenómenos de interferencia creando un efecto de recombinación energética<sup>54</sup>.

83

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La descripción de esta ley se encuentra en la sección de espectroscopia molecular correspondiente a este capítulo. Para una descripción más detallada se recomienda consultar las referencias 54 y 52

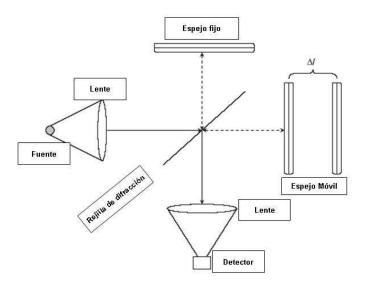


Fig. 4.14. Interferómetro de Michaelson para el uso de FT-IR<sup>54</sup>

El haz pasa a través de la muestra dando lugar a varios procesos de absorción selectiva llegando finalmente al detector. Los fenómenos de interferencia constructiva y destructiva son importantes para poder obtener los espectros finales de la muestra. Si ambos espejos se encuentran alineados de manera equidistante la interferencia constructiva pasará al detector, la destructiva regresará a la fuente y la diferencia de camino óptico p será nula. El espectrograma se compone al hacer varias mediciones variando las distancias con el espejo móvil, haciendo uso del método de transformada de Fourier.

Se tiene entonces que la intensidad de la muestra como función de la diferencia de camino óptico (p) de las mediciones, también conocido como retardo y el número de onda expresado como  $\tilde{v} = \frac{1}{\lambda}$  estará dado por las siguientes expresiones <sup>2</sup>:

$$I(p,\tilde{\upsilon}) = I(\tilde{\upsilon})[1 + \cos(2\pi\tilde{\upsilon}p)] \tag{4.12}$$

Donde  $I(\tilde{\upsilon})$  es el espectro a definir.

$$I(p) = p, \int_{0}^{\infty} I(\tilde{v})[1 + \cos(2\pi\tilde{v}p)]d\tilde{v}$$
(4.13)

Y empleando la transformada de Fourier para el coseno se tiene que:

$$I(\tilde{\upsilon}) = 4 \int_{0}^{\infty} [I(p) - \frac{1}{2}I(p=0)]\cos(2\pi\tilde{\upsilon}p)dp$$
(4.14)

El espectro de transmitancia total será obtenido al dividir punto por punto las intensidades de los espectros obtenidos con el espectro de la fuente.

# Capítulo 5:

# Metodología e instrumentación, condiciones para el estudio.

Las técnicas espectroscópicas seleccionadas para este estudio dependen no sólo de los diferentes fenómenos que corresponden a las técnicas atómicas y moleculares, sino también de las facilidades que proveen los equipos para su manejo. En este capítulo se tratará a detalle la metodología de estudio que se implementó para estudiar la pintura mural que se encuentra en los ex conventos de Epazoyucan, Actopan e Ixmiquilpan.

Las condiciones del estudio fueron diferentes en cada uno de los conventos debido a la arquitectura que poseen y a las condiciones climáticas de las fechas en las que se visitaron. Por lo que la metodología implementada por el LDOA-IIE y el Instituto de Física de la UNAM se ajustó acorde a estas características. En la sección que corresponde a la instrumentación da cuenta de las modificaciones que se les hicieron a los equipos a fin de facilitar su transporte y realizar el estudio *in situ*. Por último se describen a detalles las condiciones bajo las cuales se trabajó en cada uno de los ex conventos. Este estudio es un ejemplo concreto de obras que, por su naturaleza y/o estado de conservación son imposibles de mover de los acervos o museos en los que se encuentran, por lo que es necesario implementar las condiciones de trabajo necesarias para su estudio.

# 5.1 Metodología del Estudio

Se emplearon cuatro diferentes técnicas espectroscópicas para realizar este estudio: fluorescencia UV, fluorescencia de rayos X, espectroscopia Raman y espectroscopia de infrarrojo. Esta última técnica sólo se implementó en el ex convento de San Miguel Arcángel en Ixmiquilpan al igual que la espectroscopia Raman implementada con SERS. El orden bajo el cual se implementaron las técnicas no estaba predeterminado, fluorescencia de Rayos X y espectroscopia Raman se aplicaron en paralelo, la técnica de imagen con fluorescencia UV, por otro lado, tiene la desventaja de que se necesita aplicar en la oscuridad y por cuestione de tiempo sólo se podía aplicar en una sola ocasión. La implementación de las técnicas en diferente orden sobre las pinturas no afectó los resultados del estudio. De manera general se efectuó lo siguiente:

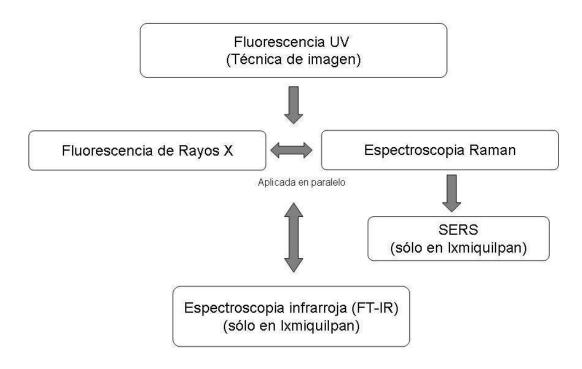


Fig. 5.1 Diagrama de metodología

- Fluorescencia UV: o técnica de imagen UV-vis, se aplicó en los tres ex conventos, en Epazoyucan e Ixmiquilpan, donde los murales se encuentran en áreas abiertas, se efectuó de noche. Mientras que en Actopan fue posible efectuarlo durante el día debido a las condiciones que ofrecía el cubo de la escalera. Con esta técnica no sólo se obtuvieron fotografías para el análisis de imagen (parte de los estudios realizados por el LDOA-IIE), también permitió ubicar diferentes zonas dentro del mural, por ejemplo: aquellas que presentan un mayor deterioro, pigmentos originales (a los que se les dio una mayor prioridad) y repintes posteriores. Estas diferencias se pueden ubicar en base a la fluorescencia característica de los materiales al ser irradiados con luz UV, la luminiscencia que producen cae dentro del espectro visible, lo cual ofrece una gran ventaja en cuanto a la selección de las zonas de estudio.
- ➡ Fluorescencia de rayos X: permitió identificar la composición elemental de los pigmentos que se analizaron en cada uno de los muros. En el espectro de fluorescencia fue posible discernir los elementos más abundantes en las diferentes regiones de análisis de acuerdo con la intensidad de los picos del mismo. Este análisis permite obtener una primera aproximación en la identificación del tipo de pigmento. Esta técnica es una de las primeras usadas en investigación in situ debido a la aportación de información que provee <sup>19</sup> P., Mioli en su artículo<sup>57</sup> describe el análisis de pigmentos hechos con elementos pesados con un espectrómetro de FRX portátil permitiendo aportar información para la caracterización de pigmentos en

pintura mural en base a su composición elemental. Una de las ventajas de esta técnica es que el equipo permite obtener resultados rápidos y no es tan sensible a factores como el movimiento, el alcance de penetración de los rayos X permite además ver la composición de la cal del enlucido. Por otro lado la técnica tiene como desventaja que el análisis puntual no separa estratos del enlucido, tampoco se pueden observar los elementos orgánicos que componen a los pigmentos.

- ♣ Espectroscopia Raman: los espectros de bandas permitieron complementar e interpretar con mayor precisión la información de los espectros obtenidos con fluorescencia de rayos X. Con esta técnica es posible obtener el espectro característico de un compuesto ya sea orgánico e inorgánico. Se pudieron identificar materiales orgánicos, invisibles para FRX, que componen ciertos pigmentos como es el caso del índigo y la cochinilla, además de confirmar otros elementos empleados en la pintura como loas aceites. En Ixmiquilpan se implementó espectroscopia Raman acondicionada con SERS, lo que permitió además reducir la fluorescencia de los espectros de bandas y obtener con mucho mayor presesión el espectro de bandas. Una de las desventajas de la implementación de espectroscopia Raman en la sensibilidad del equipo al movimiento así como el alcance superficial.
- ♣ Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR): esta técnica se utilizó sólo en Ixmiquilpan, ya que fue hasta este momento que se contó con el equipo. La espectroscopia infrarroja permitió hacer una comparación de los resultados obtenidos en los espectros de bandas de la espectroscopia Raman. Sin embargo, esta técnica no pudo proporcionar información suficiente de la composición de los pigmentos debido a que los espectros de banda de los pigmentos identificados previamente con las técnicas anteriores, se encuentran por debajo del rango de análisis del aparato, lo cual presenta una desventaja de la implementación de FT-IR en análisis de pintura mural junto con la sensibilidad del equipo a la humedad y el movimiento. Se pudieron confirmar, en cambio, materiales orgánicos como el aceite y la composición del enlucido.

# 5.2 Instrumentación y condiciones de estudio

Para poder acceder a diferentes zonas de análisis en los murales fue necesario acondicionar los equipos de FRX, Raman e infrarrojo, haciéndolos portátiles y fáciles de manejar con la ayuda de diferentes tipos de soporte que se acoplan a la forma y necesidades de alcance del equipo. Se utilizaron además soportes auxiliares como los andamios, escaleras y la mesa elevadora. También se usaron otros instrumentos como lámparas de iluminación pantallas y equipo fotográfico adicional.

# 5.2.1 Fluorescencia Ultravioleta

La fluorescencia UV permitió hacer el análisis de imagen (técnica de imagen UV-vis) que sirvió como un apoyo para implementar los análisis por medio de FRX, Raman e infrarrojo. Este estudio permite identificar diferentes tipos de materiales debido a la fluorescencia característica que estos emiten al ser irradiados con luz UV, a la que se le llama luminiscencia. Los diferentes materiales absorben la luz UV y reemiten luz con una longitud de onda mayor a la UV, que frecuentemente cae en el rango de la luz visible. Para ello es necesario irradiar la muestra con lámparas UV de longitud de onda corta o larga y la imagen se puede tomar con una cámara con o sin filtros para poder captar los colores emitidos.

En el caso particular de pintura mural al ser expuesta a los rayos UV se ponen en evidencia diferentes detalles que son invisibles a la luz del día. Esto se debe a que los aglutinantes y pigmentos presentan diferentes tonos de fluorescencia característica al ser iluminados con luz UV. Los resultados que se obtienen al implementar este tipo de técnica se pueden dividir en tres categorías principales<sup>16</sup>:

- 1. Los colores que parecen haber desaparecido debido a acciones de deterioro presentan una tonalidad oscura.
- 2. La pintura aplicada en seco, temple u óleo presentan fluorescencia debido a los aglutinantes.
- Los repintes más modernos se presentan más claros en relación al resto del muro, pero en este último caso la cal fresca es más oscura que la antigua<sup>16</sup>.

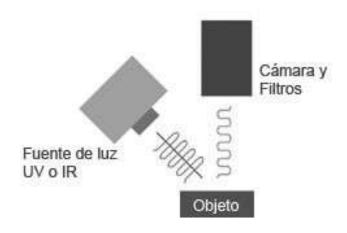


Fig. 5.2. Esquema de función de las lámparas UV

# 5.2.1.1 Fluorescencia UV aplicada

Se utilizaron dos lámparas UVGL-58 multiband UV de la empresa UVP, con longitud de onda corta de (254nm) y longitud de onda larga (365nm). Se usaron ambas longitudes de onda ya que los materiales que componen las pinturas murales pueden presentar fluorescencia en cualquiera las dos. Para las fotografías UV se utilizó una cámara Nikon D300 sin filtro. Esta técnica se aplicó a todas las pinturas de Epazoyucan y Actopan, en Ixmiquilpan sólo se consideraron las pinturas de la nave principal. Se obtuvieron fotografías que muestran las zonas de interés para el estudio.



Imagen 5.1. Fotografía, análisis mediante fluorescencia UV en el interior de Ixmiquilpan

# 5.2.2 Fluorescencia de rayos X

Para poder implementar esta técnica fue necesario acondicionar el equipo y los soportes para poder acceder a diferentes partes del muro. El diseño se planteó de tal forma que se pudiera manejar fácilmente el tubo y además fuera seguro, tanto para el usuario como para el objeto de estudio. En el siguiente diagrama se aprecia de manera general como es que funciona el dispositivo de FRX desde la emisión de rayos X del tubo hasta la recepción de los datos del análisis en la computadora.

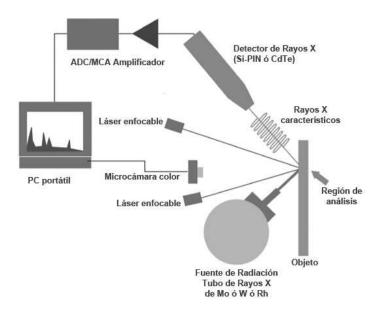


Fig. 5.3 Esquema del dispositivo SANDRA del IFUNAM

El equipo empleado para poder realizar el trabajo se conoce como SANDRA (Sistema de Análisis De RAyos X), fue desarrollado en el Instituto de Física de la UNAM por el Dr. José Luis Ruvalcaba Sil <sup>58</sup>. SANDRA es un dispositivo único en su tipo ya que su diseño lo hace portátil y resistente. Este aparato consta de tres partes fundamentales:

#### 1. Dispositivos de emisión de Rayos X detección e interpretación:

- El tubo de rayos X: el laboratorio cuenta con tres tubos diferentes, molibdeno (Mo), rodio (Rh) y tungsteno (W). En este estudio se empleó el tubo de molibdeno, modelo XTF5011 de Oxford Instruments. A diferencia del tubo de rodio, tiene límites de detección más bajos para elementos ligeros y para los elementos pesados. Tiene una ventana de berilio de 125 μm y se le agregó un colimador para regular el diámetro de los rayos X, este puede ser de 0.5 mm, 1.0 mm y 2.0 mm. Cuenta con un sistema de láseres que permiten ubicar la zona de análisis interceptando la emisión de rayos X a 8mm del colimador, ventiladores para regular la temperatura (que no debe sobrepasar 50°C), una cámara web que permite tomar fotografías de la zona de análisis y un termopar que permite revisar de manera continua la temperatura alcanzada por el tubo.
- El detector es de tipo Si-PIN, modelo XR-100T-CR de Amptek, y se encuentra en un ángulo de  $45^{\circ}$  en relación a la dirección de emis ión de los rayos X. Tiene un área activa de  $6 \text{mm}^2$  y  $500 \mu \text{m}$  de espesor y una ventana de berilio con un grosor de  $0.5 \mu \text{m}$  de espesor. La punta está protegida por un cono de aluminio que tiene una apertura de 4mm de diámetro. La resolución alcanza es de 5.9 KeV (que indica la línea  $K\alpha$  del manganeso) hasta 180 KeV.

• Por último se tienen el amplificador y el multicanal PX4, ambos de Amptek, que permiten transformar la señal recibida por el detector para que pueda ser reconocida por la computadora portátil. Para ello tiene la ayuda del software ADMCA, permite caracterizar la composición elemental del objeto de estudio.

# 2. Soporte:

• El soporte del equipo consta de una base con ruedas para facilitar su movimiento, un tubo cromado el cual puede variar en longitud según las condiciones de estudio y un brazo articulado el cual permite mover el tubo para cambiar su posición y/o acercar al objeto de estudio de ser necesario. Dentro del soporte también se encuentra un dispositivo especial para el tubo el cual tienen un ajuste fino de hasta 3 cm de distancia para cada eje.

# 3. Mesa de operación:

• Aquí se encuentra la fuente de alto voltaje XLG50P100 de Spellman con la que se alimenta el tubo y de la cual salen los cables de alto voltaje y el cable de tierra. La fuente tiene controles que permiten regular las condiciones de voltaje y corriente que se le administraran al tubo así como los botones de encendido y apagado del tubo y los complemento de este.

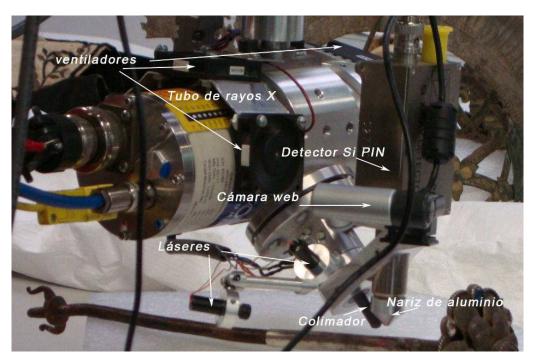


Imagen 5.2. Vista del tubo de rayos X

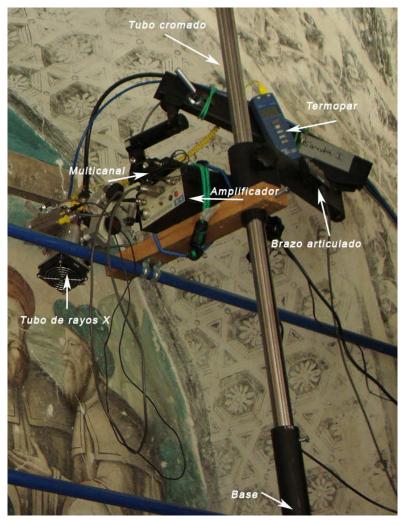


Imagen 5.3. Dispositivo SANDRA armado en Epazoyucan

# A. Características para la medición

El diseño del tubo permite que se pueda acceder a zonas que de otra forma sería imposible de alcanzar. Está blindado, de manera que no hay probabilidad de que exista dispersión de la energía de los rayos X emitidos durante el proceso de trabajo. Los rayos X emitidos por el filamento de molibdeno viajan aproximadamente 9 cm a partir de la ventana de berilio del tubo incluyendo el paso a través del colimador de plomo hasta el objeto de estudio, los rayos X emitidos por la muestra viajarán 1.5 cm en el aire aproximadamente hasta alcanzar el detector sin que haya dispersión considerable <sup>58</sup> 19.

La muestra debe estar perpendicular al tubo de rayos X, los mejores resultados se obtienen al trabajar sobre superficies planas. El equipo puede detectar desde el silicio hasta el estaño para las líneas K, mientras que para las líneas L detecta tanto el plomo como el oro. Para el cálculo de la sensibilidad se emplea tanto el número de cuentas (los picos que se aprecian en la pantalla de imagen del programa) así como por el producto de la concentración

en razón de µg/cm² y el tiempo en segundos. Para calcular el área de los picos necesaria para poder obtener la sensibilidad es necesario usar el programa AXIL. Este programa fue creado específicamente para el cálculo del área de los picos del espectro obtenido por cada punto de análisis y se maneja en plataforma MS-DOS con un sistema de comandos sencillos.

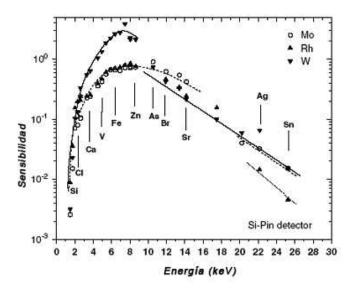


Fig. 5.4. Curva de Sensibilidad del detector Si-PIN <sup>58</sup>

# 5.2.2.1 Fluorescencia de rayos X (XRF) aplicada

En los tres ex conventos se colocó el tubo de rayos X en posición vertical para que quedara perpendicular a los murales. Se emplearon las siguientes condiciones: 0.200 mA a 35 KV con un tiempo de análisis de 120 segundos, el diámetro del colimador fue 0.5 mm y la distancia aproximada de la pintura fue de 1.5 cm.

Se hizo uso de los andamios y el carro elevador para alcanzar los puntos de análisis. Aún así en algunos casos no fue posible llegar a las partes más altas de la pintura, ya que al colocar el equipo en el andamio y con el brazo de soporte incluido se podía alcanzar una altura máxima aproximada de 3.50 m con un área a lo largo de 2.50 m para operar. Arriba del carrito elevador la altura máxima sería aproximadamente 2.0 m totales, maniobrando el equipo con ayuda de una escalera.



Imagen 5.4. Fotografía, análisis mediante fluorescencia de rayos X (FRX) en Epazoyucan

Los puntos de análisis se eligieron de acuerdo a la gama de colores dominantes y en discusión a lo visto con anterioridad por las otras técnicas de imagen como en el caso de la imagen UV. En promedio se analizaron entre 20 y 40 puntos por cada pintura y en total se llevaron a cabo 368 puntos de análisis por los tres conventos. Esta técnica se trabajó en paralelo con la espectroscopia Raman y con el infrarrojo en el caso de Ixmiguilpan.

#### 5.2.3 Espectroscopia Raman

El equipo empleado para el análisis de los murales es el Inspector Raman de la compañía Delta-Un, Intevac. Está diseñado especialmente para la caracterización no destructiva de elementos sólidos, líquidos, pastas o coloides<sup>59</sup>. La energía que emite es de tipo dispersiva, el diseño compacto facilita la maniobra del equipo y no tiene partes removibles. Posee una pantalla sensible al tacto en la punta del dispositivo que le permite alcanzar ciertas áreas que de otra manera serían difíciles de acceder. Para el análisis de los murales se utilizaron tanto de los andamios como de la mesa elevadora al igual que en el caso del dispositivo de fluorescencia. Tiene dos partes principales:

1. El cuerpo del dispositivo:

♣ Láser: el láser NIR, diseñado especialmente para poder trabajar incluso en

condiciones difíciles, transmite alrededor de los 785 nm, es de color rojo. Funciona a lo

máximo con 120 mW y posee una resolución variable la cual puede ser:

■ Baja: 15 cm<sup>-1</sup>

■ Media: 12 cm<sup>-1</sup>

■ Alta: 10 cm<sup>-1</sup>

♣ NuScope: este es un pequeño microscopio removible que se coloca en la salida de

la transmisión de la señal. Funciona por medio de un cable usb y tiene además una luz

de LED, de manera que la imagen que está percibiendo el microscopio se puede ver en tiempo real en la imagen de la computadora. Puede tomar fotografías además de

enfocar el área de estudio de 800µm a un zoom óptico de 100X.

Distema óptico y detector: consiste en un monocromador o rejilla de difracción que

se mencionó en el capítulo anterior. Cuenta con un sistema de fotodiodos multicanal.

La señal se percibe por un detector de tipo multicanal CCD (Charged Couple Device),

el cual captura todo el espectro. Por último antes de pasar a la computadora la señal

pasa a través de un amplificador.

Toda la información recopilada puede ser evaluada al momento con

ayuda del software NuSpec. Este obtiene una imagen del espectro el cual puede

comparar en la base de datos que tiene integrada o en la base de datos de la página

de rruff<sup>60</sup>, que cuenta con una gran cantidad de espectros Raman e infrarrojos

identificados y clasificados. El software trae funciones tales como el modo de

adquisición de datos y el tiempo de integración, el cual determina el tiempo para la

obtención de datos dependiendo de la muestra que se está analizando.

2. Soporte: Como medio de soporte se empleo tanto la base con ruedas, el tubo

cromado y el brazo articulado. Para poder sostener el Raman se empleó una parte de la base original, accesorio del aparato, atornillada en una base como la que se tienen en el

tubo de rayos X de SANDRA que se puede mover en todos los ejes del plano.

