



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“USO DE ESPECTROSCOPIAS UV-VIS-IRC PARA EL ESTUDIO DE PIEZAS
HISTÓRICAS Y OBRAS DE ARTE”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
Miguel Angel Maynez Rojas

Tutor principal:
Dr. José Luis Ruvalcaba Sil
Instituto de Física

Miembros del comité tutor
Dra. América Rosalba Vázquez Olmos
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz
Instituto de Investigaciones en Materiales

Ciudad de México, Junio 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a mi tutor Dr. José Luis Ruvalcaba Sil por el apoyo y comprensión en este largo camino. A todos mis compañeros de laboratorio que han estado presentes. A mi familia que siempre me han apoyado. Al Instituto de Física así como al Instituto de Investigaciones en Materiales. A mis sinodales, principalmente al Dr. Juan Carlos Cheang Wong por su importante colaboración al corregir mi tesis. Al Dr. Manuel Espinosa Pesqueira por las discusiones y las observaciones y por la colaboración trabajos realizados en conjunto A Isaac Rangel Chávez por la toma de fotografías.

Se agradece el apoyo del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural LANCIC sede Instituto de Física UNAM, a través de los proyectos CONACYT LN 232619, LN 260779, LN271614, y LN279740; así como el apoyo de los proyectos PAPIIT UNAM IN110416 y CONACYT CB 239609, que enmarcan esta investigación.

La tabla de pigmentos de referencia del siglo XVI (tabla Y4) fue desarrollada dentro del marco del proyecto PAPIIT UNAM IN402007.

A los técnicos del grupo FESMI, Juan Gabriel Morales Morales por su apoyo técnico en preparación de muestras, a Jaqueline Cañetas Ortega por su apoyo en los análisis de SEM-EDS con el equipo Hitachi 3030Plus del LANCIC, y a Francisco Jaimes Beristain por su apoyo en los equipos de cómputo del LANCIC.

A mis padres

RESUMEN

El patrimonio cultural de México está conformado por las herencias prehispánicas y novohispanas, así como el gran desarrollo de artistas mexicanos en siglos recientes. Es importante el estudio de este patrimonio en cuanto a su composición material, datación, alteraciones y deterioro, conservación y restauración, así como profundizar los conocimientos históricos, arqueológicos y humanos detrás de estos objetos.

Los estudios que se hagan en este patrimonio es preferible que sean con métodos no destructivos, específicos y rápidos, por el valor intrínseco de los bienes culturales. Actualmente varios grupos de investigación en el mundo y en nuestro país realizan este tipo de investigaciones con diversos métodos, sobre todo mediante técnicas espectroscópicas.

En particular, la espectroscopía de reflectancia con fibras ópticas (*Fiber Optics Reflectance Spectroscopy* - FORS) ha resultado de gran utilidad para el estudio del patrimonio. Esta técnica ha permitido utilizar el intervalo visible e infrarrojo cercano, junto con la fluorescencia inducida mediante luz ultravioleta y visible, para caracterizar de forma rápida una gran cantidad de sustancias de distinta naturaleza, sobre todos los pigmentos inorgánicos y orgánicos (colorantes).

Las técnicas se optimizaron con el análisis de probetas de color preparadas siguiendo recetas de época de pintura novohispana (siglo XVI al XVII), preparaciones de lacas de cochinilla y otras lacas rojas; así como fibras de lana y algodón teñidas con cochinilla, palo de Brasil, cempazúchitl, zacatlaxcalli, índigo, muiltle entre otros, frescas y envejecidas.

En esta investigación se logró estudiar una importante cantidad de obras de arte. Pintura de grandes autores de trascendencia universal como Bartolomé Esteban Murillo, Diego Rodríguez de Silva y Velázquez, Francisco de Goya, Giandomenico Tiepolo, Joshua Reynolds, Paul Gauguin, Claude Monet, Eugene Delacroix, Edouard Vuillard, Gustave Moreau entre otros destacados.

Asimismo, diversas colecciones textiles fueron estudiadas gracias a la rapidez de la técnica FORS. Sarapes, gabanes, lienzos, y muchos textiles indígenas mexicanos y algunas piezas europeas fueron estudiadas con esta metodología.

Además, piezas de artesanía como máscaras, maques, litografías, esculturas, biombos y muebles han sido objeto de estudio con técnicas espectroscópicas no invasivas ni destructivas y siempre en los lugares de resguardo de las obras del patrimonio cultural, lo que evita que sean manipuladas de manera innecesaria.

En cuanto a la luz ultravioleta se realizó un primer esfuerzo por generar bases de datos de colorantes mexicanos en disolución; hasta el momento no se había concluido el sistema portátil de fluorescencia UV en sólidos para poder estudiar directamente obras del patrimonio. Estas técnicas en el intervalo UV-Vis-IRC se aplicaron al estudio de sustancias químicamente puras como el ácido carmínico así como en disoluciones artesanales generadas al momento de teñir con diversos colorantes de México.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	I
Capítulo 1 Fundamentos sobre color y espectroscopía	1
1.1 Espectroscopía de fluorescencia ultravioleta.	1
1.2 Espectroscopía visible. Color.....	4
1.3 Espectroscopía de infrarrojo cercano (IRC)	17
Capítulo 2 Pigmentos y colorantes	20
2.1 Pigmentos de uso común.	20
2.2 Colorantes orgánicos mexicanos.	26
2.3 Pigmentos híbridos.	35
Capítulo 3 Espectroscopías para estudios de obras de arte	38
3.1 Espectroscopías FTIR, Raman y FORS.	38
3.2 Espectroscopía de emisión UV-Vis. Fluorescencia.	40
Capítulo 4 Metodología.....	44
4.1 Espectroscopía de Reflectancia con fibra óptica (FORS).....	44
4.2 Espectrocolorimetría	46
4.3 Espectrofluorescencia	47
4.4 Materiales de referencia	48
4.4.1 Muestras de pigmentos.	49
4.4.2 Muestras de colorantes puros.....	50
4.4.3 Muestras de pigmentos laca.	57
Capítulo 5 Caracterización de Referencias de pigmentos y colorantes.....	61
5.1 Resultado del análisis de pigmentos inorgánicos.....	61
5.2 Espectrocolorimetría de la tabla Y4.	75
5.3 Colorantes	78
5.3.1 Disoluciones	79
5.3.2 Absorción y transmisión de grana cochinilla entonada y complejos quelato AC-M ⁿ⁺ . 87	
5.3.3 Emisión del ácido carmínico (AC) puro.	92
5.3.4 Emisión de los complejos quelato AC-M ⁿ⁺	94
5.3.5 Espectros de emisión de la brasilina.....	96
5.3.6 Espectros de emisión de la quercetina.	97
5.3.7 Disoluciones artesanales.....	98

5.3.8	Emisión de las disoluciones de teñido artesanal.....	100
5.3.9	Fibras	108
5.4	Caracterización de pigmentos laca.	138
Capítulo 6	Caracterización de objetos del patrimonio cultural.....	152
6.1	Estudio de textiles históricos.....	152
6.2	Pintura de caballete colección Pérez Simón.	169
Conclusiones	178
Referencias	181
ANEXO I	Estudio de colecciones.....	187
ANEXO II	Envejecimiento de fibras y falso color.....	225
ANEXO III	229
III.1	Pigmentos inorgánicos y pigmentos laca. Espectros de absorbancia Log (1/R) de los pigmentos contenidos en la tabla Y4	232
III.1.1	Amarillos.....	232
III.1.2	Rojos	232
III.1.3	Cafés.....	233
III.1.4	Azules.....	233
III.1.5	Verdes.....	234
III.2	Disoluciones. Espectros de absorción y transmisión de disoluciones estándar	234
III.2.1	Ácido carmínico	234
III.2.2	Brasilina.....	235
III.2.3	Quercetina.....	235
III.3	Espectros de absorción y transmisión de complejos AC-M ⁿ⁺	236
III.3.1	Aluminio.....	236
III.3.2	Hierro	236
III.4	Espectros de emisión del ácido carmínico	237
III.5	Espectros de emisión de los complejos AC-M ⁿ⁺	239
III.6	Espectros de absorción y transmisión de disoluciones artesanales	241
III.6.1	Amarillos.....	241
III.7	Espectros de emisión de disoluciones artesanales.....	242
III.7.1	Cempaxúchitl.....	242
III.7.2	Zacatlaxcalli.....	242
III.7.3	Cochinilla.....	243

III.7.4	Palo de Brasil	244
III.7.5	Índigo	245
III.7.6	Muitle.....	246
III.8	Fibras textiles	247
III.8.1	Amarillos.....	247
III.8.2	Rojos	248
III.8.3	Azules.....	248
III.8.4	Influencia de los baños sucesivos.....	249
III.8.5	Verde.....	250
III.8.6	Morado	251
III.9	Espectros FORS de las fibras envejecidas	252
III.9.1	Amarillos.....	252
III.9.2	Rojos	252
III.9.3	Azul	253
III.10	Espectros FORS de pigmentos laca. Lienzo con lacas con cargas de vidrios 253	
III.10.1	Fondo blanco.....	253
III.10.2	Espectros de lacas antraquinonicas rojas en distintas imprimaturas.....	254
III.10.3	Espectros 1ª derivada y Log (1/R) de lacas de cochinilla sintetizadas en la tesis de Tatiana Falcón y laca hecha a partir de un textil teñido con cochinilla	255
III.10.4	Espectros de lacas aplicadas con dos aglutinantes y sintetizadas con distintas recetas.....	256
III.10.5	Espectros Log (1/R) de lacas de cochinilla con distintos aglutinantes.....	256
III.10.6	Espectros Log (1/R) de lacas de cochinilla sintetizadas con distintas recetas y aplicadas con cola de conejo y huevo	257
III.10.7	Espectros de lacas sintetizadas de distintas fuentes de palo de Brasil	257
III.10.8	Espectros Log (1/R) de lacas sintetizadas de distintos distribuidores de palo de Brasil y aplicadas con distintos aglutinantes.	258
III.10.9	Espectros Log(1/R) de lacas sintetizadas de distintas fuentes de rubia o garanza 258	
III.11	Obras de arte	259
III.11.1	Colección textil Ruth Lechuga del museo Franz Mayer	259
III.11.2	Piezas textiles de la colección Pérez Simón	261
III.11.3	Colección de la comisión nacional para el desarrollo de los pueblos indígenas.....	261

III.11.4	Perez Simon	263
----------	-------------------	-----

INTRODUCCIÓN.

A la llegada de los españoles al actual territorio de México existía una pujante cultura indígena que utilizaba su entorno para proporcionarse de los elementos necesarios para vivir y desarrollarse. Grandes civilizaciones florecieron en el territorio y desarrollaron arte y cultura, con la finalidad de decorar sus creaciones utilizaron tanto pigmentos a partir de minerales como de plantas y animales.

No se conoce mucho de los usos y tratamientos que a las sustancias coloridas dieron los antiguos pobladores de México, esto en parte por la pérdida de conocimientos indígenas que acarrió la conquista, pero también por la gran diversidad de productos tintóreos locales, y posteriormente por la secrecía de muchos gremios de artistas durante el periodo novohispano.

Lo poco que sabemos hoy en día de las técnicas y materiales utilizados antiguamente se debe en gran parte a crónicas escritas los primeros años de la conquista.^{1,2} Se ha comenzado a hacer estudios desde distintos enfoques para conocer más a fondo estas sustancias utilizadas en la creación cultural. Estudios biológicos, antropológicos y etnohistóricos han permitido el conocimiento de los usos, los nombres y la identificación botánica.³⁻⁷

Sería natural pensar que, ya establecida la colonia de la Nueva España, la historia de la producción artística habría sido asentada en documentos escritos y que el estudio de estos documentos ofrecería información relacionada a los materiales y técnicas utilizadas en el desarrollo de diversos quehaceres artísticos. No es este el caso, son pocos los documentos que den cuenta del uso de recursos naturales por parte de artesanos y artistas, se puede extraer algún tipo de información de los contratos entre los artistas –principalmente pintores- y los que pagaban sus servicios o de documentos relativos a la importación y exportación entre España y sus colonias en América.

Identificar y caracterizar los pigmentos y colorantes utilizados en la creación artística no solo es importante para lograr entender los métodos y tecnologías detrás

de la producción de obras de arte con relevancia histórica, sino que además los materiales utilizados pueden funcionar como marcadores cronológicos o geográficos –o ambos- con ello es posible diseñar y establecer las estrategias y procedimientos de conservación y restauración más adecuados para cada caso.

En particular, la identificación de compuestos orgánicos utilizados en la creación artística presenta varias dificultades. Primero, debido a su alto poder de tinción, estas moléculas se encuentran en concentraciones muy bajas. En segundo lugar, este tipo de compuestos carecen de estructura cristalina y su composición química se basa en elementos como C, O, H, N y S que en general no permiten su rápida identificación como es el caso de algunos pigmentos inorgánicos.

Aunado a esto cuando se analiza un objeto de interés histórico o artístico, la cantidad de muestra es muy pequeña y no son comunes los casos en donde se puede hacer una toma directa. También hay que considerar que los materiales que se llegan a generar en este campo pueden haber cambiado su composición por el tiempo que ha transcurrido desde la creación del objeto de estudio, por la historia de la pieza, las condiciones en las que se encontró y resguardó.

Por todo lo anterior es necesario que las técnicas analíticas deben ser no destructivas o microdestructivas, altamente específicas, sensibles, rápidas y con la mayor precisión y reproducibilidad. La falta de bases de datos e información de colorantes orgánicos supone una dificultad adicional para la identificación de estos materiales en artefactos y obras de arte.

La combinación de varias técnicas como la difracción de rayos X (XRD),⁸⁻¹⁰ la fluorescencia de rayos X (XRF),¹¹⁻¹⁴ microscopía electrónica (SEM-EDX)¹⁵⁻¹⁷ y técnicas con aceleradores de partículas (PIXE, PIGE, RBS)⁹⁻¹³ entre otras han demostrado su utilidad en la identificación de compuestos inorgánicos al brindar información de la estructura cristalina o la composición elemental de las sustancias de interés. Estas técnicas se complementan con algunas otras que son moleculares, como las espectroscopías en el infrarrojo medio (IRM) o espectroscopía Raman.

Por otro lado, las técnicas más utilizadas para el análisis de compuestos orgánicos han sido las técnicas cromatográficas HPLC²²⁻²⁴ y CG-MS²⁵⁻²⁸ las cuales requieren de bases de datos de referencias, así como de una muestra relativamente grande, las cuales son muy raro que puedan ser tomadas de una pieza única o muy importante del patrimonio. En este sentido hay notables avances para minimizar la cantidad de muestra.

La espectroscopía de reflectancia con fibras ópticas (Fiber Optics Reflectance Spectroscopy - FORS) ha sido implementada exitosamente en los años recientes como una técnica poderosa, no invasiva, no destructiva y que en la mayoría de los casos es una técnica portátil y rápida que brinda un primer acercamiento al objeto de estudio.

Gracias a su carácter general y a que es factible en muchos casos el análisis directo de objetos, esta técnica resulta ideal para la identificación de los materiales que conforman obras de arte, en donde el muestreo no siempre está permitido o es necesario justificarlo con base en un análisis previo, *in situ* y no invasivo.

Por otro lado, los colorantes de origen prehispánico que se han utilizado para la elaboración de códices, documentos, textiles y pintura no se han estudiado ampliamente, por lo que no existen espectros característicos que se puedan utilizar como referencias en el momento de estudiar una obra de arte original por lo que hay que generarlos intentando reproducir las técnicas de preparación.

La técnica FORS ha sido utilizada en el análisis de patrimonio de distintos países y ha demostrado ser una técnica eficiente en el estudio de obras importantes. Esta técnica espectroscópica incluye la detección desde el intervalo del ultravioleta y visible del espectro (300 nm) hasta el infrarrojo cercano (2500 nm).

Entre los estudio realizados, algunos manuscritos antiguos del Mediterráneo fueron estudiados con la metodología FORS, XRF y FTIR por M. Aceto²⁹⁻³¹ y reportan haber identificado la mayoría de los colorantes y pigmentos con FORS. No obstante, con FORS no es posible identificar pigmentos negros y blancos. En

sendos trabajos los autores nos brindan una base de datos muy completa de espectroscopía FORS.

E. Cheilakou y colaboradores ³² en sus estudios comparan la efectividad de FORS con SEM-EDS, ATR-FTIR y micro-Raman en pintura mural bizantina de dos iglesias de Rethymno en la isla de Creta, en donde identifican todos los pigmentos y colorantes. Finalmente, los resultados obtenidos en este trabajo de investigación confirmaron que VIS-NIR FORS podría utilizarse como herramienta para la caracterización *in situ* de pigmentos, ofreciendo ventajas clave como la movilidad de los instrumentos y la velocidad de los datos.

M. Picollo et. al. ¹⁴ determinan la paleta utilizada por Beato Angélico en manuscritos de 1400 mediante la aplicación de la técnica FORS y XRF. El Graduale n. 558 representa una de las obras pictóricas maestras y famosas de la producción juvenil de Angélico, fue hecha para la iglesia de San Domenico en Fiesole donde el artista vivió al principio de su vida monástica.

El Graduale n. 558 se hizo probablemente en dos períodos diferentes: en 1424-1425 y en 1428-1430. En consecuencia, las ilustraciones presentan algunas características estilísticas diferentes, que permiten agrupar las miniaturas en cuatro grupos por sus características cromáticas, estilísticas y decorativas.

Los agentes conocidos como aglutinantes, que se agregan a los pigmentos y colorantes para poder pintar, también pueden ser identificados mediante la técnica FORS como lo hace Vagnini et al. ³⁴ para el caso de distintos aglutinantes como a) aceites: de linaza, de nuez, de amapola; b) materiales proteicos: caseína, huevo, cola animal, clara de huevo; c) resinas terpénicas naturales: dammar, goma laca, colofonia, copal, sandárac, entre otros.

En el caso de textiles Gulmini et.al ³⁵ han aplicado con éxito la técnica FORS para determinar los colorantes usados en textiles históricos de origen europeo y fechados en el siglo XVII. Se evaluó y discutió la posición de los puntos mínimo, máximo e inflexión en el espectro de reflectancia, que pueden utilizarse con confianza para fines analíticos. En particular, se definieron los intervalos de longitudes de onda, en los que se esperan las señales características de los

colorantes investigados (índigo, azul sajón, cochinilla, rubia o garanza, palo de Brasil, palo de Campeche, palo mora, gualda, cúrcuma y azafrán).

L. G. Angelini ³⁶ estudia con técnicas espectroscópicas de reflectancia de luz visible algunas alfombras tejidas en lana provenientes de Turquía y medio Oriente. La primera es una alfombra que data de la segunda mitad del siglo XIX, fabricada por los Yörüks, un pueblo nómada que reside en varios lugares de toda Turquía, principalmente en Anatolia Oriental. Una segunda alfombra también turca confeccionada en el distrito de Gördes al norte de Turquía. En este estudio los autores identifican para el color rojo: cochinilla, para el azul: índigo pero no le es posible identificar el verde con esta metodología.

En textiles de origen americano los estudios realizados son escasos e incluso inexistentes con la metodología FORS. No se ha encontrado información de bases de datos o estudios realizados en textiles con metodologías no invasivas hasta el momento.

La espectroscopía por reflectancia en el intervalo visible se ha utilizado para estudiar colorantes sintéticos modernos³⁷ tales como azo compuestos, nitrocompuestos, quinolinas, xantenos, antraquinonas, indigoides, entre varios más.

Además de sus aplicaciones en el estudio de obras de arte FORS ha sido utilizado como técnica de análisis a nivel industrial y en otras áreas como en el campo de la salud. También es una técnica socorrida en el campo de la industria agrícola y de la alimentación donde se ha utilizado esta técnica principalmente con fines de control de calidad.^{39, 40} Además, la industria de los cosméticos ha aplicado FORS para análisis de calidad de sus productos desde hace algún tiempo.

PROBLEMA CIENTÍFICO.

Los estudios realizados en objetos de interés artístico e histórico de las épocas prehispánica, novohispana y moderna de México han permitido identificar pigmentos inorgánicos presentes. Sin embargo, la identificación de tintes y colorantes orgánicos no ha tenido éxito hasta ahora, excepto en contados casos y

en colores específicos como el del índigo. Se requiere implementar e incorporar nuevas técnicas y metodologías para abordar estas cuestiones.

HIPOTESIS.

Dado que la espectroscopía óptica en el rango UV-Vis-IRC permite la obtención de espectros característicos de compuestos colorantes de diversa naturaleza, es posible generar referencias modelo que permitan establecer comparaciones sobre las conectividades moleculares, presencia de grupos cromóforos específicos responsables del color mediante esta técnica, de forma no invasiva ni destructiva, rápida e in situ, en diversos objetos y artefactos que pertenecen al patrimonio cultural.

OBJETIVOS.

- Establecer protocolos para el uso de técnicas espectroscópicas en el intervalo UV-Vis-IRC en materiales de interés arqueológico e histórico con equipos para análisis *in-situ* y de una forma no destructiva ni invasiva.
- Generar bases de datos de colorantes y pigmentos de origen mexicano en cuanto a sus propiedades de absorción, reflexión, transmisión y emisión en el UV-Vis-IRC para su identificación en colecciones de interés patrimonial.
- Realizar muestreos sobre los recursos naturales utilizados como sustancias para dar color en México.
- Analizar prendas textiles teñidas con colorantes naturales tanto históricas como elaboradas en el laboratorio como muestras de referencia.
- Analizar obras de arte principalmente pintura y textiles, así como muestras de referencia preparadas con técnicas bien establecidas.

Capítulo 1 Fundamentos sobre color y espectroscopía

1.1 Espectroscopía de fluorescencia ultravioleta.

La luz ultravioleta (UV) es una onda electromagnética de alta energía que se encuentra comprendida aproximadamente entre los 400 nm y los 10 nm. Cuando algunos materiales son sometidos a un haz de luz UV estos responden de manera específica según sus características electrónicas. Los fenómenos que se presentan en la materia por efecto de luz UV se conocen específicamente como fluorescencia o fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado electrónico excitado.

La fluorescencia y la fosforescencia son una forma de relajación de un sistema físico-químico que se encuentra en un estado electrónico excitado mediante la emisión de un fotón. En general, las especies objeto de examen tendrán un estado electrónico basal (un estado de baja energía) de interés, y un estado electrónico excitado de mayor energía.

En la espectroscopía por fluorescencia en el ultravioleta, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado (figura 1.1). Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado. La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso.

Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

Los fenómenos que ocurren entre la absorción y emisión de la luz son ilustrados por lo que se conoce como diagramas de Jablonski (figura 1.1). Los diagramas de Jablonski se utilizan a menudo como punto de partida para discutir la

absorción y emisión de la luz, además explican procesos moleculares que pueden ocurrir en estados excitados.

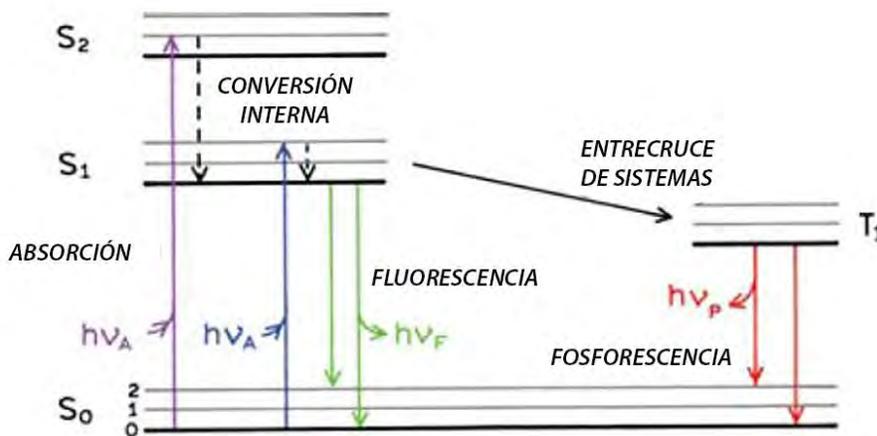


Figura 1.1. Diagrama de Jablonski.¹

En la figura 1.1 el estado de menor energía o basal, el primer y segundo estados electrónicos excitados están representados por S₀, S₁, S₂ respectivamente. En cada uno de estos niveles de energía electrónica, los fluoróforos pueden existir en una serie de niveles de energía vibratoria, representados por 0, 1, 2, etc. Las transiciones entre estados se representan como líneas verticales para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de la luz. Las transiciones ocurren en aproximadamente 10⁻¹⁵ s, un tiempo demasiado corto para el desplazamiento significativo de los núcleos. Este es el principio de Franck-Condon.

La absorción y emisión se producen principalmente a partir de moléculas con la energía vibratoria más baja. La mayor diferencia de energía entre los estados excitados S₀ y S₁ es demasiado grande para la población térmica de S₁. Por esta razón utilizamos luz y no calor para inducir fluorescencia.

¹ Imagen adaptada de *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*, Jihad René Albani, 2007.

Después de la absorción de la luz, suelen ocurrir varios procesos. Un fluoróforo se excita generalmente hasta cierto nivel vibracional más alto de S_1 o S_2 . Con raras excepciones, las moléculas en las fases condensadas se relajan rápidamente al nivel vibratorio más bajo de S_1 . Este proceso se llama conversión interna y generalmente ocurre dentro de 10^{-12} s o menos. Dado que los tiempos de vida de fluorescencia están típicamente próximos a 10^{-8} s, la conversión interna está generalmente completa antes de la emisión. Por lo tanto, la emisión de fluorescencia generalmente resulta de un estado excitado térmicamente equilibrado, es decir, del estado vibratorio de menor energía de S_1 .

El retorno al estado fundamental ocurre típicamente a un nivel de vibración excitado más alto, el cual luego rápidamente (10^{-12} s) alcanza el equilibrio térmico (figura 1.1). Una consecuencia interesante de la emisión a vibratorios superiores es que el espectro de emisión es típicamente una imagen especular del espectro de absorción de la transición $S_0 \rightarrow S_1$. Esta semejanza ocurre porque la excitación electrónica no altera en gran medida la geometría nuclear. Por lo tanto, la separación de los niveles de energía vibratoria de los estados excitados es similar a la del estado fundamental. Como resultado, las estructuras vibratorias observadas en los espectros de absorción y emisión son similares.

Las moléculas en el estado S_1 también pueden someterse a una conversión de spin al primer estado triplete T_1 . La emisión de T_1 se denomina fosforescencia y generalmente se desplaza a longitudes de onda más largas (menor energía) con respecto a la fluorescencia. La conversión de S_1 a T_1 se llama cruzamiento entre sistemas. Se prohíbe la transición de T_1 al estado singulete, y como resultado las constantes de velocidad para la emisión triplete son varios órdenes de magnitud menores que las de fluorescencia. Las moléculas que contienen átomos pesados tales como bromo y yodo frecuentemente son fosforescentes. Los átomos pesados facilitan el cruce intersistema y así aumentan los rendimientos cuánticos de fosforescencia.

Los fenómenos de fosforescencia y fluorescencia son tan específicos que estas propiedades pueden ser utilizadas para analizar sustancias en muy bajas concentraciones y han demostrado su utilidad en el campo de la conservación y restauración de objetos pertenecientes al patrimonio cultural. En el caso del estudio de piezas del patrimonio es la espectroscopía por fluorescencia la de mayor utilidad.

1.2 Espectroscopía visible. Color

La existencia del color está condicionada por la interacción de la luz visible (400 a 800 nm) con la materia que la absorbe y la dispersa. Actualmente las técnicas espectroscópicas que funcionan en el intervalo visible e infrarrojo cercano (IRC) han demostrado su valía para la caracterización de objetos pertenecientes al patrimonio cultural.

Este capítulo tiene por objeto presentar algunas de las teorías que explican la propiedad del color de la materia así como su interacción con la luz en el intervalo UV-Vis-IRC. Esta interacción permite analizar sustancias tanto de origen orgánico como inorgánico sin necesidad de tomar muestras del objeto y de forma rápida.

Existen cuatro modelos teóricos que explican cómo absorben luz diversos materiales en el intervalo UV-Vis-IRC dependiendo de su naturaleza. En todos los casos fotones con la energía del intervalo visible interactúan con las sustancias coloridas y éstas absorben ciertas longitudes de onda del espectro.