95

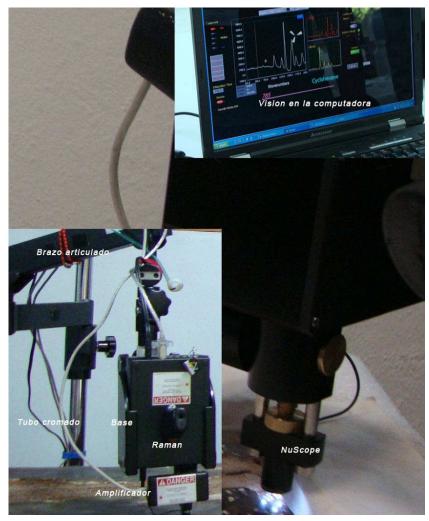


Imagen 5.5. Detalle del cuerpo del Raman

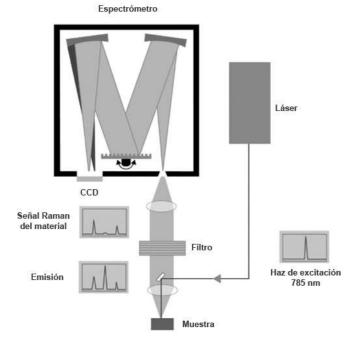


Fig. 5.5. Esquema de un equipo Raman.

#### 5.2.3.1 Espectroscopia Raman aplicada

Para la espectroscopia Raman se planteó un método similar al del SANDRA en cuanto al montaje del dispositivo de medición. Este equipo también se colocó encima de los andamios y del carro elevador para poder acceder a los diferentes puntos de análisis y se le acondicionó una punta de plástico adicional para darle un mayor soporte debido a que es más sensible al movimiento provocado por agentes externos.



Imagen 5.6. Fotografía, análisis mediante espectroscopia Raman en Epazoyucan

El trabajo que se realizó de manera específica con este equipo forma parte de la tesis de doctorado (septiembre 2012) con el título: *Espectroscopias Raman y SERS en el estudio del patrimonio cultural mexicano* de Edgar Casanova González<sup>55</sup>. Con esta técnica se realizaron un total de 441 puntos de análisis en los tres ex conventos. En varios puntos de análisis se presentó una gran cantidad de fluorescencia que no se pudo eliminar pese a la corrección de línea base empleada por el software del Raman. Las condiciones de trabajo que se emplearon fueron: 785 nm a 120 mW con tiempos de integración de entre 1 y 5 segundos. La gama de colores analizada es la misma que la de fluorescencia de rayos X. Existen algunas diferencias en cuanto a las zonas de análisis debido al trabajo en paralelo y al alcance del equipo.

La espectroscopia Raman acondicionada con SERS se aplicó sólo en Ixmiquilpan. Esta técnica requiere del uso de un coloide de nano-partículas de plata agregado con KNO<sub>3</sub> (nitrato

de potasio), las propiedades particulares y manufactura de este coloide se encuentran expuestas a detalle en la tesis antes mencionada<sup>55</sup>. Se colocaron alícuotas de 5 µl en 20 puntos sobre la superficie de los murales. Sobre estos puntos se efectuó el análisis con espectroscopia Raman normal y para que los resultados sean buenos se requiere que la absorción del coloide sobre la superficie sea óptima. Esta técnica se considera intrusiva debido al uso del coloide sobre el objeto de análisis, pero el uso de esta es pertinente debido a la calidad de los resultados obtenidos.

#### 5.2.4 Espectroscopia infrarroja

El equipo es el Alpha FT-IR spectrometer de la compañía alemana Bruker optics. Este aparato trabaja con un voltaje de 100 a 2401 VAC, una frecuencia de 50-60 Hz y una potencia de 20W. Está alineado de manera permanente y posee un sistema automático para la realización de los test de protocolo PQ y OQ, mide aproximadamente 22 x 30 cm y pesa 7Kg. Ofrece la posibilidad de intercambiar los módulos de análisis dependiendo de las necesidades de las mediciones a realizar<sup>61</sup>. Debido a su diseño cerrado como en el caso del dispositivo Raman sólo se considerarán dos partes principales.

#### 1. Módulo de análisis, cabeza del dispositivo:

- ◆ El módulo de medición: es el A241/D o módulo de reflexión externa, el cual cuenta con complemento de conexión inalámbrica, cámara fotográfica en el frente y batería portátil. Se pueden realizar mediciones a objetos que no se pueden mover, como es el caso de la pintura mural. El módulo tiene un espejo de oro para poder tomar la referencia y tres tipos de colimadores, el rango en el cual trabaja es de 375 a 7500 cm⁻¹ con una distancia de enfoque de 15mm. La resolución de este equipo es de 200X de zoom óptico.
- ➡ El software: se utilizan dos principales, el JC capture es el que toma las imágenes que se ven a través de la cámara del módulo de medición y las almacena directamente en la computadora. Para la medición y análisis de los datos se utilizó el OPUS 7, con el cual se puede obtener una primera caracterización de manera instantánea. El programa controla los números de integraciones, la configuración del espectro y el rango de análisis, permitiendo de esta forma manipular el espectro dependiendo de las necesidades de la medición.

#### 2. La base

♦ Fue diseñada en el laboratorio Pelletrón del Instituto de Física UNAM. Consiste en un trípode fotográfico con el cual se puede subir, bajar o inclinar el dispositivo de ser necesario y una plataforma de movimiento milimétrico la cual permite un movimiento en el plano XY con una plancha de metal atornillada a fin de asegurar el equipo.

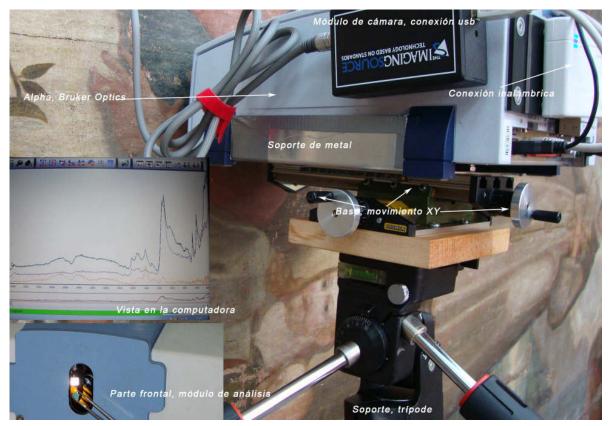


Imagen 5.7. Vista del dispositivo de infrarrojo

#### 5.2.4.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) aplicada

Se colocó este equipo sobre los andamios como en el caso de las otras dos técnicas para poder acceder a las diferentes secciones del muro. Se hizo uso del soporte diseñado específicamente para este dispositivo, en ocasiones se colocó el aparato en una caja para poder alcanzar los puntos más bajos de las pinturas. Solamente en el caso del *Juicio Final*, se uso el soporte sin los andamios.



Imagen 5.8. Fotografía, análisis con espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) en Ixmiquilpan

En todos los puntos de análisis se utilizó el colimador circular de 3mm de diámetro, en espectro de tipo transmitancia con un número total de 16 integraciones. Se realizaron en promedio 40 puntos de análisis en cada una de las pinturas (por cada punto de análisis se tomaron a partir de dos mediciones y hasta tres en algunos casos). En total se efectuaron 440 mediciones sobre todas las pinturas. Fue difícil obtener un alto número de espectros que pudieran ser considerados para este estudio. Uno de los principales factores fue la naturaleza irregular de la superficie de los murales y las condiciones de humedad y la sensibilidad del equipo al movimiento.

# Capítulo 6:

# Resultados y discusiones del estudio

En este capítulo se presentan los resultados generales del estudio obtenidos del análisis de la pintura mural en cada uno de los ex conventos. Debido a la gran cantidad de puntos analizados en el apéndice A2 se incluyen las tablas con el total analizado con FRX y la comparación con los puntos realizados en esa misma zona con espectroscopia Raman. En este apéndice se encuentran las imágenes de las pinturas con las zonas de los puntos de análisis de cada una de las técnicas de análisis.

Se presentan los resultados que se obtuvieron con cada una de las técnicas en cada uno de los ex conventos, después se exponen de manera integral la discusión de los resultados en base a la implementación de técnicas no destructivas sobre el objeto de estudio y por último se presentan las propuestas que se pueden implementar para estudios posteriores sobre pintura mural.

# 6.1 Resultados generales del análisis realizado en cada uno de los ex conventos: Epazoyucan, Actopan e Ixmiguilpan

El análisis realizado arrojó diferentes datos y resultados. En esta sección se exponen los resultados generales del análisis *in situ* realizado con las diferentes técnicas sobre los murales de Epazoyucan, Actopan e Ixmiquilpan por separado.

#### A. Fluorescencia UV

La técnica de imágenes por medio de fluorescencia UV-vis fue implementada como una técnica de inspección. Con esta se identificaron y determinaron diferentes zonas de estudio efectuado por las demás técnicas espectroscópicas. Debido a la fluorescencia característica de los materiales al ser irradiados con luz UV se detectaron tres principales zonas:

♣ Zonas de mayor deterioro: estas zonas son aquellas que presentan una disminución de la capa pictórica, debido al paso del tiempo, el maltrato, la humedad, y otros factores ambientales. En algunos casos se observa también material orgánico o bacterias que aparecen como zonas oscuras.

- **◆ Zonas de repinte:** La mayoría de las zonas de repinte en pintura mural aparecen como zonas claras y brillantes y difieren de la pintura mural al ser iluminadas con luz UV, en algunos casos se observan repintes oscuros debido a la luminiscencia de la cal más reciente Los repintes pueden ser viejos o nuevos, en este último caso se encuentra zinc, bario y titanio. Colores como el blanco de zinc presentan una coloración amarilla al ser iluminados por fluorescencia UV<sup>62</sup>.
- ◆ Zonas con pigmentos originales: los pigmentos del S. XVI, debido a que fueron hechos con la mezcla de minerales y otros aglutinantes, presentan una fluorescencia característica al ser iluminados con luz UV. Tal es el caso del bermellón, que al encontrarse bajo fluorescencia UV se ve de color azul obscuro o el blanco de plomo que permanece invariante. Los aglutinantes también presentan cierta fluorescencia al paso del tiempo. Las zonas con pigmentos originales son las de mayor tamaño en el mural.

En base a lo observado con la fluorescencia UV se le dio una mayor relevancia a las zonas con pigmentos originales y a las zonas que presentaran una fluorescencia diferente para poder realizar este estudio. A continuación se presentan las fotografías UV de Actopan e Ixmiquilpan. En Epazoyucan no se tomaron fotografías completas de las diferentes pinturas, se tomaron sólo algunos acercamientos que no son expuestos en esta sección.



Imagen 6.1. Fotografía UV 1 en Actopan



Imagen 6.2. Fotografía UV 2 en Actopan



Imagen 6.3. Fotografía UV 3 en Ixmiquilpan



Imagen 6.4. Fotografía UV 4 en Ixmiquilpan



Imagen 6.5. Fotografía UV 5 en Ixmiquilpan

En las imágenes se aprecia como es que se distribuyen las diferentes zonas al ser iluminadas con luz UV. Las zonas que aparecen con una mayor superficie de área homogénea son las zonas que tienen pigmentos originales, las zonas más pequeñas que presentan una fluorescencia diferente ya sea brillante u oscura corresponden a restauraciones posteriores o a las zonas que presentan deterioro material. En todos los ex conventos se hizo uso de la iluminación UV para identificar estas zonas. Sin embargo, debido a las condiciones vistas en el capítulo anterior no se pudo implementar esta técnica al principio del análisis, por lo que no fue posible analizar algunos de los puntos de interés con todas las técnicas.

### 6.1.1 Epazoyucan: Iglesia y Ex convento de San Andrés Apóstol



Imagen 6.6. Fotografía, análisis en "El tránsito de la virgen María con FRX"

#### A. Fluorescencia de rayos X

En la iglesia y ex convento de San Andrés Apóstol se analizaron dos escenas *El descendimiento* y *Tránsito de la virgen María*. Se realizaron un total de 87 puntos de análisis entre las dos. Las tablas que a continuación se muestran contienen la información de estos puntos de análisis. Los elementos básicos que se mencionan pertenecen a los elementos que siempre aparecen y se consideran como parte del enlucido.

◆ El descendimiento: se analizaron un total de 43 puntos en la parte superior de la escena. Estas mediciones se pueden clasificar de la siguiente manera de acuerdo con la paleta de colores empleada:

Tabla 6.1. Resultados obtenidos con FRX en El descendimiento

Color	Número de puntos analizados	Características	Elementos predominantes según FRX	Elementos del espectro	Posible identidad
Pardo	14	Los tonos son homogéneos, hay dos tonos, claro y oscuro. Claro en el cabello y el oscuro en la cruz y vestimentas.	Hierro y plomo, en puntos más oscuros-rojizos hay mercurio.	Ca, K, S, Fe, Sr, Hg, Ni, Mn	Ocre de óxido de hierro
Azul	11	Azul oscuro en las sombras y vestidos. Azul claro en el cielo y cian en los paños.	En los tonos oscuros hierro y manganeso. En los claros el nivel de plomo aumenta.	Oscuro: Fe, Ca, K, S, Sr, Mn Claro: Ca, K, S, Fe, Sr, Pb	Prusia en los tonos oscuros. Combinación de Prusia con blanco de plomo
Blanco	6	Color homogéneo en toda la pintura. No presenta diferentes tonalidades ni matices con otros colores.	Hay hierro y un poco de plomo.	Ca, S, K, Sr, Pb, Fe, Mn, P	Blanco de yeso y blanco de plomo
Rojo	5	Rojo oscuro para las sombras de los mantos y turbantes. Rojo- anaranjado brillante para el manto en sí.	Plomo en el rojo- anaranjado, combinado en las tonalidades más oscuras con mercurio.	Pb, Ca, S, Fe, Hg, K, Sr	Rojo de minio para los tonos brillantes. Rojo de bermellón para los tonos oscuros
Encarnación	5	Presenta una tonalidad gris-blanquecina, tendiendo al color beige en algunos personajes.	Hierro, el plomo es escaso en relación al color blanco.	Ca, K, S, Fe, Sr, Pb, Mn	Blanco de yeso combinado con óxidos de hierro.
Negro	2	Color homogéneo, se encuentra primordialmente como la línea de contorno de las figuras.	En un punto el nivel de plomo y mercurio es muy alto. En el segundo punto el elemento primordial es el arsénico.	Ca, As, K, Fe, S, Mn, Sr, Hg,Pb	

El tránsito de la virgen María: Se analizaron un total de 44 puntos en la parte media y baja de la pintura. Estos puntos se clasifican de acuerdo al color predominante en los siguientes tonos:

Tabla 6.2. Resultados obtenidos con FRX en la pintura Tránsito de la virgen María

	Número de		Elementos	Elementos	
Color	puntos	Características	predominantes	del	Posible
	analizados		según FRX	espectro	identidad
		Colores homogéneos en	Se encontró hierro como el elemento		En los tonos oscuros azul de
Azul-gris	10	dos tonalidades, azul marino para las sombras y azul en un tono más claro y brillante para los mantos de los personajes.	principal, hay arsénico también. La túnica azul- gris de uno de los personajes presenta restos de esmalte de cobalto.	Ca, S, Fe, As, Co, Sr, Pb, Hg, Ni, Cu	Prusia.  En el azul-gris, esmalte de cobalto.  Tonos claros azul de Prusia con blanco de plomo.
Rojo	8	Tono medio que se observa en la ropa de algunos ángeles y en Santos. El más oscuro se utiliza para los pliegues en las túnicas.	Plomo en todos los puntos. En los más oscuros se encontró arsénico y en todos hay mercurio en menor cantidad.	Medio: Ca, Pb, Fe, S, K, As, Sr, Hg, Mn, Cl Oscuro: Ca, Fe, K, s, Hg, Pb, Zn, Sr, Mn	Bermellón
Pardo	7	Se aprecia en el cabello de los apóstoles y ángeles, alcanza dos tonalidades entre el claro y el oscuro.	Hay plomo y el arsénico, en los tonos más rojizos hay mercurio.	Ca, K, S, Pb, As, Fe, Hg, Ni, Mn, P	Óxidos de hierro y bermellón.
Amarillo- Ocre	5	Hay dos tonos, en la parte interna del marco es claro mientras que el marco es color ocre.	Hay arsénico y mercurio en los tonos ocres, así como zinc en dos puntos, en el amarillo hay hierro.	claro: Ca, Fe, As, K, S, Hg, Cl, Mn, Zn, Pb Ocre: Ca, Fe, S,K, Zn, As, Hg, Pb, Sr	Oropimente y óxidos de hierro.
Encarnación	4	Igual que en la pintura anterior, la tonalidad se encuentra entre los tonos blancos, grises y beiges.	Hay hierro y plomo en menor cantidad.	Ca, K,S, Fe, Cl, Mn, Ni, Zn, Sr, As, Pb	Óxidos de hierro y blanco de yeso.
Blanco	4	En zonas de deterioro y zonas donde hay brillo. Homogéneo, en algunos casos tiene una tonalidad grisácea.	Hay arsénico, hierro y en menor cantidad plomo.	Ca, Fe, As, K, S, Sr, Mn, Cl, Pb	Blanco de yeso.
Negro	3	En líneas de contorno de la pintura, color homogéneo.	En los puntos analizados el mercurio predomina sobre el hierro, el arsénico y el plomo.	Ca, K, S, Fe, Zn, Sr, Pb	

De acuerdo con los resultados obtenidos en ambas pinturas se seleccionaron los siguientes colores y sus diferentes tonalidades como la paleta principal de los murales del ex convento de San Andrés: blanco, amarillo, rojo, pardo, azul, negro y encarnación (la cual adopta diferentes tonalidades). El color gris que se observa en la tabla recibe el nombre debido a ser un punto de análisis único hecho sobre un tono azul-gris, en este se encontró esmalte de cobalto.

Los resultados obtenidos durante el análisis fueron después procesados por medio del programa AXIL para calcular el área bajo la curva de los picos del espectro. Se seleccionaron puntos representativos de los colores en base a la intensidad de los elementos que los componen, estos se denominan con su nombre clave como Epa(# de pintura):( #de punto de análisis).

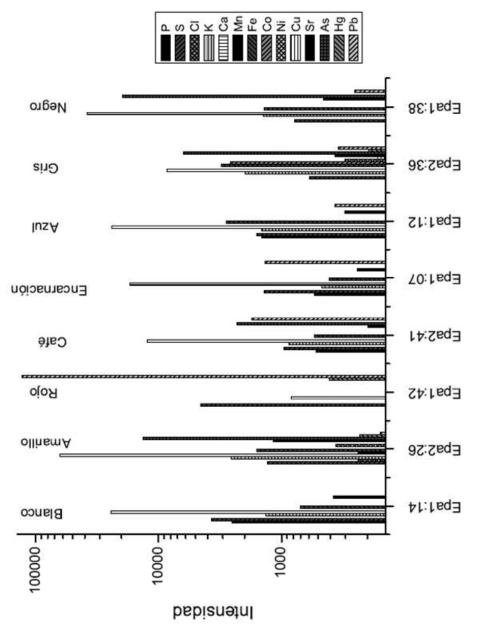


Fig. 6.1. Gráfica general de elementos encontrados con fluorescencia de rayos X en Epazoyucan.

En la gráfica 6.1 se muestran los colores seleccionados y las intensidades de los elementos que los componen según sus siglas de la tabla periódica. No en todos los puntos de análisis se encontraron estos elementos, gracias a lo cual se puede establecer la posible identidad de los pigmentos. Esta intensidad se encuentra en escala logarítmica y representa el nivel de concentración de los elementos en el punto de análisis, con este dato se puede hacer una primera interpretación para determinar el tipo de pigmento de esta zona. Se observaron que los elementos como el calcio (Ca), potasio (K) y azufre (S), aparecen con un nivel de intensidad similar en cada uno de los puntos. Esto se debe a que estos elementos forman los componentes principales del enlucido, el cual puede estar compuesto de carbonato de calcio (calcita) o de yeso.

El análisis hecho con FRX permitió encontrar los elementos inorgánicos de los pigmentos de las dos escenas analizadas. Se encontró que, los elementos que los componen son los mismos en la mayoría de los casos, la diferencia radica en la intensidad de los picos del espectro de análisis que representan a cada elemento. Este hecho se observa sobre todo en algunos casos de los colores azules, donde los que poseen una tonalidad más oscura tienen un mayor contenido de hierro, mientras que los tonos más claros tienen un aumento en el nivel de calcio y de plomo. Por otro lado en el color rojo se encontró que las tonalidades oscuras están compuestas principalmente de mercurio (Hg) y plomo (Pb), mientras que los tonos más anaranjados tienen principalmente plomo (Pb), los tonos que parecen más pardos por otro lado tienen un mayor contenido de hierro. En el caso del punto Epa1:42 se seleccionó el tono rojo-anaranjado, en este se observa que la intensidad del plomo sobrepasa al resto de los elementos, con esta información se puede decir que el pigmento que corresponde a esta zona es probablemente minio (véase apéndice A1).

La diferencia de las concentraciones de elementos en uno y otro cuadro permite establecer al menos dos diferentes etapas pictóricas en el ex convento, sólo en la escena *Tránsito de la virgen María* se encontraron elementos que pueden dar la posible identidad de: esmalte de cobalto (color azul-gris de la túnica) y oropimente (color amarillo del marco). En esta pintura también se encontró cloro (CI), elemento que se puede deber a la migración de la sal, cloruro de sodio (NaCI) a la superficie de la pintura debido al paso del tiempo y a la composición del enlucido, este elemento no se encuentra en la composición del enlucido de la escena de *El Descendimiento*.

#### B. Espectroscopia Raman

Con esta técnica se analizaron en total 94 puntos en ambas pinturas, de los cuales se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 6.3. Resultados obtenidos con espectroscopia Raman en las dos pinturas de Epazoyucan

Colores	Número de	Elementos encontrados	Ubicación de las bandas
	puntos		energía
Azul	32	En ambas tonalidades de azul en los puntos donde el espectro salió con menos fluorescencia fue posible identificar las bandas del índigo así como de calcita y yeso.	Índigo: 548, 1574 Calcita: 1081
Ocre	15	Prioritariamente calcita, en ocasiones aparecieron bandas de carbón, aceite, óxidos de hierro y yeso.	Calcita: 1076 Óxido de hierro: 389, 539
Rojo	12	En los rojos de tonalidad oscura se encontraron prioritariamente las bandas que pertenecen al bermellón además de calcita.	Bermellón: 243, 332 Calcita: 1076
Blanco	12	Se encontraron en algunos puntos calcita y aceite, mientras que en otros una combinación de calcita con yeso.	Calcita: 1076 Yeso:1001
Negro	9	Las bandas que se aprecian son las correspondientes al carbón y a la calcita.	Carbón: 1311, 1585 Calcita: 1080
Rojo-Naranja	5	Las bandas encontradas en este caso fueron las correspondientes al minio.	Minio: 381, 538
Café	3	Se identificaron las bandas correspondientes a la calcita y en uno de los casos carbón y aceite.	Calcita: 709, 1082 Carbón: 1568 Aceite: 1265, 1359
Gris	3	En general se encontró carbón, calcita y aceite.	Calcita: 1083 Carbón: 1572 Aceite: 1337, 1421
Pared	2	En estos puntos se encontró primordialmente aceite	Aceite: 1337, 1420
Amarillo	1	Se identificaron las bandas de yeso y calcita.	Yeso: 1001 Calcita: 1080

En la tabla 6.3 la cuarta columna se formuló en base a lo observado en el total de puntos de análisis, si bien en cada uno de los colores analizados pueden aparecer más elementos, en esta tabla sólo aparecen los elementos y los picos que aparecieron de manera más frecuente en todos los puntos de análisis que pertenecen a estos colores.