Los modelos que explican este fenómeno son cuatro y son los siguientes:

- Transferencia de carga
- Transiciones electrónicas entre orbitales $d-d$ a través del campo ligante.
- Transiciones electrónicas entre bandas de valencia y de conducción.
- Deslocalización de orbitales moleculares.

A continuación se presenta un breve desarrollo de cada uno de estos modelos. Todos ellos tienen en común que bajo distintos formalismos generan niveles energéticos con una separación tal que la energía que puede ser absorbida por un electrón para promocionarse a un nivel vacío cae en el intervalo de energías propio del intervalo visible y que por lo tanto la sustancia es colorida.

Transferencia de carga

El mineral corindón es un óxido de aluminio (Al_2O_3) que al contener impurezas de titanio no presenta color. Si las impurezas son hierro en lugar de titanio, el mineral aparece con un color amarillo pálido. Si ambas impurezas se presentan juntas, el resultado es un magnífico color el cual se encuentra en el zafiro azul. El fenómeno que se presenta es conocido como transferencia de carga se manifiesta por el movimiento de un electrón de un ion de un metal de transición hacia los orbitales de otro mediante absorción de energía de la luz visible; lo que resulta en un cambio temporal en el estado de valencia de ambos iones.

En el caso del zafiro, ambas impurezas (hierro y titanio) toman el lugar del aluminio en la estructura de corindón estando en el interior de un octaedro distorsionado formado por seis oxígenos como se muestra en la figura 1.2.

El hierro puede estar presente sea como Fe^{2+} o como Fe^{3+} , mientras que el titanio se encuentra presente por lo general como Ti^{4+} . Si ambos cationes se encuentran presentes en sitios adyacentes, una interacción se vuelve posible. En esta configuración el Fe y el Ti se encuentran a 2.65 \AA lo que asegura suficiente traslape entre los orbitales d_z^2 de estos iones, lo que hace posible para el electrón pasar de uno a otro ion.

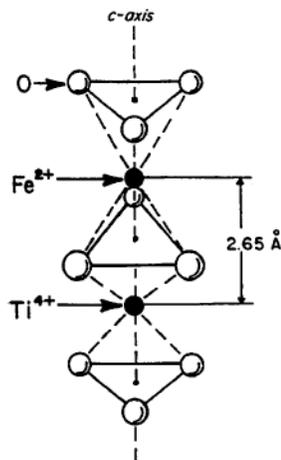
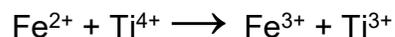


Figura 1.2. Sitios octaédricos adyacentes que contienen Fe^{2+} y Ti^{4+} .²

Perdiendo un electrón el Fe^{2+} es convertido en Fe^{3+} mientras que ganando un electrón el Ti^{4+} es convertido a Ti^{3+} mediante la siguiente reacción:



La energía de este nuevo par en el lado derecho de la ecuación es mayor en 2.11 eV que la combinación del lado izquierdo, observándose la formación de un nuevo nivel energético. En la figura 1.3 se observa el esquema energético correspondiente a este proceso.

² Imagen adaptada de *The Physics and Chemistry of Color. The fifteen Causes of Color*. K. Nassau. Wiley-Interscience Publications. Wiley & Sons. 1983. New York

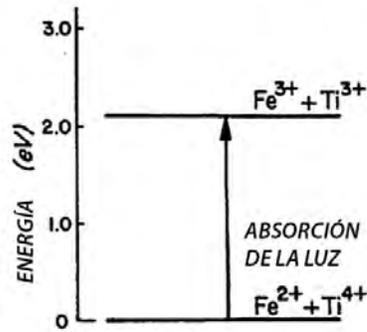


Figura 1.3. Transición desde el estado de menor energía a un estado excitado en el zafiro azul.

A este proceso también se le ha nombrado como oxidoreducción fotoquímica. Se lleva a cabo a través de centros metálicos distintos por lo que es conocido como transferencia de carga heteronuclear. Sin embargo, también existen transferencias de carga entre dos átomos del mismo metal, las cuales se conocen como transferencias de carga homonucleares.

Son estos desdoblamientos (figura 1.3) en los niveles de energía los que generan las condiciones necesarias para que los sistemas puedan absorber y dispersar ciertas longitudes de onda específicas, que en este caso caen en la energía que corresponde al visible por lo que presentan color.

Transferencia electrónica entre orbitales *d-d*.

La causa de color más conocida es la que deriva de la existencia de metales de transición. Así se da el color en muchos minerales, gemas, pinturas y pigmentos. Involucra compuestos inorgánicos que contienen iones metálicos con electrones desapareados de tipo *d* o *f*. En esta sección se discuten los colores que surgen de excitaciones de tales electrones en el elemento de transición en sí mismo así como los niveles energéticos afectados por el ambiente circundante.

La explicación detallada del color en elementos transicionales está dada dentro de los formalismos de la teoría del campo cristalino, la cual da

sorprendentemente buenos resultados, así como su extensión a la teoría del campo ligante.

Considerando la teoría de campo cristalino que supone la existencia de un ion de metal de transición con su capa d parcialmente ocupada en el centro de un octaedro regular formado por cargas negativas representadas como puntos negros en la figura 1.4.

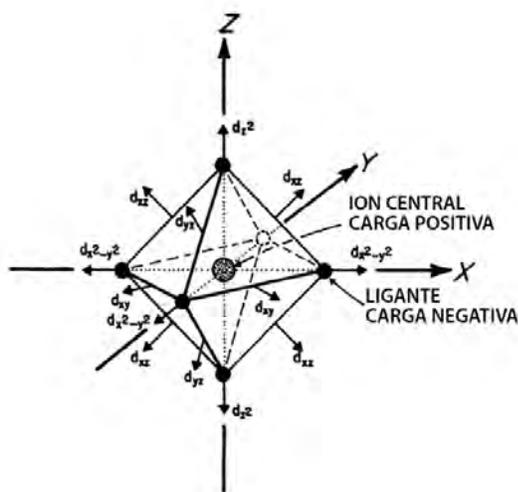


Figura 1.4. Interacciones de los orbitales d de un ion con seis ligandos en arreglo octaédrico.

Esta configuración octaédrica corresponde con el grupo de simetría O_h de la teoría de grupos. La configuración de los orbitales d así como su interacción con el hipotético octaedro de cargas negativas se muestra en la figura 1.4; las flechas indican la dirección en la cual el orbital d posee mayor densidad electrónica.

La teoría del campo ligante describe el enlace, el arreglo orbital y otras características de complejos de coordinación. Representa una aplicación de la teoría de orbitales moleculares a complejos de metales de transición.

Los dos lóbulos del orbital d_{z^2} apuntan exactamente a los ligandos en las direcciones $+Z$ y $-Z$; de manera similar los cuatro lóbulos del orbital $d_{x^2-y^2}$ apuntan de forma directa a los cuatro ligandos de las posiciones positivas y negativas de los

ejes X y Y. Las interacciones electrostáticas de estos dos orbitales d (que contienen electrones) con los ligantes negativos en las esquinas del octaedro son repulsivas, por lo que corresponden a un incremento en la energía del sistema. Esto lleva a niveles electrónicos más energéticos llamados e_g , que son característicos en la configuración octaédrica en el campo ligante. En la figura 1.5 se muestra el desdoblamiento de los orbitales d para configuración octaédrica y algunas otras configuraciones geométricas.

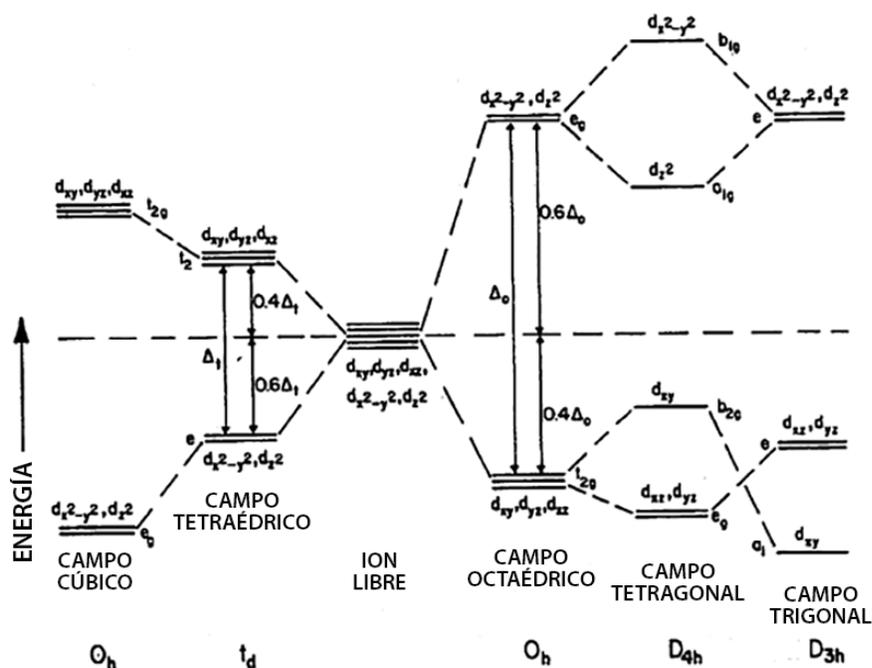


Figura 1.5. Desdoblamiento de los cinco orbitales d en distintos tipos de campos ligantes.³

Los restantes orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} presentan orientaciones que se proyectan por la mitad del camino entre los ligandos, en la figura 1.4 se muestran con flechas que parten del centro del octaedro. Estos orbitales tendrán una menor energía que los orbitales e_g y se muestran como tres orbitales de la misma energía denominados t_{2g} en la figura 1.5. Por convención, la diferencia en energía entre los

³ Imagen adaptada de *The Physics and Chemistry of Color. The fifteen Causes of Color*. K. Nassau. Wiley-Interscience Publications. Wiley & Sons. 1983. New York.

niveles e_g y t_{2g} , el desdoblamiento del campo cristalino, es designado como Δ (o $10 Dq$). Esta separación de orbitales que generan el $10 Dq$ propician la absorción de radiaciones en el intervalo visible del espectro electromagnético y por lo tanto los materiales que presentan un $10 Dq$ apropiado tienen como principal característica el color.

Transiciones electrónicas entre bandas de valencia y conducción

En el caso de los metales y semiconductores como algunos minerales su color puede ser explicado dentro de los formalismos de la teoría de bandas.

Aunque se desarrolló como una teoría en sí misma para explicar las propiedades de los metales y los semiconductores, es posible derivar los elementos esenciales de la teoría de bandas de la teoría de orbitales moleculares aplicada en un sólido periódico, siendo la periodicidad la distancia de repetición entre las disposición simétrica de los átomos.

Considérese la formación de orbitales moleculares del enlace entre dos átomos de hidrógeno. La combinación de dos orbitales atómicos de igual energía, uno por cada hidrógeno, conlleva a la formación de dos orbitales moleculares. Uno de ellos tiene menor energía, el orbital molecular de enlace mientras que el otro de mayor energía se conoce como orbital molecular de anti enlace (figura 2.5B). Estos orbitales moleculares pueden acomodar el mismo número de electrones como los orbitales atómicos de los que fueron formados.

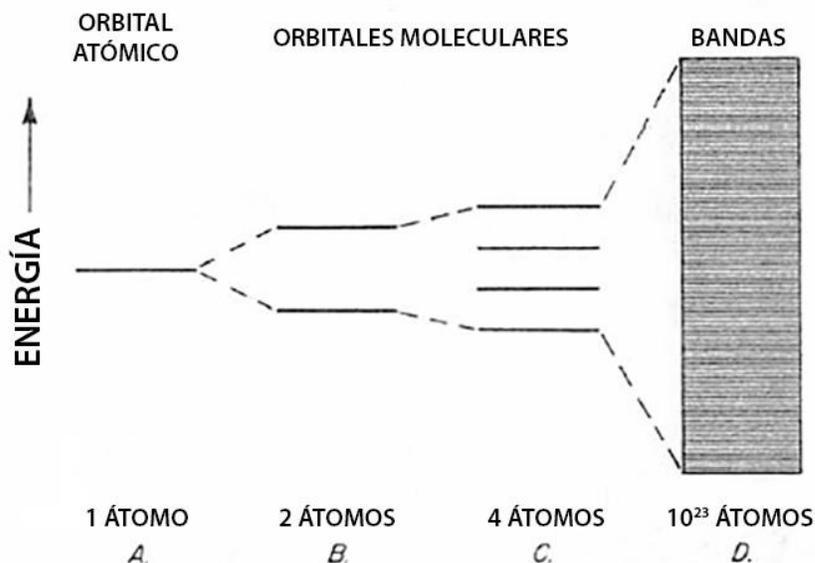


Figura 1.6. Conversión de orbitales atómicos en orbitales moleculares y bandas. ⁴

Si en lugar de ser dos átomos ahora se consideran cuatro, lo esperado es observar la formación de cuatro orbitales moleculares como se muestra en la figura 1.6C. Extrapolando esta aproximación al enlace en una pieza de metal que contenga 10^{23} átomos por cm^3 se puede esperar 10^{23} orbitales moleculares en una banda de energía como se puede observar en la figura 1.6D. Existen tantos niveles energéticos en la banda que puede ser visto como un continuo.

La teoría de bandas fue introducida en 1905 con el trabajo del físico alemán Paul Drude, quién intentaba explicar el fenómeno de conducción eléctrica en los metales. Asumiendo que los electrones de valencia de un átomo de un metal fueran capaces de desplazarse libremente por toda la pieza de metal, actuando como un *gas de electrones libres*, él fue capaz de explicar algunas propiedades de los metales.

Esta teoría de Drude, posteriormente modificada en la teoría de Drude-Lorentz, fue sustituida después de 1928 por el trabajo de A. Sommerfeld, F. Bloch

⁴ Imagen adaptada de *The Physics and Chemistry of Color. The fifteen Causes of Color*. K. Nassau. Wiley-Interscience Publications. Wiley & Sons. 1983. New York

y otros, quienes demostraron la aplicación de la mecánica cuántica a este problema produciendo el mismo tipo de bandas antes mencionadas, dando lugar a una explicación completa de las propiedades de metales y semiconductores (figura 1.7). Los materiales semiconductores deben su color a que la diferencia energética E_g está en el intervalo de absorción en el intervalo visible.

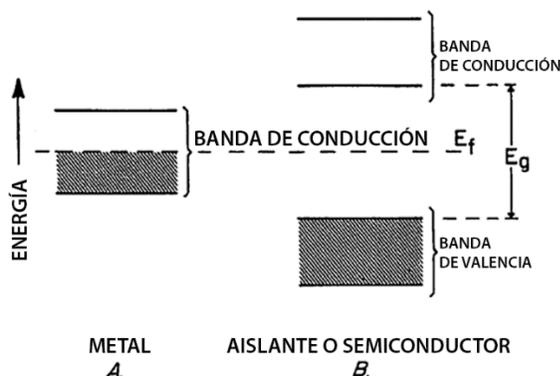


Figura 1.7 Configuración de bandas en un metal A) y en un semiconductor o aislante B). ⁵

Deslocalización de orbitales molecular

Mientras que el color en semiconductores y metales de transición pueden ser bien descrito mediante los anteriores modelos, para esta explicación en moléculas orgánicas se utiliza la teoría de deslocalización de orbitales moleculares.

En este mecanismo de absorción se engloban los colorantes orgánicos naturales así como pigmentos sintéticos modernos de composición igualmente orgánica. El primer colorante sintético que motivó la investigación del color en compuestos orgánicos fue la mauveína que es también conocida como anilina púrpura, sintetizada en 1856 por W. H. Perkin.

El desarrollo de nuevos colorantes fue impredecible en los principios de la industria sin modelos confiables para explicar sus propiedades. En 1876 O. N. Witt

⁵ Imagen adaptada de *The Physics and Chemistry of Color. The fifteen Causes of Color*. K. Nassau. Wiley-Interscience Publications. Wiley & Sons. 1983. New York

sugiere una aproximación empírica pero que proporcionó una guía útil por décadas en la creación y explicación de colorantes.

En esta aproximación se sugiere que un colorante puede considerarse un cromógeno que contiene un grupo responsable de la absorción al cual llama cromóforo; principalmente son: dobles y triples enlaces carbono-carbono, sistemas aromáticos, grupo carbonilo, imino ($C=N$), diazo ($N=N$), nitro y enlaces C-Y (Y es un átomo con pares libres) y grupos auxóchromos que completan la molécula.

Sin embargo, se encontraron problemas en esta aproximación que no puede explicar. Un ejemplo de esto es el grupo central del índigo el cual se observa en la figura 1.8 junto a la estructura completo del colorante.

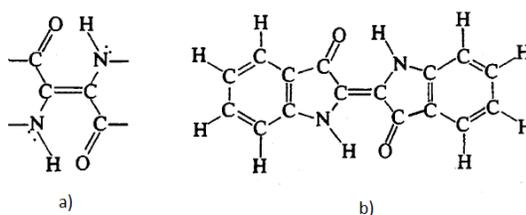


Figura 1.8. Grupo central del índigo a) y molécula de índigo completa b).⁶

Para explicar esta teoría se toma como modelo una molécula sencilla, el formaldehído. Este tipo de moléculas sencillas presentan transiciones electrónicas cuando absorben energía del ultravioleta. Estas transiciones involucran una buena cantidad de distintos orbitales, orbitales de enlace y anti-enlace que pueden ser de tipo sigma (σ ó σ^*) ó pi (π ó π^*) y los orbitales de no enlace tipo n. Una consideración de una molécula sencilla ilustrará cómo estos orbitales conducen a las transiciones que absorben la luz visible.

El formaldehído tiene la fórmula CH_2O , se puede obtener la estructura primero escribiendo los electrones como puntos y cruces en el modelo de Lewis que se observa en la figura 1.9a, para luego combinarlos como en la estructura de la

⁶ Imagen adaptada de *The Physics and Chemistry of Color. The fifteen Causes of Color*. K. Nassau. Wiley-Interscience Publications. Wiley & Sons. 1983. New York.

figura 1.9b para finalmente dibujar enlaces covalentes en forma de líneas continuas como el la figura 1.9c. Se presentan también los electrones que no forman enlace en el caso del oxígeno.

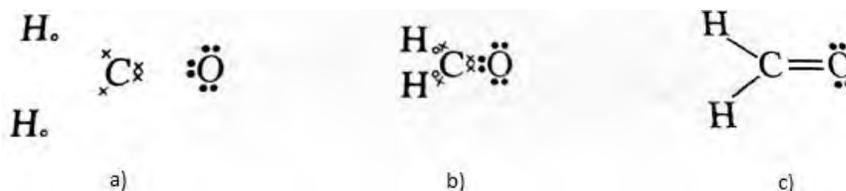


Figura 1.9. Estructuras de Lewis para el formaldehído.

Para mostrar la configuración espacial de la molécula utilizamos los orbitales atómicos como se muestran en la figura 1.10A. Para cada átomo de hidrogeno existe solo un orbital 1s, para el carbono se tiene un hibrido sp^2 y orbitales p_z para cada uno y lo mismo en el caso del oxígeno.

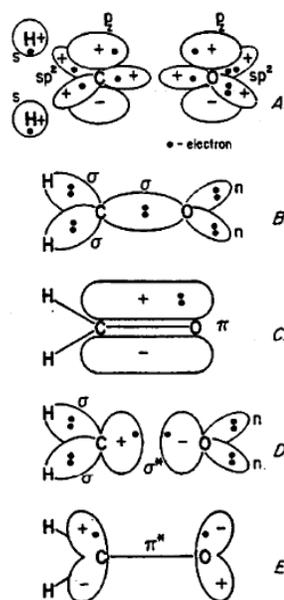


Figura 1.10. Orbitales moleculares del formaldehído.⁷

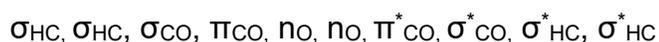
⁷ Imagen adaptada de *The Physics and Chemistry of Color. The fifteen Causes of Color*. K. Nassau. Wiley-Interscience Publications. Wiley & Sons. 1983. New York.

Al combinar todos los orbitales atómicos presentes en la figura 1.10A para generar orbitales moleculares se obtiene el traslape directo de la figura 1.10B. Los enlaces marcados como σ entre C-H y C-O presentan una distribución simétrica de los electrones en el enlace, con la densidad más alta entre un par de átomos. En la figura 1.10B también se observan los electrones no apareados del oxígeno en orbitales conocidos como n .

En la figura 1.10C el enlace sigma se muestra como una línea conectora entre los dos átomos. Se observa la forma en que los orbitales atómicos p_z se combinan para formar orbitales moleculares tipo π .

La figura 1.10D es un orbital σ^* (sigma de anti-enlace) que es consecuencia de cambiar los signos de la función de onda que define este orbital atómico. De igual forma si los signos que definen los orbitales p_z en la figura 1.10A se cambian, se obtendrá el orbital π^* mostrado en la figura 1.10E.

Escribiendo los variados orbitales en la secuencia de la energía se obtiene, a partir de la energía más baja:



Esta teoría del orbital molecular tiene la ventaja de que puede ser descrita de forma no matemática para dar información sobre el mecanismo de absorción de la luz visible. Todos los orbitales de enlace y no enlace se encuentran llenos y todos los de anti-enlace están vacíos, con ello se tiene la molécula en el estado estable de menor energía. En este caso los orbitales no enlazantes son orbitales atómicos en otras moléculas estos pueden ser orbitales moleculares. El arreglo de orbitales se muestra en la figura 1.11.

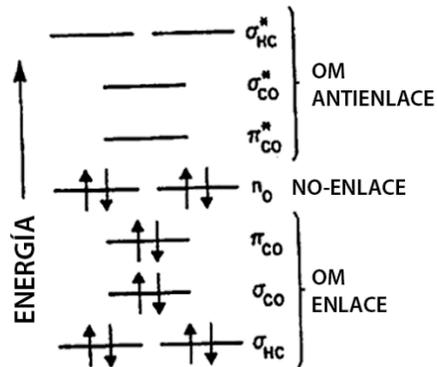


Figura 1.11. Esquema de ocupación de niveles energéticos para el estado basal del formaldehído.
8

Arreglando el esquema de la figura 1.11 e ignorando información irrelevante, se genera el esquema de la figura 1.12 en donde se han juntado los niveles n y se han omitido todos los demás orbitales con excepción de los más altos ocupados y los dos más bajos desocupados, que se representa $\pi^2 n^4 \pi^{*0} \sigma^{*0}$.

De manera habitual, se emplea el acrónimo HOMO para el orbital más alto ocupado (highest occupied molecular orbital) y LUMO para el orbital más bajo desocupado (lowest unoccupied molecular orbital). La transición entre HOMO y LUMO que corresponde a la absorción de la cantidad menor de energía está dada por $n \rightarrow \pi^*$, otras transiciones que tiene absorciones más energéticas son $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \sigma^*$.

⁸ Imagen adaptada de *The Physics and Chemistry of Color. The fifteen Causes of Color*. K. Nassau. Wiley-Interscience Publications. Wiley & Sons. 1983. New York.

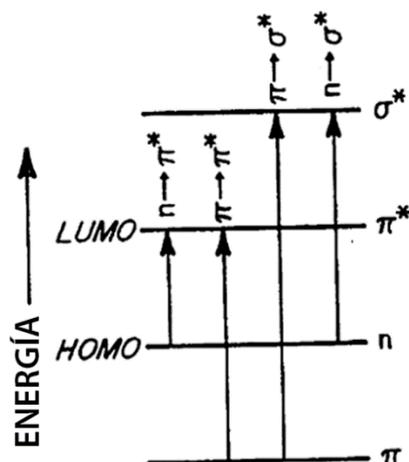


Figura 1.12. Transiciones a estados de mayor energía (estados excitados).⁹

Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en el caso del formaldehído producen una intensa absorción en el ultravioleta a 185 nm mientras que las $n \rightarrow \pi^*$ ocurren más cerca del intervalo visible a 290 nm pero son muy débiles debido a las distintas simetrías que presentan los orbitales.

Como se mencionó anteriormente adicionando un sistema conjugado C-C se puede producir un corrimiento batocrómico, esto ocurre debido a que los niveles π y π^* se juntan mientras que el nivel n se mantiene en su lugar. Para los colorantes naturales estas transiciones electrónicas caen en el intervalo de la luz visible y por lo tanto estas sustancias presentan color.

1.3 Espectroscopía de infrarrojo cercano (IRC)

La espectroscopía de infrarrojo cercano (IRC) es una espectroscopía vibracional complementaria a la de infrarrojo medio (IRM) y Raman. Cubre el intervalo de número de onda adyacente al IRM y se extiende hasta la región visible.

⁹ Imagen adaptada de *The Physics and Chemistry of Color. The fifteen Causes of Color*. K. Nassau. Wiley-Interscience Publications. Wiley & Sons. 1983. New York.

Es por ello necesario abordar esta espectroscopía desde el contexto de las espectroscopías vibracionales. El IRC a diferencia de IRM generalmente se presenta en longitud de onda, sea esta en nanómetros o micrómetros.

Históricamente el descubrimiento de esta región del espectro se da en 1800 por Herschel ³³ pero comienza a tomar importancia a partir de la década de los ochenta del siglo XX. A diferencia de IRM, la técnica IRC no ha sido explotada en distintos campo de la investigación. Es hasta las últimas décadas y con el desarrollo de métodos quimiométricos eficientes y el desarrollo de fibras ópticas y sondas que se ha considerado a IRC como una verdadera herramienta de análisis físico químico importante.

Las absorciones IRC se basan en sobretonos y combinaciones vibracionales de la molécula investigada y, debido a su probabilidad de transición inferior, las intensidades suelen disminuir en un factor de 10 a 100 por cada paso del fundamental al siguiente sobretono.

Estas características conducen a diferentes respuestas de la misma vibración molecular según la técnica aplicada a esta. La figura 1.13 resume las transiciones en un diagrama de energía potencial (v) para el caso de estas tres espectroscopías vibracionales (IRC, IRM y Raman).

Estas diferentes condiciones de excitación conducen a la complementariedad de las técnicas Raman e IRM como herramientas de elucidación estructural, porque la espectroscopía Raman se centra principalmente en las vibraciones de grupos funcionales homonucleares (por ejemplo, C=C, C-C y S-S), mientras que las absorciones más intensas en IRM se deben a grupos polares (por ejemplo, C-F, Si-O, C=O y C-O).

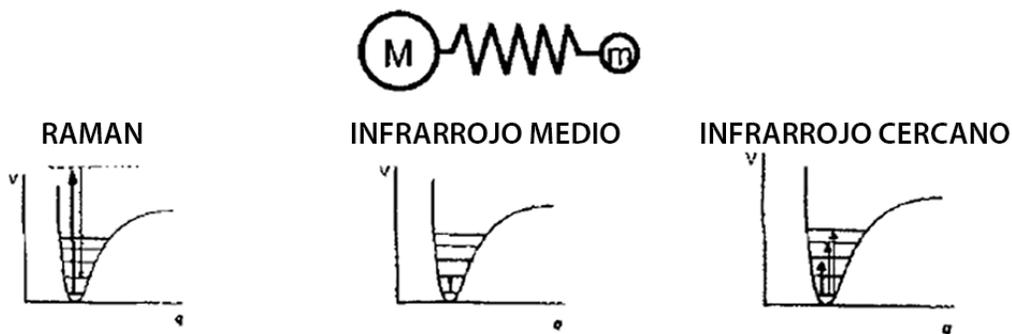


Figura 1.13. Transiciones de energía potencial en el caso de Raman, Infrarrojo medio (IRM) e Infrarrojo cercano (IRC).¹⁰

En forma simplificada, la espectroscopía IRC requiere - además del cambio del momento dipolar - una gran anarmonicidad mecánica de los átomos que vibran. Esto se hace evidente a partir del análisis de los espectros IRC de una gran variedad de compuestos, en donde los sobretonos y combinación de C-H, O-H y N-H dominan el espectro, mientras que los armónicos correspondientes a las más intensas absorciones fundamentales IRM rara vez son observados.

Una de las razones para este fenómeno es sin duda el hecho de que la mayor parte de los grupos X-H absorben a números de onda $> 2000 \text{ cm}^{-1}$ de modo que sus primeros armónicos aparecen en la gama de frecuencias IRC. Los grupos polares que conducen a las más intensas absorciones fundamentales en la IRM, por otra parte, por lo general absorben a números de onda $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, de modo que su primer (y algunas veces superior) sobretono todavía ocurren en la región IRM.⁴¹⁻⁴³

¹⁰ Imagen adaptada de *Near-Infrared Spectroscopy Principles, Instruments, Applications*. H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H. M. Heise. 2002.