#### C. Tabla de resultados generales del análisis en San Andrés Apóstol Epazoyucan

En base a los resultados obtenidos con ambas técnicas de análisis se construyó la tabla 6.4 que muestra los pigmentos identificados. En la primera columna se han colocado ejemplos de los diferentes colores que se analizaron tanto en *El descendimiento* y en *Tránsito de la virgen María*. En la segunda columna se ha puesto el nombre del color de manera general sin

importar su tonalidad y por último en la tercera columna se ha colocado el nombre de los pigmentos identificados con ambas técnicas.

Tabla 6.4. Resultados generales obtenidos del análisis en Epazoyucan

Ejemplo de zonas de análsis	Color	Pigmentos identificados en las escenas a través de XRF y espectroscopia Raman
Manto de la virgen María Ep1	Blanco	Blanco de calcita y yeso      Blanco de plomo o     albayalde.
Marco inferior en Ep2	Amarillo	Oropimente     Óxidos de hierro o tierras
Manto de María Magdalena Ep1	Rojo	Minio     Almagre u Óxido de hierro (hematita)      Bermellón (o Cinabrio)
Ropa de Santo Tomás Ep1	Pardo	Óxidos de hierro o tierras, mezclados con carbón y/o bermellón
Frente de cristo Ep1	Encarnación	● Blanco de plomo+tierras
Ropa de ángel Ep2	Azul	<ul><li>♠ Índigo</li><li>♠ Azul de Prusia</li></ul>
Ropa de ángel Ep2	Azul-Gris	● Esmalte de Cobalto
Ropa de santo Ep2	Negro	● Negro de carbón

La escena *Tránsito de la virgen María* posee una mayor cantidad de colores que la escena del Descendimiento, los elementos encontrados en los pigmentos denotan además que se utilizó una mayor variedad en la paleta en esta escena. El oropimente y el esmalte de cobalto son además pigmentos que, por su precio, son exclusivos y raros de encontrar en la pintura mural. El esmalte de cobalto además, implica que no se aplicó solamente la técnica de fresco para la elaboración de la pintura. Debido a los elementos salinos encontrados en esta escena se puede decir que pertenece además a una segunda etapa pictórica. Ambas escenas además presentan indicios de repintes tanto de la época colonial como modernos.

## 6.1.2 Actopan: Iglesia y Ex convento de San Nicolás Tolentino

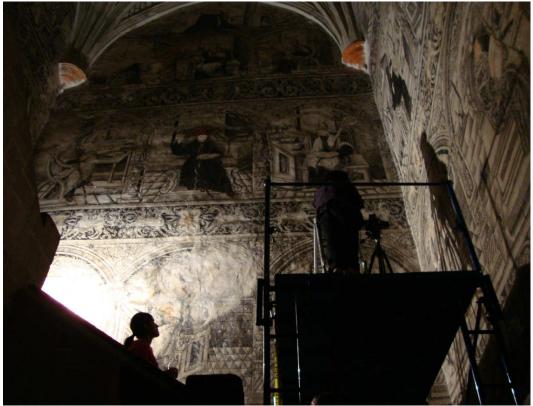


Imagen 6.7. Fotografía, armando andamios en el cubo de la escalera

#### A. Fluorescencia de rayos X

En la iglesia y ex convento de San Nicolás Tolentino en Actopan se estudiaron tres escenas, dos que pertenecen al conjunto del cubo de la escalera y la tercera que pertenece a una etapa pictórica posterior y que se encuentra a la entrada del cubo. Se realizaron un total de 82 puntos de análisis con esta técnica sobre los tres murales. Las tablas que se presentan a continuación presentan la información general de los puntos analizados.

San Agustín arrodillado ante Simpliciano: localizada en el primer descanso en el cubo de la escalera. Presenta un deterioro importante debido a la acción del tiempo y su ubicación frente al tránsito de las personas que acceden al museo. La grisalla fue complementada con tonalidades cálidas como los rosas y pardos. Se realizaron 21 puntos de análisis.

Tabla 6.5 Resultados de FRX en San Agustín arrodillado frente a Simpliciano

Color	Número de puntos	Características	Elementos predominantes según FRX	Elementos del espectro	Posible identidad
Pardo	4	Color homogéneo empleado en los muebles y en el cabello.	Hay hierro, hay un poco de mercurio y plomo.	Ca, K, Fe, Sr, S, Mn, Hg, Pb	óxidos de hierro.
Blanco	4	Tono homogéneo, se emplea en el fondo, en el respaldo de la silla y en el brillo dentro de la llama.	Predomina el hierro, sólo en un punto se encontró un nivel mayor de plomo.	Ca, Fe, K, Sr, S, Mn, Hg, Pb	Blanco de yeso y blanco de plomo
Rojo	3	Tiene un tono claro que tiende a rosa en algunas zonas, se encontró en el crucifijo.	Hay hierro, con un poco de mercurio y plomo.	Ca, Fe, K, Sr, S, Mn, Ni, Hg, Pb	óxidos de hierro
Gris	3	Tono homogéneo está dentro de la silla y el fondo.	Hay hierro un poco de plomo	Ca, Fe, K, Sr, S, Mn, Pb	Blanco de yeso + color negro
Encarnación	2	Color rosa claro homogéneo en manos y los rostros de los personajes.	Hay hierro como elemento predominante.	Ca, Fe, K, Sr, S, Mn, Ni, Pb	óxidos de hierro con blanco de yeso
Negro	2	Color homogéneo, se encuentra en el delineado de la pintura.	Hierro, hay níquel, mercurio y plomo	Ca, Fe, K, Sr, S, Mn, Ni, Hg, Pb	
Amarillo-Ocre	2	Color claro y con poco brillo, se ubicó en el cinturón y en los candelabros.	Predomina el hierro en ambos casos.	Ca, Fe, K, Sr, S, Mn, Ni, Hg, Pb	óxidos de hierro
Rosa	1	Color homogéneo y claro, está en la base de la mesa.	Se encuentra el hierro en mayor medida, mercurio y plomo.	Ca, Fe, K, Sr, S, Mn, Hg, Pb	óxido de hierro con blanco de yeso

Obispo no identificado con mitra y título de doctor: escena ubicada por lo menos dos metros por arriba del segundo descanso de la escalera. El deterioro que presenta es menor que en el caso de la primera pintura. La grisalla se complementa con pigmentos de tonalidades frías como el azul y el verde, además de rosa en la encarnación. Se realizaron un total de 18 puntos de análisis.

Tabla 6.6. Resultados del análisis con FRX en *Obispo no identificado co mitra y título de doctor* 

Color	Número de puntos	Características	Elementos predominantes según FRX	Elementos del espectro	Posible identidad
Negro	4	Color homogéneo usado en el contorno el sombreado.	Predomina el hierro, hay níquel, plomo y mercurio.	Ca, K, Fe, Sr, S, Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	
Blanco	3	Homogéneo, se encuentra en el fondo y en la vestimenta.	Predomina el hierro, hay plomo en menor medida. Se encontró arsénico en dos puntos.	Ca, K, Fe, Sr, S, Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	Blanco de yeso
Azul	3	El tono azul es uniforme, se encuentra en la mitra y presenta deterioro.	El elemento predominante es el hierro, pero aún así no es tan alto.	Ca, K, Fe, S, Mn, Ni, Zn, Sr, Hg, Pb	
Amarillo	2	Es más opaco que el resto de la pintura y se ubica tanto en el cinto como en el báculo del personaje.	Hierro y un poco plomo y mercurio.	Ca, K, Fe, S, Mn, Ni, As, Sr, Hg, Pb	óxidos de hierro
Encarnación	2	Tono rosa-carne, homogéneo, un poco más intenso que en el caso anterior.	Hay hierro, plomo, níquel y mercurio.	Ca, K, Fe, Sr, S, Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	óxido de hierro y blanco de plomo
Pardo	1	Se encuentra superpuesto en el azul del bonete del personaje, presenta deterioro.	Se encuentra sólo hierro, plomo y en menor cantidad mercurio.	Ca, K, Fe,, Sr, S, Mn, Ni, Hg, Pb	óxidos de hierro.
Rojo	1	Color sobrepuesto en el libro que tiene el personaje de apariencia opaca.	Predomina el hierro posteriormente hay plomo.	Ca, K, Fe, S, Mn, Sr, Hg, Pb	óxido de hierro y blanco de yeso.
Verde	1	Se encuentra sólo en una sección de la mitra del personaje.	Hay cobre, luego se encuentra el hierro y el plomo.	Cu, Ca, K, Fe, Sr, S, Mn, Ni, Hg, Pb	Verdigris o resinato de cobre.
Gris	1	Tono homogéneo, se encuentra en el sombreado de la pintura.	Hay hierro, níquel y plomo.	Ca, K, Fe, Sr, S, Mn, Ni, Hg, Pb	Negro+blanco de yeso.

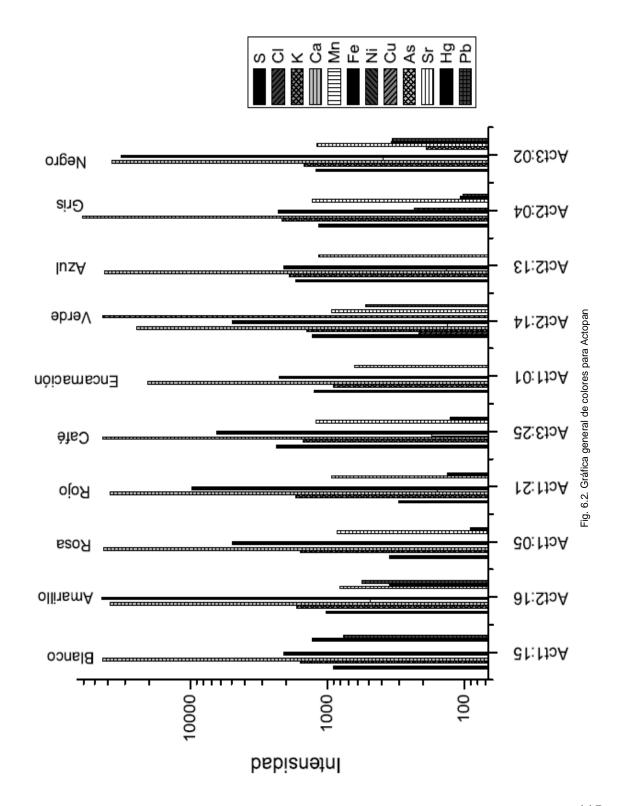
Retrato de Juan o Ivan Inica y Pedro de Izcuincuitlapilco, caciques de Actopan, junto con el fraile fray Martín de Asebeido: se localiza justo en el muro de la puerta de entrada, el estilo difiere del resto de las pinturas considerando a esta pintura realizada en una segunda etapa pictórica. La gama de pigmentos es más amplia que en los casos anteriores, presenta un deterioro importante. Se realizaron 43 puntos de análisis de los cuales se obtuvo lo siguiente:

Tabla 6.7. Análisis con FRX en Retrato de Juan o Ivan Inica y Pedro de Izcuincuitlapilco, caciques de Actopan, junto con el fraile fray Martín de Asebeido.

	Número		Elementos		Posible
Color	de	Características	predominantes	Elementos	identidad
	puntos		según FRX	del espectro	
			Las encarnaciones más		óxidos de
Encarnación	12	Dos tonos, para los caciques es café-rojizo, mientras que para el fraile es un color rosa-carne.	oscuras tienen mayor contenido de hierro, seguidas de plomo y de mercurio. En el caso del fraile se presenta algunos puntos con zinc.	oscuro: Ca, Fe, S, K, Mn, Sr, Hg, Pb claro: Ca, Fe, S, K, Mn, Ni, Sr, Hg, Pb	hierro con blanco de plomo.
Blanco	7	Los tonos blancos de las túnicas de los caciques son brillantes, mientras que en las filacterias y en los fondos presentan matices de gris.	Predomina el hierro, hay plomo, níquel y un poco de zinc.	Ca, S, K, Mn, Fe, Ni, SR, Hg, Pb	Blancos de yeso y repintes posteriores de blanco de zinc
Negro	6	Empleado el contorno y en el hábito del fraile las letras, el tono es homogéneo.	Hay hierro, en el cabello de los caciques también se encuentra mercurio. En los demás puntos hay plomo	Ca, Fe, K, S, Mn, Ni, Sr, Hg, Pb	
Rojo	5	El tono semeja al rojo-óxido en todos los puntos de análisis.	Hierro y plomo	Ca, Fe, S, K, Mn, Sr, Hg, Pb	óxidos de hierro
Pardo	4	El tono es oscuro y semejante en todos los puntos de análisis.	Hay hierro y después plomo y mercurio	Ca, Fe, K, S, Mn, Ni, Sr, Hg, Pb	óxidos de hierro
Gris	4	Encontrado primordialmente en detalles de las nubes del fondo, con un tono homogéneo.	Predomina el hierro, plomo y de mercurio.	Ca, Fe, S, K, Mn, Zn, Sr, Hg, Pb	Negro+ blanco de yeso o plomo.
Rosa	3	Se ubica principalmente en los labios del fraile, el punto encontrado en el marco de la pintura es diferente.	En un punto el hierro es el elemento predominante, junto con el plomo, hay bario. En dos puntos hay zinc y predomina el mercurio.	Ca, Fe, S, Hg, Sr, K, Mn, Zn, Pb	Repinte de la época virreinal hecho con bermellón.
Amarillo	2	De tonalidad ocre, está en el cinto del fraile.	Predomina el plomo, también se encontró presencia de bario.	Ca, Fe, K, S, Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	Repinte del S. XX

De los tres murales analizados se clasificaron 10 colores principales que conforman la paleta, estos son: blanco, amarillo, rosa, rojo, café, encarnación, verde, azul, gris y negro. La última escena es la que aporta una mayor cantidad de colores ya que se considera realizada en una segunda etapa pictórica, en este caso la encarnación se presenta en dos tonos uno claro para el fraile y el otro más oscuro para los caciques.

Se procesaron los datos con el programa AXIL para obtener los picos de mayor intensidad de los espectros en escala logarítmica. La clave de la pintura queda expresada como: Act(# de escena analizada):(# de punto de análisis). Los puntos de análisis fueron seleccionados mediante la comparación de las intensidades de elementos dentro de las tonalidades de cada color o por ser tonalidades únicas como en el caso del color verde.



En la Fig. 6.2 se observa que en el gráfico los niveles de calcio (Ca), potasio (K) y estroncio (S) son similares, de manera que se les considera los elementos principales dentro de la composición del enlucido, particularmente el estroncio es un mineral que se encuentra en la composición de las arenas calizas. El color amarillo, que corresponde al báculo del obispo presenta un alto contenido de hierro (Fe), al igual que en el caso de los colores negros analizados, el color amarillo se considera un pigmento compuesto por óxidos de hierro u ocres.

Por otro lado se observa que el color verde, analizado en la mitra del obispo tiene un alto contenido de cobre a diferencia del azul analizado en la misma escena, por lo que este color verde puede pertenecer al pigmento conocido como verdigris o al resinato de cobre, derivado del anterior. El color rojo y rosa se asemejan en su composición elemental y por los contenidos de hierro se pueden considerar como rojos de hematita mezclados con blanco de yeso para las tonalidades rosas debido a la ausencia de plomo, que indicaría el uso del pigmento blanco de plomo.

En el apéndice A2 se exponen a mayor detalle los elementos encontrados en cada uno de los puntos de análisis con ayuda de FRX, en esta tabla. Las intensidades de los diferentes elementos permitieron realizar una primera aproximación al tipo de pigmento que se estaba analizando. En los colores blancos se encontraron algunos puntos de análisis con un alto contenido de plomo y otros que carecen de dicho elemento, por lo que se identificó el uso de blanco de plomo y de blanco de yeso en este caso. El color gris y el color negro por su parte difieren en cuando a los niveles de calcio y hierro, esto se atribuye a la mezcla del color negro con el blanco de yeso. Se identificaron además puntos específicos de repintes que tienen en su composición zinc (Zn) y otros elementos como bario (Ba) y titanio (Ti), estos últimos se encuentran mayoritariamente en pinturas del S. XX.

Los elementos encontrados en las diferentes pinturas así como la composición de la paleta empleada nos ayudan a determinar que pertenecen a dos periodos pictóricos diferentes. En la pintura de los caciques se encontraron más rastros de repintes posteriores así como del uso de pigmentos con plomo, lo cual difiere a lo encontrado en las dos pinturas anteriores.

#### B. Espectroscopia Raman

Con esta técnica se realizaron un total de 120 puntos de análisis en las tres pinturas del ex convento, de los cuales se obtuvo lo siguiente:

Tabla 6.8. Resultados de espectroscopia Raman en Actopan.

Colores	Número de	Elementos encontrados	Ubicación de las bandas
	puntos		energía
Blanco	27	La calcita es predominante, y en algunos casos se encontró yeso, aceite y carbón.	Yeso:1001 Calcita: 1078 Aceite: 1224, 1380 Carbón: 1542
Rojo	21	En algunos puntos rojos se encontraron bandas de bermellón calcita y yeso mientras que en otros puntos se encontraron bandas de óxidos de hierro	Bermellón: 246, 336 Calcita: 1079 Yeso: 1009 Óxido de hierro: 226, 287, 2102
Ocre	16	Hay bandas de yeso, calcita y carbón, en algunos puntos se aprecian las bandas de óxidos de hierro.	Carbón: 1295, 1537 Yeso: 1009 Calcita: 1078 Óxido de hierro: 226, 287, 2102
Negro	15	Las bandas encontradas son mayoritariamente de carbón	Carbón: 1295, 1576
Gris	11	Es una combinación de bandas de carbón, yeso y calcita.	Carbón: 1309, 1559 Yeso: 1001 Calcita: 704, 1078
Café	8	Se encontraron mayoritariamente bandas que pertenecen al carbón, calcita y yeso.	Carbón: 1308, 1560 Yeso: 1004 Calcita: 1079
Amarillo	8	La calcita es el elemento predominante, en algunos puntos aparecen bandas de yeso y carbón.	Calcita: 1076 Yeso: 1001 Carbón: 1295, 1576
Azul	7	Se encontró una mezcla de bandas pertenecientes al índigo, yeso y aceite.	Índigo: 548, 1314, 1569 Yeso: 1006 Calcita: 1076 Aceite: 1249
Verde	7	Las bandas que predominan son las de yeso y carbón.	Yeso: 1010 Carbón: 1319, 1537

Al igual que en el caso anterior de los puntos analizados se colocaron las bandas más abundantes para cada color en los puntos de análisis que se pudieron identificar.

#### C. Tabla de resultados generales del análisis en San Nicolás Tolentino, Actopan

De acuerdo con los resultados obtenidos en las tablas 6.5, 6.6, 6.7 y 6.8 para el convento de San Nicolás Tolentino en Actopan se pudieron identificar dos tipos de pintura mural, las escenas que componen el cubo de la escalera y la escena de los caciques de Actopan realizada posteriormente. Esto en base a la composición elemental y a los espectros de bandas identificados en los puntos de análisis de las escenas con FRX y espectroscopia Raman.

En la siguiente tabla 6.9 se muestran los resultados generales para del análisis de las tres escenas. En la primera columna se han colocado acercamientos de algunos de los puntos

donde se llevó a cabo el análisis, en la segunda el color y por último los pigmentos identificados con ambas técnicas.

Tabla 6.9. Resultados generales encontrados en San Nicolás Tolentino en Actopan.

Ejemplo de zonas de análsis	Color	Pigmentos identificados en las escenas a través de XRF y espectroscopia Raman
*	Blanco	♦ Blanco de calcita y yeso
Rodilla Act2		Blanco de plomo o albayalde.
Báculo Act2	Amarillo	♦ Óxidos de hierro o tierras
	Rosa	♦ Bermellón+blanco de plomo
Mesa Act1		Repintes del siglo XX (presencia de zinc)
	Rojo	◆ Óxidos de hierro (hematita)
Letras de libro Act2		Bermellón (o Cinabrio)
Detalle, hábito de San	Pardo	Óxidos de hierro o tierras, mezclados con carbón y/o bermellón y albayalde
Agustín Act1		
Chillian Service	Encarnación	Blanco de plomo+tierras
Manos del fraile y del cacique Act3		◆ Blanco de plomo+bermellón +repinte del s.XX
Detalle de la mitra Act2	Verde	◆ Resinato de cobre
1000	Azul	<b>♦</b> Índigo
Detalle de la mitra Act2		
Marco Act3	Gris	♦ Negro de carbón+blanco de yeso

	Negro	♦ Negro de carbón
Sombrero Act2		

En el caso del azul encontrado en la escena del obispo con FRX se encontró la presencia de hierro por lo que se planteó la probabilidad de que fuera una mezcla de azul de Prusia con blanco de yeso. Sin embargo, con espectroscopia Raman se confirmaron las bandas de índigo por lo que se determinó que este es el principal componente de este color. Los repintes posteriores fueron identificados, sobre todo, con ayuda de la técnica de FRX y con la técnica de imagen en UV.

## 6.1.3 Ixmiquilpan: Iglesia y Ex convento de San Miguel Arcángel



Imagen 6.8. Fotografía, andamios y equipos en la nave principal de Ixmiquilpan

#### A. Fluorescencia de rayos X

Se analizaron tres de las cuatro pinturas, esas tres son las que se encuentran en la nave principal de la iglesia y forman parte de la cenefa decorativa. En las escenas los colores son homogéneos, por lo que sólo en la primera tabla se ha colocado la tercera columna que corresponde a los elementos predominantes y que resulta la misma para las otras dos pinturas. En el apéndice A2 se encuentran con mayor detalle la lista de elementos para cada uno de los

puntos de análisis. En este ex convento se analizaron en total 199 puntos que se colocaron en las siguientes tablas.

Dragón: esta pintura presenta como imagen principal a una quimera semejante a un lagarto o dragón con algunas cabezas de indígenas y manos con escudos y flechas. Las tonalidades predominantes son el color naranja para el fondo, el amarillo del dragón y los azules y verdes que decoran al mismo y a las flores de la pintura. Se analizaron un total de 60 puntos, donde se caracterizaron los siguientes colores:

Tabla 6.10. Resultados obtenidos con FRX en Dragón

	Número		Elementos		
Color	de	Características	predominantes	Elementos	Posible
	puntos		según FRX	del espectro	identidad
Azul	14	Se presenta en dos tonos, uno cian y otro más oscuro con tendencias a matices verdes en detalles del pelaje del dragón y del marco de la pintura.	El hierro es el elemento principal seguido del plomo, en algunos puntos hay níquel.	Ca, Fe, Pb, S, K, Si, Mn	
Naranja	12	Tono homogéneo encontrado en el fondo de la pintura.	Hay plomo, hierro y se encuentran en algunos puntos zinc, cobre y titanio.	Pb, Ca, S, Fe, Sr, K, Cu	Minio
Amarillo	10	Es el color del cuerpo del dragón, presenta algunos matices verdes, se usa en las armas un tono más oscuro.	Primordialmente hay hierro, en menor nivel plomo, se encontró cobre en uno de los puntos	Fe, Ca, K, S, Sr, Pb, Si, Cu	óxidos de hierro
Negro	6	Empleado en el delineado y como relleno del cabello.	Hay plomo y hierro principalmente.	Ca, Fe, Pb, K, S, Si, Sr, Mn	
Rojo	4	De tonalidad oscura, se encuentra en el marco inferior y en una flor que se desprende de la cola del dragón.	Plomo y hierro son los elementos principales	Ca, K, S, Fe, Sr5, Si	óxidos de hierro
Encarnación	4	El tono café-rojizo.	Los niveles de hierro y plomo van casi a la par.	Pb, Ca, K, S, Fe, Sr	óxidos de hierro y blanco de plomo
Blanco	3	Es un color uniforme en el escudo central, no así en los demás puntos donde parece ser efecto del deterioro de la pintura.	Hay poco hierro y plomo.	Ca, K, Fe, Pb, S, Sr, Si	Blanco de yeso
Pardo	3	Se encuentra de forma irregular entre los matices del arco y de la cola del	Predomina el hierro, después el plomo.	Ca, Fe, K, S, Sr, Pb, Si	óxidos de hierro

		dragón.			
Gris	2	De tonalidad oscura está en la esquina inferior derecha así como en los matices de la cola.	Predomina el hierro, hay presencia de plomo y manganeso	Ca, K, S, Pb, Sr, Si, Mn	
Verde	2	Es un tono claro que parece en los matices del cuerpo del dragón así como en su decoración de crin.	Hay hierro y plomo.	Ca, Fe, K, S, Pb, Sr, Ni, Si	Azul+Blanco de plomo y óxidos de hierro.

• Guerrero jaguar: presenta, al igual que la anterior, un gran colorido y una serie de elementos simbólicos de la cultura prehispánica. El personaje principal está representado por un guerrero jaguar que sostiene en una mano su arco y flechas y con la otra sujeta la cabeza de su enemigo. Se analizaron un total de 86 puntos.

Tabla 6.11. Resultados con FRX en Guerrero jaguar

Color	Número	Comentoriations	Elementos del	Posible
Color	de puntos	Características	espectro	identidad
Azul	23	Se identifican dos tonos, siendo predominante el cian, el color más oscuro se encuentra sólo en algunos detalles.	Ca, Fe, K, S, Pb, Sr, Si, Mn	
Negro	15	El tono es uniforme se emplea en el delineado así como en el relleno del mazo y del cabello.	Ca, Fe, K, S, Pb, Sr	
Amarillo	12	Es el color principal del cuerpo del guerrero-jaguar. Tiene un tono claro presenta matices verdes.	Ca, Fe, K, S, Pb, Sr	óxidos de hierro
Naranja	11	Color de tono homogéneo que se emplea en el fondo de la pintura.	Ca, Fe, K, S, Pb, Sr	Minio
Blanco	9	Color uniforme, se encuentra en puntos específicos dentro de la pintura.	Ca, Fe, K, S, Sr, Pb	Blanco de yeso
Encarnación	7	El tono es café-rojizo.	Ca, Fe, K, S, Pb, Si	óxido de hierro+ blanco de plomo
Pardo	7	Presenta un solo tono claro matizado con negro, se ubica en el carcaj y en el escudo.	Ca, Fe, S, K, Pb, Sr	óxidos de hierro
Rojo	1	Es un tono oscuro que se encuentra en el pistilo de una de las flores.	Ca, Fe, S, K, Pb, Sr	óxidos de hierro
Gris	1	Es homogéneo se encuentra en la base roja del marco inferior.	Ca, Fe, K, S, Sr, Si	

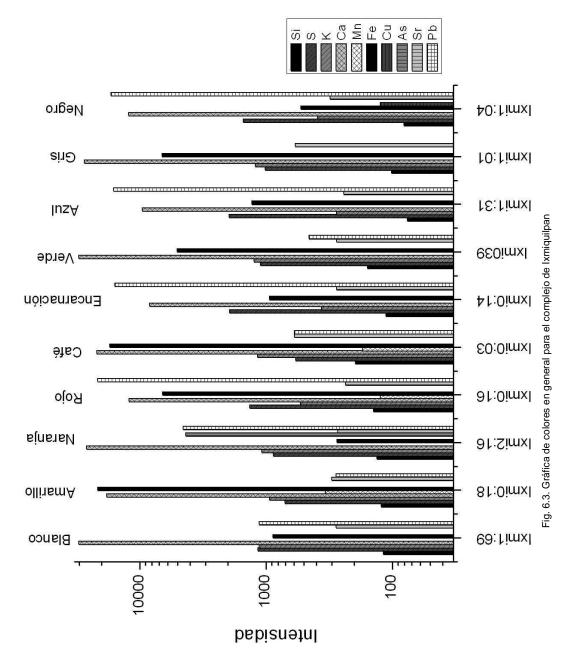
Guerrero coyote: el personaje principal de esta pintura está representado por un guerrero en una armadura de coyote. Este personaje resulta ser un poco más pequeño en comparación que los otros dos y el color de su encarnación toma una tonalidad más pálida. Está posado sobre una flor y lucha contra un enemigo armado con arco y flechas. Se analizaron un total de 53 puntos:

Tabla 6.12. Resultados generales FRX para "Guerrero coyote"

Color	Número	Características	Elementos del	Posible
Coloi	de puntos	Caracteristicas	espectro	identidad
Naranja	16	Se encuentra en el fondo, dando brillo a algunas secciones	Ca, Pb, Fe K, S, Si, Sr	Minio
Azul	12	Una sola tonalidad cian empleada en la decoración de las flores de la pintura.	Ca, Fe, S, Sr, Pb, Si	
Negro	11	Empleado primordialmente en el delineado	Ca, Fe, K, Pb, Sr, S, Si	
Blanco	4	Es un tono uniforme, se encuentra principalmente en los pistilos de las flores	Ca, K, Fe, S, Sr	Blanco de yeso
Pardo	3	Es el color principal del cuerpo, tiene un tono oscuro matizado con amarillo y negro.	Ca, Pb, Fe, S, K, Sr, Si	óxidos de hierro
Encarnación	3	Son de tonalidad entre blanco y gris para ambos personajes.	Ca, Fe, S, Pb, K, Sr, Si, Ni	Negro+blanco de yeso
Rojo	2	Posee un tono medio que semeja al naranja, se encuentra en el interior del escudo del coyote.	Ca, Pb, K, S, Sr, Si	óxidos de hierro
Amarillo-Ocre	2	Son dos puntos en secciones de la pierna del personaje.	Ca, Fe, K, Pb, S, Sr, Si	óxidos de hierro

Los colores que componen la paleta de la cenefa son: en blanco amarillo, naranja, rojo, café, encarnación verde, azul, gris y negro. Estos son los colores principales y las variaciones que se obtienen en la tonalidad se deben en parte a la mezcla entre estos.

Los espectros que se obtuvieron en cada punto de análisis fueron procesados mediante el programa AXIL para poder obtener el área bajo la curva de los diferentes picos y así obtener la intensidad, en escala logarítmica, de los diferentes elementos que componen dicho punto. Se seleccionó un punto por cada uno de los colores en base a la intensidad y a los elementos encontrados mayoritariamente en cada color. En la Fig. 6.3 se observa la gráfica que corresponde al análisis de las escenas de Ixmiquilpan. La clave para nombrar a las pinturas se ha hecho de la siguiente forma: Ixmi(# de escena): (# de punto de análisis) Imi0 corresponde al Dragón, Ixmi1 al guerrero jaguar e Ixmi2 al guerrero coyote.



En la gráfica 6.3 se observa que las intensidades de calcio (Ca), azufre (S), potasio (K), estroncio (Sr) y silicio (Si) son similares en cada uno de los puntos seleccionados, por lo que se determinan como los elementos principales del enlucido. En el caso particular de Ixmiquilpan se observa que los puntos seleccionados para este gráfico, a diferencia de Epazoyucan y Actopan, hay una menor cantidad de elementos y que a diferencia del color naranja que tiene arsénico y en algunos puntos presenta una alta cantidad de cobre y del negro que presenta cobre, el resto de los elementos se encuentra en cada uno de los colores con diferentes intensidades.

Con FRX se pudieron identificar en las diferentes tonalidades en los colores rojos y naranjas plomo, que puede indicar la presencia de minio, en los colores verdes y azules la diferencia radica en los niveles de hierro que son un poco más intensas en los colores verdes,

estos se encuentran entre los amarillos por lo que es una mezcla del azul encontrado con el amarillo que indica la presencia de óxidos de hierro. Por otro lado, las encarnaciones presentan diferentes tonalidades, comparten el plomo como un elemento principal de su composición por lo que pueden ser mezclas de los demás pigmentos con blanco de plomo para darles la tonalidad peculiar. Los colores negros en general tienen plomo en su composición, salvo el punto ixmi2:32 (véase el apéndice A2) que presenta cantidades importantes de cobre y arsénico. También fue posible identificar repintes en base a la presencia de elementos como el zinc (Zn) y el titanio (Ti). En el apéndice A2 se encuentran las tablas que muestran los elementos ordenados por nivel de intensidad de cada uno de los puntos de análisis.

#### B. Espectroscopia Raman

Esta técnica se aplicó a las cuatro pinturas del ex convento de Ixmiquilpan. Las tres escenas de la nave principal y el Juicio Final que se encuentra en el claustro. Se realizaron un total de 174 puntos de análisis en los que se obtuvo lo siguiente:

Tabla 6.13. Resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman en Ixmiquilpan

Colores	Número de	Elementos encontrados	Ubicación de las bandas
Colores	puntos	Elementos encontrados	energía
Azul	48	Principalmente se encontraron bandas de índigo, calcita y yeso.	Índigo: 548, 663, 1314 Calcita: 1079 Yeso: 1140
Negro	31	Las bandas predominantes son de carbón, hay también calicita y yeso.	Carbón: 1332, 1561 Calcita: 1076 Yeso: 1140
Rojo	29	Se encontraron principalmente bandas de minio, calcita y carbón.	Minio: 380, 537 Calcita: 763, 1078 Carbón: 1310, 1557
Blanco	20	Las bandas predominantes son de yeso, sucedidas en ocasiones por las de calcita y carbón.	Calcita: 763, 1076 Yeso: 998 Aceite: 1259, 1349, 1410 Carbón: 1574
Naranja	19	Hay bandas de minio, yeso calcita y en ocasiones carbón.	Minio: 382, 540 Yeso: 1001 Calcita: 1077
Amarillo	17	Las bandas que predominan son las de yeso y calcita, en ocasiones hay aceite y carbón.	Yeso: 1012 Calcita: 706, 1076 Aceite: 1258, 1356 Carbón: 1575
Ocre	2	Sólo un espectro fue bueno, en este hay calcita, carbón y un elemento desconocido.	Calcita: 283, 703, 1077 Carbón: 1316, 1569 Desconocido: 1569
Pardo	1	Las bandas que se encontraron son de calcita y carbón.	Calcita: 1077 Carbón: 1290 1578
Verde	1	Sólo se aprecian las bandas de yeso.	Yeso: 1006

#### C. SERS

El análisis con SERS (Surface Enchanced Raman Spectoscopy) sólo se llevo a cabo en Ixmiquilpan siendo esta la primera ocasión en la que se llevó a cabo un estudio de esta naturaleza directamente sobre una pintura mural <sup>55</sup>. De los 174 puntos analizados en este recinto al menos 20 de las cuatro pinturas fueron analizados con SERS.

SERS es una técnica que permite la amplificación de las intensidades de los espectros y disminuye además la fluorescencia. Sin embargo, no se obtuvo un resultado ampliamente satisfactorio, debido a la heterogeneidad de las pinturas y a las diferentes capas de suciedad, polvo y humedad acumuladas con el paso del tiempo, lo que impedía en algunos casos una buena absorción del coloide. La siguiente tabla 6.14 muestra los resultados obtenidos en los diferentes puntos analizados:

Tabla 6.14. Resultados obtenidos al aplicar SERS en Ixmiguilpan

Colores	Observaciones	Elementos encontrados
Azul	Se aprecian mejor las bandas que conforman parte del espectro del índigo además de bandas que pertenecen al aceite.	Índigo: 548, 663, 1314 Calcita: 1079 Yeso: 1140
Rojo	No se aprecia ningún cambio en relación a los espectros obtenidos sin SERS.	Minio: 380, 537 Calcita: 763, 1078 Carbón: 1310, 1557
Amarillo	Una de las bandas pertenecientes al yeso aparece mucho más definida.	Yeso: 1014 Calcita: 706, 1076 Aceite: 1258, 1356 Carbón: 1575
Negro	En este caso se aprecia una disminución significativa de la fluorescencia permitiendo definir mejor el espectro de las bandas de carbono.	Carbón: 1332, 1561 Calcita: 1076 Yeso: 1140
Naranja	La fluorescencia disminuye y se definen mejor las bandas que pertenecen al minio.	Minio: 382, 540 Yeso: 1001 Calcita: 1077

Los espectros de bandas tuvieron una disminución considerable de la fluorescencia, permitiendo identificar algunas bandas que pasaban desapercibidas. El color negro pertenece al negro de carbón, el naranja al minio, en el color amarillo se aprecia las bandas correspondientes al yeso y la calcita, en el rojo aparece minio junto con yeso y calcita y por último en el color azul se aprecian las bandas correspondientes al índigo. El siguiente gráfico ilustra de manera general la comparación entre la espectroscopia Raman sola (línea gris) y la espectroscopia Raman implementada con SERS (línea negra).

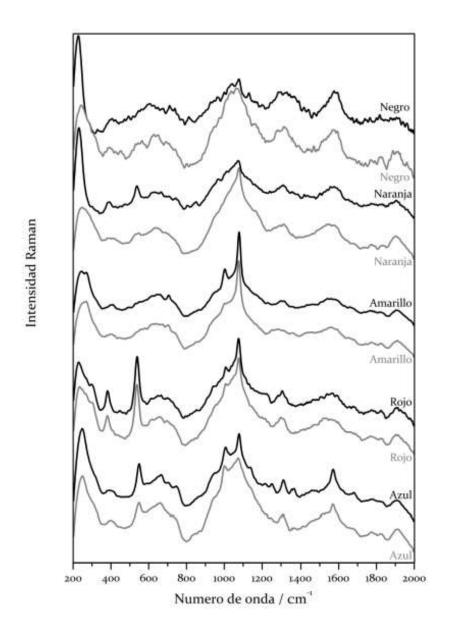


Fig. 6.4. Gráfica de comparación entre espectroscopia Raman y SERS<sup>55</sup>

En esta gráfica se observa que con SERS existe en general una disminución de la fluorescencia del espectro y una mejor definición de las bandas representativas de diferentes elementos del pigmento. El color rojo, sin embargo, no presenta una variación significativa en cuanto a la definición e intensidad de los picos, una de las razones que se cree fue la causa de este resultado es la falta de absorción de las nano partículas sobre este pigmento, debido a otros tipos de materiales orgánicos.

Al hacer un acercamiento al espectro de bandas se puede apreciar la disminución de la fluorescencia y la definición de las bandas características del espectro Raman. Como se muestra en la gráfica 6.5.

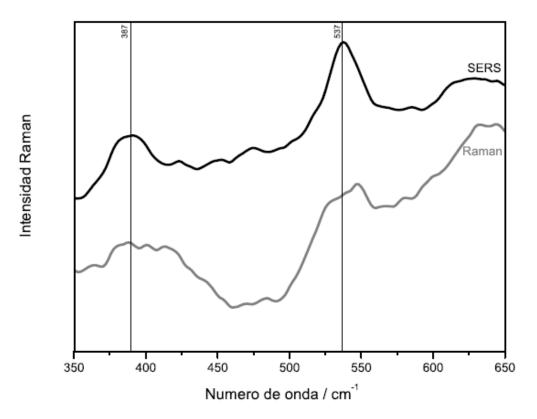


Fig. 6.5. Gráfica, detalle de comparación de espectroscopia Raman y SERS<sup>55</sup>

La implementación de esta técnica sobre pintura mural representa un gran avance en cuanto al análisis del patrimonio cultural. Sin embargo, siendo esta una técnica aún en desarrollo, debe de perfeccionarse para poder aprovechar al máximo las características que ofrece y poder presentarla como una opción de estudio de diferentes objetos.

#### D. Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier es una técnica que sólo fue implementada en Ixmiquilpan Se analizaron las tres escenas de la nave principal así como la pintura del *Juicio final* que se encuentra en el claustro. Se efectuaron 440 mediciones sobre un promedio de 40 puntos de análisis por cada una de las escenas. Sin embargo no todas las mediciones se consideraron en el análisis debido a la calidad de los espectros de bandas. Se seleccionaron sólo aquellos que por la intensidad y definición de sus bandas pudieran ser representativos de los colores encontrados en estos murales. Se seleccionaron los colores: azul, amarillo, pardo, gris, naranja, negro, rojo y blanco para crear la siguiente gráfica:

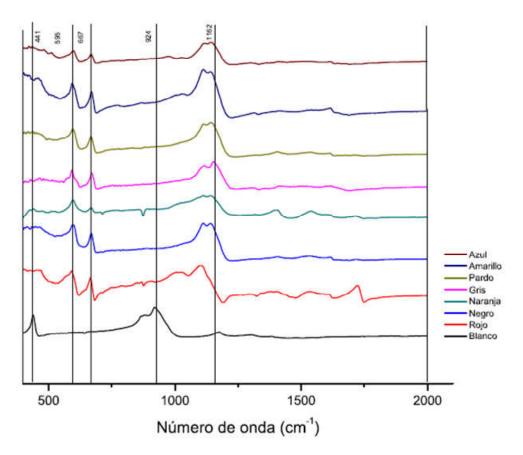


Fig. 6.6 Gráfico de comparación de los diferentes colores de Ixmiquilpan con (FT-IR)

Se observa que los espectros son muy similares entre sí, exceptuando el color blanco y el rojo. Una de las razones por las cuales los espectros resultan similares puede deberse a que el rango donde se encuentran las bandas de pigmentos identificados previamente con FRX y espectroscopia Raman se encuentran por debajo de la escala que maneja el equipo, por ejemplo las bandas de los rojos de cinabrio y plomo se encuentran entre 500 y 231 cm<sup>-1 63</sup> mientras que la escala que maneja el equipo abarca de los 400 a los 4000 cm<sup>-1</sup>.

Después de analizar los espectros detenidamente y clasificarlos por grupos de color se determinó que la información obtenida de los espectros de FT-IR en Ixmiquilpan no provee información suficiente para la identificación de los pigmentos con los que se elaboraron los murales. Por esta razón se realizaron mediciones posteriores, en el laboratorio Pelletrón del IF-UNAM, para analizar pigmentos elaborados según los estándares empleados para la pintura novohispana. Estos pigmentos pertenecen a la compañía Kremer<sup>64</sup>. Se eligieron sólo dos casos conocidos de pigmentos antes identificados con FRX y con espectroscopia Raman. El azul índigo y el óxido de hierro que corresponde a las tonalidades café-rojizas encontradas en la escena del *Juicio final*, con lo que se obtuvieron las siguientes gráficas.

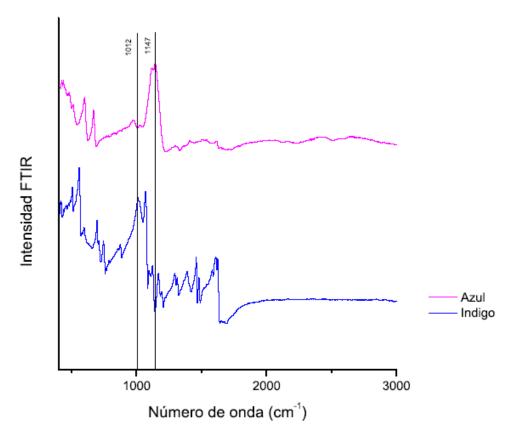


Fig. 6.7. Gráfica de comparación entre el azul del mural y el pigmento índigo de Kremer

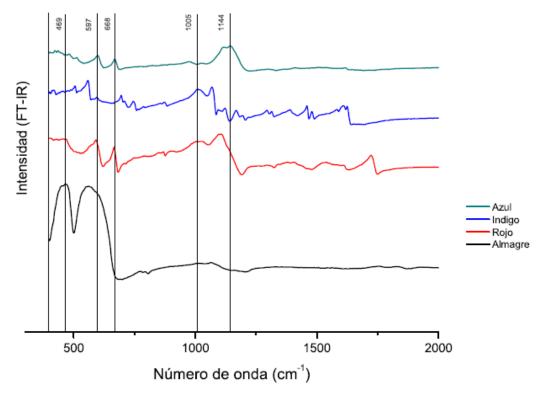


Fig. 6.8 Gráfico de comparación entre los colores azul y rojo de los conventos y los pigmentos índigo y almagre de Kremer.

En el caso de la gráfica Fig. 6.7 el color rosa corresponde a la medición realizada sobre la pintura mural, mientras que el color azul corresponde a la medición realizada sobre la pastilla de pigmento puro hecha en el laboratorio Pelletrón. Se observa una diferencia notable en cuanto a la forma del espectro; sin embargo existen ciertas similitudes sobre todo en las bandas [1012 y 1140] respectivamente. Por otro lado en la gráfica Fig. 6.8 se observa la comparación entre el color rojo de óxido de hierro identificado, con la medición hecha en el laboratorio sobre la pastilla de almagre o rojo de hematita. En este caso se observa que las bandas que corresponden al pigmento puro no coinciden con las de la muestra del mural y se observan las similitudes entre el color azul y el color rojo en las bandas [597 y 698].

Estas observaciones nos permiten corroborar que no se puede obtener información de los elementos que componen los pigmentos que se encuentran sobre los murales. Las condiciones de medición fueron un factor importante ya que los datos obtenidos durante el análisis resultaron no ser precisos. Sin embargo, el infrarrojo sobre las pastillas de pigmento puro ha permitido una muy buena identificación de los espectros de banda característicos.

En las gráficas 6.6, 6.7 y 6.8 se observa que las bandas correspondientes a la calcita (700, 1000 y 1150 según los datos obtenidos de la base de datos del rruff<sup>60</sup>) son básicamente las mismas bandas que corresponden no sólo al color blanco, sino también a la mayoría de los colores analizados en mayor o menor intensidad. Lo que quiere decir que algunas de las bandas que pueden ayudar a la identificación del pigmento quedan empalmadas por las bandas de este mineral presente en la composición del enlucido.

#### E. Tabla de resultados generales del análisis en San Miguel Arcángel, Ixmiquilpan

Con FRX se identificaron los elementos de los pigmentos de la nave principal, mientras que con espectroscopia Raman se confirmaron los espectros de bandas de diferentes pigmentos, confirmando lo propuesto con FRX para estas e identificando pigmentos de la pintura del *Juicio Final*. El análisis por medio de espectroscopia infrarroja (FT-IR) no aportó información en cuanto a la identificación de los pigmentos debido al rango de número de onda que maneja el equipo.

En la tabla 6.15 se muestran los resultados generales de las cuatro pinturas. En la primera columna se han colocado ejemplos de las tonalidades de color de las diferentes pinturas, en la segunda el nombre del color y en la tercera el pigmento identificado principalmente por medio de FRX y de espectroscopia Raman.