Capítulo 2 Pigmentos y colorantes

2.1 Pigmentos de uso común.

Un pigmento es un material sólido que da color a otro, de grano fino y esencialmente insoluble en su medio de aplicación. Normalmente se han utilizado sustancias orgánicas como ese medio fluido que requiere un pigmento para ser aplicado. Los pigmentos inorgánicos naturales, obtenidos principalmente de fuentes minerales, se han utilizado como fuentes de color desde los tiempos prehistóricos y unos pocos, especialmente los óxidos de hierro, son de importancia en la actualidad.⁴⁴

En el periodo neolítico surgen las primeras aplicaciones relacionadas con la transformación artificial de los materiales. Del control de la tecnología del fuego derivan las aportaciones en el campo artístico y cultural de este periodo histórico. Por otro lado, ya en el siglo IV a. C. fue conocido el carácter corrosivo del vinagre sobre el cobre o el plomo lo que permitió obtener pigmentos de gran interés artístico, como lo son el resinato de cobre, el verdigris o el blanco de plomo y cuyo uso se mantuvo hasta el desarrollo de materiales sintéticos en el siglo XX.⁴⁵

Muchos minerales fueron utilizados en la antigüedad para pintar. Principalmente el ocre rojo [hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)], ocre amarillo [goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y limonita $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$], negro de carbón y blanco de calcita (CaCO_3). Usualmente éstos procedían de yacimientos próximos al lugar de ejecución de la obra. Asimismo, el hombre fue capaz de extraer sustancias de carácter tintóreo a partir de plantas, insectos y moluscos, que se conocen como colorantes. Estos avances surgen en las civilizaciones mesopotámica y egipcia. Para teñir utilizaban sustancias que permiten una adecuada interacción del colorante y la fibra para su fijado.⁴⁶

Los colorantes se discuten en capítulo aparte. Sin embargo, existen compuestos complejos elaborados con colorantes que son conocidos como pigmentos laca y que fueron elaborados también en la antigüedad. Los pigmentos laca son complejos quelato generados a través de reacciones químicas entre un compuesto orgánico colorante y sales de aluminio y calcio que fueron elaborados

por diversas escuelas artísticas con el conocimiento adquirido a la hora de teñir y de la mano de la alquimia.^{47,48}

En Mesoamérica además de estos compuestos organometálicos conocidos como lacas se conocía muy bien el procedimiento para generar compuestos híbridos coloridos con características resistentes. El azul maya es el más famoso de este tipo de pigmentos y es un complejo formado por la interacción de un orgánico llamado índigo y una arcilla conocida como palygorskita. Este pigmento presenta características de estabilidad estupendas, resiste ataques ácidos o de álcali así como condiciones extremas de humedad y temperatura, de ahí su permanencia en diversos contextos.⁴⁹⁻⁵² Hoy se tiene noticia de otros colores que los mayas pudieron generar como son el amarillo y posiblemente el rojo.

Las sustancias inorgánicas han sido ampliamente estudiadas y es posible identificarlas *in situ*. Existen diversas técnicas para el estudio de sustancias inorgánicas y que por su naturaleza se dividen en técnicas elementales o atómicas como fluorescencia de rayos X (XRF) o técnicas con aceleradores de partículas (PIXE, PIGE, RBS) así como técnicas cristalográficas como difracción de rayos X (XRD) que permiten conocer la estructura cristalina y con ello el tipo de mineral.

Además de estas técnicas cristalográficas y elementales se han utilizado otras espectroscopías como espectroscopías infrarroja (FTIR) y Raman que ayudan a obtener información molecular y actualmente FORS que es también de gran ayuda en el estudio de patrimonio.

Diversos aceites y resinas fueron utilizados con la finalidad de aglutinar pigmentos, como ya se había mencionado. Las sustancias minerales cuya propiedad más importante es dar color a otra no pueden ser utilizadas por sí solas para pintar, sino que requieren de un medio fluido que permita esparcirlas sobre otra superficie. El uso de este tipo de sustancias orgánicas hace que sea muy complicada la interpretación con técnicas moleculares como el FTIR considerando además la degradación natural que los objetos han sufrido a lo largo de su vida; y

es complicado, también ya que hay que considerar posibles restauraciones antiguas o actuales que emplean este tipo de compuestos.

Los colores logrados al utilizar pigmentos son amplios: amarillos, rojos azules, verdes y tonalidades del sepia al café pueden ser logrados utilizando en su mayoría minerales aunque también se acostumbra el uso de tierras ricas en óxidos y los óxidos puros como fuente de color.

Los pigmentos utilizados por uno u otro artista pueden estar muy ligados al lugar de origen del artista, ya que se utilizaban compuestos cercanos como materias primas; pero también se realizaba una intensiva importación y exportación de materiales y pigmentos de regiones lejanas. Las tierras de algunas regiones cuentan con colores llamativos que podía atraer a más de uno con la finalidad de utilizarlos en actividades artísticas.

Entre los compuestos inorgánicos rojos, naranjas y cafés más utilizados se encuentran los minerales como el cinabrio (HgS), el minio (Pb_3O_4), algunos compuestos de arsénico como rejalgá (As_4S_4) y una buena cantidad de óxidos de hierro (figura 2.1), el más común de los óxidos de hierro rojos es la hematita (Fe_2O_3).



Figura 2.1. Minerales rojos utilizados como pigmentos. De izquierda a derecha: cinabrio (HgS), minio (Pb_3O_4) y rejalgá (As_4S_4). ¹¹

¹¹ Imagen tomada de <http://www.mineral-s.com/rejalgar.html>.
<https://quimimol.wikispaces.com/CINABRIO%2C+2000+a%C3%B1os+extrayendolo+en+Almad%C3%A9n>.

Tanto el cinabrio como el minio y el rejalgal son semiconductores por lo que su color se debe a la absorción que se da entre las bandas electrónicas de valencia y conducción. Mientras tanto los óxidos de hierro deben su color a la separación energética de orbitales generada dentro de la teoría del campo ligante así como a mecanismos de transferencia de carga, este último entre Fe^{3+} y O^{2-} o ligantes OH^- .

También se acostumbra poner algunas tierras y pigmentos en presencia de calor con el afán de quemarlos para generar colores más oscuros. En FORS los colores más oscuros generan problemas para interpretar los espectros por lo que las tierras tostadas y negras son difíciles de caracterizar.

Entre los pigmentos amarillos más utilizados de nuevo se encuentran óxidos de hierro pero en este caso en forma de goetita $\alpha\text{-FeOOH}$ (figura 2.2) que presentan un comportamiento espectroscópico parecido a los pigmento rojos y similar composición.⁵³

Existen otros minerales que se utilizaron para los colores amarillos como es el oropimente (As_2S_3), litargirio y masicotita ambos PbO , o los muy usados estannatos de plomo conocidos como amarillo de plomo estaño.

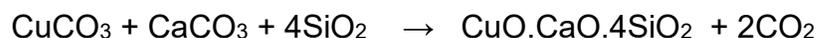


Figura 2.2. Minerales amarillos utilizados como pigmentos. Goetita y oropimente. ¹²

¹² Imagen tomada de https://www.ecured.cu/El_Oropimente, <https://kaiajoyasuruguay.blogspot.mx/2014/08/un-mineral-nada-raro-la-limonita.html>

Entre los pigmentos de color azul más populares se encuentran la azurita que es un mineral de cobre emparentado con la malaquita de fórmula $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. El lapislázuli es una piedra semipreciosa compuesta por los minerales lazurita, silicato cálcico, wollastonita, calcita y pirita. También fueron utilizados compuestos amorfos como el esmalte que es un compuesto vítreo con cobalto que es el que da la tonalidad azul y que aparece en el Renacimiento ligado a la tecnología de producción del vidrio.

El azul egipcio (figura 2.3), probablemente, el primer pigmento sintético de la historia. Se trata de un producto que se obtiene por fusión a unos 850°C aproximadamente, mediante una mezcla de arena (SiO_2), calcita (CaCO_3), mineral de cobre (malaquita o azurita) y natrón. La síntesis del azul egipcio puede esquematizarse como:



La mayor parte de los investigadores está de acuerdo en que la composición química del azul egipcio es: $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$



Figura 2.3. Minerales azules: azurita y lapislázuli y figurillas de azul egipcio¹³

¹³ . Imagen tomada de <http://fuensantasantos.blogspot.mx/2012/04/el-escarabajo-magico-egipcio.html> | <https://conexioncristalina.wordpress.com/2011/12/07/azurita-fuerza-celestial-que-quebra-los-bloqueos/>

Para los colores verdes se han utilizado de igual forma compuestos de cobre como el mineral malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, además de tierras locales que por su composición presentan esta coloración. En la Edad Media los alquimistas lograron generar un compuesto verde a partir de resinas y residuos de minerales verdes, pigmento conocido como resinato de cobre.

En la literatura del siglo XVII son mencionados otros pigmentos de cobre de origen sintético; se trata del azul verditer $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ y el verde verditer $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. El primero es la versión sintética de la azurita y el segundo de la malaquita. El azul verditer se conoce también como verditer de Refiner, azul de plata, azul bice, azul de cenizas y azul de montaña, entre otras denominaciones.

Existen numerosas recetas para su preparación, pero la más importante hace referencia a la adición de cal o potasa y sal amónica (NH_4Cl) a una disolución de una sal soluble de cobre, como por ejemplo, vitriolo azul [sulfato de cobre (II) pentahidratado - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]. El proceso va acompañado de la precipitación del pigmento $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$. Este producto fue considerado el sustituto más económico de la azurita y el azul lapislázuli; ha sido identificado en manuscritos iluminados de origen inglés de principios del siglo XVII y su uso se extiende a lo largo del siglo XVIII.

Hasta finales del siglo XIX este tipo de materiales junto con los colorantes de origen orgánico fueron los más utilizados en la actividad artística. En 1856 Perkin sintetiza el primer pigmento orgánico generado a nivel laboratorio, la anilina morada ó malveína, con lo que el arte da un giro total al tener acceso a muchos más productos y muchos más económicos en algunos casos.

Los pigmentos y colorantes han sido utilizados durante toda la historia de la humanidad y, desde la antigüedad (tabla 2.1), han estado directamente asociados a las manifestaciones culturales de las distintas civilizaciones. Por la belleza de su colorido y las dificultades de su preparación, tradicionalmente, algunos han tenido una correspondencia simbólica relacionada con el poder, estatus social y situación

económica. En muchos casos, incluso constituyeron un importante artículo de comercio ^{43,45,47}.

Tabla 2.1. Pigmentos naturales y sintéticos antiguos

Color	Pigmento	Otros nombres	Fórmula
Rojo	Hematita	Almagre Ocre rojo	Fe_2O_3
	Cinabrio	Bermellón	HgS
	Realgar	Sulfuro d arsénico	As_4S_4
Naranja	Minio	Tetróxido plomo Azarcón	PbO_4
	Jarosita	Almagra	$\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Amarillo	Goetita	Ocre amarillo	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$
	Oropimente	Amarillo real	As_2S_3
	Estanato de plomo	Amarillo Pb-Sn I Amarillo Pb-Sn II	PbSn_xO_y $\text{PbSn}_x\text{O}_y + \text{Si}$
Verde	Malaquita	Verde bremen	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
	Resinato de Cu		
	Tierras verdes		
Azul	Azurita	Azul bremen	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
	Lapislázuli	Azul lazuli	$\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}\text{S}$
	Esmalte	Azul cobalto	
	Indigo	Añil	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

2.2 Colorantes orgánicos mexicanos.

Una buena cantidad de colorantes de origen natural han sido utilizados en distintos periodos en el actual territorio mexicano. Desde épocas prehispánicas se han utilizado extractos de plantas, insectos y/o moluscos para lograr dar colores a muy diversas expresiones a lo largo y ancho de nuestro país, y a lo largo del mundo.

Con la llegada de los españoles al continente americano se generó un gran intercambio de bienes y materias primas. Uno de estos que fue sumamente apreciado durante los siglos XVI al XVIII fue la conocida como grana cochinilla.

En Mesoamérica existían una gran variedad de colores y también de usos, como son: la decoración facial, el adorno de deidades, la pintura en cerámica, la pintura mural y escrita o la tintura de textiles.

En el arte textil se tenían avances importantes al grado de que ya se conocía de los mordentes para obtener los tintes firmes y se utilizaban como tales el alumbre, el carbonato de sodio, el *tequesquite*, compuestos de nitrato, cloruro, sulfato y bicarbonato de sodio, que se obtenía de la destilación de aguas de los lagos en el que se había depositado.

También se utilizaban los mordentes vegetales como el *techuate* (*Conostegia xalapensis*), el *sanacoche* (*Cucurbita radicans*), y el *shishi* o *Agave lecheguilla* que también se utiliza para el lavado de las telas.

Se obtenían como tonos, a partir de los colorantes naturales, el rojo: del achiote, de la cochinilla, del palo de Campeche y otros; el amarillo: de la corteza del encino y de la cuscuta; el añil daba el azul; el café: con *Quercus* y la *Usnea* y el negro: del mezquite, del guayabo quemado y de la tierra ferrosa.

Los colores compuestos se obtenían de distintas flores, frutos, cortezas y raíces. Los análisis espectroscópicos de algunos códices revelan la utilización de sobre todo colorantes de origen vegetal para obtener los tonos negro, rojo, amarillo y el azul y los mixtos verde y gris.

Fray Bernardino de Sahagún¹ transmite la noticia de la existencia de la profesión de tintoreros y también informa como se vendían en grandes cestos los colorantes en el mercado. Cronistas e historiadores coinciden en la importancia que tenía el color dentro de la cultura indígena, lo que se demuestra en todas las expresiones artísticas como la cerámica, la pintura mural, la escultura y escritura en

códices e incluso las danzas tradicionales que con sus coloridas vestimentas incluyen al arte textil en movimiento.

El índigo y la cochinilla son los dos colorantes orgánicos mesoamericanos más conocidos (sin embargo, el índigo ha sido elaborado en distintas áreas del mundo, siendo la más antigua de la que se tenga registro en la India; de hecho el nombre índigo proviene de la palabra griega *indikon* la cual pasa a los romanos como *indicum* y eventualmente al Español índigo).

El “añil flora” o azul índigo es uno de los principales colorantes a nivel mundial y a lo largo de la historia. El índigo es extraído de varias leguminosas del género *Indigofera*, entre ellas destacan: *Indigofera tinctoria*, *Indigofera suffruticosa*, *Indigofera mexicana*, entre muchas variedades más; en la actualidad este pigmento está ampliamente distribuido en la industria de la vestimenta, más específicamente es el color que se le da a la industria de los “blue jeans”.

Al principio sólo se untaba la masa de hojas frescas sobre la tela; después se encontró que añadiendo ceniza a una solución del tinte, el color azul era más intenso y firme. Posteriormente, al paso del tiempo y el avance de las técnicas, se obtuvo una pasta azul llamada “añil flora” que es más fácil de manejo que la hoja fresca y que resulta con acabados de mayor calidad en la tinción.

En 1880, Bayer descubrió el añil, determinando su estructura química en 1883, mientras que en 1897 se logró la síntesis del pigmento índigo en laboratorio. En cuanto a la química del añil, hoy día se conoce que el añil o índigo natural contiene un glucósido incoloro llamado Indicán (Figura 2.4 a), éste se hidroliza enzimáticamente liberando el compuesto conocido como indoxilo (Figura 2.4 b). La estructura química del pigmento añil se muestra junto con otros pigmentos en la tabla 2.2.

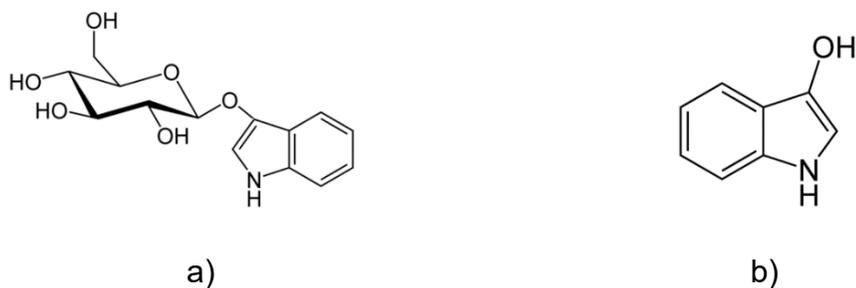


Figura 2.4. Estructura molecular de los compuestos, a) Indicán y b) indoxilo.

Comúnmente el índigo en objetos prehispánicos se encuentra formando el conocido como pigmento “azul maya”, una especie de pigmento híbrido obtenido mediante la combinación de índigo y paligorskita. Los pigmentos-laca son una mezcla de colorantes naturales con algunos minerales, haciendo a estos compuestos gozar de alta estabilidad por lo que son muy resistentes a condiciones extremas de temperatura, humedad, ataques ácido-álcali, incluso oxidaciones. Este pigmento será discutido con mayor detalle en la sección de pigmentos híbridos.

Quizá de los aportes más representativo que México ha dado al mundo es el colorante natural conocido como grana cochinilla.⁵³⁻⁵⁶ La cochinilla (*Dactylopius coccus*) es un insecto parásito de plantas como los nopales o tunas (*Opuntia*). Se le conoce con el nombre de cochinilla del carmín, grana, cochinilla grana y en náhuatl: *nocheztli* o *tlapolnocheztli*.

Al igual que todos los demás miembros del género *Dactylopius*, es originario de América, pero existe una disputa acerca de su zona de origen, porque su área de distribución en tiempos históricos comprende tanto México y el sur de Estados Unidos como Perú y los países vecinos.

Sin embargo, es en la Nueva España en donde este pigmento natural ve el esplendor de su extracción y comercialización, al grado de ser después de los metales preciosos el producto de mayor valor para los europeos. En la época colonial de México, se llevó a cabo la mayor explotación de la grana cochinilla. El agente químico encargado de dar el color es conocido como ácido carmínico (AC)

(figura 2.5). Este pigmento es ampliamente utilizado en la industria de la belleza en labiales y otros productos cosméticos así como en la alimentaria.⁵³

Sin embargo, hoy en día el uso de este color ha sido remplazado en estas industrias por colorantes sintéticos de menores precios como las alizarinas, que generan colores de los rojos al morado.

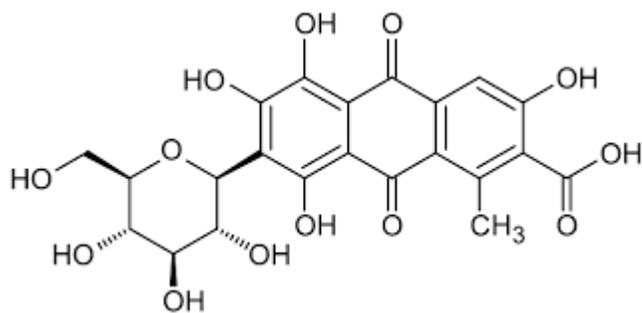


Figura 2.5. Estructura química del ácido carmínico.

A pesar de que estos dos pigmentos -índigo y cochinilla- sean los más importantes no son los únicos. Se tiene el conocimiento por distintas fuentes históricas de más de veinte colorantes y pigmentos de origen mexicano que prácticamente nunca han sido estudiados,^{1,3-7,57} en algunos casos no se conoce la estructura química del compuesto que da el color, dejando un amplio campo de investigación.

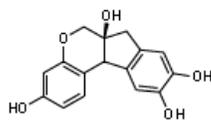
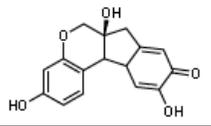
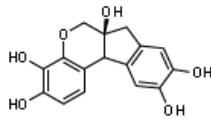
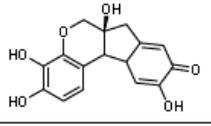
La tabla 2.2 presenta una lista de colorantes mexicanos con su nombre común y en algunas lenguas vernáculas mexicanas, además muestra las estructuras químicas de las moléculas cromóforas y enlista algunas fuentes naturales que han sido utilizadas a lo largo de la tradición artística mexicana.

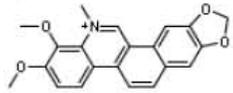
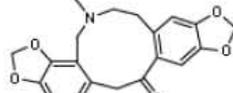
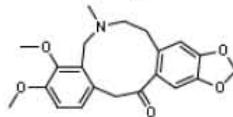
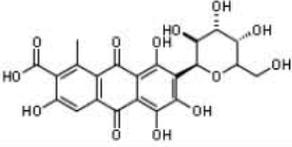
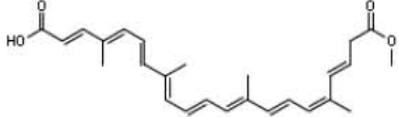
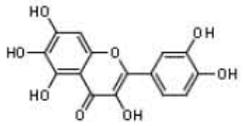
Para el colorante rojo *ezquahuitl* no se conoce su fuente natural y no se le puede hacer corresponder con ninguno de los colorantes aún en uso en México, mientras que se encontraron cuatro posibles fuentes del azul *matlalli*⁹⁴. Por esto no se incluyen en la tabla los componentes químicos de estos colorantes.⁵⁸

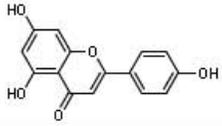
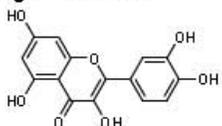
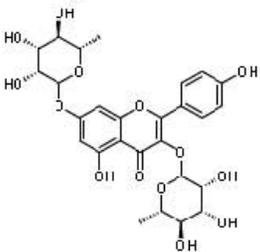
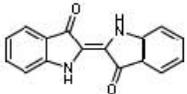
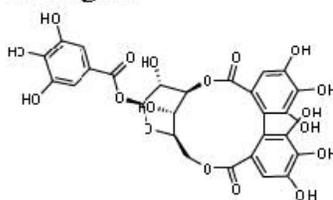
Para el colorante *cococxihuitl* no se ha aislado e identificado la molécula responsable del color, pero se han identificado al menos tres alcaloides en extractos de estas plantas ⁵⁹ los que se incluyen en la tabla 2.2. En cuanto a *zacatlaxcalli* se ha incluido la estructura de la quercetina en base con resultados no publicados de otros investigadores mexicanos. ⁶⁰

Se presentan detalles de los siguientes colorantes: muilte, zacatlaxcalli, cempazúchitl y el axiote, siendo estos junto al índigo y cochinilla en los que este trabajo centrara su atención. Estos colorantes son representativos de los tonos azules (*muilte; índigo*), amarillos (*zacatlaxcalli; cempazúchitl*) y rojos (*cochinilla; axiote*).

Tabla 2.2. Colorantes de origen mexicano.

Color	Nahuatl	Fuente	Común	Estructura química
Rojo	Ninguno	<i>Caesalpinia echinata</i>	Palo de Brasil	<p>Brasilina</p>  <p>Brasileína</p> 
Rojo	Posiblemente <i>quamochitl</i>	<i>Haematoxylum campechianum</i>	Palo de Campeche	<p>Hematoxilina</p>  <p>Hemateína</p> 

Color	Nahuatl	Fuente	Común	Estructura química
Rojo	<i>Cococxihuitl</i>	<i>Bocconia arborea</i>		<p>Queleritrina</p>  <p>Protopina</p>  <p>Alocriptopina</p> 
Rojo	<i>Ezquahuitl</i>	Desconocido	<i>Chuh cakché</i> , Palo de sangre	Desconocido
Rojo	<i>Nocheztl</i>	<i>Dactylopius coccus</i>	Cochinilla	<p>Ácido carmínico</p> 
Rojo, naranja y amarillo	<i>Achiotl</i>	<i>Bixa orellana</i>	Achiote, bijol, annato	<p>Bixina</p> 
Amarillo	<i>Cempoalxóchitl</i>	<i>Tagetes erecta</i>	Cempazúchitl	<p>Quercetagetina</p> 

Amarillo	<i>Xochipalli</i>	<i>Cosmos sulphureus</i>		Apigenina 
Amarillo	<i>Zacatlaxcalli</i>	<i>Cuscuta americana</i>		Quercetina 
Color	Nahuatl	Fuente	Común	Estructura química
Azul	<i>Mutlalli o matlalín</i>	<i>Confuso: Guaiacum coulteri Commelina celestis, Cissus sicyoides o Calliandra gracilis</i>		Desconocido
Azul	<i>Mohuitli</i>	<i>Jacobinia spicigera</i>	Muitle	Kaempferitrina 
Azul	<i>Xiuhquilitl</i>	<i>Indigofera suffruticosa</i>	Índigo	Índigo 
Negro	<i>Nacazcolotl</i>	<i>Caesalpinia coriaria</i>		Corilagina 

El muitle o sacatinta se extrae de la *Jacobina spicigera* y produce tonalidades del azul al púrpura hasta morado o verde. Existe cierta controversia sobre la estructura del colorante presente en el muitle, se ha llegado incluso a afirmar que se trata del índigo.⁶¹ Sin embargo, se puede afirmar por trabajos recientes que el colorante presente en las hojas del muitle es la antocianina kaempferitrina.⁶²

Entre los amarillos se pueden mencionar el cempazúchitl, el zacatlaxcalli, y dependiendo del mordente y las condiciones de preparación, el axiote que puede dar lugar a tonalidades del amarillo al rojo pasando por distintos anaranjados. El axiote es utilizado ampliamente como colorante alimenticio, sobre todo en la península de Yucatán. Su colorante principal es el caroteno bixina, que se extrae a partir de las semillas de la *Bixa orellana*.

A partir del cempazúchitl (*Tagetes Erecta*) se extrae la quercetagina, un flavonoide utilizado comúnmente para lograr tonos amarillos. La flor del cempazúchitl en México tiene un profundo significado durante las festividades del día de los muertos en los altares, pero es también ampliamente utilizado como colorante en la industria alimenticia, de hecho es el tono amarillo-naranja que se utiliza para darle color a las carnes de los pollos.

El zacatlaxcalli es otro colorante amarillo, que se extrae de *Cuscuta americana*, una planta parásita que abunda luego de la temporada de lluvias y que puede encontrarse en diversas partes del país.^{58, 60} Como ya se mencionó, estudios recientes, parecen confirmar que su principal colorante es un flavonoide, en este caso la quercetina.

En general, todos estos tintes colorantes son moléculas polares que además contienen dobles enlaces conjugados, es decir, nubes de electrones π deslocalizados a lo largo de éstas y que son los responsables de su poder colorante.

Por la presencia de esta nube electrónica π deslocalizada, éstas moléculas son también en su mayoría fuertemente fluorescentes, propiedad que será utilizada por

este trabajo para la identificación de los tintes, ya que cada molécula se caracteriza por tener fluorescencias distintivas.

2.3 Pigmentos híbridos.

Los colorantes naturales son en general compuestos polares que por tanto son hidrosolubles. Debido a sus propiedades químicas estos compuestos pueden ser utilizados únicamente en algunas aplicaciones acuosas en arte, por ejemplo acuarela o fresco.

Sin embargo, para ser usados en técnicas como el óleo es necesario transformarlos en compuestos que no sean solubles en agua y que puedan combinarse con los aglutinantes. A esta clase de pigmentos híbridos se les conoce como pigmentos laca y han sido generados por importantes escuelas de pintores a través de la historia.

Existen procesos sencillos (conocidos desde la antigüedad) que permiten transformar estos compuestos solubles en pigmentos insolubles. En general estos procedimientos consisten en adsorber el compuesto orgánico sobre un soporte inorgánico, el cual debe ser relativamente inerte, transparente o blanco.

Este soporte tradicionalmente es un compuesto amorfo de alumina hidratada, el cual fija el colorante a través de complejos formados por el ion aluminio (Al^{3+}) que es un proceso análogo al mordentado en teñido textil. Es común el uso de otro tipo de soportes, compuestos de aluminio ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) o calcio (CaCO_3) son también utilizados para este fin. ^{63,64}

El color final que se logra obtener por la adsorción del colorante sobre el sustrato depende en gran medida de la receta que se siga, es decir, la extracción del colorante, el tipo de sustrato y su pureza, y otras sustancias que puedan adicionarse ya sea de forma consciente o inconsciente en el proceso, lo que influirá en las características físico químicas del producto final.