Tabla 6.15. Resultados generales de pigmentos obtenidos en Ixmiquilpan

Ejemplo de zonas de análsis	Color	Pigmentos identificados en las escenas a través de XRF y espectroscopia Raman
Escudo del dragón Ixmi0	Blanco	<ul> <li>◆ Blanco de calcita y yeso</li> <li>◆ Blanco de plomo o albayalde.</li> </ul>
Cuerpo del dragón lxmi0	Amarillo	
Fondo Ixmi1	Naranja	<b>♦</b> Minio
Marco, Juicio Final	Rojo	<ul><li>Óxidos de hierro (hematita)</li><li>♦ Minio</li></ul>
Cuerpo Ixmi2	Café o Pardo	◆ Óxidos de hierro o tierras+minio
Cara lxmi2	Encarnación	♦ Blanco de plomo+tierras
Cuerpo Ixmi0	Verde	◆ Blanco de plomo+óxidos de hierro+índigo
Escudo Ixmi1	Azul	<b>♦</b> Índigo
Detalle Juicio Final	Gris	Negro de carbón+blanco de yeso ó     blanco de plomo
Cabello	Negro	◆ Negro de carbón+índigo

Pese a que la gama de colores es más amplia, los pigmentos identificados no poseen tanta variedad a diferencia de los encontrados en Epazoyucan y Actopan. En este caso se puede considerar que los diferentes tonos de color dependen más de los artistas que del pigmento. En el caso de la pintura del juicio final esta es una grisalla con algunos tonos de color como en el caso de Actopan y pertenece a otra etapa pictórica completamente diferente de la cual se pudieron identificar los pigmentos por medio de espectroscopia Raman.

En las pinturas de la nave principal predomina el índigo en los colores azules, los ocres en los amarillos y en los naranjas del fondo predomina el minio. En el caso particular del enlucido, los elementos que se determinan como los principales componentes difieren de los encontrados en los otros dos ex conventos la arena empleada para estos tiene una mayor cantidad de silicatos que fueron posibles de detectar con FRX.

### 6.3 Comparación general por cada uno de los conventos

Epazoyucan, Actopan e Ixmiquilpan poseen características y estilos de pintura muy diferentes entre sí. En todos los ex conventos las pinturas murales que se analizaron pertenecen a dos etapas pictóricas. En el caso de Epazoyucan los pigmentos encontrados en *Tránsito de la virgen María* difieren de los encontrados en *Descendimiento*, lo mismo se puede aseverar debido a la diferencia de elementos e intensidades que se caracterizaron como parte de los enlucidos. En Actopan, por otro lado, las pinturas del cubo de la escalera fueron hechas en grisalla, término empleado para el tipo de pintura monocromática, generalmente hecha con pintura negra sobre un fondo blanco y obteniendo los matices de la mezcla de ambos colores; a estas pinturas sólo se aplicaron algunos elementos de color, mientras que en la escena de los caciques ubicada en la entrada hay una gama mayor de colores y posibles diferencias en la composición de los pigmentos y del enlucido debido a la presencia de plomo en todos los puntos de análisis. Por último en Ixmiquilpan las pinturas de la nave principal forman parte de la cenefa decorativa haciendo su composición homogénea, mientras que la pintura del *Juicio Final*, es una grisalla con algunos toques de color cuyo estilo no coincide con las pinturas de la nave.

La determinación de las diferencias en las etapas pictóricas y la existencia de repintes posteriores hechos a las escenas se pudieron determinar, primero por medio de la técnica de fluorescencia de UV en donde se observaron diferentes zonas con una fluorescencia diferente a las regiones más grandes del cuadro, generalmente estas zonas aparecieron como manchas de un color más claro y brillante y algunas aparecieron como regiones más oscuras, probablemente por la diferencia en la cal o por el uso de otros aglutinantes. Estas zonas fueron después confirmadas por medio de la fluorescencia de rayos X donde se encontraron los

elementos de zinc (Zn), bario (Ba) y titanio (Ti), elementos encontrados en pigmentos posteriores a los elaborados durante el S. XVI.

En la siguiente figura se representan algunos de los espectros más característicos obtenidos por medio de fluorescencia de rayos X en los diferentes conventos: esmalte de cobalto, resinato de cobre, oropimente, bermellón y minio, pigmentos que fueron empleados durante el periodo Novohispano. En cada una de las líneas se observan los diferentes picos que corresponden a diferentes energías  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  de los elementos que corresponden a dicho pigmento. Se señalan en particular los elementos que identifican de manera inmediata el pigmento. El primer pico dentro del espectro pertenece al calcio (Ca) y el potasio (K), elementos que forman parte de los enlucidos de los muros.

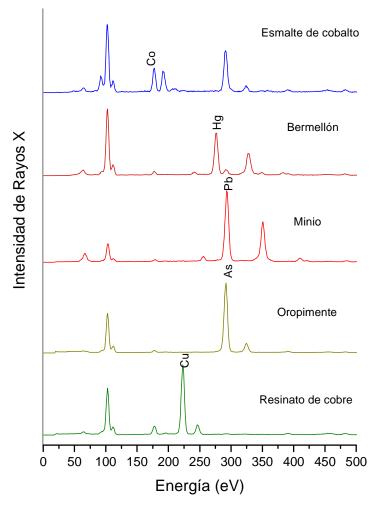


Fig. 6.9 gráfica de elementos en FRX

Una vez hecho el análisis elemental con UV y FRX se puede corroborar la información obtenida con los espectros de bandas de la espectroscopia Raman. Debido a que la técnica es más superficial que en el caso de FRX es posible determinar el espectro de banda del pigmento y determinar el material con el cual estuvieron cubiertos los muros durante largos periodos de tiempo.

Con espectroscopia Raman se logró identificar la existencia de varios pigmentos debido a la ubicación de las bandas específicas para cada uno de ellos. Predomina la calcita (o carbonato de calcio), yeso y carbón. La calcita y el yeso forman parte del enlucido de los frescos y de los restos del encalado con el cual estuvieron cubiertos. El carbón fue localizado en casi todos los colores negros y algunas tonalidades oscuras en general. Se encontraron además compuestos orgánicos para los pigmentos como es el caso de los aceites en todas las pinturas, utilizados tal vez como medios o aglutinantes de las pinturas que se aplicaban sobre el enlucido. No es posible identificar el tipo de aceite ya que las bandas son muy similares para estos materiales. En la siguiente gráfica se presentan los espectros de banda elegidos en base a la definición e intensidad de las bandas, los colores se eligieron de todos los ex conventos.

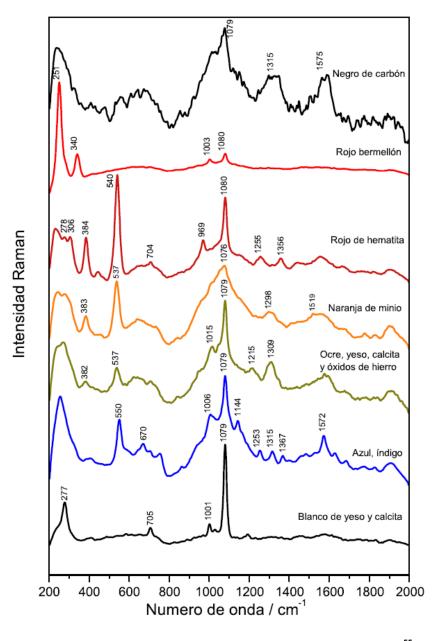


Fig. 6.10. Tabla general de colores analizados con espectroscopia Raman <sup>55</sup>

El color negro pertenece al negro de carbón, el siguiente color rojo es un espectro de banda del bermellón, el segundo color rojo pertenece al espectro de hematita u óxido de hierro, el color naranja al minio, el amarillo a los óxidos de hierro combinados con yeso y calcita, el azul al índigo y el blanco al yeso y calcita. A pesar de la abundante fluorescencia en algunos de los casos y además de las bandas que denotan la presencia de calcita y yeso, fue posible identificar bandas cercanas a 545 y 1570 cm<sup>-1</sup>, las cuales pertenecen al pigmento conocido como índigo en los colores azules. En Ixmiquilpan se encontraron dos casos peculiares, el primero fue la presencia de índigo y minio en tres puntos negros y el segundo fue la presencia de un espectro de banda de laca cochinilla en un naranja.

El análisis con espectroscopia infrarroja (FT-IR), llevada a cabo en Ixmiquilpan no proporcionó resultados contundentes para la identificación de los pigmentos de las diferentes escenas. Debido a que las bandas del espectro que sirven para la identificación de los pigmentos se encuentran por debajo del rango de estudio del aparato. Sin embargo, con esta técnica se confirmó la composición del enlucido, de calcita y yeso, elementos que también pueden formar parte del encalado que estuvo sobre los muros. También se confirmó la presencia de aceites sobre las paredes, aunque, igual que ene le caso de espectroscopia Raman no se pudo definir su identidad, abriendo así la posibilidad de realizar análisis posteriores con esta técnica sobre pintura mural. En base al análisis de los datos obtenidos, principalmente con espectroscopia Raman y FRX, se identificaron los siguientes pigmentos que componen las paletas de color de la pintura mural de Epazoyucan, Actopan e Ixmiquilpan.

Tabla 6.16. Composición de colores en los tres conventos

Blanco de calcita O o Blanco de yeso	Colores	Epazoyucan	Actopan	lxmiquilpan
O Blanco de plomo	Blanco	00	00	00
o albayalde Minio	Rojo		• •	
<ul><li>Bermellón</li></ul>	Rosa			
Óxidos de hierro	Naranja			
Repintes S.XX	Amarillo	00		
Oropimente	Verde			0.000
Ocres (tierras u Óxidos de hierro)	Azul	<b>•</b> •	•	
Resinato de cobre	Gris		••0	•••
Índigo	Café o Pardo	<b>••••</b>	<b>••••</b>	••
<ul><li>Azul de Prusia</li><li>Esmalte de cobalto</li></ul>	Encarnación	0•0		••
Negro de carbón	Negro	•	•	•

Los pigmentos identificados corresponden a la paleta de colores empleada durante la época Novohispana, lo que establece una ubicación temporal de la creación de los murales entre los siglos XVI y XVII. Con este análisis fue posible identificar los repintes hechos además durante el periodo virreinal y diferenciarlos de los realizados en el S. XX. Un ejemplo de repintes hechos durante el periodo virreinal son los pigmentos tales como el azul de Prusia, el resinato de cobre y el esmalte de cobalto son pigmentos que no existían durante el S. XVI <sup>66</sup> y se encuentran dentro de las escenas analizadas en Epazoyucan y Actopan. Los repintes realizados durante las etapas de restauración de los ex conventos, por su parte tienen en su composición, zinc, bario y titanio, elementos que se encuentran usualmente en las pinturas fabricadas a partir del S. XX.

En Ixmiquilpan el análisis resultó ser menos complejo, debido a que la paleta pictórica empleada es reducida y no posee tantos repintes como en los otros dos ex conventos, lo que hizo más sencilla la identificación de pigmentos. En un principio la abundante presencia de azul índigo incitó a pensar que probablemente se tratara de azul maya o un pigmento de composición similar. Sin embargo, se tiene conocimiento de que el índigo también se usaba en la pintura europea, realizado con el extracto de la planta de añil. Con este análisis no fue posible identificar compuestos de alumino-silicatos que indicaran la presencia de arcillas características de este pigmento. De poder identificarse se podría confirmar la participación indígena no sólo en la elaboración de las escenas de Ixmiquilpan donde se aprecia un sincretismo de las culturas, sino también en Epazoyucan y Actopan donde este color cerúleo hecho a base de índigo también se encuentra presente.

### 6.4 Propuestas para estudios futuros

El estudio *in situ* por medio de técnicas no destructivas sobre pintura mural colonial representa un avance para el estudio del patrimonio artístico y cultural de nuestro país. Objetos que por su tamaño y delicadeza no pueden ser movidos de sus acervos pueden ser analizados por medio de las técnicas aquí expuestas para establecer su estado de conservación y composición material.

Se propone que para estudios futuros sobre pintura mural se debe implementar la metodología aquí expuesta empezando por las técnicas de imagen en UV, importantes para la caracterización de las diferentes zonas de análisis. Así mismo en el caso de la espectroscopia infrarroja (FT-IR) la implementación de esta técnica debe de hacerse a la par que FRX y Raman. Si bien en este análisis no se pudieron identificar los pigmentos, estudios posteriores hechos sobre otros materiales sólidos en el laboratorio Pelletrón permitieron comprobar la capacidad de la técnica la caracterización de materiales, en este caso se proponen mejorar el rango de

estudio del dispositivo. Por último en el caso de FRX y de espectroscopia Raman se deben mejorar los soportes para reducir el movimiento, factor crucial para la calidad de los datos del estudio así como implementar mejores condiciones de iluminación para la visibilidad de las cámaras de los aparatos sobre la superficie del área de análisis.

Otro punto a mejorar es implementar las tres técnicas sobre los mismos puntos de estudio para poder confirmar o no la existencia de un pigmento en esa zona, ya que en este caso al haber hecho el estudio de en paralelo no se coordinaron los mismos puntos de análisis con cada técnica. La implementación de SERS se debe considerar como primordial ya que esta técnica permitió la reducción del ruido provocado por la fluorescencia en los espectros de los 20 puntos de análisis realizados, obteniendo espectros de banda más intensos que permitieron la identificación de los pigmentos empleados.

La metodología previamente implementada por el LDOA-IIE, que incluye la toma de muestras para su análisis por medio de microscopía electrónica de barrido, técnicas de imagen de IR y el estudio de las etapas arquitectónicas de los complejos forman parte del conjunto global del proyecto. Se propone complementar el análisis con muestras para analizarlas en el laboratorio Pelletrón con la técnica PIXE, para poder esclarecer la incógnita del pigmento azul y verificar si hay o no presencia de arcillas que lo pudieran identificar como azul maya. Otras técnicas adicionales que se proponen son microscopía electrónica de banda y transmisión (SEM, TEM) para observar si hay alguna arcilla presente en este color. Con estas técnicas se podrían confirmar algunas peculiaridades respecto a la técnica empleada sobre el fresco y esclarecer la composición mineral del enlucido y las mezclas de los pigmentos. Por último en uno de los proyectos a futuro se propone la implementación de difracción de rayos X *in situ* técnica que sólo ha sido empleada en el laboratorio y ha resultado exitosa en la identificación de diferentes pigmentos.

# Capítulo 7:

## Conclusiones

Se analizaron nueve escenas que conforman la decoración de los murales de tres iglesias y ex conventos agustinos en el estado de Hidalgo. Estas fueron:

- El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol, Epazoyucan.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María en San Andrés Apóstol.

  El descendimiento y Tránsito de la virgen María e
- San Agustín arrodillado ante Simpliciano, Obispo no identificado con mitra y título de doctor y Juan o Ivan Inica de Actopan y Pedro de Izcuincuitlapilco junto con el fraile fray Martín de Asebeido en San Nicolás Tolentino, Actopan
- Tres escenas de la cenefa decorativa de la nave principal y El Juicio Final en San Miguel Arcángel, Ixmiquilpan.

Los estilos empleados en la decoración de cada ex convento son muy diferentes entre sí. Mientras que en Epazoyucan se tienen murales policromos de estilo europeo, en Actopan se tienen grisallas con algunos detalles de color, por otro lado en Ixmiquilpan se observa el sincretismo en motivos indígenas y europeos y el uso de motivos coloridos. Al hacer el análisis de imagen con fluorescencia UV se observaron diferencias en la pintura, de tal forma que se determinaron además diferentes etapas pictóricas en cada uno de los conventos que posteriormente fueron confirmadas con el análisis realizado con FRX.

Debido a que los murales son inmuebles era necesario implementar una metodología de estudio que permitiera el análisis *in situ* de los mismos. Se seleccionaron principalmente dos técnicas: fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopia Raman para poder llevar a cabo el estudio material de las pinturas. Esto en base a su carácter no destructivo y que, al emplear ambas técnicas en conjunto, se puede obtener información que permite determinar la composición del enlucido y de los diferentes pigmentos empleados. En Ixmiquilpan se agregaron a la metodología de estudio la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia Raman implementada con SERS, ambas técnicas que complementaron el análisis hecho de manera positiva.

Las técnicas de espectroscopia atómica y molecular seleccionadas tienen un carácter no intrusivo y, las primeras presentan un alcance mayor de análisis con lo que se puede obtener una caracterización de la composición elemental. Para este caso se eligieron fluorescencia UV y fluorescencia de rayos X. Como técnicas de espectroscopia molecular se seleccionaron la espectroscopia Raman y la espectroscopia infrarroja (FT-IR), estas técnicas son menos

energéticas por lo que permiten conocer el espectro de bandas característico para los diferentes compuestos, además de ser más superficiales que en el caso de FRX.

Con espectroscopia UV se identificaron tres diferentes zonas dentro de la pintura: pintura original, repintes y deterioro, con lo que se pudieron establecer las zonas de análisis principal. Con FRX se encontraron los componentes elementales de los pigmentos y se caracterizaron también los diferentes repintes al encontrar elementos como zinc (Zn), titanio (Ti) y bario (Ba). Con espectroscopia Raman se localizaron los espectros de banda característicos de diferentes pigmentos, confirmando lo observado en la composición elemental de los espectros de FRX, además de permitir el análisis de los compuestos orgánicos de los pigmentos que FRX no puede analizar. Esta técnica acondicionada con SERS permitió obtener espectros de bandas más definidos y con una reducción de fluorescencia considerable, la metodología propuesta para esta técnica permitirá realizar trabajos futuros dentro de la misma línea de investigación y caracterización de materiales. A pesar de que SERS se considera una técnica intrusiva la calidad de los resultados hace que esta se considere pertinente en estudios de conservación. Por último con espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) se caracterizaron los elementos del enlucido como son yeso, calcita y algunos aceites.

Con las técnicas espectroscópicas seleccionadas y la metodología de estudio implementada en cada uno de los ex conventos, fue posible realizar un análisis y caracterización *in situ* sobre pintura mural colonial. Se confirmó el uso de cierto tipo de pigmentos en la elaboración de las pinturas, muchos de los cuales pertenecen al periodo Novohispano, mientras que, por otro lado, se caracterizaron repintes que se hicieron con pigmentos que pertenecen a periodos posteriores, ya sea de la época virreinal o de intervenciones hechas en el S. XX cuando se descubrieron estos murales. Con este estudio se aportó información importante para la investigación interdisciplinaria que se está llevando a cabo en torno a estos murales y que servirá a futuro para implementar las estrategias de conservación y estudios posteriores sobre estas pinturas.

Este análisis abre el camino de investigación, no sólo para el estudio de pintura mural, si no también para el estudio de diferentes objetos que forman parte del patrocinio artístico y cultural mexicano. Ya que permite abarcar un área de estudio mayor sin la necesidad de tomar muestras de cada uno de los puntos de análisis permitiendo caracterizar los materiales principales que componen a los diferentes objetos analizados.

## Apéndice A.1

# Tabla de pigmentos empleados durante la época novohispana

A continuación se presenta una tabla de pigmentos la cual tiene como objetivo englobar los pigmentos minerales, colorantes, lacas y esmaltes representativos de la paleta novohispana empleados tanto en pintura mural como en pintura de tabla y caballete. Esta tabla se compone de diferentes pigmentos de origen natural y artificial que fueron empleados tanto en el continente Europeo así como en el territorio de la Nueva España durante los siglos XV a XVIII.

Algunos de estos elementos sólo se emplearon durante determinadas épocas por periodos de tiempo cortos. Tal es el caso del resinato de cobre o del esmalte de cobalto<sup>65</sup>, <sup>7</sup>. Algunos de los pigmentos presentados son más comunes de encontrar en la pintura de temple o en pintura sobre tabla o caballete de la época, tal es el caso de la laca carmín o el verdigris.

En la actualidad se siguen usando algunos de estos pigmentos aunque en algunos casos presentan modificaciones artificiales hechas a su estructura para reducir el costo que tendrían los pigmentos naturales puros (como en el caso del azul Lapislázuli que no se ha encontrado en pintura de la Nueva España). Otros tantos han sido sustituidos por pigmentos completamente artificiales cuyo costo es más barato que el pigmento puro.

Tabla de pigmentos elaborada con información de las siguientes referencias: 7 65 66

Nombre del pigmento	Material	Composición química	Color
Negro de humo	Proviene del hollín de la carbonización de diferentes productos como aceites, grasas, brea o de maderas resinosas. También se le llama negro de vid, producto de la carbonización de esta.	99% Carbon amorfo	Negro
Negro de carbón	Se produce a través de la carbonización de productos orgánicos, generalmente plantas o maderas no resinosas.	Carbón proveniente de plantas	Negro

Negro de hueso  Blanco de cal	Es más intenso que el negro de carbón, se produce por la carbonización de huesos animales. También se le llama negro marfil.  También llamado blanco de San Gionvanni. Su uso se remonta a la prehistoria. Se obtiene a partir de piedras como la calcita o carbonato de calcio con hidróxido	$C + Ca_3(PO_4)_2$ $CaCO_3$	Negro-azul  Blanco
Blanco de plomo o albayalde	de calcio. No es tóxico.  Uno de los colores más usados en la pintura por su calidez desde la antigüedad. Proviene de la piedra de cerusita o de la hidrocerusita. Se dejó de utilizar debido a su alto nivel de toxicidad.	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	Blanco
Blanco de plomo (sulfato)	Se produce como un derivado del mineral de cerusita que compone al albayalde en forma de polvo blanco y fino, soluble en agua y altamente tóxico	$PbSO_{4}ullet PbO$	Blanco
Ocre oscuro	También llamado tierra o Sienna se produce a través de la molienda de piedras que tienen un alto contenido de hierro y manganeso. Los ocres varían de tonalidad desde cafés hasta tonos más amarillos y no son tóxicos.	$Fe(OH)_3$	Café oscuro
Amarillo ocre	Con tonos que van de colores crema hasta café claro, el amarillo de ocre se obtiene al moler piedras con alto contenido de sílice y de arcillas como la goetita. También se les considera dentro de la categoría de las tierras. No es tóxico.	FeO(OH)	Amarillo
Oropimente	Proviene del mineral del mismo nombre, el término oropimente significa "pigmento áureo" debido	$As_2S_3$	Amarillo intenso

	a la coloración amarilla intensa.  Es altamente tóxico y no se lleva con otros pigmentos compuestos de cobre. También se le conoce como amarillo de china o amarillo real.		
Amarillo de	Es un color amarillo opaco	$Pb_2SnO_4$ ó $PbSn_2Si_2O_7$	Amarillo pálido
plomo-estaño	comúnmente usado en follaje. Se combinó con pigmentos de tierras o con pigmentos verdes durante la edad media y el renacimiento. Es altamente tóxico.	1 020110 4 0 1 001120120 7	
Rojo de ocre, o	Uno de los pigmentos más	$Fe_2O_3$	Rojo
almagre	usados en la prehistoria así como en la época prehispánica el rojo ocre o rojo óxido tiene una pigmentación cálida y va de tonalidades rojas a rojo-café, se obtiene al moler diferentes minerales ricos en hierro como la piedra de hematita.		
Laca de carmín	El carmín o laca de cochinilla es de color rojo intenso. Se deriva de la molienda del insecto <i>Coccus Cacti</i> el cual era empleado para teñir y pintar. Es llevado al viejo continente por los españoles.	Ácido carmínico $(C_{20}H_{22}O_{18})$	Rojo
Bermellón o	De color rojo intenso que a veces	II. C	Rojo
Cinabrio	presenta matices anaranjados.  Proviene del mineral del mismo nombre que es un sulfuro de mercurio altamente tóxico. Fue ampliamente utilizado desde la antigüedad hasta que se remplazó por el rojo de cadmio en el siglo XIX.	HgS	Kojo
Minio o rojo de	Pigmento hecho de forma artificial	$Pb_3O_4$	Rojo-anaranjado
plomo	ya que se obtiene al calentar u oxidar la piedra de litargirio que es un monóxido de plomo. Se le llama Minio debido a que fue encontrado de forma natural a las orillas del río Miñio en España. Es tóxico y varía en sus tonalidades. Tiene como desventaja que se degrada con el tiempo y cambia de color.	- ·	

Rejalgar	Proviene del mineral con el mismo nombre y está altamente relacionado con el oropimente ya que es común encontrarlo en los mismos yacimientos. Es altamente tóxico.	$As_2S_2$	Rojo-anaranjado
Laca de Granza	Se obtiene de la raíz de la planta llamada <i>Rubia tintorum</i> . La laca de granza o laca de garanza posee una coloración rojomagenta y se usaba principalmente para teñir textiles en la antigüedad. Su uso en pintura es ampliamente recnocido en los siglos XVIII y XIX.	Alizarina+Purpurina	Rojo-magenta
Índigo	Pigmento que proviene del extracto de la planta Indigofera Suffructosa también conocida como añil, se utiliza desde la antigüedad como tinte de textiles así como en pintura, se cree que es un componente importante del pigmento artificial conocido como "Azul maya".	Indigotina $(C_{16}H_{10}N_2O_2)$	Azul oscuro
Azurita	El pigmento proviene de la piedra de azurita la cual es un carbonato de cobre y se relaciona con la malaquita, más abundante. También conocido como azul de montaña, este color fue el más popular durante el renacimiento, se empleó para sustituir al Azul egipcio y al más caro azul de lapislázuli hasta el S. XVIII cuando fue sustituido por el azul de Prusia. Es de baja toxicidad	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	Azul
Azul de Prusia	El azul de Prusia es considerado el primero de los pigmentos modernos, además de que es hecho de forma artificial, surgió debido a un accidente en la oxidación del hierro. A partir de 1724 se popularizó su uso y se encuentra en ocasiones en repintes posteriores de pintura colonial.	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	Azul oscuro

Esmalte de	El color de este esmalte es azul		A = I
Esmaite de	puro, una primera versión se hizo	$K, Co(Al), SiO_2$	Azul
cobalto	durante la edad media y		
	posteriormente fue mejorado en el		
	S. XIX. Está hecho de manera		
	artificial y resultaba muy preciado		
	y caro en su época.		
	y daile dil da opeda.		
Verde de	El verde de malaquita es uno de	Cu CO (OH)	Verde
	los pigmentos más antiguos, ya	$Cu_2CO_3(OH)_2$	Volue
malaquita	que se ha encontrado evidencia		
	de su uso en tumbas egipcias,		
	proviene del mineral con el mismo		
	nombre que al igual que la azurita		
	es también un carbonato de		
	cobre, es de baja toxicidad.		
Verdigris	De tonalidad azul-verde vibrante,	$Cu_3(C_2H_3O_2)_2(OH)_2$	Verde-azul
	este pigmento se obtiene a partir		
	de la reacción del cobre con el		
	ácido acético, es moderadamente		
	tóxico y por lo general se mezcla		
	con blanco de plomo o amarillo de		
	plomo-estaño.		
Resinato de	Hecho de manera artificial es el	$Cu(C_{19}H_{29}COO)_2$	Verde
cobre	resultado de disolver sales de		Secretary of the second
300.0	cobre en trementina de Venencia,		11080
	en los siglos XV y XVI se		NY 10
	empleaba primordialmente como		
	barniz para dar el toque final en el		
	verdigris y así aumentar la		
	saturación y el brillo del color.		

## Apéndice A.2

Puntos de análisis sobre la pintura mural. Imágenes del análisis de XRF, Raman y FT-IR y tablas de datos generales de FRX.

En este apéndice se presentan las imágenes con los puntos de análisis realizados sobre las pinturas analizadas con XRF y espectroscopia Raman, para el caso de Epazoyucan y Actopan y además se muestran las fotos que presentan los puntos del análisis realizado sobre las pinturas de Ixmiquilpan con espectroscopia de infrarrojo.

Para FRX se añaden las tablas con los elementos que aparecieron de mayor a menor intensidad durante el análisis. El orden de los picos que se presenta entre alta, mediana y baja intensidad se obtiene en relación al elemento "molibdeno" el cual siempre aparece presente en el espectro debido a la composición del tubo de fluorescencia. En base al índice de intensidad de los demás elementos respecto a este es como se acomodan los elementos en las tablas.

Para el caso particular de la espectroscopia Raman las tablas que contienen la información detallada de los espectros de banda se encuentran dentro del trabajo de tesis de doctorado de Casanova, E (2012)<sup>55</sup> pp. 108 a 113. En donde aparecen a detalle todas las tablas con los puntos de análisis correspondientes a esta sección y con las ubicaciones de los picos más importantes de los espectros de banda para los puntos de análisis que aparecen en las fotografías.

Por último, en el caso de (FT-IR) Los pigmentos identificados con las espectroscopias Raman poseen un espectro de bandas de menor número de onda que el que maneja el equipo, por lo que los espectros muy similares entre sí en casi todos los puntos de análisis. Razón por la cual se omiten las tablas de resultados de espectros de banda para esta técnica. Se presentan en su lugar las imágenes con los puntos de análisis realizados sobre la pintura mural de Ixmiguilpan con espectroscopia de infrarrojo sobre los murales de la nave principal.

## Iglesia y ex convento de San Andrés Apóstol, Epazoyucan:

## A. Detalle de los puntos de análsis hechos con FRX en Epazoyucan

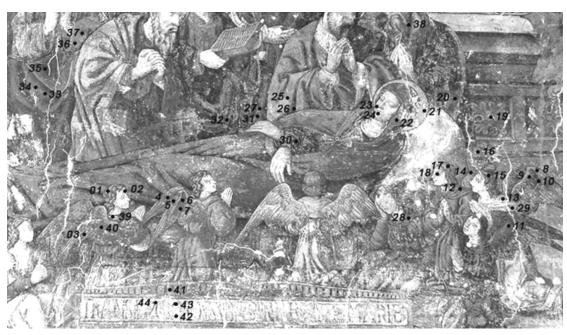


Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura El descendimiento (Ep1)

Tabla A2.1 Orden de los picos en relación al tubo de Molibdeno de FRX de Ep1

Punto y ubicación	Elementos de mayor intensidad	Elementos de mediana intensidad	Elementos de baja intensidad	Identificación de pigmentos en comparación con la espectroscopia Raman
01. blanco, fondo cielo	Ca, S	К	P, Fe, Pb, Sr	yeso+calcita
02.café, cruz claro	Ca, Pb, S, Fe, P, K, As		Mn, Sr, Hg	
03.azul, árbol fondo	Fe, Ca, K, S		P, As, Sr, Ni, Pb, Mn	
04.rojo, turbante oscuro	Pb, Ca, S	Fe	Hg, Sr, K, Mn	Minio
05.rojo, turbante claro	Pb, Ca, S	Hg	P, K, Fe, Mn, Pb	Minio
06.azul, turbante	Fe, Ca, K, S		Sr, Mn	Prusia
07.enc., frente	Ca, Pb, S, P	Fe, K	Sr	
08. café, ceja	Ca, S, P, K, Fe, Pb		Sr, Mn	
09.negro, pupila	Ca, S, K, Fe, Pb	Р	Sr, Mn, Hg	
10.azul, árbol fondo	Ca, K, P, S, Fe		Sr, Pb, Zn	
11.café, barba	Ca, Pb, Fe, K, S		Mn, Zn, Sr	
12.azul, turbante	Ca, K, S, Fe		Pb, Sr, Mn, Zn	
13. café, cruz oscuro	Ca, K, S, Fe, Pb	As	Sr, Hg	
14. blanco, fondo	Ca, S, K		Fe, Mn, Ni, Pb	
15. azul, árbol fondo	Ca, K, S, Fe		Mn, Zn, Sr	

16. café, escalera oscuro	Ca, K, S, Fe, Pb		As, Sr, Hg, Ni, Mn	calcita+tierras?
17. rojo, manto	Pb, Ca, S	Fe	Hg, K, Sr	Minio
18. azul, testigo	Ca, S	К	Fe, Sr, Mn	
19. café, aureola exterior	Ca, S, Fe, Pb	К	As, Hg, Sr, Mn, Ni	
20. blanco, testigo	Ca, S	К	Pb, Sr, Fe	
21. café, aureola claro	Ca, As, Fe, K	P, S	Mn, Sr, Hg, Pb	
22. café, cabello	Ca, K, S, Fe, Pb		Sr, Mn	
23. café, barba claro	Ca, S, P, K, Fe, Pb	Mn	Hg, Sr	
24. café, barba oscuro	Ca, S, P, K, Fe, Pb		Sr, Mn	
25. blanco, manto	Ca, K, S	Fe	Sr, Pb, Mn	
26. café, cruz oscuro	Ca, S, Pb	K, Fe	As, Sr	
27. azul, manto claro	Ca, K, Fe		Sr, Pb	
28. azul, manto oscuro	Ca, Fe, S	К	Sr, Pb	Prusia?/índigo
29. enc., cuello cristo	Ca, Fe, S, K		Sr, Pb	
30.café, barba cristo	Ca, K, S, Fe, Pb		Sr, Mn	
31. enc., mejilla cristo	Ca, K, S		Fe, Sr, Pb, Mn	
32. enc., frente cristo	Ca, K, S	Fe	Sr, Pb, Mn	yeso+calcita
33. café, cabello Magdalena	Ca, K, S, Pb	Fe, As	Sr, Mn	
34. enc., frente María	Ca, K	S	Fe, P, Sr, Pb	
35. blanco, lágrima María	Ca, S	K, Sr	Pb, Fe, Mn, P	yeso+calcita
36. rojo, manto	Ca, S, Pb		P, K, Fe, Sr, Hg	Minio
37. café, manto	Ca, S, Pb, Hg	K, Fe	P, Sr	
38. negro, manto	Ca, As, K, Fe	S	Mn, Sr, Hg, Pb	
39. azul, testigo	Ca, S	К	Fe, Sr, Mn	Índigo
40. azul, testigo	Ca, K, S		P, Fe, Sr, Pb	Índigo
41. azul, testigo	Ca, K, S	Fe	Sr, Pb	Índigo
42. rojo, testigo	Pb, S, P	Ca	K, Hg, Sr, Fe	Minio
43. blanco, testigo	Ca, K, S		Sr, Ni, Fe	yeso+calcita



Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura Tránsito de la virgen María (Ep2)

Tabla A2.2 Orden de los picos en relación al tubo de Molibdeno de FRX de Ep2

Punto y ubicación	Elementos de mayor intensidad	Elementos de mediana intensidad	Elementos de baja intensidad	Identificación de pigmentos en comparación con la espectroscopia Raman
01. café, cabello ángel a.	Ca, K, Pb, As, S	Sr, Fe	Ni	
02. enc., ángel a.	Ca, K, S	Fe, Sr Cl, Mn, Ni, Zn, Pb		
03. azul, manto virgen	Fe, Ca, K	S	Sr, As, Mn, Ni	
04. rojo, ala ángel r.	Ca, Pb, Fe, S, As	К	CI, Mn, Sr, Hg	
05. blanco, ala ángel r.	Ca, Pb, Fe, S, K, As	Sr	Mn, Cl, Hg	
06. rojo, traje ángel r.	Ca, Pb, Fe, S, K, As	Sr	Hg, Mn, Cl	Minio
07. rojo, traje ángel r	Ca, Pb, Fe, S, K, As	Sr	Hg, Mn, Cl	Minio
08. gris, ala ángel b.	Ca, Fe, As, K, S	Sr	Hg, Mn, Cl, Pb	
09. gris, ala ángel b.	Ca, Fe, As, K, S	Sr	Hg, Mn, Cl, Pb	
10. azul, ala ángel b.	Ca, Fe, K, S	Sr	Mn, Pb	
11. rojo, ala ángel r.	Ca, Fe, K, S, Hg, Pb	Zn	Sr, Mn	Bermellón
12. ocre, traje ángel o.	As, Ca, K, S	Fe, Sr	Hg, Mn, Cl, Pb	
13. azul, traje ángel a.	Ca, Fe, K, S	Sr	Pb, Hg, As, Mn, Cl	
14. enc., ángel a.	Ca, K, S	Fe, Sr	Pb, Hg, Ni, Mn	
15. café, cabello ángel a.	Ca, Pb, Fe, S, K, As	Sr	Hg, Ni, Mn, Pb	
16. ocre, ala ángel o.	Ca, As, K, S	Sr	Hg, Mn, Cl	
17. café, cabello ángel o.	Ca, K, S, Pb, As	Fe, Sr	Hg, Ni, Mn, Pb	
18. enc., frente ángel o.	Ca, K, S, Sr	Fe	Pb, Hg, As, Mn, Cl	
19. azul, fondo	Ca, K, S, Fe, Pb		Sr, Ni, Mn, Pb	
20. negro, túnica	Ca, K, S, Fe, Sr, Hg		Cl, Mn, Ni, Zn, As, Pb	
21. blanco, aureola p.	Ca, Fe, As, K, S		Cl, Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	
22. azul, manto virgen	Ca, K, S, Fe	S, Sr	Cl, Mn, Ni, Zn, As, Hg, Pb	
23. enc., mejilla virgen	Ca, K, S, Fe		Cl, Mn, Ni, Zn, Sr, As, Pb	
24. azul, labios virgen	Ca, K, S, Fe, Sr		Cl, Mn, Ni, Zn, As, Pb	
25. ocre, túnica	Ca, Fe, As, K, S	Hg	Cl, Mn, Zn, Pb	Oropimente
26. ocre, túnica oscura	Ca, Fe, As, K, S	Sr	Cl, Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	
27. rojo, túnica	Ca, S, Fe, Pb, Hg	CI	Sr, K, Zn	Minio
28. azul, traje ángel a-r.	Ca, Fe	К	Zn, Sr, Pb	
29. azul, hombro ángel a.	Ca, S	Fe, K	Zn, Sr, As, Pb	
30. negro, brazos virgen	Ca, S, Hg	Fe, Sr, K, Zn	Pb, As	
31. pardo, túnica	Ca, S, Hg, Pb	Fe	K, Zn, Sr	
32. pardo, túnica	Ca, Hg	Fe, K, Sr	CI, Zn, As, Pb	
33. rojo, medio túnica	Ca, S, Pb	Hg, Fe	Sr, K	Minio
34. rojo, naranja túnica	Pb, S, As	Ca	K, Fe, Zn, Sr	Minio
35. rojo, oscuro túnica	Ca, S, Pb	Fe	Cl, K, Zn, Sr, Hg	Minio
36. gris, túnica	Ca, S, Fe, As, Co	Sr	Pb, Hg, Ni, Cu	Azul Cobalto
37. azul, túnica	Ca, Fe	K, S	Sr, As, Pb	
38. café, barba apostol	Ca, Fe, S		Mn, Sr	
39. blanco, ángel a.	Ca, As	Hg, K	Sr, Fe	
40. azul, ángel a.	Ca, K	Fe, Sr	Pb	
41. café, cartela	Ca, Pb, As, S	Fe, K	Hg, Sr	calcita+resina
42. amarillo, fondo c.	Ca, Fe, S	К	As, Hg, Pb, Sr	
43. blanco, fondo c.	Ca, S	К	Fe, Sr, Pb	
44. negro, fondo c.	Ca, K, S	Fe	Sr, Pb	

## B. Detalles de los puntos de análisis hechos con espectroscopia Raman en Epazoyucan Hidalgo



Detalle de puntos de análisis con espectroscopia Raman: Pintura El descendimiento (Ep2)



Detalle de puntos de análisis con espectroscopia Raman: Pintura Tránsito de la virgen María (Ep2)

## Iglesia y Ex convento de San Nicolás Tolentino, Actopan:

## A. Detalle de los puntos de análisis de FRX en Actopan

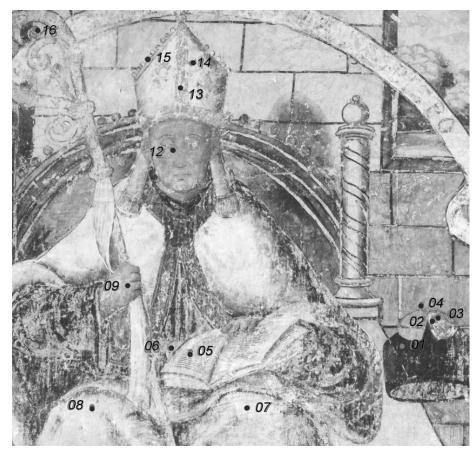


Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura San Agustín arrodillado ante Simpliciano (Act1)

Tabla A2.3 Orden de los picos en relación al tubo de Molibdeno de FRX para Act1

Punto y ubicación	Elementos de mayor intensidad	Elementos de mediana intensidad	Elementos de baja intensidad	ldentificación de pigmentos en comparación con la espectroscopia Raman
01. encarnación, mano	Ca, Fe, S	K	Sr	
02. café, silla	Ca, Fe, K		Sr, S	
03. café, piso fondo	Ca, K	Fe	Sr, S,	calcita+tierra
04. blanco, fondo	Ca, Fe, K	Sr	S	
05. rosa, mesa	Ca, Fe, K		Sr, S	
06. gris, silla	Ca, Fe, K	Sr	S	
07. blanco, silla	Ca, Fe, K	Sr	S, Pb	
08. gris, silla	Ca, Fe, K	Sr	S, Mn, Ni, Pb	
09. amarillo, cinturón	Ca, Fe, K	Sr	S, Mn, Hg, Pb	óxido de hierro
10. negro, hábito	Ca, Fe, K	Sr	S, Mn, Ni,	
11. blanco, silla	Ca, Fe, K		Sr, S, Mn	
12. ocre, mesa	Ca, Fe, K		Sr, S, Mn, Hg, Pb	óxido de hierro
13. rojo, cristo	Ca, Fe, K		Sr, S, Mn, Hg, Pb	óxido de hierro, bermellón
14. café, cruz	Ca, Fe, K	Sr	S, Mn, Ni,	óxido de hierro
15. blanco, llama	Ca, Fe, K	Sr	S, Mn, Ni, Pb	
16. rojo, cristo	Ca, Fe, K		Sr, S, Mn, Hg, Pb	
17. gris, fondo	Ca, Fe, K		Sr, S, Ni	

18. negro, hombro	Ca, Fe, K		Sr, S,	
19. encarnación, mejilla	Ca, Fe, K	Sr	S, Mn, Ni, Hg, Pb	
20. café, cabello	Ca, Fe, K		Sr, S, Mn, Hg	óxido de hierro
21. rojo, mesa	Ca, Fe, K	Sr	S, Mn, Hg	óxido de hierro, bermellón



Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura Obispo no identificado con mitra y título de doctor (Act2)

Tabla A2.4 Orden de los picos en relación al tubo de Molibdeno de FRX para Act2

Punto y ubicación	Elementos de mayor intensidad	Elementos de mediana intensidad	Elementos de baja intensidad	Identificación de pigmentos en comparación con la espectroscopia Raman
01. negro, bonete	Ca, K, Fe	Sr	S, Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	
02. azul, bonete	Ca, K, Fe		S, Mn, Ni, Zn, Sr, Hg, Pb	Prusia?+índigo
03. café, bonete	Ca, K, Fe	S	Mn, As, Sr, Hg, Pb	
04. gris, fondo	Ca, K, Fe	Sr, S	Ni, Hg, Pb	
05. rojo, letras	Ca, K, Fe, S	Sr	Mn, Hg, Pb	óxido de hierro
06. amarillo, cinturón	Ca, K, Fe		S, Mn, Sr, Hg, Pb	calcita+ox de hierro
07. blanco, rodilla izq	Ca, K, Fe		S, Mn, ni, Sr, Hg, Pb	yeso+calcita
08. blanco, rodilla der	Ca, K, Fe	Sr, S	Ni, Zn, Hg, Pb	yeso+calcita
09. encarnación, mano	Ca, K, Fe, S	Sr	Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	yeso+calcita
10. negro, botón	Ca, K, Fe, S	Sr	Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	Negro de carbón
11. negro, cuello	Ca, K, Fe		S, Ni, Zn, Sr, Hg, Pb	Negro de carbón
12. encarnación, mejilla	Ca, K, Fe	Sr, S	Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	
13. azul, mitra	Ca, K, Fe	S	Mn, Ni, Zn, Sr, Hg, Pb	Prusia?+índigo

14. verde. Mitra	Cu, Ca, K, Fe	S	CI, Mn, As, Sr, Hg, Pb	verde de resinato de cobre
15. azul, adorno mitra	Ca, K, Fe	Sr, S	Mn, Ni,	
16. amarillo, báculo	Ca, K, Fe	S	Mn, As, Sr, Hg, Pb	
17. blanco, filacteria	Ca, K, Fe, S	Sr	Mn	yeso+calcita
18. negro, filacteria	Ca, K, Fe, S	Sr	Mn	Negro de carbón

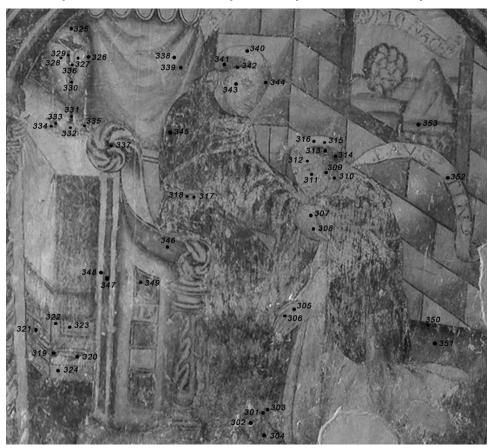


Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura "Retrato de Juan o Ivan Inica y Pedro de Izcuincuitlapilco, caciques de Actopan, junto con el fraile fray Martín de Asebeido" (Act3)

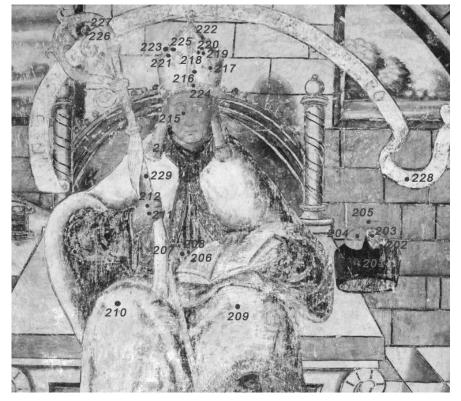
Tabla A2.5 Orden de los picos en relación al tubo de Molibdeno de FRX de Act3