Los colorantes rojos más utilizados para la preparación de pigmentos laca son la alizarina proveniente de la planta conocida como Rubia (*Rubia tinctorum*), el palo de Brasil (*Caesalpinia echinata*) o *Caesalpinia sappan*, así como los colorantes de insectos principalmente la cochinilla mexicana (*Dactylopius coccus*), la cochinilla polaca (*Porphyrophora hamelli*), el kermes en el Mediterráneo (*Kermes vermilio*) y el insecto laca (*Kerria lacca*) del cual toman su nombre este tipo de pigmentos. ⁶⁵⁻⁶⁶

Entre los colorantes amarillos más utilizados para la creación de pigmentos laca se encuentra la gualda (*Reseda luteola*) en Europa. En Mesoamérica existen datos del uso de zacatlaxcalli (*Cuscuta sp*) que también fue utilizada en la región maya para generar un pigmento amarillo con las características del azul maya. ⁶⁷

En el caso de los azules la creación de lacas no era necesaria debido a que por su estructura el índigo no es soluble en agua por lo que puede ser considerado un pigmento directo. Sin embargo, recordemos que en Mesoamérica se generaba con este compuesto orgánico el azul maya.

Entre las propiedades más destacadas del azul maya se encuentra su resistencia al ataque de la acción tanto de ácidos como de bases, su resistencia al paso del tiempo, así como a condiciones extremas de humedad, temperatura y exposición al sol.

Es gracias a la resistencia de este pigmento que obras maestras del mundo maya pueden seguir siendo apreciadas hoy en día, como se observa en la pintura mural de la ciudad maya de Bonampak, Chiapas en México.

El azul maya es una estructura cristalina (paligorskita) en la cual se han ocupado los canales y huecos de la red por moléculas del compuesto orgánico índigo. Se han sugerido estructuras para este compuesto y en la figura 2.6 se muestra la sugerida por Lima *et al.*⁶⁸

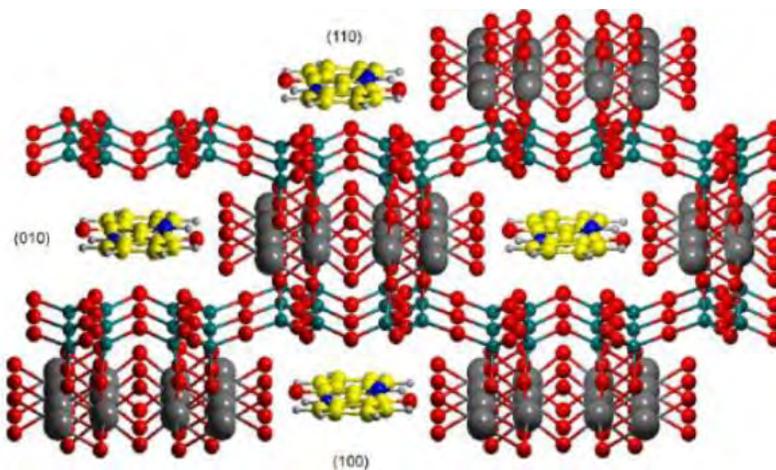


Figura 2.6. Estructura del compuesto azul maya. En rojo y negro se muestra la red de palygorskita y en amarillo la molécula de índigo. Se muestran los planos cristalográficos (110), (010), (100).⁶⁸

Desde el punto de vista químico los pigmentos laca son compuestos quelato de la molécula crómofores y el ion Al^{3+} . Se han propuesto varios modelos de estos compuestos, siendo el más aceptados para las antraquinonas el enlace con el centro metálico va mediante grupos carbonilo ($-C=O$) e hidroxilo ($-OH$).⁶⁹⁻⁷³ En la figura 2.7 se observa el complejo formado entre la alizarina y el Al^{3+} .

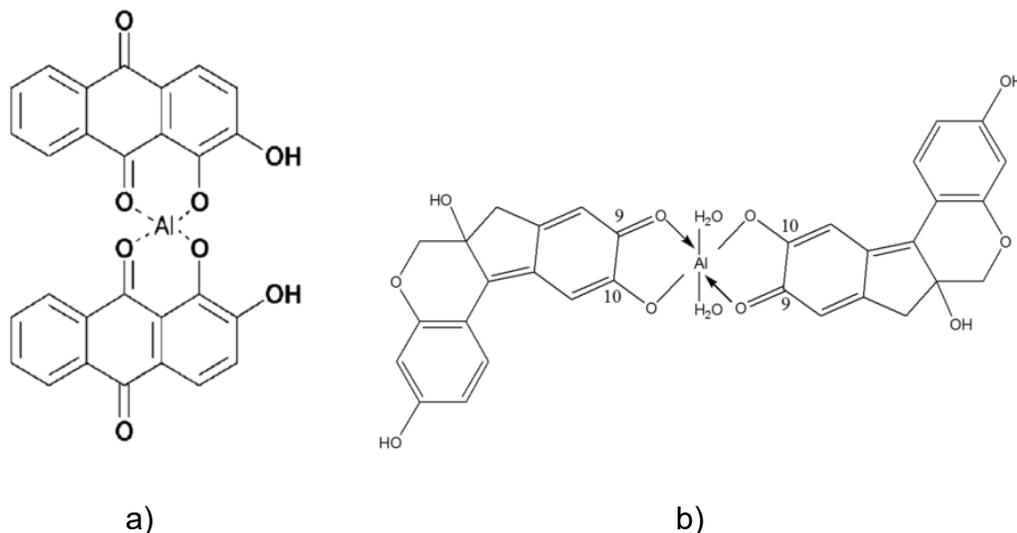


Figura 2.7. Estructura de un complejo quelato de pigmentos laca con a) alizarina, b) brasilina y el catión Al^{3+} .

Capítulo 3 Espectroscopías para estudios de obras de arte

3.1 Espectroscopías FTIR, Raman y FORS.

El caso de tintes y colorantes orgánicos se ha incluido recientemente en el estudio de piezas importantes, espectroscopías moleculares tales como el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopía Raman, que además de detectar cambios vibracionales, detecta los movimientos rotatorios de las moléculas orgánicas, han sido incluidos en el estudio de patrimonio.

Además actualmente se están implementando nuevas técnicas a este tipo de metodologías como por ejemplo con el uso de fibras ópticas FORS (*Fiber optics reflectance spectroscopy*)⁷⁴ y el uso de nanopartículas metálicas para amplificar las señales o el uso de flujos de He para minimizar los efectos del láser en superficie en espectroscopía Raman.⁵⁸

En cuanto al uso de fibras ópticas específicamente en la zona correspondiente a la frecuencia de infrarrojo, en 2010 Ploeger, *et al.* utilizó espectroscopía de absorción para estudiar platos de vidrio pintados provenientes de la colección del *Museo Nazionale del Cinema* en Torino, Italia.⁷⁵

Casanova^{76,77} estudia pigmentos orgánicos de origen mexicano por medio de espectroscopía Raman. Quizá el principal problema que presenta esta técnica es que los láseres de los equipos generan fenómenos de fluorescencia que en muchos casos no permite un análisis e interpretación precisos. Sin embargo, para superar este inconveniente se cuenta con la aplicación específica de SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering).

En diversas investigaciones nuestro grupo trabaja la identificación de algunos pigmentos mexicanos como el añil y la cochinilla que son los más conocidos a nivel internacional pero también presenta el de otros menos conocidos como el achiote, el muitle, cempazúchitl y zacatlaxcalli, todos de origen mexicano y muchos de ellos aun en uso.

Por otra parte, en 2010 se presenta el estudio de colorantes orgánicos en fibras, pinturas y vidrios por espectroscopía Raman (SERS)⁷⁸ en donde se estudian los pigmentos alizarina, purpurina, ácido carmínico entre otros varios compuestos ácidos, violeta cristal, entre otros; todos ellos en tonos de rojo a morado. Trabajos similares se han realizado para distintos pigmentos amarillos orgánicos europeos como cúrcuma, morina, emodina, luteolina entre otros en el año 2013 por Mayhew⁷⁹ con el uso de SERS.

Leona *et al*, realizó estudios relativos a pigmentos azules en piezas mayas e identifica el azul maya en la llamada figurilla de Jaina proveniente del estado mexicano de Campeche, la cual se encuentra en *Los Angeles County Museum of Art* (LACMA).⁴⁹ En este estudio también se utilizan las técnicas de UV-Vis-IRC, así como FTIR para probar que es posible distinguir por su estructura electrónica (reflejada en los distintos espectros) al índigo interactuando con el mineral paligorskita en el azul maya.

Concluyen que es posible diferenciar en muestras de interés artístico e histórico entre el pigmento índigo puro y el pigmento elaborado conocido como azul maya por el espectro que se genera con algunas de las técnicas. En UV-Vis FORS identifican exitosamente el pigmento azul maya debido a que el espectro electrónico del pigmento precolombino presenta una banda de absorción en 540-730 nm la cual es ancha e intensa, mientras que esta misma se encuentra entre 420-730 nm para el índigo puro, la cual es más pequeña y delgada.

Sobre este mismo pigmento (azul maya) se han realizado otro tipo de estudios en los que se requiere de la toma y destrucción de muestra pero que arrojan resultados importantes como los de grupo de la Universidad de Valencia^{80,81} quienes han utilizado en el estudio del índigo técnicas electroquímicas. Específicamente han hecho mediciones voltamperométricas para indagar la técnica de preparación del índigo para azul maya. La desventaja en términos arqueológicos e históricos estriba en que este tipo de técnicas electroquímicas requieren de la

toma de muestras, en cantidades similares a las de otras técnicas como HPLC, GC-MS⁸² o RMN.⁸³

Actualmente hay esfuerzos por parte de diversos equipos de investigadores por implementar técnicas de análisis que hoy en día no es posible aplicar *in situ* y de forma no destructiva, ya sea porque son invasivas o porque son demasiado complejas y pesadas como para poder salir de los laboratorios, tal es el caso de la resonancia magnética nuclear o las técnicas con aceleradores de partículas.

3.2 Espectroscopía de emisión UV-Vis. Fluorescencia.

Un trabajo pionero en el uso de la espectroscopía en el intervalo UV-Vis aplicado a problemas de conservación y restauración del patrimonio cultural es el realizado en 1981 por Billmeyer Jr *et al.*⁸⁴ quienes se valen de espectrofotometría de absorción de muestras en solución, dentro del intervalo de longitud de onda comprendido entre 400 a 900 nm, es decir, en el visible e infrarrojo cercano. La identificación fue hecha comparando la forma de la curva experimental con las librerías de curvas referencia de pigmentos orgánicos con las que cuentan. Además hace una clasificación de pigmentos orgánicos y pone especial interés a los medios de disolución.

Sin embargo, la absorción no da suficiente información debido a que en moléculas cromóforas orgánicas se observan bandas muy anchas que combinan movimientos rotatorios y vibracionales. Para evitar este problema se cuenta con el fenómeno de emisión que, a diferencia de la absorción, facilita la identificación de cromóforos.

La espectroscopía de fluorescencia ha sido utilizada desde hace algunos años en el estudio de tintes y colorantes orgánicos en obras de arte y piezas de interés histórico. Ya en 1986 Wallert⁸⁵ se ayuda de un *Kontron Analytical SFM 25*, el cual está diseñado para hacer mediciones en el intervalo de 200 – 800 nm de longitud de onda, con lámpara de Xenón de 150 W. Este estudio está enfocado a

colorantes provenientes de maderas y líquenes y colorantes antraquinónicos, todos rojos.

Wallert concluye que la fluorescencia de los colorantes conlleva a una técnica de identificación de moléculas cromóforas rápida, altamente sensible, y de fácil manejo. Los análisis pueden realizarse en intervalos de concentración del pigmento de 10^{-2} a 10^{-4} $\mu\text{gr/ml}$. Debido a que el medio puede acarrear errores por la presencia de otros cromóforos, que es muy común en extractos naturales y que existen otras moléculas dependiendo de en donde se encuentre la obra de arte (papel, tabla, etc) la identificación será más sencilla en medios como son los textiles, en donde el pigmento no se encuentra tan influenciado por el medio.

Otra ventaja que brinda la fluorescencia comparativamente con la absorción es que en los fenómenos luminiscentes se cuenta con dos parámetros de análisis que son la longitud de onda de emisión y de excitación contra un solo parámetro que es la longitud de onda de absorción.

La espectroscopía por micro fluorescencia ha sido desarrollada de forma importante por Romani en el patrimonio cultural de Italia.⁸⁶⁻⁸⁹ Pigmentos del azul al rojo han sido caracterizados por este equipo de trabajo, entre ellos: índigo, alizarina, purpurina y orceína.

Desde finales de la década de los noventa del siglo pasado, Miliani, Romani y Favaro presentan el estudio del pigmento *Lacca di Robia* (*Madder Lake* en inglés) que se trata de un precipitado sobre óxido de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) de antraquinona y purpurina) y de índigo tanto en su forma natural como sintética, utilizando espectrofotometría y fluorometría.

En este estudio se pone atención a distintos aspectos que influyen en que longitud de onda exacta se presenta la banda correspondiente de absorción/emisión. Consideran el medio adherente, en este caso aceite de lisina para las antraquinonas alizarina y purpurina, también varían el disolvente entre: acetonitrilo, etanol y benceno. Para el índigo juegan con la concentración y la

temperatura en un intervalo de 3.55×10^{-5} a 0.14×10^{-5} mol dm⁻³ y 250-340 K respectivamente.⁸⁸

En un trabajo posterior, dividido en dos partes de 2006 y 2009 respectivamente^{88,89} los investigadores anteriores estudian el colorante orceína; el estudio considera a la orceína en solución, así como aplicado en seda y lana. En este trabajo prueban con dos disolventes: acetonitrilo, en donde describen una absorción máxima de 507 nm, mientras que en etanol sufre un corrimiento al rojo ($\lambda_{\max} = 567$ nm). También reportan la longitud de onda de absorción de las fibras sin colorear (seda y lana) siendo ambas de alrededor de 300 nm; en la literatura varía a mayor energía el valor para la lana entre 250 y 290 nm.

En muchas piezas de arte (sobretudo arte textil) el deterioro por motivos de envejecimiento va acompañado de la contaminación que durante décadas ha generado la influencia de lluvias ácidas, por ello Clementti *et al.* hacen consideraciones de pH utilizando soluciones con pH = 2 y pH = 13. Sin embargo, los autores aclaran que los equilibrios ácido-base no pueden atribuirse a una especie en particular aunque no es necesario, ya que la tendencia a que haya corrimientos es bastante clara; para la solución ácida reportan $\lambda_{\max} = 510$ nm, mientras que para pH básico $\lambda_{\max} = 570$ nm. Incluyen también un estudio del envejecimiento de lana y seda teñidas con orceína.

Esta publicación concluye con el estudio mediante microfluorometría de pequeños pedazos de tapicería de Bélgica del siglo XVI suministrados por el restaurador Enrico Berardi. Se hacen mediciones por el frente y por el reverso encontrando importantes diferencias; mientras el reverso presenta dos bandas en 465 nm y 630 nm, el anverso solo cuenta con una en 465 nm lo que muestra que esta banda corresponde al textil.

Algunas antraquinonas como alizarina y purpurina también han sido caracterizadas en la región UV-Visible por otro grupo de investigadores con sede en Portugal, e incluyen a la lista de pigmentos caracterizados por espectros dentro del intervalo UV-Vis a: eosina, ácido carmínico, ácido kermésico, ácido A lacáico

dentro de los tonos rojos; dentro de los azules y púrpuras estudian: indigotina, 6,6'-dibromoindigotina e indirubina; mientras que luteolina, carotenoide crocetina y la chalcona mareina (okanina 4'-O-glucosido en las tonalidades amarillas).⁹⁰⁻⁹²

En este estudio además de la microfluorescencia se realizaron mediciones de micro-FTIR, micro-Raman con su aplicación SERS cuando esto es posible; además de otras técnicas como HPLC o MS.

Este equipo de la *New University Lisbon* hace mediciones de microespectrofluorimetría en pigmentos laca, así como en textiles andinos e incluso en publicaciones del año 2010 realizan pruebas de fluorescencia de pigmentos naturales utilizados por Vincent van Gogh⁹².

Los tintes y colorantes naturales de origen mexicano jamás han sido caracterizados por sus propiedades ópticas de absorción, emisión y dispersión de ondas electromagnéticas en el intervalo UV-Visible del espectro electromagnético; por lo anterior el aporte de este trabajo al estudio, conservación y restauración del patrimonio cultural mexicano es de primera importancia, ya que este tipo de pigmentos están ampliamente distribuidos en las colecciones del país.

Con la finalidad de conocer perfectamente los sistemas cromóforos utilizados en obras del patrimonio en este trabajo se prepararon disoluciones con sustancias químicamente puras como patrones y simultáneamente se trabajaron estas mismas propiedades en obras del patrimonio cultural.

Capítulo 4 Metodología.

La investigación se llevó en dos vías simultáneas. La primera es experimental de laboratorio en donde se desarrollaron disoluciones de los colorantes solubles en agua, así como recetas documentadas en textos históricos tanto de teñido textil como de pigmentos híbridos. La segunda tiene que ver con mediciones hechas directamente sobre obras del patrimonio con métodos no destructivos y la mayoría de las veces en los lugares de resguardo de estos objetos.

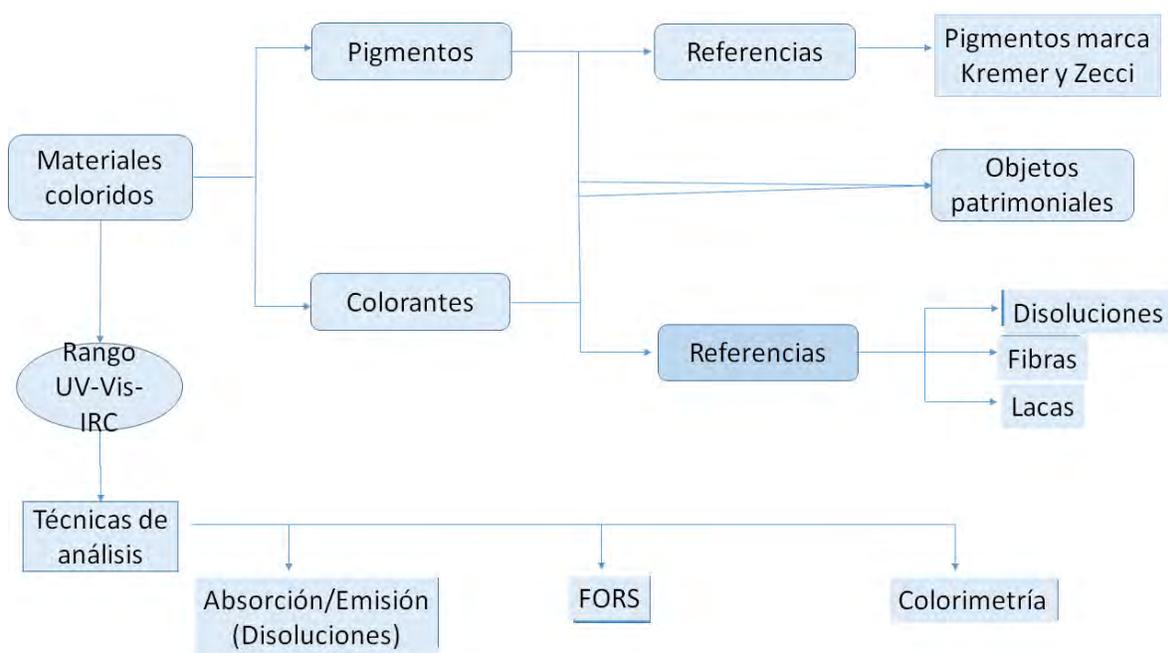


Figura 4.1. Diagrama metodológico que fue propuesto y utilizado en este trabajo.

4.1 Espectroscopía de Reflectancia con fibra óptica (FORS)

Se utilizó el equipo FieldSpect4 de ASD inc. (figura 4.2) para los análisis FORS, el intervalo espectral de este equipo va de 350 a 2500 nm por lo que abarca las regiones del espectro visible hasta el infrarrojo cercano. Este modelo cuenta con un cable de fibra óptica sujeto al equipo. El cable cuenta con 57 fibras ópticas independientes agrupadas en 3 paquetes de 19 los cuales detectan tres regiones distintas: visible (Vis) e infrarrojo cercano (IRC) y el infrarrojo cercano de onda corta (IRCOC), por facilidad se estudian juntos Vis-IRC (o VIRC) e IRCOC.

Estas tres regiones VIS/IRC/IRCOC están cubiertos por dos detectores: uno de los cuales analiza simultáneamente el intervalo VIRC de los 300 a 1000 nm (VNIR), mientras que el detector con fotodiodos InGaAs garantiza mediciones limpias en el intervalo IRCOC de 1000 a 2500 nm.

En FORS es necesario contar con una fuente de luz, que con este equipo puede ser el sol con su amplio intervalo o algún foco incandescente. FieldSpect4 cuenta con una fuente de luz externa para casos de escasa iluminación. La fuente es un iluminante estándar CIE de la serie D que fue utilizado en las mediciones. Su temperatura de color media es de 6.500 Kelvin.

El equipo FieldSpect4 está adaptado para la medición en muestras sólidas por lo que mide la reflexión de la luz (R) y a partir de ella el equipo calcula el espectro de absorción de la forma $\text{Log}(1/R)$ dentro del formalismo de la teoría de Kubelka-Munk.³⁸ Además una probeta manual con su propia fuente de luz está incluida en el equipo, pero el análisis con este aditamento requiere de tener contacto con la pieza por lo que objetos muy delicados del patrimonio no son adecuados para esta probeta manual.



Figura 4.2. Esquema básico de un equipo Vis-NIR y equipo FieldSpect4 de ASD.

En el caso del equipo FieldSpect4 se realizaron modificaciones para poder realizar análisis sin contacto. El montaje se realizó en el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural, en su sede del Instituto de Física de la UNAM (LANCIC-IF) incluyendo un par de láseres rojos

para posicionar adecuadamente el punto de análisis, además de que se instaló una cámara Microsoft® para la captura fotográfica del punto de análisis (figura 4.3).

Además se modificó la lámpara incandescente con la que cuenta el equipo. Debido a que la lámpara imita las radiaciones generadas en el sol, éstas sufre de calentamiento por lo que se añadieron dos ventiladores y una pantalla móvil para evitar el apagado constante de la misma y también evita que las piezas sufran el estrés ocasionado por el calor que irradia la lámpara.

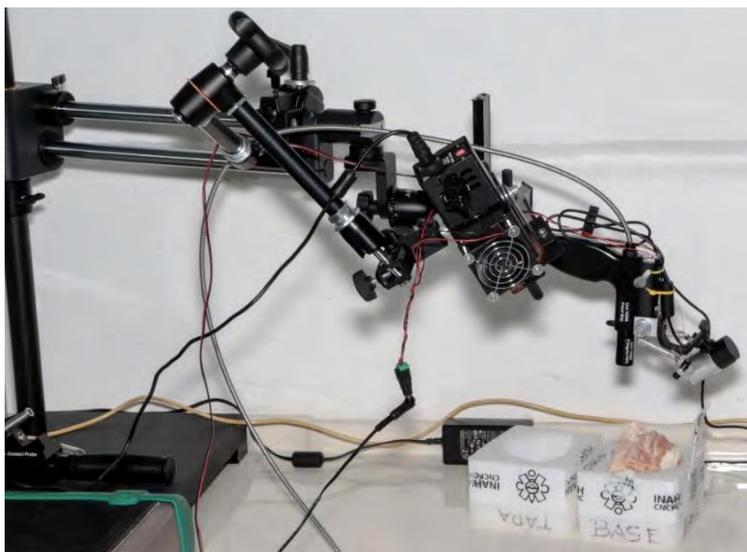


Figura 4.3. Modificaciones para análisis sin contacto efectuadas en LANCIC-IF.

4.2 Espectrocolorimetría

El equipo de alta definición RUBY con fibras ópticas fue el equipo utilizado en la aplicación espectrométrica del color. RUBY es un espectrocolorímetro por reflectancia de luz en el intervalo visible del espectro electromagnético, con un intervalo espectral de 300 a 800 nm. Es una tecnología similar a FORS pero no incluye el IRC y brinda datos de color en el espacio CIE $L^*a^*b^*$ (figura 4.4).

El equipo cuenta con una lámpara halógena tungsteno y colecta datos en todo el espectro del visible. El espectrocolorímetro RUBY permite realizar mediciones de reflectancia y color sin necesidad de tener contacto con el material que se esté midiendo.

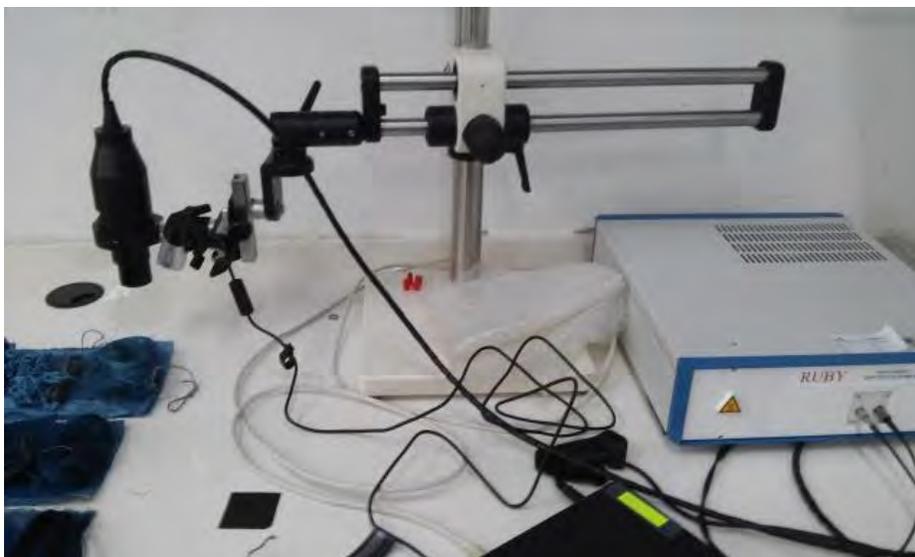


Figura 4.4. Espectrocolorímetro sin contacto RUBY.

4.3 Espectrofluorescencia

Para generar espectros de fluorescencia de los colorantes orgánicos en disolución se recurrió al equipo Fluoromax-3 para este fin (figura 4.5). Este equipo es de la compañía Horiba y tiene un intervalo de 200 a 1000 nm, cuenta con una configuración clásica con una lámpara en arco de Xe de 150 W. Se cuenta con monocromadores tanto de excitación como de emisión antes y después de la muestra, un tubo fotomultiplicador (PMT) para la detección y un fotodiodo de referencia.



Figura 4.5. Espectrofluorímetro Fluoromax-3 de Horiba.

Además, hacia finales de este proyecto se adquirió un espectrofotómetro de Ocean Optics modelo QEPro especializado para mediciones de fluorescencia en ultravioleta, el equipo cuenta con fibras ópticas independientes (figura 4.6).

En este momento el equipo cuenta con una configuración para medición en disoluciones pero será adaptado para hacer mediciones en obras de patrimonio cultural. En este dispositivo las longitudes de onda de excitación serán dadas por iluminantes LEDs de 365, 385, 405, 420, 455, 470, 505, 530, 590, 617 nm.



Figura 4.6. Espectrofotómetro QEPro de Ocean Optics e iluminantes.

4.4 Materiales de referencia

El estudio del patrimonio cultural requiere de la preparación de muestras de referencias de los materiales que para la elaboración artística son necesarios. Para este estudio se requirió de un esfuerzo por realizar referencias de sustancias utilizadas en el arte principalmente en el territorio de México.

En México han sido utilizadas para el arte de teñir y en general de colorear tanto sustancias orgánicas como inorgánicas por lo que nos hemos visto en la necesidad de generar muestras patrón para su caracterización con propiedades ópticas (absorción, reflexión y emisión) en el intervalo UV-Vis-IRC.

Muchos de los materiales utilizados en el estudio fueron sintetizados en el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) en su sede del Instituto de Física e Instituto de investigaciones Estéticas de la UNAM.

4.4.1 Muestras de pigmentos.

Los pigmentos inorgánicos por lo general están relacionados con compuestos minerales que son utilizados de forma casi pura, además del mineral colorido para pintar se requiere del uso de otra sustancia conocida como aglutinante. Los aglutinantes en general son sustancias oleosas que ayudan a distribuir el pigmento por la superficie en la cual será extendido.

Muestras de los pigmentos minerales sin aglutinantes fueron analizadas. Los minerales fueron hechos polvo y después se prepararon pastillas a las cuales se les tomó su espectro de reflectancia así como colorimetría con el equipo RUBY.

Con estos pigmentos se elaboraron previamente diez tablas de referencias de pintura en el Laboratorio de Análisis de Obras de Arte (ahora LANCIC-IIE) en el Instituto de Investigaciones Estéticas con apoyo del proyecto PAPIIT IN402070, con la colaboración de artistas plásticos.

Estas tablas fueron preparadas seleccionando distintas bases de preparación, a saber, sulfato de calcio (CaSO_4), yeso, así como carbonato de calcio (CaCO_3). Por lo que de acuerdo a la base de preparación utilizada las tablas serán nombradas Y_n o C_n . Todas las tablas fueron medidas pero la de mayor interés como referencia es la que corresponde a $n=4$ ya que presenta la mayor variedad de colores. En estas tablas además de minerales se incluyeron pigmentos laca con colorantes amarillos de la flor de gualda y la de arzica, así como lacas rojas de garanza (*Rubia tinctorum*).

Se contó con 25 muestras de pigmentos sobre una imprimatura mixta de blanco de plomo ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) y además verde de Verona (mezcla de tierras

verdes ricas en cobre), se utilizaron junto aceite de linaza como aglutinante (figura 4.7).



Figura 4.7. Tabla de muestras de pigmentos realizadas con técnicas el siglo XVI a XVII.

De forma similar se realizaron tablas de referencia con pigmentos de lacas rojas. Se adquirió una tabla comercial con base de preparación de sulfato de calcio sobre la cual se realizó una cuadrícula para poder pintar. De manera adicional pigmentos laca generados en nuestro laboratorio fueron aplicados para generar nuestras referencias. Para poder pintar se utilizaron los aglutinantes más comunes que en este caso fueron cola de conejo, huevo y aceite de linaza.

4.4.2 Muestras de colorantes puros.

Disoluciones patrón.

Para los colorantes de origen orgánico se prepararon distintas muestras. Se comenzó el estudio con reactivos puros de las sustancias que fue posible conseguir con distribuidores de sustancias analíticas. En nuestro caso pudimos conseguir las sustancias puras de la tabla 4.1 para ser utilizadas como referencia.

Tabla 4.1. Sustancia, color fuente y nombre científico de colorantes estudiados.

Sustancia	Color	Fuentes	Nombre científico
Ácido carmínico	Rojo	Cochinilla	<i>Dactylopius coccus</i>
Brasilina	Rojo	Palo de Brasil	<i>Caesalpinia echinata</i>
Quercetina	Amarillo	Gualda	<i>Reseda luteola</i>

A estas sustancias de la compañía SIGMA-Aldrich se les realizaron estudios de espectroscopías ópticas en equipos de laboratorio. Además de estas muestras patrón se realizaron estudios de teñido de fibras textiles. Las disoluciones generadas en el proceso artesanal de teñido fueron también estudiadas.

Los estándares de la compañía SIGMA-Aldrich se utilizaron para preparar disoluciones en un intervalo de concentraciones: 1×10^{-3} M - 1×10^{-5} M. Para hacer estas disoluciones se utilizó agua tridestilada, y en todo momento los cromóforos fueron disueltos en agua sea en algún grado de destilación o agua sin ningún tratamiento; no se utilizó ningún otro disolvente.

Se utilizaron sales de laboratorio con aluminio, hierro y magnesio para generar cationes en disolución y con éstos compuestos quelato junto a los cromóforos. En todos los casos se utilizaron sulfatos hidratados; para el caso de aluminio se utilizó $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y no la sal doble de potasio y aluminio de la familia de los alumbres $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ recurrente en recetas arqueológicas e históricas.

Las disoluciones de aluminio se prepararon con una concentración de 1×10^{-1} M, 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M, 1×10^{-4} M y se adicionó 2 ml a 2 ml de la disolución 1×10^{-4} M de ácido carmínico (AC), se midieron las propiedades ópticas (absorción, transmisión y emisión) de estas disoluciones.

En todos los casos al agregar el o los cationes metálicos a la disolución de AC se observó un cambio en el color de las disoluciones. Estas disoluciones se generaron

para conocer un poco más de cerca el complejo quelato que se forma entre colorantes orgánicos y algunos cationes metálicos.

Para generar los espectros correspondientes a esta parte del estudio se utilizó el espectrofotómetro de Ocean Optics con intervalo 200 a 800 nm y para las muestras se utilizaron celdas de cuarzo de 1cm de paso óptico.

Disoluciones artesanales y teñido de fibras naturales

Se contó con estambres de lana y algodón con distinto hilado y grosor y con textiles como manta de algodón y paño de lana, los cuales fueron primeramente lavados con ayuda de jabón neutro en un baño tibio durante una hora. Las fibras más duras necesitan la adición de sustancias que hagan básico el pH con la finalidad de generar hidrólisis entre cadenas de celulosa. Para ello en los casos más extremos se adiciona sosa concentrada a la disolución de lavado de las fibras para obtener fibras mucho más suaves.

Tanto la lana como el algodón se prepararon o pre-mordentaron con alumbre $KAl(SO_4)_3$. Se tiñeron diferentes colorantes (figura 4.8); rojos, azules, morados, amarillos y verdes pudieron generarse en cada caso. Para generar algunos de los colores se entonó con diversos sulfatos metálicos en un segundo proceso de teñido generando tonos distintos. Los sulfatos más comunes utilizados en tinción son: $FeSO_4$ y $CuSO_4$. En la tabla 4.2 se muestran los colorantes usados en el ejercicio de teñido y se presentan también detalles del proceso y otros datos.



Figura 4.8. Proceso de teñido de fibras naturales. Mordentado. En la primera imagen se muestran los bultos preparados de las sustancias mordentes, en este caso se trata de crémor tártaro y alumbre. En la segunda imagen ollas con agua hirviendo en las que se depositan los mordentes y las fibras.

Las muestras de grana cochinilla, obtenidas del estado de Hidalgo en México, fueron molidas y se prepararon en disolución. De manera semejante a otros colorantes, la grana se disuelve y se lleva a ebullición durante una hora; después de este lapso se deja reposar y que baje la temperatura, una vez a unos 70° C se pueden adicionar las fibras para meterlas sin que la temperatura las dañe. Principalmente las fibras proteicas se ven afectadas por efecto de la temperatura abatanándose y perdiendo propiedades mecánicas características.

Los hilos de lana y algodón fueron teñidos utilizando 90 gr de grana cochinilla con las que se tiñeron 3 kg de las fibras, de esta tina se extrajo una muestra para analizar en el laboratorio (figura 4.9).



Imagen 4.9. Proceso de teñido de fibras naturales. Extracción del colorante en ollas de peltre y cubetas en el caso del muitle. Fibras y textiles teñidos con colorantes rojos y amarillos.

Tabla 4.2. Colores logrados en el teñido textil. Se presentan las fuentes de colorantes con nombre científico y nombre común así como los procesos de entonado y combinaciones para lograr colores secundarios como verde y morado.

Color	Colorante		Cromóforo	Entonado
	Nombre científico	Nombre común		
Amarillo	<i>Tagetes erecta</i>	Cempaxúchitl	Quercetagetina	No
	<i>Cuscuta americana</i>	Zacatlaxcalli	Quercetina	No
Rojo	<i>Caesalpinia echinata</i>	Palo de Brasil	Brasilína	No
	<i>Dactylopius coccus</i>	Cochinilla	Ácido carmínico	No
Azul	<i>Indigofera sp</i>	Añil	Índigo	No
	<i>Justicia spicigera</i>	Muitle	En discusión	No
Morado	<i>Caesalpinia echinata</i>	Palo de Brasil	Brasilína	FeSO ₄ , MgSO ₄
	<i>Dactylopius coccus</i>	Cochinilla	Ácido carmínico	FeSO ₄ , MgSO ₄
	<i>Dactylopius coccus</i> + <i>Indigofera sp</i>	Cochinilla + Añil	Ácido carmínico + Índigo	Combinación
Verde	<i>Tagetes erecta</i>	Cempaxúchitl	Quercetagetina	FeSO ₄
	<i>Tagetes erecta</i> + <i>Indigofera sp</i>	Cempaxúchitl + Añil	Quercetagetina + Índigo	Combinación
	<i>Cuscuta americana</i> + <i>Indigofera sp</i>	Zacatlaxcalli + Añil	Quercetina + Índigo	Combinación

Asimismo, se prepararon segundos baños de tinción en los que se adicionaron cationes metálicos para cambiar las tonalidades logradas con el uso de la grana cochinilla, proceso conocido como post mordentado o entonación.⁵ Se utilizaron sulfatos puros para este proceso y también el ácido oxálico; los cationes metálicos utilizados en este proceso fueron: hierro, magnesio y cobre.

En todos los casos las disoluciones estaban bastante concentradas por lo que en el momento de tomar los espectros fue necesario realizar disoluciones hasta obtener un espectro definido, por lo que no se toman en consideración las concentraciones de estas disoluciones artesanales. Se ha reportado que la concentración promedio de AC en cada insecto puede estar en un intervalo del 17 al 30 % de su peso total.

El procedimiento de extracción se repitió para cada una de las fuentes de color: el cempazúchitl, zacatlaxcalli, palo de Brasil y cochinilla se llevaron a ebullición por una hora hasta lograr una disolución coloreada. El procedimiento para muitle no requiere de hervir la hierba y puede ser aplicada en frío o en caliente. En nuestro caso el muitle se puso en una cubeta de plástico a la que se le agregó agua hirviendo pero no se volvió a poner al fuego. Una vez tibia el agua se añaden las fibras y se deja en reposo por un tiempo variable, nuestros experimentos utilizaron 5 y 15 días para fibras de lana y algodón teñidas con muitle.

Para el índigo el proceso de teñido es más complicado y requiere del uso de otras sustancias para llevar a cabo la reducción a indigotina. Para teñir con índigo se requiere moler la piedra y adicionar el polvo en una disolución básica y esto se logró añadiendo sosa. Además una vez logrado un pH entre 8 y 9 se adiciona un agente reductor que en general es hidrosulfito de sodio, que tiene el problema que es sumamente contaminante, por lo que nosotros utilizamos dióxido de tiourea que es un compuesto que no contamina pero que es más difícil de conseguir.

Con esto se logra observar un cambio de color en la disolución de un azul muy saturado a una disolución con una tonalidad más verdosa y que además presenta una espuma densa con lo que uno se da cuenta que ha logrado la reducción del índigo y en ese momento es posible teñir fibras. Las fibras se sumergen en esta tina para después retirarlas y oxidar la molécula directamente al aire; este procedimiento se puede repetir en varias ocasiones.

Se tomó una muestra de la disolución verdosa de índigo reducido y fue esta disolución la que se analizó en los diversos espectrofotómetros para su caracterización. Además de esta disolución se disolvió índigo sintético químicamente puro en acetona para poder hacer el análisis correspondiente.

Con la finalidad de ampliar nuestra base de datos de colorantes mexicanos y poder realizar análisis de obras de arte reales las fibras fueron sometidas a procesos de envejecimiento controlado en una cámara de envejecimiento (Q-U-V Accelerated Weathering Tester) de la marca The Q-Panel Company que se encuentra en el

Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM en la cual se dejaron por un mes (figura 4.10).



Imagen 4.10. Cámara de envejecimiento Q-U-V y muestras de fibras teñidas para envejecimiento.

Las principales variables que se pueden controlar en esta máquina son la radiación en el ultravioleta (UV), la humedad (RH%) y la temperatura. Estas son las condiciones que más afectan a un textil en su proceso de envejecimiento y desgaste.

Las fibras se acomodaron en una base de aluminio metálico (figura 4.10) lo que nos permitió exponer una parte de la fibra a la radiación UV (310 nm), mientras la otra parte no recibió de forma directa la radiación por lo que pudimos imitar las condiciones del día y la noche durante el proceso de envejecimiento. En el capítulo de los resultados se discute las condiciones de envejecimiento específicas para cada serie de fibras teñidas.

Cuando se estudia el patrimonio cultural es importante contar no solo con referencias recién elaboradas sino que es importante el envejecerlas para hacer amplias bases de datos de las sustancias como se encuentran en objetos patrimoniales.

4.4.3 Muestras de pigmentos laca.

En la creación de lacas, así como en el teñido de fibras, el proceso empieza con la extracción del colorante de su fuente natural a una disolución acuosa, generalmente alcalina que se lograba con el uso de cenizas de madera o adicionando carbonato de potasio u otra base débil.

La disolución alcalina se deja durante algunas horas o días para lograr una extracción adecuada, el tiempo de extracción depende del material que contenga el colorante. La disolución se filtra para deshacerse de los restos de la fuente natural del colorante y una vez limpia se adiciona alumbre potásico ($\text{AlKSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) que puede estar disuelto o ser agregado directamente en polvo.

El alumbre reacciona con el medio básico para formar alúmina amorfa la cual precipita junto con las moléculas de colorante formando así el pigmento híbrido, el cual se filtra y separa de la disolución en la cual se conservan disueltos el potasio y los sulfatos que en algún momento fueron adicionados.

En términos químicos se puede hablar de una reacción de formación de un complejo quelato entre el catión Al^{3+} y la molécula cromófora por un lado y del otro con los O-H o N-H dependiendo de la fibra cuando es teñido textil. En el caso de las lacas el aluminio se compleja con dos moléculas del colorante, aunque en el caso de las lacas los quelatos con una o dos moléculas de colorante se encuentran relacionados a una red amorfa de alúmina. La alúmina se forma a partir del alumbre en medio básico como dictan las recetas para la creación de este tipo de pigmentos.

Por último el pigmento se enjuaga con múltiples lavados de agua pura para después dejarlo secar y por último se muele hasta formar un polvo muy fino que puede ser utilizado para pintar con algún aglutinante.



Figura 4.11. Proceso sintético para la creación de pigmentos laca. Lacas rojas precipitadas en disolución y proceso de filtrado en matraz kitasato, así como proceso de secado de lacas rojas y amarillas.

Las recetas para generar pigmentos laca varían dependiendo del tiempo y el lugar en el cual fueron utilizadas. Las fuentes de las cuales se puede extraer el colorante varía, se utilizan los productos naturales directamente, pero también existe la posibilidad de extraer el colorante de algún textil previamente teñido con colorantes naturales.

Para este estudio se realizaron pigmentos laca directamente de sus fuentes naturales (hojas, flores o cortezas), así como utilizando textiles teñidos de algunos de ellos. Los colorantes rojos usados fueron la cochinilla que se extrajo de seda teñida; rojo de la planta *Rubia tinctorum* la cual se extrajo de fibras tanto de lana como de seda teñidas; el color del palo de Brasil el cual fue extraído directamente de la madera de este árbol.

Los colorantes amarillos que se utilizaron fueron de la planta conocida como gualda (*Reseda luteola*). En el caso de los amarillos se varió el sustrato de alumbre a carbonato de calcio. Además las flores de gualda fueron recolectadas en distintos lugares, uno de ellos en los jardines de Ciudad Universitaria.

Con los pigmentos laca se crearon tablas de referencias de pintura (figura 4.12). Para ello se prepararon unas tablas con técnicas de pintura de caballete. Primero la tabla se rasgó y se bañó con cola de conejo para posteriormente dejarla secar. A continuación, fragmentos de lino fueron pegados con ayuda de la misma cola de conejo y se dejaron secar. Una vez puesta la tela se preparó una mezcla de yeso con cola y blanco de zinc con lo que se creó la base de preparación, la cual fue lijada suavemente para lograr una base lisa y pareja sobre la que se realizó una cuadrícula para poder pintar.



Figura 4.12. Proceso de preparación de tablas con tela para referencias de lacas con técnicas de pintura de caballete del siglo XVI.

Además de estas tablas creadas con mi ayuda se contó con otras referencias de lacas rojas creada en el IIE. Estas referencias sobre lienzo se generaron con la finalidad de estudiar las propiedades ópticas de lacas rojas preparadas con distintas variedades de vidrios. Este procedimiento de agregar vidrio a las lacas era algo común en los talleres de artistas de distintas épocas. Para estas referencias se utilizaron únicamente colorante rojos, siendo estos el ácido carmínico de la cochinilla mexicana, la alizarina y purpurina de la raíz de garanza y la brasilina del palo de Brasil.

Capítulo 5 Caracterización de Referencias de pigmentos y colorantes

5.1 Resultado del análisis de pigmentos inorgánicos.

Para llevar a cabo el estudio de los pigmentos inorgánicos con técnicas ópticas UV-Vis-IRC se utilizaron las tablas de referencias de pinturas C4 y Y4. Como ya se mencionó estas tablas se realizaron imitando técnicas artísticas del siglo XVI y cuentan con distintos pigmentos. La base de preparación sobre la cual están los pigmentos es una fina capa de yeso o carbonato de calcio.

En la región infrarrojo cercano es posible diferenciar bandas que corresponden a esta preparación de yeso. La capa pictórica se estudia en el intervalo visible y capas más internas como la base en el infrarrojo cercano. En la figura 5.1 se muestran los espectros correspondientes al fondo de una tabla con base de yeso y otra con carbonato de calcio con las longitudes de onda correspondientes a las señales de cada uno de estos componentes.

En la región que comprende de 1000 a 2500 nm se pueden caracterizar las bandas debidas a la base de preparación. Los espectros IRC en este intervalo son parecidos entre el sulfato y el carbonato de calcio, entre 1000 y 1200 ambas bases de preparación presentan bandas. La asignación de las bandas debidas a combinaciones y sobretonos vibracionales se presenta en la figura 5.1. Estos modos vibracionales corresponden a estiramientos de los grupos SO_4 y CO_3 respectivamente.

En el caso del yeso en 1191 nm se observa una primera banda debida a combinaciones de vibraciones de la molécula de agua ($\nu_1+\nu_3+2\nu_2$), mientras que para el carbonato se observa una banda pequeña en 1203 nm correspondiente a un estiramiento asimétrico del C-H de un metilo.

En la región cercana a 1400 nm, se observa una banda triple en el yeso que corresponde con combinaciones de vibraciones del agua $\nu_3+2\nu_2$ que normalmente y dependiendo el estado de conservación se observan bandas seguidas en 1449, 1490 y 1535 nm, las cuales pueden no presentarse completas si la capa de yeso

está muy desgastada. En el caso del carbonato de calcio esta banda es más débil y se debe a movimientos simétricos del grupo O-H del agua y se observan en 1439 y 1501 nm.

Figura 5.1. Espectro IRC de distintas bases de preparación para pintura de caballete.

A continuación en la región cercana a 1700 nm se observa otra banda intensa en el caso del yeso y debidas a combinación de las vibraciones (SO_4) y H_2O (figura 5.1). En el caso del yeso se observa una banda en 1749 nm que es debida a la combinación de vibraciones del grupo sulfato y del agua $(\nu_1+\nu_3)^{(\text{SO}_4)} + 2\nu_2^{(\text{H}_2\text{O})}$. Por otro lado en esta región para el carbonato de calcio se observan bandas en 1727 y 1765 nm que en ambos casos corresponden con movimientos de estiramiento asimétrico de grupos C-H.

Este mismo tipo de combinaciones entre el tetraedro de SO_4 y el agua H_2O se presentan en la banda de 1943 nm para el sulfato de calcio, mientras que para el carbonato encontramos bandas en 1941 nm para una combinación de frecuencias del agua y en 2044 nm que corresponde a movimientos de estiramiento y flexión de los grupos O-H.

El espectro del carbonato de calcio presenta además bandas en 2180, 2302 y 2346 nm mientras que el yeso presenta bandas en 2215, 2352, 2418 nm. La banda en 2352 nm representa una vibración triple del grupo carbonilo C=O del carbonato de calcio. Esta asignación de bandas vibracionales en IRC pueden compararse con trabajos previos como el de M. Shui ⁹⁵ en el caso del carbonato de calcio y con Y. Liu ⁹⁶ para el caso del yeso.

Además de la base de preparación el amplio intervalo del espectro permite determinar el tipo de aglutinante que fue utilizado para pintar, esto es posible por bandas en la zona entre 2000 y 2500 nm que son características de proteínas o carbohidratos, en específico el enlace N-H y O-H permiten distinguir el tipo de aglutinante que fue utilizado. En general estas bandas son difíciles de detectar en el caso de objetos del patrimonio debido al deterioro que presentan.

Pigmentos de color amarillo.

Los pigmentos amarillos pueden ser minerales o híbridos, en la tabla Y4 se utilizaron los siguientes pigmentos amarillos: ocre de mina inglés, oropimente o trisulfuro de arsénico, amarillo de plomo estaño, que es un estanato complejo de plomo PbSn_xO_y que dependiendo si tiene silicio es conocido como tipo I o tipo II; en la tabla Y4 es tipo II. También se incluyeron pigmentos laca amarillos que fueron elaborados con las plantas gualda y arzica.

En el caso de los pigmentos amarillos los espectros de absorción en la forma $\text{Log}(1/R)$ no son suficientemente característicos como para ser empleados para

distinguir entre ellos, ya que presentan una banda ancha con similar longitud de onda. En cambio mediante el espectro de reflectancia y su correspondiente primera derivada se logran diferenciar entre ellos. No es el caso de los pigmentos híbridos, ya que en general los espectros en el intervalo Vis-IRC son muy parecidos y los picos de la primera derivada caen en la misma zona, por lo que los pigmentos híbridos de color amarillo no pueden ser caracterizados en este intervalo espectral.

Para determinar los puntos de inflexión de los espectros de los pigmentos en forma de S utilizamos la primera derivada. En ésta se observan los valores característicos de los pigmentos siendo: a) amarillo de Pb-Sn se tiene en 489 nm, b) oropimente en 491 nm y c) ocre de mina inglés presenta dos picos en su primera derivada, el primero 558 nm y el segundo en 721 nm.

En la figura 5.2 se observa que los picos de los pigmentos laca se encuentran antes de los del ocre. Sin embargo, este máximo puede moverse mucho por la preparación que se haya seguido para generar el pigmento laca. Las fuentes que se utilizaron, las temperaturas y muchos otros factores afectan la posición del pico máximo.

Los valores de los picos máximos de la derivada del espectro para los compuestos inorgánicos se muestran en figura 5.2. Las lacas de las plantas gualda (*Reseda luteola*) y arzica serán tratadas de manera amplia en la sección de pigmentos híbridos.

Figura 5.2. Espectros de reflectancia y su primera derivada de los pigmentos amarillos (tabla Y4).

Pigmentos de color café.

Muchos óxidos metálicos se han utilizado tanto para pintar como para teñir y también han sido utilizados lodos y tierras locales de composiciones diversas con las que se intentó dar color a otras superficies o sustratos.

En general en este tipo de pigmentos el color está muy ligado al lugar de procedencia del material. Son pigmentos de colores oscuros por lo que la metodología FORS no es la más adecuada para su identificación. Sin embargo, los pigmentos de óxidos o tierras más claros sí se pueden caracterizar con la técnica.

Las tierras en cuya fórmula existen óxidos de hierro presentan un espectro de reflectancia caracterizado por dos máximos en la región de 300 a 1000 nm y que se relacionan con el campo ligante, así como con procesos de transferencia de carga entre el catión Fe^{3+} y O^{2-} o en su caso el ligante OH^- .

En la figura 5.3 se observan los espectros de reflectancia con la primera derivada de los mismos para pigmentos de color café. En el caso de los óxidos es posible diferenciarlos de pigmentos cafés con una composición distinta a la de óxidos, pero no se puede saber de que metal de transición es el óxido ya que los compuestos de cobre, hierro y otros metales presentan un espectro similar en esta región del espectro.

Como se observa en este mismo gráfico, los nombres de los pigmentos corresponden a características que no describen en nada la composición del material utilizado para pintar, sino que más bien han sido nombrados por características específicas de su lugar de procedencia, tal es el caso del betún de Judea o la sombra tostada de Chipre. Es por esto que ciertos compuestos pueden presentar distintos nombres aun tratándose de la misma composición química.

Figura 5.3. Espectros de reflectancia y primera derivada de los pigmentos de color café (tabla Y4).

En el caso de Betún de Judea y sombra tostada de Chipre no hay bandas que se puedan señalar, ya que toda la luz es absorbida por el pigmento impidiendo

que se puedan caracterizar vía FORS. Para el pardo antílope el pico máximo de la derivada se encuentra en un intervalo de 542-558 nm y muestra un segundo máximo en 725 nm como en otros óxidos de metales.

Así mismo, la tierra de Siena tostada y el ocre alemán oscuro presentan dos máximos en el espectro de su primera derivada. Se presentan los valores de los picos completos y para todos los pigmentos de la tabla Y4 en la tabla 5.1.

Pigmentos de color rojo.

Los colores rojos guardan una cierta similitud entre ellos en el espectro de reflectancia visible, en general los espectros de los pigmentos rojos presentan forma de “S”, con su punto de inflexión presente en distintas longitudes de onda, lo que permite diferenciarlos entre ellos.

La técnica FORS hace posible diferenciar en un buen número de casos el tipo de sustancia utilizada para generar ciertos colores rojos. Los espectros en su forma de derivada son lo suficientemente característicos para poder diferenciar el tipo de pigmento que se ha utilizado. En la figura 5.4 se muestran los espectros de reflectancia junto con la primera derivada de los pigmentos de color rojo presentes en la tabla Y4.

El caso de los pigmentos laca se estudia aparte en el capítulo de pigmentos híbridos. En la tabla Y4 se aprecian tres compuestos rojos procedentes de minerales que son cinabrio o bermellón en su forma sintética, minio y hematita.

Los picos de las derivadas aparecen en 603 nm para el cinabrio, 561 nm para minio y 594 y 705 nm para la hematita lo que permite diferenciar entre estos compuestos. La hematita es un óxido de hierro que presenta características espectroscópicas similares a las tierras cafés pero que por su característico color rojo se ha estudiado junto otros compuestos de este color y no junto a las tierras ricas en óxidos.

Figura 5.4. Espectros de reflectancia y primera derivada de los pigmentos de color rojo (tabla Y4).

Los pigmento laca de cochinilla y alizarina se abordan más adelante en el capítulo de pigmentos híbridos. En el caso de las lacas el punto de inflexión del espectro de reflectancia no es suficiente para poder diferenciar entre moléculas orgánicas. Sin embargo, gracias a otras características espectroscópicas, como los picos de absorción, es posible diferenciar entre moléculas orgánicas utilizadas para la síntesis de este tipo de pigmentos.

Pigmentos de color azul.

Para el color azul las fuentes más importantes fueron algunos minerales como la azurita, el lapislázuli y el esmalte, además del índigo. En el caso de los azules no es difícil caracterizarlos ya que los espectros de reflectancia o absorbancia son lo suficientemente específicos para distinguir entre uno u otro compuesto.

Por otra parte, el caso tanto de la azurita como el del azul de esmalte puede ser caracterizado con técnicas elementales debido a sus muy característica composiciones de elementos químicos. La presencia de picos de cobre intensos es una característica notable de la azurita, mientras que en el caso del azul de esmalte se tiene un vidrio compuesto de cobalto e impurezas de arsénico, níquel, que nos permiten una identificación adecuada para este tipo de pigmentos.

El caso del índigo es especial debido a que es una molécula orgánica que sin embargo, puede ser considerada un pigmento ya que no requiere de los tratamientos químicos específicos de sus similares hidrosolubles y es esta diferencia del índigo y todas sus aplicaciones con otros compuestos orgánicos solubles en agua.

Debido a que el índigo es un compuesto orgánico las técnicas elementales útiles para azules inorgánicos no son apropiadas para la identificación de este compuesto. La espectroscopía Raman ha demostrado su utilidad en el caso

específico de los azules de índigo. Sin embargo, Raman presenta interferencias por fluorescencia en su uso en estudios del patrimonio por lo que poder utilizar FORS para distinguir el índigo es de gran ayuda.

Figura 5.5. Espectros de reflectancia y primera derivada de los pigmentos de color azul (tabla Y4).

En la figura 5.5 se pueden observar las curvas de reflectancia de pigmentos azules y los valores detallados de los máximos locales y puntos de inflexión se encuentran en la tabla 5.1. Los pigmentos azules presentan diferencias importantes que permiten que sean caracterizados con FORS. El punto de inflexión de la azurita es muy distinto que el de otros azules, presentándose en 1000 nm; además el azul cobalto o esmalte presenta descensos y ascensos muy marcados a lo largo del intervalo IRC que permiten diferenciarlo de otros compuestos de color azul. El caso del lapislázuli es también muy característico por lo que se puede diferenciar de los otros pigmentos.