Punto y ubicación	Elementos de mayor intensidad	Elementos de mediana intensidad	Elementos de baja intensidad	Identificación de pigmentos en comparación con la espectroscopia Raman
01. enc., frente Don Pedro	Ca, Fe, S, K		Mn, Sr, Hg	
02. negro, cabello Don Pedro	Ca, Fe, K	S, Sr	Mn, Ni, Zn, As, Hg, Pb	
03. blanco, túnica Don Pedro	Ca, Fe, S	К	Mn, Ni, Pb	
04. enc., mejilla Don Pedro	Ca, Fe, S	К	Mn, Sr, Hg, Pb	
05. enc., labios Don Iván	Ca, Fe, S	К	Mn, As, Sr, Hg, Pb	
06. enc. 1 mejilla Don Iván	Ca, Fe, S	K, Sr	Mn, Hg, Pb	
07. enc. 2 mejilla Don Iván	Ca, Fe, S	K, Sr	Mn, Hg, Pb	
08. negro, cabello Don Iván	Ca, Fe, Hg	S, Sr	K, Mn	Negro de carbón
09. gris, fondo	Ca, Fe, S	К	Mn, Sr, Hg, Pb	
10. blanco, fondo	Ca, Fe, S, K	Sr	Mn, Ni, Hg, Pb	
11. blanco, hombro Don Iván	Ca, Fe, S	K, Sr	Mn, Ni, Pb	yeso+calcita
12. enc., mano Don Iván	Ca, Fe, S	K, Sr	Mn, Ni, Hg, Pb	
13. blanco, filacteria D. I	Ca, S	К	Mn, Fe, Ni, Sr,Pb	
14. negro, filacteria D. I	Ca, Fe, S	K, Sr	Mn, Hg, Pb	
15. enc., mano Don Iván	Ca, Fe	К	S, Mn, Ni, Sr,Pb	
16. rosa, marco	Ca, Fe	К	S, Mn, Ba, Hg, Pb	
17. rojo, marco	Ca, Fe	K, Sr	S, Mn, Zn, Hg, Pb	
18. blanco, filacteria fraile	Ca, S, Sr	Fe	K, Mn, Pb	
19. negro, filacteria fraile	Ca, Fe, S	К	Mn, Sr, Pb	
20. rojo, letra D filacteria	Ca, Fe, S	К	Mn, Sr, Pb	
21. negro, filacteria	Ca, Fe, K, Sr		S, Mn, Ni, Hg, Pb	
22. café, cabello fraile	Ca, Fe, K		S, Mn, Ni,Sr, Hg, Pb	óxido de Hierro
23. enc., frente fraile	Ca, Fe, S	К	Mn, Ni, Zn, Sr, Hg, Pb	
24. enc., mejilla fraile	Ca, Fe, S	K, Sr	Mn, Hg	
25. café, ojo fraile	Ca, Fe, S	K, Sr	Mn, Hg	
26. enc., mejilla fraile	Ca, Fe, S	K, Sr, Hg	Mn, Zn, Pb	
27. rosa, labios fraile	Ca, Fe, S, Hg	Sr	K, Mn, Zn, Pb	Bermellón
28. negro, hombro fraile	Ca, Fe, K	S, Sr	Mn, Hg, Pb	
29. blanco, fondo	Ca, Fe, K	Sr	S, Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	
30. rojo, claro cristo	Ca, Fe, K, Pb	Sr	S, Mn, Ni, Hg	
31. rojo, oscuro cristo	Ca, Fe, Pb	К	S, Mn, Ni, Sr	
32. amarillo, fondo	Ca, Fe, K	S	Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	
33. café, claro cruz	Ca, Fe, K, Sr		S, Mn, Ni, Zn, Pb	
34. café, oscuro cruz	Ca, Fe	K, Pb	S, Mn, Ni, Zn, Sr, Hg	
35. enc., pierna cristo	Ca, Fe, K, Sr	S	Mn, Ni, Zn, Hg, Pb	
36. enc., mano fraile	Ca, Fe, S	К	Mn, Sr, Hg, Pb	Calcita
37. gris, fondo	Ca, Fe, S	К	Mn, Ni, Zn, Sr, Hg, Pb	
38. blanco, fondo	Ca, Fe, S	К	Mn, Sr, Hg, Pb	
39. gris, fondo	Ca, Fe, S	K, Sr	<u> </u>	
40. amarillo, cinturón	Ca, Fe, Pb	K	Mn, Zn, Pb S, Cl, Ba, Mn, Zn, Sr, Hg	
41. rojo, planta	Ca, Fe, S	K, Sr		
42. gris, planta	Ca, Fe, S	К	Mn, Zn, Hg, Pb	
43. rosa, comisura labios fraile	Ca, Fe, S, Pb	1	Mn, Zn, Sr K, Mn, Zn, Sr, Pb	

### B. Detalle de los puntos de análisis con espectroscopia Raman de Actopan



Detalle de los puntos de análisis con espectroscopia Raman: San Agustín arrodillado ante Simpliciano



## Iglesia y ex convento de San Miguel Arcángel, Ixmiquilpan

## A. Detalle de los puntos de análisis con FRX en Ixmiquilpan



Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura Dragón (Ixmi 0)

Tabla A2.6 Orden de los picos en relación al tubo de Molibdeno de FRX de Ixmi0

Punto y ubicación	Elementos de mayor intensidad	Elementos de mediana intensidad	Elementos de baja intensidad	Identificación de pigmentos en comparación con la espectroscopia Raman
01. Naranja repinte, fondo	Si S K Ca Mn Sr Pb	As	Cu	
02. Rojo, marco inferior	S K Ca Mn Fe Sr			
03. Ocre cl. Arco inf	S K Ca Fe Sr Pb	Si	Mn	
04. Ocre Cl. Arco	S K Ca Fe Sr Pb	Si		
05.Azul, tallo inf	S K Ca Fe Sr	Si Pb		
06. Naranja, fondo inf	S K Ca Fe Sr Pb	Si	Cu	minio
07.Azul, marco inf.	S K Ca Fe Sr	Si	Pb	
08. Gris, tronco	S K Ca Fe Sr Pb	Si		Calcita
09.Negro, línea doble pierna	S K Ca Fe Sr Pb	Si		
10.Negro, línea doble pierna	S K Ca Fe Sr Pb	Si		
11.Enc., pierna	S K Ca Fe Sr Pb	Si		
12.Amarillo, mango mazo	S K Ca Fe Sr Pb	Si	Mn	Calcita

13.Negro, mazo	S K Ca Fe Sr Pb	Si	Mn	
14.Enc., brazo	S K Ca Fe Sr Pb	Si		
15.Azul, mazo	S K Ca Fe Sr Pb	Si	Mn	
16.Rojo, pierna	S K Ca Fe Sr Pb	Si	Mn	
17.Amarillo, brazo dragón	S K Ca Fe	Si Sr	Mn	
18.Amarillo, brazo dragón	S K Ca Mn Fe Sr Pb	Si		Calcita+ox. de hierro
19.Rojo, flor central	S K Ca Fe		Si Sr	
20.Rojo cl., flor central	S K Pb	Si	Mn As	
21.Azul, tallo flor	Si S K Ca Mn Ni		As Sr	índigo
22.Azul, trasero del dragón	Si S K Mn		As Sr Pb	
23.Azul, cola del dragón	Si S K Mn		As Pb	índigo
24.Azul, borde escudo	Si S K Mn		As Sr	
25.Azul, planta	S K Mn		Si As Sr Pb	
26.Azul, escudo izq.	Si S K Mn Sr		Fe As Pb	
27.Azul, mazo	Si S K Mn Sr Pb		Fe As	
28.Azul, tallo planta	Si S K Mn	Pb	As Sr	
29.Amarillo cl., cola dragón	Si S K Mn		As	
30.Amarillo osc., cola dragón	Si S K Mn		Ti Ni As Sr Pb	
31.Verde, cola del dragón	Si S K Mn		As Sr Pb	
32.Negro, cabello cabeza	S K Pb	Si Mn	As Sr	
33.Naranja, fondo	Si S K Sr Pb	Mn	Cu As	minio
34.Naranja, panza dragón	Si S K Mn		As	
35.Blanco, escudo	Si S K Mn		As Sr Pb	
36.Naranja, fondo	Si K Sr		S Mn As Pb	
37.Amarillo cl., cuello dragón	S K Mn Pb	Si	Fe As	Calcita+ox. de hierro
38.Amarillo osc., cuello dragón	Si S K Mn		Ti As Sr Pb	
39.Verde, cuello dragón	Si S K Mn Pb		Fe As Sr	
40.Naranja, línea fondo	Si S K Mn Sr Pb		As	
41.Blanco, rama	Si S K Mn Pb		As Sr	
42.Negro, línea rama	Si S K Sr Pb		Ti Mn As	
43.Negro, línea mazo azul	Si S K Mn Sr Pb		Ti As	
44.Azul, mazo	S K Mn Sr	Si	Fe As Pb	
45.Enc., mejilla rostro central	Si S K Mn Sr		Fe As Pb	
46.Enc., nariz, rostro central	Si S K Mn Sr Pb		Ti As	
47.Blanco, cola dragón	Si S K Mn Pb		Ti Fe As Sr	
48.Azul, planta	Si S K Mn		As Sr Pb	índigo
49.Naranja, fondo	Si K Sr Pb		S Mn As	
50.Amarillo, lengua dragón	Si S K Mn Sr Pb		Ti Cu As	
51.Gris, cola-cabeza dragón	Si S K Mn		Ti As Sr Pb	
52.Naranja, lengua cabeza-cola dragón	Si K Mn Sr	S	As Pb	minio
53.Naranja, lengua cabeza-cola dragón	Si S K Mn Sr Pb		As	
54.Amarillo, cabeza-cola dragón	Si S K Mn Pb		As Sr	
55.Ocre, cabeza-cola dragón	Si S K Mn Pb		Fe As Sr	Calcita+ox. de hierro
56.Naranja, mazo sup.	Si S K Mn Sr		As Pb	
57.Naranja, mazo sup.	Si S K Mn Sr		As	
58.Naranja, fondo	Si K Sr Pb	S Mn	As	
59.Azul, cabeza-cola dragón	Si S K Mn	As	Fe As Sr Pb	índigo
60.Amarillo, cabeza dragón	Si S K Mn Pb		As	



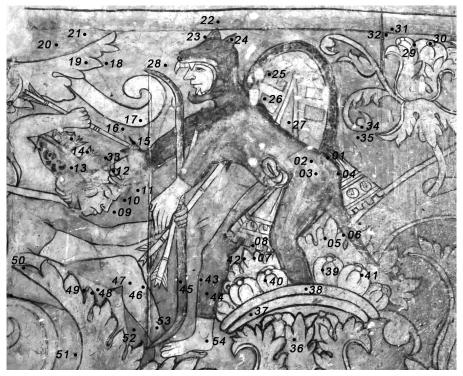
Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura Guerrero Jaguar (Ixmi1)

Tabla A2.7 Orden de los picos en relación al tubo de Molibdeno de FRX de Ixmi1

Punto y ubicación	Elementos de mayor intensidad	Elementos de mediana intensidad	Elementos de baja intensidad	Identificación de pigmentos en comparación con la espectroscopia Raman
01.Gris marco base	S K Ca Fe		Si Sr	
02.Azul, marco base	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
03.Azul, marco base	S K Ca	Fe	Si Sr Pb	
04.Línea negra, flor inf. izq.	S Ca Pb		K Fe Cu Sr	
05.Línea negra flor inf. izq.	S K Ca Fe Pb		Si Sr	
06.Naranja, fondo pie izq.	S Ca Pb	Fe	Si K Sr	
07.Línea negra, flor	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
08.Azul, tallo flor	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
09.Línea negra, flor blanca	K Ca Fe	S	Si Sr Pb	
10.Azul, pistilo flor der.	K Ca Fe		Si S Cu Sr Pb	
11.Azul, pistilo flor der.	K Ca Fe		Si S Cu Sr Pb	
12. Azul Cl. Pistilo flor der.	S K Ca		Si Fe Ni Sr Pb	Índigo

421/222 2222 4212 422	И С-		Ci C Fa Ni Ca Dh	
13.Línea negra, tallo der.	K Ca	14	Si S Fe Ni Sr Pb	
14.Línea negra, tallo der.	S Ca Fe Pb	K	Si Cu Sr	Minio
15. Naranja, fondo centro	S Ca Pb		Si K Fe Cu Sr	
16.Naranja, fondo centro	S K Ca Fe Pb		Si Sr	
17.Amarillo, pierna izq.	S K Ca Fe		Si Mn Sr Pb	
18.Negro, mancha jaguar	S K Ca Fe Pb	- DI	Si Mn Sr	
19.Azul, espalda jaguar	S K Ca Fe	Pb	Si Mn Sr	
20.Naranja, pierna izq.	S Ca Fe Pb	K	Si Sr	Índigo
21.Azul, corola flor der.	K Ca Fe	S	Si Sr Pb	-
22.Enc. Mano suelta	S K Ca Fe		Sr Pb	
23.Café, cabeza venado	K Ca Fe		Si S Sr Pb	calcita+ox hierro
24.Café Cl. Oreja venado	K Ca Fe	S	Si Sr Pb	calcita+ox hierro
25.Café Cl. Cuello venado	K Ca Fe	S	Sr Pb	
26.Amarillo, pierna izq.	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
27.Naranja lengua brillante	S K Ca Fe Pb		Sr	
28.Amarillo pecho jaguar	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
29.Café, carcaj	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
30.Azul, pecho jaguar	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
31.Amarillo, nariz dragón	S K Ca Fe		Si Sr Pb	Minio
32.Naranja, fondo	S Ca Fe Pb		K Cu Sr	IVIITIO
33.Azul, borde inf. escudo	S K Ca Fe Pb		Si Cu Sr	
34.Negro, mancha carcaj	K Ca Fe	S	Si Ni Sr Pb	
35.Café, carcaj	S K Ca Fe	Pb	Si Sr	calcita+ox hierro
36.Amarillo,, cuerpo centauro	K Ca Fe		Si S Ni Sr Pb	
37.Azul, brazo centauro	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
38.Enc.brazo izq. Jaguar	S K Ca Fe Pb		Sr	
39.Naranja, fondo	S K Ca Fe		Sr Pb	,
40.Azul, flor sup der.	K Ca Fe		Si S Sr Pb	Índigo
41.Azul, marco superior	S K Ca	Fe	Si Ni Sr	
42.Azul, marco superior	S K Ca	Fe	Si Ni Sr	
43.Negro, cabello cabeza	S K Ca Fe	Pb	Si Sr	negro de carbón
44.Negro, mazo azul	S K Ca Fe Pb		Si Sr	
45.Azul, centro mazo	S K Ca Fe		Si Sr	
46.Negro, cabello jaguar	K Ca Fe	S	Sr Pb	
47.Azul, diadema jaguar	K Ca Fe	S	Si Sr Pb	Índigo
48.Enc., mejilla jaguar	K Ca Fe	s	Si Zn Sr Pb	calcita+ox hierro
49.Enc., sien decapitado	K Ca Fe	S	Si Ni Sr Pb	
50.Naranja, fondo decapitado	S Ca Fe Pb	К	Sr	
51.Enc., mano de jaguar	S K Ca Fe Pb		Si Sr	
52.Enc., lengua decapitado	K Ca Fe		Si S Sr	
53.Amarillo, manga traje jaguar	S Ca Fe Pb	К	Sr	
54.Amarillo, arco	K Ca Fe	S	Si Ni Sr Pb	
55.Azul, borde sup. Escudo	S K Ca Fe Pb	-	Si Sr	
56.Azul, mango de mazo	S K Ca Fe Pb		Si Sr	
57.Café, escudo centro	S K Ca Fe		Si Sr	calcita
58.Café, garra jaguar	S K Ca Fe Pb		Si Sr	
59.Naranja, línea detrás escudo	S K Ca Pb	Fe	Si Sr	Minio
60.Negro, línea de arco	K Ca Fe	-	Si S Ni Sr	
61.Amarillo, arco	S K Ca Fe		Mn Sr	
62.Azul, escudo	K Ca Fe	S Pb	Si Sr	
63.Azul-verde, penacho centauro	K Ca Fe	315	Si S Sr Pb	
64.Rojo, flor	S K Ca Fe		Sr Pb	
	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
65.Enc., brazo centauro				
66.Blanco, flor superior	K Ca Fe	e	Si S Sr	
67.Amarillo, rostro centauro	K Ca Fe	S	Sr Si Sr	
68.Negro, ojo centauro	S K Ca Fe		Si Sr	

60 Planca cinta inquar	S K Ca Fe Pb		Si Sr	
69.Blanco, cinta jaguar				
70.Blanco, palabra	S K Ca Fe		Si Sr Pb	Ímalina
71.Azul, palabra	S K Ca Fe		Si Sr Pb	Índigo
72.Blanco, flor der	K Ca Fe		Si S Sr	
73.Azul, espalda jaguar	K Ca Fe Pb	S	Si Ti Cu Sr	
74.Amarillo osc., espalda jaguar	S K Ca Fe		Sr Pb	
75.Amarillo, espalda jaguar	K Ca Fe		Si S Sr	
76.Blanco, cinta carcaj	S K Ca	Fe	Si Sr Pb	
77.Negro, mancha brazo jaguar	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
78.Blanco, flor	S K Ca Fe		Si Sr	Calcita
79.Blanco, pétalo	S K Ca	Fe	Si Sr	Calcita+yeso
80.Negro, flechas carcaj	S K Ca	Fe	Si Sr Pb	
81.Naranja, fondo der.	S K Ca Fe Pb		Si Ni Sr	
82.Naranja, fondo izq.	S K Ca Fe Pb		Si Sr	minio
83. Blanco, dragón	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
84.Amarillo, dragón	S K Ca Fe		Si Sr Pb	
85.Blanco, flor	K Ca Fe		Si S Sr Pb	
86.Azul, flor	K Ca Fe	S	Si Sr Pb	



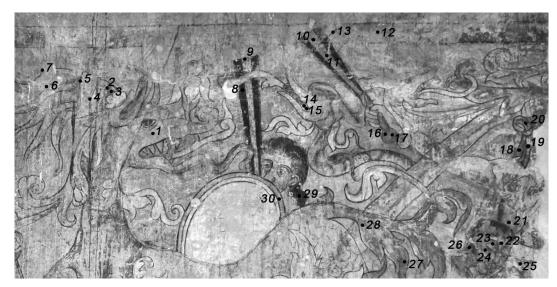
Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura Guerrero Coyote (Ixmi2)

Tabla A2.8 Orden de los picos en relación a tubo de Molibdeno de FRX de Ixmi2

Punto y ubicación	Elementos de mayor intensidad	Elementos de mediana intensidad	Elementos de baja intensidad	Identificación de pigmentos en comparación con la espectroscopia Raman
01.Negro, línea espalda	K Ca Fe Pb		Si S Sr	
02.Café, pierna coyote	K Ca Fe Pb		Si S Sr	
03.Café Cl., pierna	K Ca Fe	Pb	Si S Sr	
04.Línea, post. Coyote	K Ca Fe Pb		Si S Ni Sr	calcita+aglutinante
05.Azul, flor grande	K Ca Fe	Pb	Si S Sr	
06.Azul, pétalo	K Ca	Fe	Si S Ni Sr Pb	índigo

				1
07.Azulo, pétalo	K Ca	Fe	Si S Sr Pb	índigo
08.Naranja, fondo	K Ca Fe		Si S Sr Pb	
09.Naranja, fondo	S K Ca Fe Pb		Si Sr	calcita
10.Naranja, fondo	K Ca Fe Pb		Si S Sr	
11.Naranja, fondo	S K Ca Fe Pb		Si Sr	calcita
12.Negro, línea brazalete	S K Ca Fe Pb		Si Sr	
13.Azul, penacho guerrero	K Ca	Pb	Si S Fe Sr	índigo
14.Negro, línea flecha	K Ca Fe		Si S Sr Pb	
15.Negro, punta flecha	K Ca Pb		Si S Fe Sr	
16.Naranja, fondo	K Ca		Si S Fe Sr Pb	
17.Blanco, flor	S K Ca As Pb		Si Fe Sr	
18.Naranja, fondo	K Ca		Si S Fe Ni Sr	minio
19.Azul, flor	S K Ca Pb		Si Fe Sr	
20.Naranja, fondo	K Ca		Si S Fe Sr Pb	
•	K Ca Fe Pb	S	Si Sr	
21.Naranja, fondo 22.Azul, marco sup.	K Ca Fe Pb	3	Si S Ni Sr	
, ,		O		oploite : ov his
23.Naranja, oreja coyote	K Ca Fe	Cu	Si S Sr Pb	calcita+ox hierro
24.Naranja, oreja coyote	K Ca Fe Pb		Si S Sr	calcita+ox hierro
25.Rojo, escudo coyote	K Ca Fe	Pb	Si S Sr	
26.Rojo, escudo coyote	S K Ca Pb		Si Fe Sr	minio
27.Azul, escudo coyote	S K Ca Pb		Si Fe Sr	índigo
28.Naranja, fondo	K Ca Pb		Si S Fe Sr	
29.Naranja, flor superior	K Ca Fe Pb	S	Si Sr	calcita+yeso+ox hierro
30.Naranja, centro flor sup.	K Ca Fe		Si S Sr Pb	calcita+laca
31.Azul, marco sup.	K Ca Fe		Si S Ni Sr	
32.Negro, línea marco sup	K Ca Fe Cu		Si S As Sr Pb	
34.Azul, flor der.	K Ca Fe		Si S Ni Sr Pb	
35.Naranja, fondo	S K Ca Fe Pb		Si Cu Sr	
36.Azul, flor central	S K Ca Fe Pb		Si Sr	
37.Blanco, flor central	S K Ca	Fe	Si Sr Pb	calcita+yeso
38.Blanco, flor central	S K Ca		Si Fe Sr Pb	calcita
39.Blanco, fruto flor	S K Ca		Si Fe Sr	
40.Negro, línea fruto	S K Ca Fe		Si Sr	
41.Ocre, fruto flor	K Ca	S Fe As	Si Ni Sr	
42.Negro, línea flor	S K Ca	Fe	Si Sr Pb	
43.Azul, pierna coyote	S K Ca	Fe	Si Sr	
44.Café, pierna coyote	K Ca Fe	S	Si Sr Pb	
45.Naranja, arco	S K Ca Fe Pb		Si Sr	minio
46.Amarillo., pierna guerrero	S Ca Fe Pb	К	Si Sr	
47.Negro, línea pierna guerrero	K Ca Fe Pb	S	Si Sr	
48.Enc., pierna guerrero	S K Ca Pb	Fe	Si Sr	
49.Negro, línea flor	K Ca	S	Si Fe Sr Pb	
50.Negro, extremo flor	S K Ca		Si Fe Sr Pb	
51. Azul, extremo flor	S K Ca		Si Fe Sr Pb	índigo
52.Naranja, fondo	K Ca Fe		Si S Sr Pb	inaigo
53.Enc., pierna guerrero	S Ca Fe Pb	K	Si Sr	
· -		I.		
54.Enc., de talón coyote	S K Ca		Si Fe Sr Pb	

## B. Detalle de los puntos de análisis hechos con espectroscopia Raman en Ixmiquilpan



Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura Dragón (Ixmi0)



Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura Guerrero Jagua (Ixmi1)