Pigmentos de color verde

Uno de los minerales más usado para dar tonalidades del verde fue la malaquita que es un compuesto de cobre. En general en los compuestos de cobre, la absorción de la luz se debe a transiciones electrónicas *d-d* dentro de la teoría del campo ligante y este modelo aplica para el resinato de cobre. Los máximos locales del espectro de reflectancia son suficientemente característicos para lograr la identificación de estos compuestos.

La tabla Y4 únicamente cuenta con tres sustancias verdes de las cuales los espectros de malaquita y de resinato de cobre presentan un pico máximo local en de 550 nm a 565 nm. En cambio, la tierra verde de Verona no presenta máximos con una notable intensidad. Los valores de estos máximos así como los valores de los máximos de absorción se presentan para todos los pigmentos de la tabla de referencias Y4 en la tabla 5.1.

Existen contados colorantes que dan tonos verdes. La hierba muitle dependiendo como se trabaje puede generar colores verdes pero son pocas las sustancias orgánicas naturales que se pueden utilizar para este fin. En el caso de los colorantes la manera más utilizada de crear tonalidades verdes es mediante la aplicación sucesiva de un colorante amarillo seguido de uno azul, generalmente índigo.

Además de las combinaciones entre colorantes para dar colores nuevos existen otro tipo de procedimientos conocidos para cambiar el color de un pigmento híbrido. Este procedimiento se conoce como post mordentado, y consiste en adicionar cationes metálicos distintos al aluminio para lograr colores más intensos y distintos. El caso más común para este procedimiento es utilizando sulfato ferroso (FeSO_4). En la tabla Y4 no se cuenta con pigmentos híbridos verdes.

Figura 5.6. Espectros de reflectancia y primera derivada de los compuestos de color verde de la tabla Y4.

Tabla 5.1. Valores máximos de los espectros de reflectancia y absorbancia. En el caso de los espectros de reflectancia se presentan valores de los puntos de inflexión (P.I) calculados a través de la primera derivada de los espectros. Estos valores están acompañados de un asterisco en la tabla. Además los máximos de los espectros se muestran como λ en absorción y Mx en reflectancia.

Color	Pigmento	Absorción (nm)			Reflexión (nm)		
		λ_1	λ_2	λ_3	P.I	Mx	P.I
Amarillo	Ocre de mina inglés	420	475	650	558*	598	723*
	Amarillo de Pb-Sn II	391			488*	579	
	Oropimente	395			491*		
	Arzica	432			514*		
	Gualda	442			532		
Café	Ocre alemán oscuro	415	476	680	570*	616	711*
	Pardo antílope	418	473	650	555*	595	721*
	Tierra tostada de Siena	419	539	865	598*	624	705*
	Sombra tostada de Chipre				560*		
	Betún de Judea						
Rojo	Hematita	453	861		594*	622	705*
	Minio	374	516		562*		
	Laca rubia	432	544		732*		
	Alizarina	437	553		623*		
	Cochinilla	455	572		638*		
	Bermellón	464			604*		
Azul	Esmalte	366	543	595	427*	463	697*
	Lapislázuli	361	598		436*	477	703*
	Azurita	364	647		448*	482	1000*
	Índigo	690				486	747*
Verde	Tierra verde de Verona	368	713	901	508*	567	781*
	Malaquita	369	811			547	
	Resinato de Cu	400	716			564	

5.2 Espectrocolorimetría de la tabla Y4.

Se tomaron medidas colorimétricas de la tabla Y4 con el equipo RUBY y los resultados se presentan en la tabla 5.2, así como en el gráfico 5.7. Los datos colorimétricos están dados en el espacio de color CIE L*a*b* que es el sistema

recomendado por la comisión internacional de la iluminación (CIE, por sus siglas en francés).

Los valores de la tabla son resultado de la toma de varios puntos en cada uno de los colores. Se tomaron cinco puntos por color y con ello se hizo un promedio para presentar los datos que corresponden a los valores de L^* , a^* y b^* , esto es debido a que en las tomas colorimétricas los valores cambian por factores como la iluminación, la rugosidad de la superficie, el tamaño del punto de análisis entre otros.

Además de los valores colorimétricos el equipo RUBY proporciona el espectro de reflectancia en el intervalo visible (360 a 800 nm).

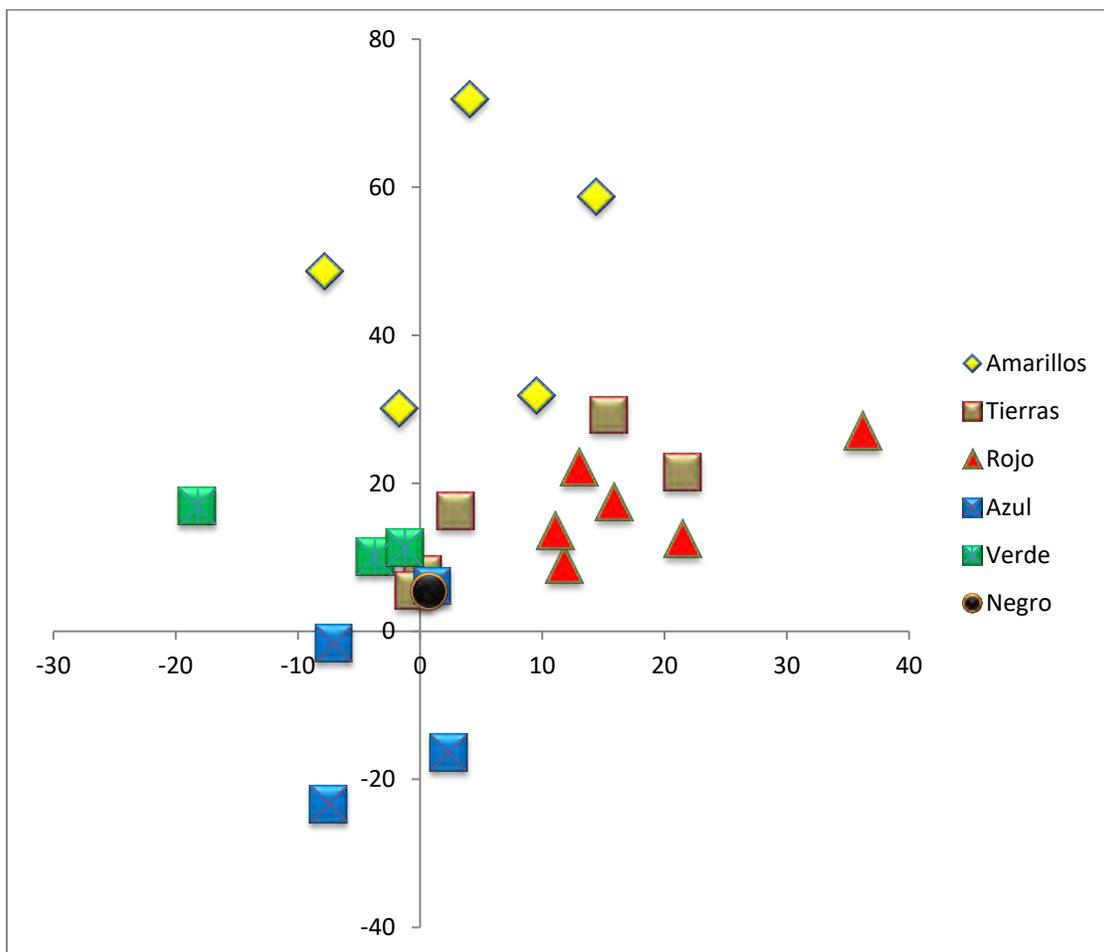


Figura 5.7. Espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ para los pigmentos de la tabla Y4.

Tabla 5.2. Mediciones colorimétricas de los pigmentos de la tabla Y4. Las mediciones son el valor promedio de cinco mediciones colorimétricas

Pigmento o laca	L	a*	b*
1. Ocre de mina inglés	92.04	9.58	31.88
2. Oropimente	100.68	-7.78	48.69
3. Amarillo de Pb-Sn	98.79	-1.64	30.11
4. Gualda	80.48	14.46	58.78
5. Arzica	94.36	4.10	71.93
6. Pardo antílope	103.79	2.92	16.28
7. Sombra tostada de Chipre	99.46	0.29	7.76
8. Ocre alemán oscuro	96.32	15.47	29.24
9. Tierra de Siena tostada	77.49	21.49	21.52
10. Betún de Judea	86.83	-0.49	5.56
11. Bermellón	77.00	36.26	27.05
12. Hematita	94.30	15.90	17.41
13. Minio	96.50	13.04	22.15
14. Cochinilla	67.66	21.50	12.42
15. Alizarina	96.65	11.84	8.93
16. Laca rubia	83.80	11.14	13.54
17. Azurita	88.38	-7.05	-1.63
18. Esmalte	75.53	2.35	-16.39
19. Lapislázuli	75.53	-7.45	-23.35
20. Indigo	68.51	1.03	6.17
21. Resinato de cobre	104.98	-3.69	10.08
22. Malaquita	107.09	-18.22	16.95
23. Tierra verde de Verona	97.08	-1.23	11.31
24. Negro de hueso o marfil	88.87	0.76	5.41

Se observa que algunos de los pigmentos clasificados como tierras presentan tonalidades cercanas a los pigmentos rojos. La hematita es completamente roja y se clasificó por su color, pero ésta es una tierra también.

De igual forma los pigmentos azules y verdes son en algunos casos muy cercanos entre sí y son tan oscuros que coinciden con alguna tonalidad del negro de hueso. Los pigmentos amarillos se separan dado el valor positivo de su componente en b^* .

5.3 Colorantes

El estudio de colorantes orgánicos se dividió en el uso de sustancias puras y disoluciones artesanales utilizadas para teñir. Además se realizaron análisis de fibras textiles teñidas y objetos patrimoniales. El estudio de disoluciones fue realizado con ayuda de cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico y con espectrofotómetros de Ocean Optics.

En la figura 5.8 se presentan las disoluciones que se prepararon tanto con sustancias puras como con plantas y animales de forma artesanal.

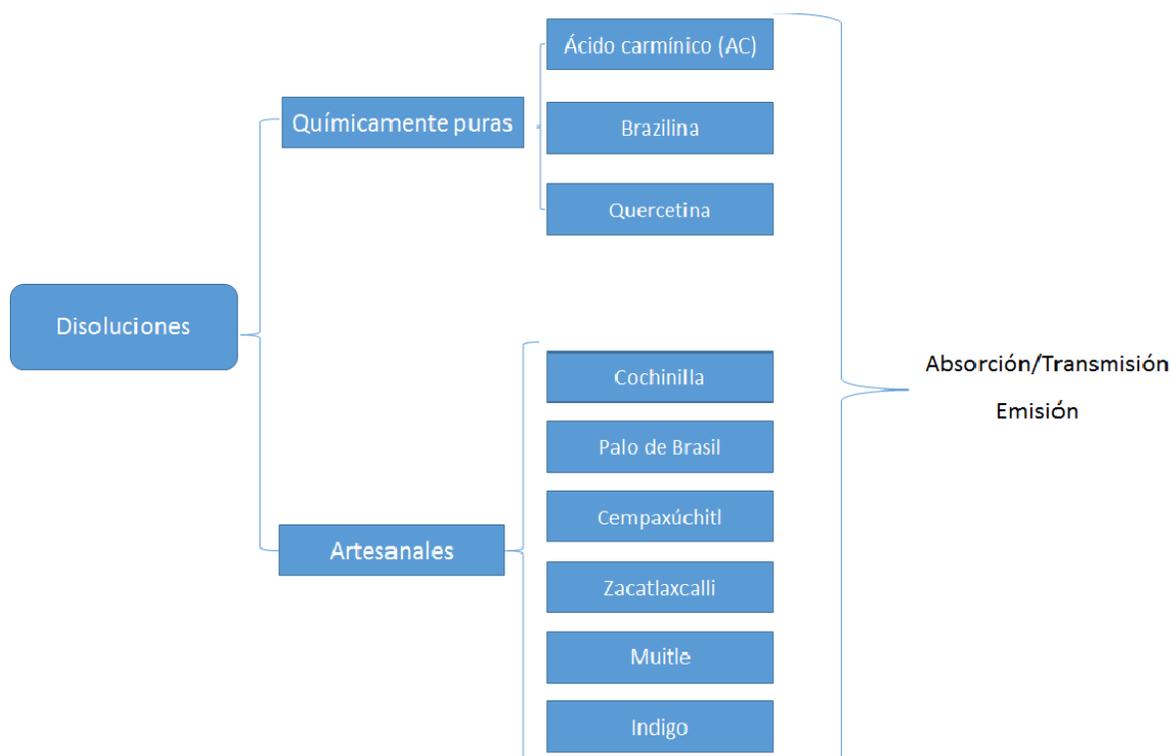


Figura 5.8. Diagrama metodológico de disoluciones

5.3.1 Disoluciones

Las disoluciones se generaron por dos vías: una de ellas fue utilizando sustancias químicamente puras de la compañía SIGMA-Aldrich de las cuales solo fue posible conseguir ácido carmínico, quercetina y brasilina. La segunda fuente de disoluciones fue mediante el proceso de teñido que para generar las fibras se utilizó; en este segundo punto se lograron generar disoluciones con más colorantes.

Se utilizó ácido carmínico puro (AC) con el que se hicieron estudios a distintas concentraciones, siempre utilizando las propiedades ópticas de absorción, transmisión y emisión de la luz. Las concentraciones utilizadas para las sustancias puras fueron 1×10^{-3} , 0.5×10^{-3} , 1×10^{-4} , 0.5×10^{-4} , 1×10^{-5} , 0.5×10^{-5} M en el caso del ácido carmínico. Para la quercetina las concentraciones utilizadas fueron todas en el intervalo de 10^{-4} M, siendo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9×10^{-4} M. En el caso de la brasilina al ser la sustancia de mayor precio únicamente se preparó una disolución 1×10^{-4} M.

Además se generaron los compuestos quelato con algunos cationes metálicos. El catión de mayor interés es el aluminio, pero no fue el único que se utilizó. Este ensayo se hizo únicamente con el ácido carmínico al ser la sustancia de mayor interés y con la que se contaba en mayor cantidad al momento de este estudio.

Los espectros de absorción y transmisión del AC se presentan en la figura 5.9 y los valores de los picos en la tabla 5.3. En la tabla se presentan para la absorción únicamente los valores máximos de los picos del espectro, mientras que para la transmisión a los máximos de los picos se añaden los valores de los puntos críticos de inflexión de las secciones que no presentan picos, pero en donde existen cambios en los valores de la pendiente del espectro.

Las bandas de absorción en los espectros son debidas a la molécula cromófora y son principalmente de dos tipos: las de menor energía son debidas a la absorción de un fotón por los electrones no apareados (n) del AC y que llegan a orbitales pi de anti enlace (π^*) y las de energías mayores responden al fenómeno

en el que un electrón en un orbital pi de enlace absorbe a un fotón y sufre una promoción electrónica a un orbital pi de anti enlace (π^*).

Figura 5.9. Espectros de absorción y transmisión del AC a distintas concentraciones molares.

Dependiendo de la concentración los espectros del AC puro presentan picos diferenciados que serán identificados con numerales romanos sucesivos de mayor a menor energía y que se presentan en la tabla 5.3.

En los espectros de absorción de AC a mayor concentración del cromóforo puro el espectro es menos claro y se pueden leer más picos que no necesariamente son propios de las absorciones de la molécula. Lo mismo sucede con la transmisión hasta un punto en donde el espectro diverge en intensidad.

En general los métodos ópticos funcionan con mayor eficiencia a concentraciones bajas. A concentraciones menores las propiedades ópticas de absorción de disoluciones muestran un comportamiento lineal ajustando a la ley de Lambert y Beer y siendo de este modo un análisis cuantitativo. En nuestro caso no perseguimos datos cuantitativos sino meramente cualitativos.

El espectro de 0.5×10^{-5} M presenta tres bandas; la banda I se encuentra en 280 nm, la banda II en 330 nm, y la última banda se presenta en 524 nm. Sin embargo, las demás concentraciones presentan otros picos, pero en todos los casos tres picos caen muy cerca de los mencionados para 0.5×10^{-5} M y conforme aumenta la concentración los espectros de absorción presentan mayor ruido y son menos claros (figura 5.9). En la tabla 5.3 se resumen los valores de los máximos de absorción y los puntos de inflexión (marcados con asterisco) para cada una de las concentraciones estudiadas.

Los espectros de transmisión por su parte fueron analizados con la ayuda de la primera derivada de los mismos. Este método indica con claridad los puntos de inflexión en las curvaturas de los espectros en zonas donde no existen picos pero si hay cambios de importancia. Para los espectros de transmisión se reportan los picos así como los cambios de pendiente en las zonas sigmoidales de las curvas.

El espectro de transmisión del ácido carmínico a menor concentración, se caracteriza por tres bandas, la primera banda o banda I es muy débil y se encuentra en 306 nm. Seguida de la banda II que es la más importante con casi 50% de la

transmitancia que está a una longitud de onda de 398 nm; por último y con menor %T se encuentra la banda III que se presenta a 576 nm. En la tabla 5.3 se incluyen los cambios de pendiente o puntos de inflexión, valores con asterisco en la tabla.

En el caso de las disoluciones artesanales con grana cochinilla los espectros de absorción y transmisión son muy semejantes a los del ácido carmínico puro. En la figura 5.10 se observan los espectros comparativos de la sustancia pura y un extracto natural de cochinilla. La banda III en el caso de la grana presenta una escisión en el máximo, por lo que se reportan ambos máximos locales; la banda II decrece en intensidad mientras que la banda I se ensancha pero no cambia de forma importante su posición.

El espectro de transmisión de la grana cochinilla es un poco más complejo que el de AC puro y esto se debe a los demás compuestos bioquímicos que se encuentran presentes en el insecto. Se presenta una banda doble que difiere en longitud de onda y en la forma con la del AC puro.

El espectro de la grana presenta un pequeño pico en 539 nm que no se encontró en el AC. Además se observa la formación de un pequeño hombro en 488 nm; por estas nuevas señales el espectro del insecto cochinilla cuenta con ocho longitudes de onda que lo caracterizan y se observan en la tabla 5.3.

Figura 5.10. Absorción y transmisión comparativa AC y muestras de grana cochinilla.

Tabla 5.3. Valores de los valores máximos y puntos de inflexión de los espectros de absorción y transmisión del ácido carmínico y la cochinilla. Los datos de reflectancia acompañados por (*) son valores de punto de inflexión calculados a través de la primera derivada del espectro.

		Absorción (nm)									
		λ_I	λ_{II}	λ_{III}	λ_{IV}	λ_V	λ_{VI}	λ_{VII}	λ_{VIII}	λ_{IX}	λ_X
Concentración (M)	1×10^{-3}	-	-	-	-	290	351	441	483	527	-
	0.5×10^{-3}	-	-	-	288	-	316	334	470	485	-
	1×10^{-4}	241	-	-	277	293	322	-	494	524	558
	0.5×10^{-4}	-	240	-	287	-	320	-	498	528	-
	1×10^{-5}	229	-	-	285	-	326	-	-	503	524
	0.5×10^{-5}	-	-	-	280	-	330	-	-	-	524
Grana Cochinilla		-	-	-	280	-	-	324	-	515	554

		Transmitancia (nm)									
		λ_I	λ_{II}	λ_{III}	λ_{IV}	λ_V	λ_{VI}	λ_{VII}	λ_{VIII}	λ_{IX}	λ_X
Concentración (M)	1×10^{-3}	-	-	-	366*	383	-	-	-	-	-
	0.5×10^{-3}	-	-	-	371*	386	-	-	-	-	-
	1×10^{-4}	288*	-	340	366*	388	-	-	-	550*	-
	0.5×10^{-4}	294*	306	-	368*	393	-	-	-	576*	-
	1×10^{-5}	293*	309	-	369*	399	-	-	-	584*	-
	0.5×10^{-5}	288*	306	-	364*	398	-	-	-	576*	-
Grana Cochinilla		296*	310	-	367*	409	488	526*	539	575*	588

En el caso de la brasilina se obtuvieron espectros a una concentración 1×10^{-4} M únicamente y en la figura 5.11 se muestran los espectros de absorbancia

y de transmitancia para la sustancia brasilina pura, así como el extracto artesanal de palo de Brasil elaborado para teñir fibras de lana y algodón.

Figura 5.11. Espectros de absorbancia y transmitancia de la brasilina pura SIGMA y un extracto de astillas de palo de Brasil sin una posible identificación botánica.

Las concentraciones de la quercetina se mantuvieron en el intervalo de 10^{-4} M. En la figura 5.12 se muestran los espectros de las disoluciones de quercetina a distintas concentraciones. El espectro de quercetina presenta principalmente una banda ancha centrada en 380 nm

Figura 5.12. Espectros de absorbanza del flavonoide quercetina a distintas concentraciones.

5.3.2 Absorción y transmisión de grana cochinilla entonada y complejos quelato AC-Mⁿ⁺.

Las disoluciones artesanales con algún proceso posterior o post-mordentado también presentan las bandas de absorción de la grana, aunque algunas de ellas desplazadas. Para el caso del AC se repite el ligero desplazamiento en las bandas características de este ácido orgánico. En el caso del AC puro se adicionó el catión Al³⁺ en el laboratorio y se generó una disolución que cambió de color.

Sin embargo, en las recetas artesanales la disolución de Al nunca se juntó con la grana cochinilla sino que se adicionaron las fibras en baño directo con el aluminio por lo que no se generó una disolución símil en este caso. Pero cuando se sintetizan lacas algunas recetas ponen el alumbre en la disolución del colorante por lo que estas disoluciones imitan esta síntesis.

Para el AC se utilizó únicamente aluminio y hierro en un intervalo de concentraciones conocidas para generar los quelatos AC-Mⁿ. Para las preparaciones artesanales se utilizaron los cationes Fe, Mg y otra sustancia orgánica de características ácidas, el ácido oxálico.

En la figura 5.13 se muestran los espectros de absorción y transmisión de las disoluciones hechas en laboratorio utilizando ácido carmínico 1x10⁻⁴ M y disoluciones hechas con sulfato de aluminio a distintas concentraciones de 1x10⁻¹ M a 1x10⁻⁴ M

Figura 5.13. Espectros de absorción y transmisión de la cochinilla con disoluciones a concentraciones variables de sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Cuando la concentración de aluminio es muy alta el espectro de absorción presentan un solo pico recorrido hacia el rojo en 529 nm en comparación con el AC puro. En general los picos de absorción del compuesto quelato presentan este corrimiento hacia el rojo coincidiendo a partir de 1×10^{-2} M en el valor de 546 nm para este pico.

Conforme la concentración de aluminio va disminuyendo se observa que el pico del AC se va haciendo doble, lo que nos indica que se forma el complejo quelato y además del pico en 546 nm aparece otro pico en 510 – 520 nm. Además de este pico los espectros presentan algunos valores importantes de absorción que se encuentran localizados en intervalos de valores entre 330 – 340 nm, 280 – 285 nm y 240 – 250 nm.

Tabla 5.4. Valores máximos y puntos de inflexión de los espectros de absorción y transmisión del ácido carmínico con distintas concentraciones de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, así como la cochinilla pura.

		Absorción (nm)						
		λ_I	λ_{II}	λ_{III}	λ_{IV}	λ_V	λ_{VI}	λ_{VII}
Concentración de Al^{3+} (M)	1×10^{-1}	250	283	335	-	-	528	-
	1×10^{-2}	247	281	-	340	516	-	547
	1×10^{-3}	242	278	-	337	514	-	546
	1×10^{-4}	245	279	333	-	512	-	542
	1×10^{-5}	241	275	326	-	510	-	543
	Grana Cochinilla	-	279	327	-	515	-	554

		Transmitancia (nm)													
		λ_I	λ_{II}	λ_{III}	λ_{IV}	λ_V	λ_{VI}	λ_{VII}	λ_{VIII}	λ_{IX}	λ_X	λ_{XI}	λ_{XII}	λ_{XIII}	λ_{XIV}
Concentración AC (M)	1×10^{-1}	-	307	320	354	-	-	-	414	-	-	-	-	-	592
	1×10^{-2}	-	307	322	-	-	382	-	413	-	-	-	-	578	-
	1×10^{-3}	-	304	320	-	-	379	-	411	-	-	-	571	-	-
	1×10^{-4}	293	-	317	-	367	-	-	409	-	-	-	567	-	-
	1×10^{-5}	292	308	-	351	-	-	395	-	-	-	-	563	-	-
	Grana Cochinilla	296	310	-	-	367	-	-	409	488	526	539	-	575	588

El uso de sulfato ferroso es comúnmente utilizado en tintorería y entona las fibras de rojos a tonos morados en el caso de la grana cochinilla y el palo de Brasil, y de amarillo a verde en cempaxúchitl y zacatlaxcalli. Cuando se utiliza el sulfato de hierro II o ferroso, la disolución se torna oscura. En los casos en donde se adicionó el AC puro al catión Fe^{2+} , ésta perdió todas las propiedades ópticas originales, tornándose negra y presentando la formación de un precipitado.

Cuando se adiciona sulfato de hierro II a una disolución de ácido carmínico se genera un precipitado negro y en el espectro se van perdiendo los picos conforme pasa el tiempo. En la figura 5.14 se observa este proceso. Este oscurecimiento de la disolución con Fe^{2+} puede deberse a un proceso de óxido reducción entre el catión hierro y la antraquinona, teniendo como resultado un óxido de hierro que precipita. Esto se corroboró acercando un imán a la disolución y observando el movimiento del precipitado a uno de los polos del imán, por lo que se piensa que esta posibilidad es correcta. Debido a que el hierro acaba las propiedades ópticas, los espectros de emisión no se presentan.

Figura 5.14. Espectros de absorción y transmisión de la cochinilla con disoluciones a concentraciones variables de sulfato de hierro Fe_2SO_4 .

5.3.3 Emisión del ácido carmínico (AC) puro.

La emisión del ácido carmínico puro se realizó mediante el equipo Fluoromax-3. Las longitudes de onda de excitación en el caso del ácido carmínico fueron seleccionadas con base en el espectro de absorción. Por otra parte, dado que se está trabajando en el desarrollo de un equipo portátil de fluorescencia, se utilizaron las longitudes de onda de los iluminantes LED con que el LANCIC-IF ya cuenta.

Las longitudes de onda de los LED son: 365, 385, 405, 420, 455, 470, 505, 530, 590 y 617 nm. A continuación se muestran los espectros de fluorescencia a pH neutro de disoluciones con distintas concentraciones de ácido carmínico con algunas longitudes de onda de excitación. Las longitudes de onda que no se muestran en esta sección se encuentran reportadas en el anexo III

Figura 5.15. Espectros de emisión del ácido carmínico puro con respecto a su concentración. Con diferentes longitudes de onda de excitación a) 260 nm, b) 405 nm y c) 505 nm.

En los espectros se observa que la fluorescencia es máxima en la región 10^{-4} M y tanto a concentraciones altas como bajas se ve abatida. El pico máximo del espectro se presenta en 590 ± 10 nm dependiendo de la concentración. Cuando la iluminación se acerca al UV el espectro del ácido carmínico presenta una banda pequeña que se va moviendo de longitud de onda.

5.3.4 Emisión de los complejos quelato AC-Mⁿ⁺

Las disoluciones de ácido carmínico puro se utilizaron para generar el compuesto quelato colorante-Al³⁺-colorante. En este caso se varió la concentración de una disolución de sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃) para conocer las propiedades ópticas de este compuesto. En la figura 5.16 se presentan tres longitudes de onda de la fluorescencia para los compuestos de aluminio; los espectros de todas las longitudes de onda se presentan en el anexo III

La banda de fluorescencia en el caso del compuesto quelato se recorre respecto a la del ácido carmínico puro en 20±5 nm presentándose en 608±5 nm. Además en el espectro del quelato se observa la aparición de un hombro en algunos espectros en 582±5 nm y por esto los picos son más anchos que en el ácido carmínico.

Figura 5.16. Espectros de emisión de los compuestos quelato AC-Al³⁺ respecto a la concentración de aluminio.

5.3.5 Espectros de emisión de la brasilina.

El espectro de emisión en el visible del otro colorante rojo brasilina se muestra en la figura 5.17. El máximo de fluorescencia en este caso es en 562 nm en la zona del verde y siendo una banda intensa con excitación en 505 nm. Este máximo de fluorescencia se encuentra casi a 30 nm de distancia que su isómero ácido carmínico por lo que sería posible diferenciar bien entre estos dos colorantes aun cuando el espectro es altamente parecido.

Figura 5.17. Espectros de emisión de brasilina sintética de SIGMA para diferentes longitudes de onda de excitación.

Más adelante se muestran los espectros de las disoluciones artesanales en los cuales se puede ver que los espectros de palo de Brasil no coinciden con la sustancia brasilina de SIGMA-Aldrich.

5.3.6 Espectros de emisión de la quercetina.

El único cromóforo amarillo que fue posible trabajar fue la quercetina que es un flavonoide. En el caso de la quercetina las longitudes de onda utilizadas para excitar fueron: 300, 380, 440 y 510 nm. En la figura 5.18 se muestran los espectros de emisión correspondientes a dos de las longitudes de onda de excitación para distintas concentraciones molares de quercetina. El resto de longitudes de onda de excitación pueden consultarse en el anexo III.

Figura 5.18. Espectros de emisión de quercetina sintética de SIGMA para dos longitudes de onda de excitación a) 300 nm y b) 510 nm.

Se observa que los espectros de emisión del colorante amarillo son muy distintos a los que presentan los colorantes rojos. Esta técnica espectroscópica muestra buenas posibilidades de ser aplicada para diferenciar sustancias orgánicas colorantes sin necesidad de hacer tomas de muestras cuando sea llevada al estudio de patrimonio cultural.

5.3.7 Disoluciones artesanales

En este punto se lograron generar una buena y variada cantidad de disoluciones ya que éstas fueron utilizadas en el proceso de teñir fibras naturales en un proyecto que yo mismo llevé a cabo.

En el caso de las disoluciones artesanales se cuenta con las correspondientes de color amarillo: cempaxúchitl (postmordentado) y zacatlaxcalli; color rojo: cochinilla (postmordentado) y palo de Brasil (postmordentado); color azul: índigo y muitle. No se generaron disoluciones de color verde o morado ya que las fibras que presentan estos colores se lograron por combinaciones de colorantes directamente sobre las fibras.

En la figura 5.19 se muestran los espectros tanto de absorción de las disoluciones que fueron utilizadas para teñir; el espectro de transmisión por otro lado puede ser consultado en el anexo III. Estas mismas disoluciones fueron analizadas por fluorescencia. Las variantes principales en cuanto a postmordentado se realizaron con la cochinilla y se presentan en la sección de fluorescencia de disoluciones de teñido o artesanales.

Figura 5.19. Espectros de absorción y transmisión de las disoluciones de colorantes mexicanos estudiados.

5.3.8 Emisión de las disoluciones de teñido artesanal.

Colorantes amarillos: Cempaxúchitl (*Tagetes erecta*) y Zacatlaxcalli (*Cuscuta sp*).

En el caso de cempaxúchitl se realizó un proceso de postmordentado con sulfato de hierro, por lo que en la figura 5.20 se presentan los espectros de fluorescencia correspondientes a ambos casos. Para el zacatlaxcalli únicamente se cuenta con el espectro del colorante puro. Se observa que en la disolución que contiene hierro la fluorescencia disminuye.

En el caso del cempaxúchitl se pudo utilizar FeSO_4 para entonar las fibras a verde. La disolución que se utilizó para este postmordentado es la que se presenta en la figura 5.20 b) en donde se observa que la intensidad de los picos es menor respecto de los espectros de la disolución de cempaxúchitl pura, la cual se observa en la figura 5.20 a).

Figura 5.20. Espectros de emisión (fluorescencia) de los colorantes amarillos.

Colorantes rojos: Cochinilla (*Dactylopius coccus*) y Palo de Brasil (*Caesalpinia echinata*).

En el caso de la grana cochinilla se prepararon disoluciones con distintos cationes metálicos entre los que se destacan, hierro, cobre, magnesio, así como un ácido orgánico: ácido oxálico. Los espectros de fluorescencia de la cochinilla con sus distintos postmordentados se presentan en la figura 5.21. El resto de las longitudes de onda pueden consultarse en el anexo III.

Se observa en los espectros cómo el ion cobre hace que la banda cercana a los 400 nm se haga muy ancha cuando se excita a bajas longitudes de onda. El hierro por su parte acaba con la propiedad fluorescente y esto puede ser debido a que no se forma un quelato y el Fe^{2+} produce una reacción de óxido reducción en el que se forman óxidos de hierro.

Tanto el magnesio como el ácido oxálico aumentan las propiedades de emisión del ácido carmínico puro dependiendo de la longitud de onda en la cual se esté generando la excitación.

La banda máxima de fluorescencia en el ácido carmínico varía sensiblemente su posición respecto del catión metálico u otra sustancia que se haya agregado a la disolución. Esta siempre aparece muy cerca de 590 nm con algún corrimiento menor dependiendo la otra sustancia agregada.

Figura 5.21. Espectros de emisión de la cochinilla con distintos postmordentados y diferentes longitudes de onda de excitación 365, 420 y 505 nm.

Para el palo de Brasil se utilizó el postmordentado con sulfato de hierro y también de magnesio, los espectros se muestran en la figura 5.22.

En el caso de las disoluciones de palo de Brasil se observa que el catión magnesio incrementa de forma importante la fluorescencia del sistema al formar un complejo quelato de estructura plana.

El hierro por su parte abate las propiedades de fluorescencia de la disolución, este fenómeno se había observado para la molécula de ácido carmínico de igual forma que en el cempaxúchitl. En la figura 5.22 se muestran los espectros en algunas longitudes de onda de excitación y el resto pueden consultarse en el anexo III.

Figura 5.22. Espectros de emisión de palo de Brasil con distintos postmordentados y diferentes longitudes de onda de excitación.

Colorantes azules: Índigo (*Indigofera sp*) y Muitle (*Justicia spicigera*).

La disolución de índigo fue medida en cuanto a su emisión cuando ésta estaba reducida, es decir, que los espectros que aquí se presentan corresponden a la especie reducida conocida como indigotina. Las longitudes de onda que se utilizaron fueron: 290,365, 385, 405, 420, 455, 470, 505, 530, 590, 650 nm.

El pico máximo en el espectro de emisión del índigo se encuentra en 495 nm y el espectro también presenta una serie de picos de intensidad baja en 718 nm, 735 nm y 766 nm. Los espectros se muestran en la figura 5.23.

Figura 5.23. Espectros de emisión de índigo en baño de hidrosulfito de sodio a distintas longitudes de onda de excitación.

El espectro de fluorescencia de una disolución de muiltle presenta un comportamiento muy distinto al del índigo (figura 5.24). El pico máximo en el caso de esta hierba se presenta en 613 nm y es la única banda perceptible. Estos datos tienen que ser comparados con las respectivas fibras teñidas, en este estudio no dio tiempo de tomar los espectros de emisión en fibras ni se contaba con los equipos necesarios para mediciones de fluorescencia UV-Vis.

Figura 5.24. Espectros de emisión del muiltle a distintas longitudes de onda de excitación

5.3.9 Fibras

Caracterización de la naturaleza de las fibras naturales sin teñir

Como ejemplo de fibras proteicas, se utilizaron la lana y la seda, mientras que el algodón, el yute y el henequén fueron las fibras celulósicas empleadas. La figura 5.25 presenta los espectros FORS en la región IRCOC para las fibras sin teñir.

Se distinguen las combinaciones y los sobretonos vibracionales de enlaces químicos característicos de la naturaleza de las fibras, lo que permite determinar sus orígenes vegetal o animal. Las bandas principales de los espectros de reflexión de las fibras sin teñir se encuentran enlistadas en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Sobretonos y combinaciones vibracionales en el intervalo IRCOC para fibras de origen celulósico y proteico. Valores medidos experimentalmente.

Celulósicas		Proteicas	
λ (nm)	Banda VIRC	λ (nm)	Banda VIRC
1217	2º sobretono de estiramiento C-H	1187	2º sobretono de estiramiento C-H
1491	1er sobretono de estiramiento O-H	1501	1er sobretono de estiramiento N-H
		1700	1er sobretono de estiramiento C-H
		1738	1er sobretono de estiramiento S-H
		1936	Combinación de estiramiento O-H con deformación HOH
1929	Combinación de deformación HOH	2055	combinaciones de flexión en el plano de N-H y estiramiento C-N
2103	Combinación de flexión O-H con estiramiento C-O y 3er sobretono de estiramiento C-O-O		
2276	Combinación de estiramiento O-H con estiramiento C-O	2178	Combinaciones de C=O con estiramiento C-H y 2º sobretono de flexión N-H
2341	Combinación de estiramiento simétrico y asimétrico de CH ₂	2291	2º sobretono de flexión C-H
		2348	2º sobretono de flexión CH ₂

Las fibras celulósicas y las proteicas presentan algunas bandas similares. El 2º sobretono de estiramiento de los enlaces C-H que son comunes en ambas estructuras y se observa en la figura 5.25 como una línea sólida cerca de 1200 nm. El primer sobretono de estiramiento de enlaces O-H y N-H aparece en una zona muy cercana por lo que alrededor de 1500 nm ambos tipos de fibras presenta una banda intensa.

Las diferencias más claras se encuentran a mayores longitudes de onda. Las fibras celulósicas presentan bandas a partir de 1930 nm y las proteicas muestran bandas antes en 1700 nm y 1738 nm. Estas bandas son específicas de cada tipo de fibra corresponden a sobretonos y combinaciones de los grupos O-H, C-O para las celulósicas y N-H y S-H para las proteicas.

El enlace O-H caracteriza por completo a las fibras celulósicas junto a C-H pero es común en las fibras proteicas de igual forma. Debido a la existencia del enlace O-H en las proteínas la forma de diferenciarlas de las de celulosa es por la existencia del enlace N-H el cual aparece en 1700 nm, 2055 nm y 2178 nm.

Además en el caso específico de la lana se observa una banda que corresponde a enlace S-H que aparece en 1738 nm y la que no es tan notoria en el caso de la seda. Se observa una reflectancia mayor para la seda y es debido a que seda que se consiguió como pura resultó contener poliéster lo que se observó a la hora de teñir.

Figura 5.25. Espectros FORS en el intervalo IRCOC de las fibras naturales, tanto proteicas (seda, lana) como celulósicas (algodón, yute, henequén).

Caracterización de fibras teñidas de color amarillo.

Cempaxúchitl (*Tagetes erecta*) y Zacatlaxcalli (*Cuscuta sp*)

Los espectros de reflexión de colorantes amarillos se caracterizan por una curva con forma de S. Los espectros son muy parecidos entre colorantes en la región visible. Sin embargo, el espectro de reflexión en la región IRC ayuda a distinguir entre estos dos colorantes.

El caso de los colorantes amarillos es sin duda el más complicado de caracterizar, la gran similitud entre las moléculas cromóforas hace que a FORS se le haga complicado distinguir estos colorantes.

En los espectros de absorción los máximos de los picos presentes se encuentran tan cercanos que no permiten la caracterización de estos compuestos (anexo III para ver los espectros en $\text{Log}(1/R)$). El máximo del pico en los espectros $\text{Log}(1/R)$ se encuentra en 425 nm para fibras de algodón y 441 nm para la lana en el caso de cempaxúchitl. Para zacatlaxcalli se encontraron en 431 y 444 nm respectivamente.

La única diferencia observable se encuentra en el caso del algodón teñido. Con el colorante zacatlaxcalli se observa un pequeño hombro en el espectro de la primera derivada del espectro de reflectancia.

Los valores de longitud de onda para cada máximo y puntos de inflexión pueden revisarse en la tabla 5.6. Ambos espectros de reflectancia presentan forma de S característica de amarillos. Las fibras que fueron teñidas con zacatlaxcalli presentan dos puntos de inflexión observables en las derivadas. Los espectros correspondientes al colorante zacatlaxcalli presentan valores de reflectancia mayores lo que podría utilizarse en la caracterización de estos colorantes amarillos.

Figura 5.26. Espectros de reflexión en la región VIRC (300 a 1000 nm). Vista comparativa de los dos tonos de amarillo producidos por cempaxúchitl y zacatlaxcalli en fibras de algodón (A) y lana (L).

Tabla 5.6. Valores de absorción y transmisión de fibras teñidas con distintos colorantes de origen mexicano

Color	Cromóforo	Colorante	Fibra	Absorción /nm			Reflexión /nm		
				λ_1	λ_2	λ_3	λ_1	λ_2	λ_3
Rojo	Brasilina	Palo de Brasil	Algodón	-	-	480	-	-	592
			Lana	-	-	516	-	-	615
Rojo	Ácido carmínico	Palo de Brasil MgSO ₄	Lana	363	444	506	394	-	594
			Algodón	362	524	563	-	423	623
		Cochinilla	Lana	371	-	566	389	-	661
			Algodón	364	527	566	425	551	622
		Cochinilla MgSO ₄	Lana	374	519	567	-	-	664
			Algodón	-	-	-	-	-	-
Amarillo	Quercetina	Zacatlaxcalli	Algodón	-	431	632	507	550	648
			Lana	-	444	-	524	570	674
Amarillo	Quercetina	Cempaxúchitl	Algodón	-	425	-	-	510	-
			Lana	-	441	-	-	511	-
Azul	Índigo	Índigo con un inmersión	Algodón	362	-	654	400	423	717
			Lana	366	-	650	398	424	727
			Seda	364	-	647	-	426	717
			Henequén	364	-	651	404	427	726
		Índigo con tres inmersiones	Yute	368	-	647	397	469	718
			Algodón	364	653	858	399	423	725
			Lana	368	646	856	396	418	728
			Seda	364	647	867	399	423	722
	Índigo con seis baños	Henequén	366	640	865	402	423	731	
		Yute	369	645	866	402	430	727	
		Algodón	368	646	858	402	420	728	
		Lana	364	641	861	399	422	731	
	Índigo con seis baños	Seda	365	646	862	397	424	724	
		Henequén	369	623	860	398	423	732	
		Yute	370	639	856	398	423	729	
		Muitle	Muitle en fibra sin mordentar	Algodón	369	599	669	405	432
Azul	Muitle	Muitle en fibra sin mordentar	Lana	368	601	-	-	475	627
			Algodón	-	-	-	-	-	-

Tabla 5.6. Valores de absorción y transmisión de fibras teñidas con distintos colorantes de origen mexicano

Color	Cromóforo	Colorante	Fibra	Absorción /nm			Reflexión /nm			
				λ_1	λ_2	λ_3	λ_1	λ_2	λ_3	
Verde		Muitle en fibra mordentada 5 días de baño	Algodón	365	596	-	-	491	745	
			Lana	402	601	-	454	504	743	
		Muitle en fibra mordentada 15 días de baño	Algodón	360	597	-	453	499	633	
			Lana	419	601	-	451	496	659	
		Cempaxúchitl FeSO ₄	Algodón	-	410	632	-	470	-	
			Lana	-	439	635	-	485	-	
		Quercetagina + Índigo	Cempaxúchitl + Índigo	Algodón	402	-	642	504	562	706
				Lana	429	-	647	495	561	706
		Quercetina + Índigo	Zacatlaxcalli + Índigo	Algodón	431	-	656	503	550	710
				Lana	434	-	653	509	550	720
Morado	Brasilina	Palo de Brasil FeSO ₄	Algodón	367	-	517	-	-	680	
			Lana	363	412	511	-	-	685	
			Algodón	364	525	565	-	432	680	
		Ácido carmínico	Cochinilla FeSO ₄	Lana	374	527	564	-	414	685
				Algodón	363	578	649	403, 433	586, 612	707
		Ácido carmínico + Índigo	Cochinilla + Índigo	Lana	364	527, 562	648	398, 433	608	714

Caracterización de fibras teñidas color rojo.

Palo de Brasil (*Caesalpinia echinata*) y Cochinilla (*Dactylopus coccus*)

Se estudiaron dos colorantes rojos mexicanos utilizados en diversas épocas en teñido de textiles y uno europeo conocido como garanza. El espectro de reflexión de los colores rojos se caracteriza por una curva con comportamiento sigmoïdal que puede o no presentar otros picos.

El cambio de pendiente más pronunciado en la región sigmoïdal del espectro se encuentra entre 590 – 615 nm para el palo de Brasil y entre 620 – 660 nm en la cochinilla. Es de notar que la naturaleza de la fibra influye en la longitud de onda donde se da el cambio en el espectro de reflexión.

En el caso de los colorantes rojos en los espectros de absorción Log (1/R) se resaltan bandas características que se muestran en el anexo III. Los espectros Log (1/R) de los colorantes rojos pueden ser utilizados para la caracterización de sus compuestos sean de origen animal o vegetal. Los picos característicos de ambos colorantes son mayormente diferenciables. En el caso de la garanza el espectro puede ser confundido con la cochinilla.

El palo de Brasil presenta solo un máximo de absorción alrededor de 480 nm en las fibras de algodón y de 516 nm en las de lana. En la grana cochinilla, se detectan tres máximos en las fibras de algodón mientras que en la lana solo se observa dos máximos (tabla 5.6).

Postmordentado de los colorantes rojos que no cambian de color.

En el caso de los colorantes rojos se utilizaron sulfatos de hierro (FeSO_4) y también de magnesio (MgSO_4). En general, el hierro oscurece los tonos y lleva a los colorantes rojos a tonalidades moradas mientras que el magnesio no varía en gran medida el tono de las fibras.

En esta sección se abordan únicamente los post-mordentados que no cambian el color a morado ya que los textiles morados serán abordados más adelante.

El postmordentado con magnesio hace que aparezcan pequeños hombros en los espectros tanto en palo de Brasil como en la cochinilla. En el caso del palo de Brasil únicamente se postmordentaron fibras de lana debido a la falta de algodón.

De igual forma el ácido oxálico mantiene el color de la fibra y los espectros no muestran cambio alguno por lo que no fueron incluidos en la figura 5.27.

Figura 5.27. Espectros de reflectancia en la región VIRC de colorantes rojos en fibras de algodón (A) y lana (L), además de la seda (S) de la garanza.

Caracterización de fibras teñidas de color azul

Índigo o añil (*Indigofera tinctoria*) y Muitle (*Justicia spicigera*)

El color azul es uno de los que se encuentran menos distribuidos en compuestos naturales y es también uno de los colores que requiere más trabajo para su confección. El caso más empleado es el índigo o también conocido como añil. Este colorante es extraído de una planta ampliamente distribuida en todo el mundo *Indigofera sp* y ha sido usada en el teñido por diversas culturas. En México, la especie más distribuida es la *Indigofera tinctoria* y es la especie principal utilizada en tiempos prehispánicos.

Otro colorante azulado de origen mexicano utilizado en tintorería es la hierba conocida como muitle o muicle. Sin embargo, el uso de esta hierba es mucho más variable y complicado ya que las tonalidades dependen de factores como el mordentado de la fibra, el tipo de fibra, el tiempo que se deje la fibra en el baño de color, además de la temperatura, ya que en este colorante se puede teñir tanto en frío como en caliente.

El muitle es un colorante directo que no requiere el uso de un mordente, pero si éste se utiliza se logran otros colores. En los experimentos artesanales que realizamos generamos fibras de lana teñidas con muitle de color verde y color azul, el primero con fibras de lana mordentada con alumbre y el segundo fue con lana que no se mordetó y únicamente se introdujo húmeda a la tina de muitle.

Los máximos de absorción más importante en el índigo se encuentran entre 640 – 655 nm, además de presentar otro máximo local que en casi todos los casos coincide alrededor de 364 nm. Por otro lado el azul del muitle se caracteriza por un máximo de absorción que para el algodón se observa alrededor de 597 nm y para la lana en 601 nm.

En el caso del índigo se utilizaron otras fibras naturales como la seda y algunas de origen mexicano como el yute y henequén. En el intervalo visible infrarrojo cercano (VIRC) las diferencias entre cada tipo de fibra no son muy grandes

y en el infrarrojo cercano (IRC) las fibras celulósicas son muy similares, lográndose diferenciar de las fibras proteicas de forma sencilla pero no así entre las que provienen de plantas.

Figura 5.28. Vista comparativa de los espectros de reflectancia de los colorantes azules mesoamericanos añil y muitle en el intervalo VIRC.

Influencia de baños sucesivos en los espectros FORS del índigo.

En las fibras teñidas con índigo (lana, seda, algodón, yute y henequén) se aplicaron baños consecutivos para lograr distintas saturaciones. Se sumergieron las fibras en distintas ocasiones en la tina de índigo, se realizaron 3 ensayos.

Las primeras muestras de fibras se sumergieron en la tina de índigo en una única ocasión (figura 5.28). Las siguientes series de las mismas fibras fueron sumergidas en el tinte en tres ocasiones, logrando azules con mayor saturación. Por último, se repitió el experimento sumergiendo los mismos tipos de fibras en seis ocasiones distintas, figura 5.29.

Cada inmersión se realizó de manera independiente, esperando el tiempo necesario entre cada baño para lograr que el compuesto se vuelva a oxidar ya que la tina con tinte presenta la especie reducida indigotina.

Se observa un ligero desplazamientos de los valores característicos y la intensidad de la reflectancia va bajando proporcionalmente al número de inmersiones. Mientras más inmersiones se hacen, más colorante se fijan al tejido, por lo que el color obtenido va siendo más intenso.

Figura 5.29. Espectros de reflexión en la región VIRC (300 a 1000 nm). Efecto de las distintas inmersiones en la tina de añil.

Caracterización de fibras teñidas de color verde.

Son pocos los colorantes que directamente dan el color verde. En el caso de Mesoamérica se tiene registrado el uso del muiltle que da colores verdes en fibras proteicas que no se han sido mordentadas. Cuando las fibras son mordentadas el

colorante muitle tiñe azul. También se sabe del uso de líquenes y musgos para dar colores verdes.

En el caso del muitle se varió el número de días que las fibras mordentadas estuvieron sumergidas en un baño de este colorante, sea por 5 o 15 días, pero en ambos casos se tiñeron de color verde. Los valores máximos en este caso no variaron mucho y los espectros se observan en la figura 5.30 o en el anexo III.

Se utilizaron fibras celulósicas así como proteicas obteniendo colores distintos en cada caso. Las fibras de lana, independientemente de los días que se dejaron en contacto con la disolución de muitle, se tiñeron de color verde intenso. Sin embargo, el algodón no se tiñe de forma tan intensa como la lana y se obtienen tonos grises.

Figura 5.30. Espectros de reflexión de la hierba miutle en lana y algodón a diferentes tiempos de teñido sin mordente.

Postmordentado de los colorantes amarillos.

En el caso de los colorantes amarillos se utilizó sulfato de hierro como único post-mordentado. Cuando se realizaron estos experimentos no se contaba con

fibras teñidas con el colorante zacatlaxcalli por lo que no se realizaron entonaciones en ese colorante y se cuenta únicamente con los datos del cempaxúchitl. El color que se logra en la entonación es un verde intenso cuya reflectancia es baja y solo presenta un pequeño punto de inflexión alrededor de 470 nm en las fibras de algodón y de 485 nm en las de lana que logramos ver en la derivada.

El espectro correspondiente al post mordentado del cempaxúchitl se muestra en la figura 5.31. El punto de inflexión en ambas fibras cambia cuando se agrega el hierro.

Figura 5.31. Espectros de reflexión de lana y algodón comparativo de cempaxúchitl y cempaxúchitl post mordentado con sulfato ferroso.

Combinaciones

Se pudieron generar tonalidades verdes gracias a la combinación de fibras teñidas primero con colorantes amarillos cempaxúchitl y zacatlaxcalli y después con el colorante azul índigo. Existen diferencias claras entre los espectros de reflexión y también en los de absorción de luz VIRC en el caso de los colores verdes creados con la combinación de los colorantes amarillos y el índigo o por post-mordentado de un amarillo.

En la figura 5.32 se muestran los espectros de reflectancia necesarios para el color verde. Por un lado se muestra la combinación entre zacatlaxcalli e índigo y por el otro la de cempaxúchitl e índigo. El pico del espectro de reflectancia se encuentra en 550 nm en el verde de zacatlaxcalli y recorrido 10 nm al rojo en 560 nm está el pico en los teñidos de cempaxúchitl. Los datos de los puntos de inflexión se muestran en la tabla 5.6 y son muy cercanos a los valores del índigo puro.

Es interesante notar que en la zona del IRC el verde del cempaxúchitl sería más opaco que el de zacatlaxcalli en longitudes de onda de 750 – 1000 nm, lo cual podría ayudar o reforzar la diferenciación entre ellos. Los espectros en su modo Log (1/R) se pueden consultar en el anexo III.

Figura 5.32. Espectros de reflexión de las fibras de algodón (A) y lana (L) teñidas de color verde logrado por combinaciones de colorantes amarillos y azul en el intervalo VIRC.

Caracterización de fibras teñidas de color morado.

Existen algunos colorantes que directamente dan el color morado, pocas muestras se pudieron conseguir ya que algunas de las sustancias se encuentran reguladas por su toxicidad o debido a que los organismos que generan este color se encuentran en peligro de extinción o son difíciles de conseguir. Tal es el caso del púrpura de caracol que se utiliza en el estado de Oaxaca.

En nuestro caso pudimos tener una pequeña referencia expresada directamente de un caracol en la costa de Oaxaca como parte del proyecto del arqueólogo Danny Zborover de la Universidad de California en San Diego, que ha estudiado al pueblo chontal y con quienes tiñó la referencia de púrpura de caracol sobre seda que se muestra en la figura 5.33.

El púrpura de caracol es en realidad un indigoide que en su estructura cuenta con átomos de bromo. En el caso del caracol de Oaxaca lo más probable es que se trate del compuesto 2,4 – Dibromoíndigo, por lo que el espectro es cercano al del índigo pero con sus particularidades. El máximo de reflexión se encuentra en la zona del azul en 437 nm diferenciable del máximo del índigo puro en 420 nm.

El punto de inflexión según el espectro de la primera derivada del púrpura de caracol se encontró en 654 nm, lo que lo hace bien diferenciable del punto de inflexión del índigo, el cual se encontró en 718 nm para fibras de algodón y 726 nm para lana.

Figura 5.33. Espectros de reflexión de las fibras de seda teñidas con púrpura de caracol de los chontales de Oaxaca, México

Posmordentados de los colorantes rojos

El caso del color morado se hizo mención en la sección de rojos ya que al igual que los verdes, los tonos morados pueden generarse a partir del post-mordentado de colorantes rojos con sales de hierro (FeSO_4).

La reflectancia del espectro FORS disminuye en el palo de Brasil mordentado con hierro y se observa una banda poco intensa. Esta banda se encuentra señalada en la tabla 5.6. Los espectros de absorción presentan mayores intensidades y cuando se trata del algodón la banda de absorción se encuentra en 517 nm y, en el caso de la lana, alrededor de 511 nm. (ver anexo III)

Los espectros de la cochinilla post-mordentada con FeSO_4 presentan la misma forma característica de la cochinilla con corrimientos en los valores de longitud de onda de los picos y puntos de inflexión. Las fibras de algodón mordentadas con hierro presentan un máximo en 432 nm y un punto de inflexión en 680 nm en la zona sigmoidal del espectro de reflectancia. El espectro de absorción es muy similar al de la cochinilla pura con tres máximos y puede consultarse en anexo III.

En el caso de la lana los espectros son menos claros pero conservan las características de la absorción y reflexión de la cochinilla. Las longitudes de onda características son 414 y 685 nm en el espectro de reflectancia de la lana teñida con grana post-mordentada con hierro.

Figura 5.34 Espectros de reflexión involucrados en la creación del color morado a partir del rojo con palo de Brasil o con grana cochinilla y sulfato ferroso en dos tipos de fibras, lana (L) y algodón (A).

Combinaciones

El color morado se puede generar mediante la combinación de colorantes azules y rojos. En este estudio únicamente se generaron morado con la combinación de fibras teñidas con rojo de la grana y azul de un solo baño de índigo, el palo de Brasil no se teñió de este modo por dificultades en la planificación de las sesiones de teñido.

Los espectros FORS son una combinación a su vez de los espectros de los colorantes cochinilla e índigo y presentan bandas muy similares, aunque algunas de ellas se desplazan ligeramente en longitudes de onda.