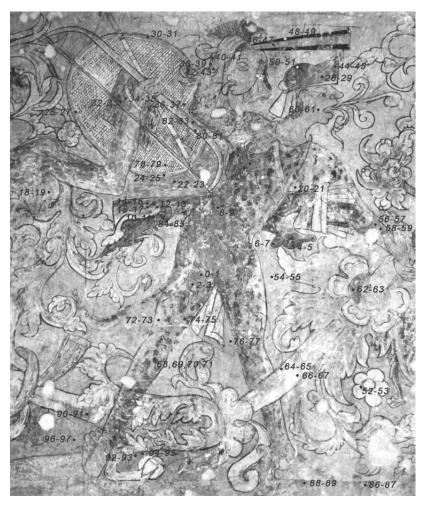


Detalle de puntos de análisis con FRX: Pintura Guerrero coyote (Ixmi2)

Imágenes de los puntos de fluorescencia infrarroja (FT-IR) realizados sobre las pinturas de la nave principal en Ixmiquilpan Hidalgo



Detalle de puntos de análisis con (FT-IR): Pintura Dragón (Ixmi 0)



Detalle de puntos de análisis con (FT-IR): Pintura "Guerrero Jaguar" (Ixmi1)



Detalle de puntos de análisis con (FT-IR): Pintura Guerrero Coyote (Ixmi2)

## Referencias

1 Del Egido, M, Calderón, T[et al.] (2008). *La ciencia y el arte. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio histórico*. Ministerio de Cultura: Madrid. Pp. 11-37

2 Skoog, D., et al. (2001). *Principios de análisis instrumental*. 5°Ed. Madrid: Mc Graw-Hill pp.1-25

- <sup>3</sup> Toussaint, M (1948). *Pinturas murales en los conventos mexicanos del S. XVI*. Ediciones de Arte S. A.: México Pp. 1-4
- 4 Toussaint, M (1990). *Pintura Colonial en México*. UNAM: México pp 38-50
- Moyssen, X *Pinturas murales en Epazoyucan.* Boletín INAH, diciembre 1965, número 22, p. 25
- Falcón, T (2012). La pintura mural de Epazoyucan: consideraciones sobre sus etapas pictóricas, técnica de manufactura y estado de conservación. LDOA-IIE, UNAM: México
- **7** Gómez, M (2004). La restauración: Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte. 4º<sup>Ed</sup>. Cuadernos de arte cátedra: Madrid pp. 55-63
- 8 Schneider, L (2001). *A history of western art*. 3°<sup>Ed</sup>. McGraw Hill: New York, pp. 8, 23, 59, 69-70, 146-148, 152, 191
- 9 Salvat, J [et al.] (1979). *Historia del arte Vol. I.* Impresora y Editora Mexicana S.A. de C.V.: México, pp. 20-38
- **10** El Tassili n'Ajjer en Argelia. (2002)[electrónico] http://whc.unesco.org/en/list/179 [recuperado en 05-noviembre-2012 de World Wide Web]
- 11 Pintura mural en Huashan, China. (2008) [electrónico] http://whc.unesco.org/en/tentativelists/5340/ [recuperado en 05-noviembre-2012 de World Wide Web]
- 12 Pintura Rupestre en México http://www.pinturasrupestresmexico.com/home.html [recuperado en 24-noviembre-2012 de World Wide Web]
- De la Fuente, B. (1995). *La pintura mural prehispánica en México*. Arqueología Mexicana. Vol. III, No. 16. Pp 5-15.
- 14 Magaloni, D (1995). *Técnicas de pintura mural en Mesoamérica*. Arqueología Mexicana. Vol III, No. 16 pp. 16-23
- 15 Reyes-Valerio, C (1995). *Arte indocristiano*. Arqueología Mexicana. Vol III, No. 16 pp. 62-67
- Mora, Paolo, Et al. (2003). La conservación de las pinturas murales. Universidad Externado de Colombia e ICCROM: Bogotá pp. 29-107
- Técnicas de pintura mural al fresco [electrónico] http://www.carlesarola.com/pintura\_al\_fresco.htm [recuperada el 28 de noviembre de 2012 de World Wide Web]
- Mayer, R (1973). *The artist handbook of materials and techniques*. 3°<sup>Ed</sup> Viking Penguin Inc: New York, pp. 165, 253.

- Shirono, S., Hayakawa, Y.(2006). *Identification of painting materials used for mural paintings by image analysis and XRF.* JCPDS. International center for diffraction data, National research institute for cultural properties: Tokyo
- Ricci, C., Borgia, I., Brunneti, B., Miliani, C. Sgamellotti, A., Seccaroni, C., and Passalacqua, P. (2003). *The Perugino's palette: integration of an extended in situ XRF study by Raman spectroscopy.* Journal of Raman spectroscopy, 35, pp.616-621
- Pàges-Camagna, S., Laval, E., Vigears, D., Duran, A., (2010). *Non-destructive and in situ analysis of Egyptian wall paintings by X-ray diffraction and X-ray fluorescence portable systems*. Applied physics A, Materials Science & Processing, 100, pp. 671-681
- Duran, A., Perez-Rodriguez, J.L, Jimenez de Haro, M,C., Franquelo, M. L., Robador M.C. (2011).

  Analytical study of Roman and Arabic wall paintings in the "Patio de Banderas of Reales Alcázares"

  Palace, using non-destructive XRD/XRF and comlementary techniques. Journal of archeological science, 38, pp. 2366-2377
- **23** Kriznar, A., Ruiz-Conde, A., Sánchez-Soto, P. J. (2008). *Microanalysis of Gothic mural paintings (15th century) in Slovenia: Investigation of the technique used by the Masters*. X-RAY spectrometry, 37, pp. 360-369
- 24 Sánchez del Río, M., Martinetto, P., Solís, C., Reyes-Valerio, C. (2006). *PIXE analysis on Maya blue in Prehispanic and colonial mural paintings*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 249, pp. 628-632
- Vandenabeele, P., Bodé, S., Alonso, A., Moens, L. (2005). *Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek'Balam, México*. Spectrochimica Acta part A, 61, pp. 2349-2356
- Kuno, A., Matsuo, M, Pascual Soto A., Tsukamoto, K. (2004). *Mössbauer Spectroscopic Study of Mural Painting from Morgadal Grande, México.* Hyperfine interactions, 156/157, pp. 431-437
- 27 Fernández, I. (2004). *Historia de México*. 2°Ed. Pearson: México pp.75-78
- San Agustín de Hipona (2011) [electrónico] http://www.corazones.org/santos/agustin.htm [recuperado el 30 de septiembre de 2012 de World Wide Web]
- Símbolos de los Agustinos, e historia de la orden (2009) [electrónico]

  http://www.mexicodesconocido.com.mx/el-habito-si-hace-al-monje.html [recuperado en 12 de enero 2013 de World Wide Web]
- Aranda, B. (2009). *La educación en los religiosos agustinos del Siglo XVII*. Destiempos.com, año 3 número 18: México pp. 144-176
- 31 El Tlacuilo [electrónico] http://www.arts-history.mx/sitios/index.php?id\_sitio=421110&id\_seccion=990098&id\_subseccion=931592&id\_documento =1537 [recuperado el 28 de noviembre de 2012 de World Wide Web]

- 32 Epazoyucan Hidalgo (2002) [electrónico] http://intranet.e-
- hidalgo.gob.mx/enciclomuni/municipios/13022a.htm [recuperado el 22 de octubre de 2012 de World Wide Web]
- 33 Convento de San Andrés Apóstol Epazoyucan (2012) [electrónico]

http://www.inah.gob.mx/index.php?option=com\_content&view=article&id=5776 [recuperado el 22 de octubre de 2012 de World Wide Web]

34 Convento de San Nicolás Tolentino en Actopan (2012) [electrónico]

http://www.inah.gob.mx/index.php?option=com\_content&view=article&id=5777 [recuperado el 22 de octubre de 2012 de World Wide Web]

- Arroyo, E. (2012). La pintura mural de Actopan: consideraciones sobre sus etapas pictóricas, técnica de manufactura y estado de conservación. LDOA-IIE, UNAM: México
- Ixmiquilpan Hidalgo [electrónico] http://intranet.e-hidalgo.gob.mx/enciclomuni/municipios/13030a.htm [recuperado el 24 de octubre de 2012 de World Wide Web]
- Vergara, A. (2010) Las pinturas del templo de Ixmiquilpan ¿ Evangelización reivindicación indígena o propaganda de guerra?. Universidad Autónoma del estado de Hidalgo: Pachuca de Soto, pp. 11-31
- Pintura Novohispana. De La exposición fija: Pintura Novohispana del MUNAL: México [visitado en Noviembre de 2012]
- Alonso, M., Finn, E., (1976). Física, volumen III: fundamentos cuánticos y estadísticos. Fondo Educativo Interamericano, S.A; México, pp.113-148
- **40** De la Peña, L. (2006). *Introducción a la mecánica cuántica*. 3°<sup>Ed.</sup> Fondo de Cultura económica: México pp. 7-22, 643-645, 671-679.
- **41** Tipler, P. (1992) *Modern physics*. 10<sup>a</sup> reimpresión. Worth publishers: New York pp. 90-118, 131-159, 287-304.
- **42** Mortimer, C. (1983). *Química*. 5°<sup>Ed</sup>. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V: México, pp. 74-110, 116-132, 150-177
- 43 Chang, R., (2002) *Química general.* 7°<sup>Ed</sup>. McGraw Hill: Bogotá pp. 35-65, 329-335, 367-379
- 44 Griffits, D. (1999) *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall: London Pp. 65-68
- 45 Burcham, W.E.(2003) Física Nuclear. Reverté: Madrid pp. 1-15, 66, 97
- **46** Ferrer, S. (2006). *Física nuclear y de partículas*. 2°<sup>Ed</sup>. P. Universidad de Valencia: Valencia, pp. 145-148
- 47 Serway M., (2005), *Física Moderna*. Thomson: Madrid pp. 86-89
- 48 Monk P., (2004) *Physical Chemistry. Understanding of our Chemicals World.* John Wiley & sons: London pp.423-425

Notas del curso de física atómica y molecular de la facultad de ciencias UNAM del Dr. José Ignacio Jiménez Mier y Terán [electrónico].

http://athena.nucleares.unam.mx/~jimenez/FAMC/Notas\_int\_at\_rad.pdf [recuperado el 21 enero de 2011]

- **50** Hetch, E., (2002) *Optics.*  $4^{\circ Ed}$ . Adison Wesley: San Francisco, pp. 86-88
- **51** Fuentes, X., [et al.] (1998). *Bioquímica clínica y patología molecular*. Reverté: Madrid pp. 191-195
- Telle, H. (2007). Laser Chemistry. Spectroscopy, dynamics and applications. Wiley & Sons: London pp. 88-89
- Markowicz, A., Van Griecken, R. (2002). *Handbook of X- Ray Spectrometry*. Marcel Decker Inc.: NewYork, pp. 1-21,-31-35
- 54 Larkin, P. (2011). Infrarred and Raman Spectroscopy. Principles and spectral interpretation. Elsevier: San Diego USA, pp. 1-22, 28-32
- Casanova, E. (2012). Espectroscopias Raman y SERS en el estudio del patrimonio cultural mexicano.

  Tesis de doctorado en ciencias e ingeniería de materiales. Instituto de Ciencias e Ingeniería de Materiales

  UNAM: México
- Kneipp, K., Wang, Y., Kneipp, H., Perelman, L., Itzkan, I., Ramachandra, R., Feld, M. (1997). *Single Molecule Detection using Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)*. Physical Review Letters, 78, pp. 1667-1670
- Mioli, P. Seccaroni, C., (2000). *Analysis of art objects using a portable X-Ray fluorescence Spectrometer*. X-Ray Spectrometry, 29, pp. 48-52
- Ruvalcaba Sil J.L, Ramírez Miranda D., Aguilar Melo, V., (2010). SANDRA a portátil X-Ray system for the study of Mexican cultural Heritage. X-Ray spectrometry, 39, pp. 228-345
- Inspector Raman (2012) [electrónico] http://www.intevac.com/intevacphotonics/deltanu/deltanu-products/portable-raman-spectrometers/inspector-raman/ [recuperado el 18 de diciembre de 2012 de World Wide Web]
- Base de datos de espectroscopia Raman e infrarroja (2012) [electrónico] http://rruff.info/ [recuperado el 14 de noviembre de 2012 de World Wide Web]
- Espectrómetro de (FT-IR) (2012) [electrónico] http://www.bruker.com/products/molecular-vibrational-spectroscopy/ftir/alpha/overview.html [recuperado el 28 de diciembre de 2012 de World Wide Web]
- Fluorescencia UV de diferentes pigmentos (1999) [electrónico]

  http://www.webexhibits.org/pigments/intro/uv.html [Recuperado el 19 de febrero de 2013 de World Wide Webl
- Espectros infrarrojos realizados sobre pigmentos y aglutinantes de la universidad de Estonia (2009) [electrónico]

http://tera.chem.ut.ee/IR\_spectra/index.php?option=com\_content&view=article&id=94&Itemid=60 [recuperado el 15 de mayo de 2013 de World Wide Web]

- Pigmentos originales para artistas (1999) [electrónico] http://kremerpigments.com/ [recuperado el 24 de febrero de 2013 de World Wide Web]
- Historia de los pigmentos (1999) [electrónico] http://www.webexhibits.org/pigments/intro/history.html [recuperado el 25 de agosto de 2012 de World Wide Web]
- Eastaugh, N, Walsh, V. (2004). *The Pigment Compendium. Microscopy of Historic Pigments*. Elsevier: London

# Referencias para las imágenes de este texto

#### Imagen 1.1

- 1. Panel del león http://www.bradshawfoundation.com/chauvet/gallery/5b.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Lascaux http://www.nationalgeographic.com.es/medio/2012/09/13/\_2000x1320.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Huashuan http://cdn.c.photoshelter.com/img-get/I0000heHx6\_Gvxdw/s/850/850/huashan-6.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- 4. El Tassili
  - http://3.bp.blogspot.com/-qax\_ypSpRNw/T1XbeKduW6I/AAAAAAAACtc/n1oUd1vw8mc/s1600/640px-Algerien\_5\_0049.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Sierra de San Francisco http://farm9.staticflickr.com/8447/8017971537\_acacb0ebe5\_z.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]

#### Imagen 1.2

- Tumba de Nebamun http://www.egiptologia.com/images/stories/arte/generales/ninyos/07-nebamon.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Fresco del toreador Micenas http://www.egiptologia.com/images/stories/arte/generales/ninyos/07-nebamon.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Fresco de la diosa http://www.wanderwoman.com/ltinerary2011/santorini\_FRESCO.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- 4. Casa de los misterios Pompeya http://3.bp.blogspot.com/-BmEsZNvLjpY/UDK11FQBLZI/AAAAAAAIIY/-85IKhEml-A/s1600/Pompeii+13.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]

#### Imagen 1.3

- Cristo el buen pastor http://www.repro-arte.com/estilos/medieval/objetos/paleocristiano/elbuenpastor.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Capilla de Apiano http://wwwdelivery.superstock.com/WI/223/1039/PreviewComp/SuperStock\_1039-15449.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Giotto capilla de la arena http://www.mystudios.com/gallery/giotto/giotto-view-facing-entrance.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- 4. Fra Angelico, La anunuciación
  http://2 hp.blogspot.com/\_iKWSp5tuprs/S\_0vubz0.lfl/AAAAAA
  - http://2.bp.blogspot.com/\_iKWSn5tunrs/S\_0yuhz0Jfl/AAAAAAAAABKc/CCcRi84Evxw/s1600/annunciation-fra-angelico.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]

#### Imagen 1.4

- Andrea Mantegna, palacio ducal http://www.friendsofart.net/static/images/art1/andrea-mantegna-ceiling-oculus.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Leonardo Da Vinci, La última cena http://www.hamiltoncommons.ca/wp-content/uploads/2012/03/Last-Supper-By-Leonardoda-Vinci.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Miguel Ángel, Capilla Sixtina http://3.bp.blogspot.com/-3I-fO\_\_ieqA/UJABtpO8MMI/AAAAAAAAAC94/Fs5Miv\_hm2g/s1600/13.+Capilla+Sixtina.jpg recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- 4. http://alojamientoenroma.com/uploads/images/sixtina\_5.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Rafael, La escuela de Atenas http://filosofiact.files.wordpress.com/2012/09/escuela\_de\_atenas.jpg[recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]

#### Imagen 1.5

- Bonampak http://2.bp.blogspot.com/\_ryw-n2eP9Mg/TEo2dHrJ6ul/AAAAAAAAAAHc/S\_J\_MQYVJQ4/s1600/bonampak-1.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- 2. Teotihuacán
  - http://www.mexicodesconocido.com.mx/assets/images/destinos/teotihuacan/pintura\_mural\_tlalocan\_palacio\_tepantitla\_teotihuacan.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Monte Albár
  - http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/77/Monte\_Alban\_-\_Wandmalereien\_Grab\_105\_2.jpg[recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Cacaxtla http://www.mexicodesconocido.com.mx/assets/images/mural-Cacaxtla-Tlaxcala-2.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]

#### Imagen 1.6

- mural colonial http://farm4.staticflickr.com/3490/3878391581\_26a77d8d56\_z.jpg?zz=1 recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- mural colonial Cuernavaca http://www.visitmexico.com/work/models/VisitMexico30/WebPage/CNVCA\_Ruta\_del\_convento\_Ac/photoEscudo\_CNVCA\_Ru ta\_del\_convento\_Ac\_rutaconventos.jpg recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- mural colonial Malinalco http://www.mexicodesconocido.com.mx/assets/images/destinos/malinalco/frescos2\_corredor\_exconvento\_del\_divino\_salvad or\_malinalco\_estadodemexico.jpg recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]

Imágenes 1.7, 1.8 y 1.9 (imágenes obtenidas de los artículos citados en este texto)

**Imagen 2.1** Fotografía tomada y editada en Photoshop, Malinalli Wong Rueda, en Epazoyucan Hidalgo. 16 de febrero de 2012

Imagen 2.2 Fotografía del Exconvento de San Andrés Apóstol, Malinalli Wong Rueda, junio 2011

**Imágenes 2.3, 2.4** Fotografías de las pinturas "El descendimiento" y "Tránsito de la virgen María", Eumelia Hernández, LDOA-IIE, UNAM junio 2011

Imagen 2.5 Fotografía del Exconvento de San Nicolás Tolentino, Malinalli Wong Rueda, junio 2011

**Imágenes 2.6, 2.7, 2.8** Fotografías de las pinturas del "Cubo de la escalera", Eumelia Hernández, LDOA-IIE, UNAM junio 2011

Imagen 2.9 Interior del exconvento de San Miguel Arcángel, Malinalli Wong Rueda, enero 2012

**Imágenes 2.10, 2.11, 2.12** Fotografías de las pinturas de la nave principal en la iglesia de San Miguel Arcángel, Ixmiquilpan, Dulce María Aguilar Téllez, IF-UNAM enero 2012

Imagen 2.13 Fotografía de "El juicio Final" en Ixmiquilpan, Eumelia Hernández, LDOA-IIE, UNAM, enero 2012

**Imagen 3.1** Líneas de Fraunhofer http://laserstars.org/spectra/Fraunhofer.gif [recuperado el 9 de marzo de World Wide Web]

**Imagen 3.2** Leyes de Kirchoff http://www.iaa.es/sites/www-revista.iaa.es/files/espectrostipos.jpg [recuperado el 9 de marzo de World Wide Web]

**Imagen 4.1** Mano de la esposa de Röntgen http://lh3.ggpht.com/\_RzbVbx\_mJ-0/SWSDFFL61RI/AAAAAAAAAAAAAAC/FShGTDbDCcg/s800/Rontgen.and.wifes.hand.jpg [recuperado el 9 de marzo de World Wide Web]

**Imágenes 5.2, 5.3, 5.5 y 5,7** Fotografías de detalles de los equipos empleados en el análisis, editadas en PhotoShop, Malinalli Wong Rueda, octubre 2012

**Imágenes 5.1, 5.8** Fotografías del trabajo con las diferentes técnicas en Ixmiquilpan, Malinalli Wong Rueda, enero 2012

Imagen 5.4 Fotografía de trabajo con el equipo de FRX en Epazoyucan, Malinalli Wong Rueda, junio de 2011

Imagen 5.6 Análisis con espectroscopia Raman en Epazoyucan, José Luis Ruvalcaba Sil, IF-UNAM junio 2011

**Imágenes 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5** Fotografías de emisión UV en Actopan e Ixmiquilpan, Eumelia Hernández, LDOA-IIE, UNAM, junio de 2011 y enero de 2012.

Imagen 6.6 Fotografía de FRX en Epazoyucan, José Luis Ruvalcaba Sil, IF-UNAM junio 2011

**Imagen 6.7** Fotografía del procedimiento de técnicas de imagen en "el cubo de la escalera", Malinalli Wong Rueda, junio 2011

Imagen 6.8 Fotografía de los andamios en Ixmiquilpan, Malinalli Wong Rueda, junio 2011.

### Referencias para figuras de este texto

Fig. 1.1 Detalle de la pared, elaborado por Malinalli Wong Rueda

Fig. 1.2 Capas estratigráficas de pintura, elaborado por Malinalli Wong Rueda

- Fig. 4.1 Evolución del átomo, elaborado por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 4.2 Espectro electromagnético, elaborado por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 4.3 Efecto fotoeléctrico, elaborado por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 4.4 Efecto Compton, elaborado por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 4.5 y 4.6 Movimientos de las moléculas, elaborado por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 4.7 Efecto Bremsstrahlung, elaborado por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 4.8 efecto fotoeléctrico y efecto Auger, elaborado por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 4.9 Líneas y series espectrales [referencia 53 pp. 10]
- Fig. 4.10 Efecto Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes [referencia 54 pp.18]
- **Fig. 4.11** Espectro Raman con líneas Stokes, Rayleigh y Anti-stokes http://www.raman.de/assets/images/stokes-eng.jpg [recuperado el 8 de marzo de World Wide Web]
- Fig. 4.12 Configuración Czerny-Turner [referencia 54 pp. 29]
- Fig. 4.13 SERS en una superficie, elaborada por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 4.14 Interferómetro de Michaleson [referencia 54 pp. 31]
- Fig. 5.1 diagrama de metodología, elaborado por Malinalli Wong Rueda
- **Fig. 5.2** Esquema de espectroscopía UV http://www.fisica.unam.mx/andreah/tecnicas\_equipos/equipos.html [recuperado el 10 de marzo de World Wide Web]
- **Fig. 5.3** Diagrama de SANDRA http://www.fisica.unam.mx/andreah/tecnicas\_equipos/xrf.html [recuperado el 10 de marzo de World Wide Web]
- Fig. 5.4 Curva de sensibilidad del detector Si-PIN [referencia 58]
- **Fig. 5.5** Esquema de Raman http://www.fisica.unam.mx/andreah/tecnicas\_equipos/raman.html [recuperado el 10 de marzo de World Wide Web]
- Fig. 6.1 Gráfica general de colores en Epazoyucan, elaborada por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 6.2 Gráfica general de colores en Actopan, elaborada por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 6.3 Gráfica general de colores en Ixmiquilpan, elaborada por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 6.4, 6.5 y 6.10 Gráficas de espectroscopía Raman y SERS [referencia 55 pp. 98-104]
- Fig. 6.6, 6.7 y 6.8 Gráficas de FT-IR elaboradas por Malinalli Wong Rueda
- Fig. 6.9 gráfica de fluorescencia de rayos X, elaborada por Malinalli Wong Rueda