Este fenómeno es muy claro en el caso de los espectros $\text{Log}(1/R)$ de la lana que se encuentran en el anexo III. Se observa dos picos alrededor de 527 nm y 562 nm que se asemejan a los valores observados en la absorción de la grana cochinilla. Aparece un último pico alrededor de 648 nm el cual se encuentra en la misma zona que en el caso del colorante índigo.

Figura 5.35 Espectros de reflexión involucrados en la creación del color morado a partir de rojo grana cochinilla y azul índigo en el intervalo VIRC.

A las fibras se les realizaron fotografías con luz de distintas longitudes de onda, UV e IR. Las fotografías se presentan en el anexo II junto con su proceso de envejecimiento. La técnica de imagen conocida como infrarrojo de falso color fue utilizada para las fibras teñidas con colorantes orgánicos y también se presenta en los anexos.

La técnica de falso color consiste en obtener imágenes de algún objeto con luz visible y también con luz de longitud de onda infrarroja en el intervalo de 700 a 1000 nm para después combinarlas virtualmente para poder dar colores a las imágenes IR. En principio el falso color que se genera al cambiar los canales RGB de manera virtual es característico de cada material o pigmento por lo que se puede utilizar para llevar a cabo una primera identificación.^{97, 98}

Envejecimiento de fibras teñidas.

Además de las medidas realizadas a fibras textiles teñidas con colorantes mexicanos se realizó un estudio de envejecimiento de las mismas. Las fibras fueron montadas en barras de aluminio y sometidas a radiación UV, humedad (RH%) y temperatura (T°C). En la máquina de envejecimiento Q-U-V es necesario montar las muestras en compartimientos específicos, lo que obliga a que las lámparas UV iluminen únicamente un lado de la muestra.

La metodología específica de envejecimiento consistió en dos ciclos diarios de 8 horas con exposición a radiación UV-B (310 nm) a 50°C y 40% de humedad relativa y cuatro horas sin radiación pero con mayor humedad relativa de 80% con 40°C. Ya que únicamente un lado de las fibras enredadas en láminas de aluminio daba directamente a la radiación UV y no así al otro lado ya que a éste no le da radiación directa.

Es difícil hacer el vínculo entre el envejecimiento acelerado y el envejecimiento natural; todos los estudios que han intentado esta comparación se refieren al efecto sobre la propiedades físicas, químicas, ópticas, etc.

En el caso de la luz UV la relación con el envejecimiento es una función lineal en la cual se puede hacer una aproximación de la equivalencia que existe si se conoce la potencia de las lámparas que emiten UV y el tiempo que dará la dosis de irradiación recibida por la muestra.

En el caso de T °C y RH% es la ley de Arrhenius, una ley exponencial, la que está en juego, por lo que con esta relación se vuelve más complicado una equivalencia real. En el caso de RH% y T°C es necesario plantearse las ecuaciones relacionadas a la cinética química, que como ya se mencionó conlleva una cinética exponencial que sigue la ley de Arrhenius.

En nuestro caso se utilizó una cámara de envejecimiento calibrada según normas internacionales, específicamente la norma ASTM G154-98 (*Standard*

Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV exposure of Nonmetallic Materials), la cual especifica los ciclos de envejecimiento antes mencionados. Esta norma está hecha para materiales poliméricos, pero no específicamente para polímeros naturales como son la celulosa del algodón o las proteínas de la lana.

En la figura 5.36 se muestran las fibras teñidas sin envejecer, así como imitando la noche e imitando el día (en este orden en la figura). Se observa que en algunos casos, como la cochinilla, el color prácticamente desaparece en las muestras que estuvieron expuestas directamente a la luz UV.

Es notorio el caso del índigo que es uno de los que menos se decolora. En general, la degradación más intensa es la que corresponde a las fibras expuestas a la luz UV y principalmente en los colorantes rojos.

Además en el algodón los colorantes se fijan menos y tienden a ser eliminados mucho más fácilmente. Esto tiene que ver con la falta de heteroátomos distintos al oxígeno que tiene la celulosa, así como que en comparación con proteínas como la lana la estructura cuaternaria de alfa-queratina permite una mayor fijación de los centros quelantes y de las moléculas del colorante por lo que resisten más.





Figura 5.36. Fibras teñidas, envejecimiento noche y día. En todas las imágenes aparece primero las fibras recién teñidas seguidas por las envejecidas que no fueron directamente irradiadas con luz UV y por último las que se sometieron a irradiación directa.

Cempaxúchitl (*Tagetes erecta*) y Zacatlaxcalli (*Cuscuta sp*)

Los colorantes amarillos fueron envejecidos conforme a la metodología propuesta. Los espectros tanto de reflexión como de absorción de las fibras teñidas con colorantes amarillos envejecidas presentan corrimientos con respecto de las no envejecidas. Los picos máximos se observan en las mismas zonas, pero los puntos de inflexión se recorren un poco al igual que los máximos de absorción. En el caso de la absorción la intensidad de los espectros es distinta y los espectros están en el anexo III.

Figura 5.37. Espectros de reflectancia de las fibras envejecidas teñidas con colorantes amarillos.

Palo de Brasil (*Caesalpinia echinata*) y Cochinilla (*Dactylopus coccus*)

De igual forma, las fibras teñidas con colorantes rojos fueron envejecidas imitando por un lado la noche y por otro el día. En el caso de palo de Brasil en lana la banda que se tiene en el visible en el espectro Log (1/R) va disminuyendo hasta casi perderse. En el caso del algodón teñido con este colorante es más notorio el envejecimiento, mientras que en la lana no se pierde del todo pero se ve abatida de forma importante.

Para la cochinilla sucede algo similar. Las fibras de lana envejecidas de día hacen más claros los picos máximos en comparación con la lana recién teñida en donde es difícil encontrar estos máximos. Sin embargo, para el algodón los picos que son claros en la fibra recién teñida prácticamente desaparecen cuando las fibras han sido sometidas directamente a la luz UV. En la figura 5.38 se puede observar los espectros correspondientes a la reflexión para estos colorantes, los espectros en modo Log (1/R) pueden consultarse en el anexo III.

Figura 5.38. Espectros de reflectancia de las fibras envejecidas teñidas con colorantes rojos.

En el caso de las fibras teñidas de rojo y posteriormente envejecidas se compararon mediciones colorimétricas. En la tabla 5.7 se muestran los valores colorimétricos del cambio en el color antes y después del proceso de envejecimiento acelerado.

Tabla 5.7. Diferencias de las coordenadas colorimétricas antes y después del envejecimiento acelerado en el sistema del Instituto de Investigaciones en Materiales.

Colorante	Fibra	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
Cochinilla	Algodón	15.9	-26.4	7.5
Cochinilla	Lana	1.6	-8.2	1.0
PaloBrasil	Algodón	14.5	-17.5	-3.2
PaloBrasil	Lana	10.4	-18.9	0.2
Cochinilla + FeSO₄	Algodón	17.5	-9.6	12.9
Cochinilla + FeSO₄	Lana	3.8	2.8	4.8
PaloBrasil + FeSO₄	Algodón	23.5	-5.5	8.0
PaloBrasil + FeSO₄	Lana	11.6	-9.6	6.1

Se observa que la coordenada de luminosidad es positiva en todos los casos por lo que se puede decir que las fibras se han vuelto más blancas posterior al

envejecimiento, en mayor medida el algodón. Además se observan cantidades negativas para la coordenada a^* por lo que todas las fibras pierden en su coordenada roja, es decir, son menos rojas. En el caso de la coordenada b^* lo que sucede es que al igual que la luminosidad crece por lo que se dice que al envejecer una fibra natural ésta se amarillenta.

Existe evidencia experimental que el amarillamiento de las fibras se debe en parte a productos de degradación antraquinónicos en el caso de la cochinilla se han encontrado residuos de ácido flavokermésico en muestras envejecidas y esta sustancia es amarilla. Pero también se sabe que en el caso de la lana el envejecimiento lleva a que las proteínas se degraden y se formen compuestos derivados del ácido hidroxibenzoico que son también amarillos.

Indigo (*Indigofera sp*)

En la figura 5.39 se muestran los espectros correspondientes al índigo recién teñido y al índigo después del proceso de envejecimiento con irradiación directa, para uno y seis baños del colorante. En el caso de la lana teñida con índigo se observa pocos cambios en los espectros de reflectancia pero si se notan corrimientos de las bandas. Para la lana tampoco se observó un cambio importante en el valor del punto de inflexión del espectro.

En el caso de las fibras de algodón los cambios por el proceso de envejecimiento son mas notorios. Las fibras teñidas en un solo baño presentan cambios más fuertes en el visible. La banda de reflexión en la zona azul se ensancha de manera importante cuando el algodón teñido con índigo envejece, el punto de inflexión no cambia de forma importante

Figura 5.39. Espectros de reflectancia de las fibras envejecidas teñidas con colorantes índigo.

5.4 Caracterización de pigmentos laca.

Además de las tablas cuya elaboración se describe en las metodologías, se realizó el estudio con un lienzo pintado con lacas de cochinilla, rubia y palo de Brasil a las que se les añadieron distintos tipos de vidrios. El lienzo de referencias de pigmentos laca de color rojo fue analizado por FORS, así como colorimétricamente

con RUBY al igual que las tablas que se crearon con las lacas sintetizadas para este trabajo.

En la figura 5.40 se muestran las referencias de lacas rojas con vidrios. Los vidrios utilizados fueron: vidrio soplado, vidrio pírex, perlas de vidrio, escamas de vidrio y cuarzo. En el caso del último rectángulo no se utilizó ninguna carga. Además de variar los vidrios se utilizaron distintas imprimaturas para un estudio precedente a éste. La primera de ellas es una imprimatura roja, la cual es clásica de la escuela española de pintura del siglo XVI. Por otro lado se cuenta con un fondo blanco que corresponde a la base de preparación que en este caso es yeso. Por último se utilizó una imprimatura de color pardo que fue muy socorrida en la escuela flamenca de esta misma época.



Figura 5.40. Lienzo con aplicaciones de pigmentos laca de rubia, palo de Brasil y cochinilla (en ese orden en las filas), con variable de cargas de distintos vidrios (una prueba por columna con vidrio soplado, vidrio pyrex, cuentas de cristal, hojuelas de vidrio y cuarzo) y que cuenta con tres distintas imprimaturas: blanca, roja y pardo.

Los espectros de este lienzo varían de forma importante dependiendo del fondo o imprimatura. En la figura 5.41 se muestran los espectros del lienzo de lacas rojas sin cargas de vidrios en fondo blanco (los espectros Log (1/R) pueden ser consultados en el anexo III).

Espectros de reflectancia y absorbancia de laca Rubia o Garanza en fondo blanco

Espectros de reflectancia y absorbancia de laca palo de Brasil en fondo blanco

Espectro de reflectancia y absorbancia de laca cochinilla en fondo blanco

Figura 5.41. Espectros de reflectancia con la primera derivada de laca roja sin vidrios y con imprimatura blanca.

Se puede diferenciar fácilmente entre los espectros del palo de Brasil y los otros dos rojos. Esto se debe a que los últimos dos rojos pertenecen al mismo grupo molecular conocido como antraquinonas y al cual pertenecen el ácido carmínico y la alizarina, mientras que el palo de Brasil es el isoflavonoide brasilina.

En el caso en el que existe una imprimatura distinta del blanco los espectros ya no son tan claros. En el caso del lienzo de referencias se presentan imprimaturas roja y parda con lo cual los espectros de las lacas de granza y cochinilla se vuelven muy similares y son difíciles de distinguir.

En la figura 5.42 se muestran los espectros de reflectancia y primera derivada de lacas rojas de carmín y granza sin cargas de vidrio en las tres imprimaturas. Se observan bandas claras para el fondo blanco, pero estas bandas se pierden dependiendo de la imprimatura y el desgaste de la obra.

Figura 5.42. Espectros de reflectancia con primera derivada de laca de rubia y cochinilla en las distintas imprimaturas.

Existen pequeñas diferencias en la reflectancia en el intervalo visible por la variación de los vidrios. No se espera un gran cambio del tono por agregar alguno de estos vidrios, pero el cambio en los espectros es importantes en la región de 600 en menores energías (figura 5.43)

Figura.5.43. Espectros de reflectancia de las lacas con cargas de distintos vidrios para tres colorantes rojos

Colorimetría del lienzo pintado con lacas y cargas de vidrios

En la figura 5.44 se observa la distribución del color de las lacas del lienzo pintado. La distribución de los puntos en el esquema colorimétrico a^* vs b^* muestra que sí hay un efecto de los distintos vidrios que se agregaron para pintar el lienzo. Los puntos ganan coordenada en b^* en algunos casos y son más o menos rojos dependiendo la coordenada en a^* . El palo de Brasil es el más cercano a la escala de grises y la cochinilla y rubia presentan valores muy parecidos que incluso se intercalan.

Además de este lienzo con aplicaciones de lacas elaborado en el IIE de la UNAM, en LANCIC-IQ se llevó a cabo la síntesis de pigmentos lacas con recetas de los siglos XVI al XIX como parte de un curso especializado. Se tuvo la oportunidad de tomar los espectros de estas lacas una vez secas en polvo con la configuración totalmente sin contacto del equipo FieldSpect-4.

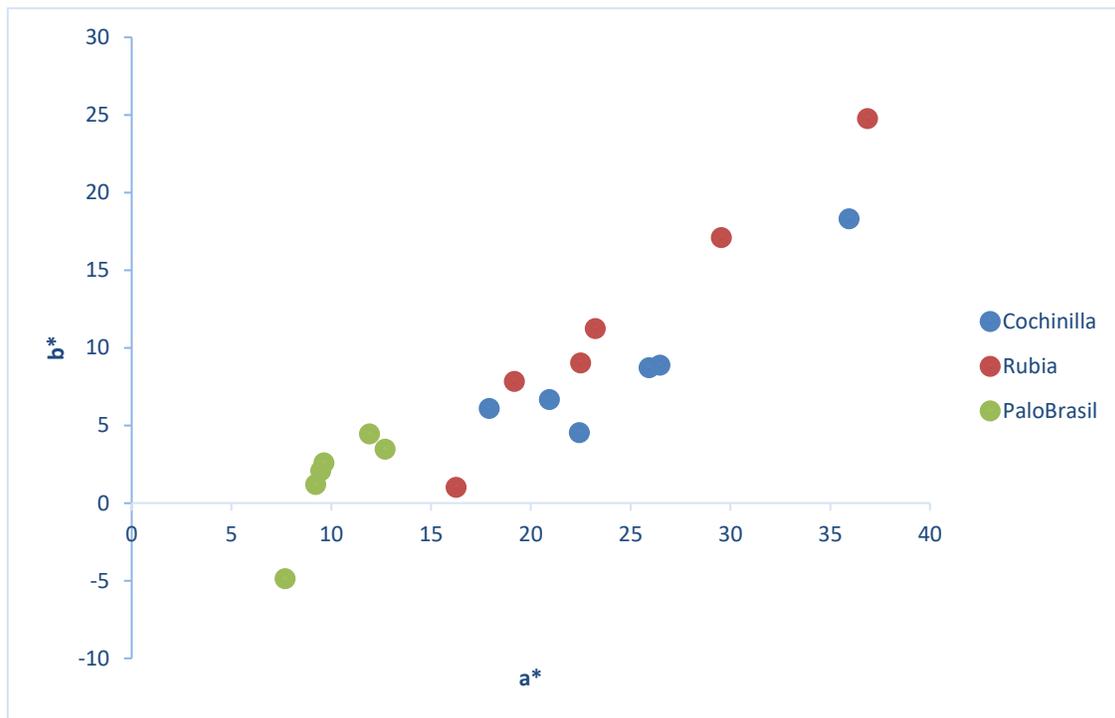


Figura.5.44. Distribución colorimétrica de las lacas sintetizadas en el LANCIC-IIE y aplicadas en lienzo con cargas de vidrios.

Con las lacas sintetizadas se realizó una nueva tabla de referencias para lo cual se utilizaron distintos aglutinantes: huevo, cola de conejo y aceite de linaza. Además de las lacas sintetizadas se utilizaron otras lacas de una tesis anterior que se describen más adelante. Se presenta el análisis solo para la cola de conejo por simplicidad, pero los demás espectros de otros aglutinantes pueden consultarse en el anexo III. Esta tabla de referencias se muestra en la figura 5.45 y está dividida en bloques de tres columnas, las cuales varían por el aglutinante usado (3 columnas). El último bloque de columnas pertenece a las lacas sintetizadas en un curso especializado: las cinco primeras filas de las tres últimas columnas son palo de Brasil, sigue cochinilla y por último tres filas de rubia.

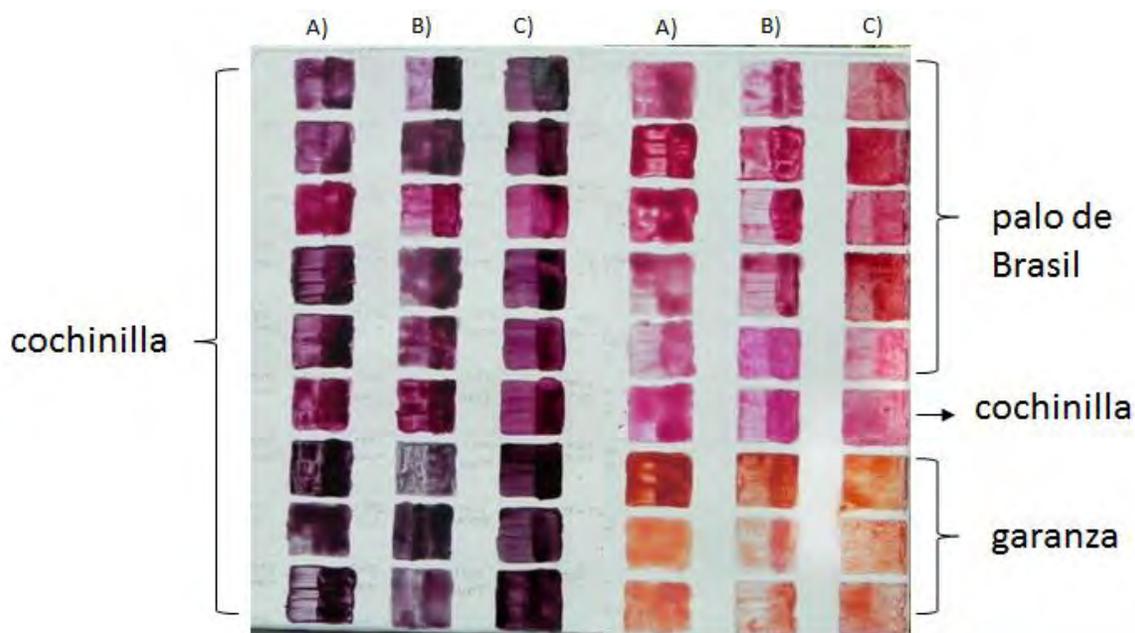


Figura 5.45. Tabla de referencias de pigmentos laca sintetizados en LANCIC-IQ y en la tesis de la M. en H. Tatiana Falcón. Aplicadas con distintos tipos de aglutinante (A.-cola de conejo, B.-huevo y C.-aceite de linaza) por lo que la tabla se divide en bloques de tres. El primer bloque de columnas son lacas de cochinilla con recetas de la tesis de Tatiana Falcón. El segundo bloque son las lacas hechas en LANCIC-IF.

Figura 5.46. Espectros de reflectancia de lacas de cochinilla con distintas recetas con cola de conejo como aglutinante

En la figura 5.46 se muestran los espectros de reflectancia de las lacas de cochinilla aplicadas con cola de conejo (los demás aglutinantes pueden consultarse en el anexo III). En el caso de la cochinilla además de las lacas hechas en LANCIC-IQ se utilizaron lacas con recetas mexicanas que la M. en H. Tatiana Falcón preparó de acuerdo a su interpretación del código Florentino ⁹⁹, se analizan en primer lugar.

Para estas lacas utilizó una planta conocida como tezuatl por lo que están identificadas según la especie de planta como T1, T2 y T3. Además se utilizó FeSO₄ en algunas de las recetas por lo que se asignó un número de prueba según la cantidad de FeSO₄. La prueba uno (P1) es la que mayor cantidad de sulfato tiene seguida de la prueba dos (P2), mientras que la prueba tres no tiene sulfato. En este análisis se agregó el espectro de una laca de cochinilla preparada con una receta en la que el colorante es extraído de fibras textiles previamente teñidas (CoSe).

Los espectros de reflectancia presentan un máximo local en la zona del azul, en 437 nm para todos los casos. Lo que cambia de forma importante son los puntos de inflexión de cada una de las recetas y se encuentran en un intervalo entre 605 a 650 nm. En la figura 5.46 se muestran los espectros de reflectancia únicamente para un aglutinante (cola de conejo).

Se observa en los espectros que el punto de inflexión de la reflectancia no se mueve mucho por el uso de uno u otro de los aglutinantes. El máximo de reflectancia en la zona del azul si se altera por el uso de los distintos aglutinantes, siendo el aceite de linaza el que modifica en mayor medida el espectro de la laca.

En la figura 5.47 se presentan los espectros correspondientes a dos recetas con los tres aglutinantes. Los espectros de Log (1/R) de las distintas recetas de lacas con distintos aglutinantes se pueden consultar en el anexo III. Los espectros de las lacas de cochinilla son similares a los correspondientes de las fibras teñidas, las bandas características del ácido carmínico no se mueven de forma importante.

Figura 5.47. Espectros de reflectancia de lacas sintetizadas por a) M. en H. Tatiana Falcón y b) LANCIC-IQ aplicadas con distintos aglutinantes. ⁹⁹

Las lacas de palo de Brasil sintetizadas en LANCIC-IQ-IIE se muestran en la figura 5.48 para las lacas aplicadas con técnica pictórica. El palo de Brasil se obtuvo de distintas fuentes como son Tehuantepec (Oaxaca), de la marca Tlapanochestli y del mercado de Sonora, D.F. Para poder diferenciar entre lacas hemos asignado una clave en donde el primer lugar es ocupado por el nombre común del colorante

(Br) seguido de la procedencia del mismo (Son = Mercado Sonora, Teh = Tehuatepec, Oaxaca y Tla = Tlapanochestli) seguido de la inicial del aglutinante (C = cola de conejo, H = huevo, A = aceite de linaza) y por último se asigna una clave (R1, 2 o 3) dependiendo la receta utilizada.

Figura 5.48. Espectros de reflectancia de lacas sintetizadas en LANCIC-IQ aplicadas con técnica pictórica.

En el caso de las lacas generadas con palo de Brasil se observa un cambio importante con respecto de los textiles teñidos con esta misma sustancia. La banda en el espectro $\text{Log}(1/R)$ es menos ancha que en los textiles y se encuentra centrada aproximadamente en 540 nm (Anexo III). En el espectro de reflectancia se observa que los puntos de inflexión no cambian mucho y se encuentran cercanos a 605 nm

En el caso del palo de Brasil la diferencia que existe por el uso del aglutinante es similar a lo que ocurre en la cochinilla. Los espectros de reflectancia varían dependiendo el aglutinante que se haya seleccionado. En la figura 5.49 se muestran los espectros de las lacas de palo de Brasil aplicadas con distintos aglutinantes.

Figura 5.49. Espectros de reflectancia de lacas de palo de Brasil sintetizadas en LANCIC-IQ aplicadas con técnica pictórica y para distintos aglutinantes.

Por último se utilizaron en la tabla de lacas las sintetizadas a partir de la *Rubia tinctorum*. Estas lacas dan un color más anaranjado que rojo y su uso estuvo ampliamente extendido en las escuelas europeas debido a que es una planta que se da en las costas mediterráneas. En la figura 5.50 se muestran los espectros de laca Rubia con aplicaciones de cola de conejo en su distintas variantes, que en este caso son si la *Rubia* fue adquirida en Kremer o Woolly y su utilizaron dos recetas distintas.

En el espectro de reflectancia de la rubia se observa un pequeño máximo local centrado aproximadamente en 430 nm. En el espectro de Log (1/R) el máximo característico se encuentra alrededor de 490 nm dependiendo de la receta utilizada (anexo III). De igual manera el aglutinante utilizado para pintar varía las intensidades y en menor medida las longitudes de onda de los picos característicos del espectro FORS:

Figura 5.50. Espectros de reflectancia de lacas de *Rubia tinctorum* de fuentes distintas y con recetas diferentes con aglutinante de cola de conejo.

Con las referencias de lacas sintetizadas y las lacas con cargas de vidrio de colorantes rojos se procedió a comparar con los puntos tomados en pinturas de la colección Pérez Simón y de otras colecciones importantes como la del museo Franz Mayer de la ciudad de México, la Comisión Nacional para el Desarrollo de los pueblos Indígenas entre otros

Debido a que las bandas de absorción son más rápidas de identificar, el estudio de piezas históricas y obras de arte presenta mayoritariamente espectros en la forma de $\text{Log}(1/R)$

Capítulo 6 Caracterización de objetos del patrimonio cultural

6.1 Estudio de textiles históricos.

Con base en las referencias generadas en LANCIC-IF se procedió a la identificación de algunos colorantes orgánicos de origen mexicano en objetos de algunas colecciones en colaboración con el LANCIC-IIE.

Para ello se tuvo la oportunidad de hacer mediciones sobre objetos de arte textil en la colección del Museo Franz Mayer, así como de la colección privada Pérez Simón y de la de la Comisión Nacional para el Desarrollo de los Pueblos Indígenas dentro del marco del proyecto Rojo Mexicano que pretende organizar una exposición en el Palacio de Bellas Artes. Dicho proyecto se enfoca a poner en relevancia el uso de la grana cochinilla en México y el Mundo, por lo que su identificación y diferenciación respecto a piezas teñidas con otros tintes rojos es uno de los objetivos para mostrar su amplio impacto. Asimismo se incluyen obras de pintores novohispanos y europeos en los cuales se desea identificar el uso de la cochinilla. Autores como Andrés de Concha, Cristóbal de Villalpando o Simón Pereyrs fueron parte de este estudio.

Colección textil Ruth Lechuga del Museo Franz Mayer

En la tabla 6.1 se indica la clave del textil, su lugar de origen, el número de puntos que se tomaron para el análisis y caracterización de los colorantes. Además como parte del análisis se muestran algunos de los textiles de esta colección con los espectros tomados y referencias para cada caso.

En la siguiente sección se utiliza el espectro que mayor información nos brinda, por lo que se muestran indistintamente los espectros de reflectancia o de $\text{Log}(1/R)$. En los casos que se han considerado de importancia se anexa el espectro de la primera derivada y el complementario al de este texto en el anexo III.

Tabla 6.1. Piezas textiles analizadas de las colecciones Franz Mayer

Textil	No. inventario	Origen	No. puntos	Caracterización
1	2	Saltillo	20	Cochinilla
2	38	Vizarrón	6	Cochinilla
3	187	Chichica	12	Cochinilla
4	200	Mixteco	18	Palo de Brasil Púrpura de caracol
5	356	Chichica	6	No identificado
6	404	Coixtlahuaca	8	Palo de Brasil
7	473c	-----	12	Cochinilla
8	485	Teotitlan	6	Palo de Brasil
9	488b	Jicayan	6	Cochinilla
10	495	Mitla	6	Cochinilla
11	496	Mitla	6	Cochinilla
12	536	Quiatoni	8	Cochinilla
13	599	Coixtlahuaca	8	Palo de Brasil
14	604	Nahua	10	Palo de Brasil
15	1699	Mazahua	6	No identificado
16	2092	Zapoteco	6	Palo de Brasil
17	2186	Jicayan	14	Rojo no identificado Púrpura de caracol
18	2248	Ueyapan	18	No identificado

En algunos casos se identificó muy claramente la cochinilla y también el colorante índigoide del caracol púrpura de la costa de Oaxaca; se trata de dibromoíndigo, así como del mismo índigo. Para el caso del púrpura de caracol se utilizó como referencia la seda teñida en el Istmo de Oaxaca por pueblos chontales.

En la figura 6.1, a 6.4 se muestran algunos de los espectros de las piezas que fueron estudiadas para este trabajo. La colección cuenta con textiles del siglo XX en su mayoría mexicanos, aunque también hay algunos europeos y en otros casos no se está seguro de su procedencia. En las figuras se muestra únicamente

uno de los espectros de cada pieza, mientras que los espectros complementarios se muestran en el anexo III.

Para el primer textil (figura 6.1) se observan las bandas de la cochinilla en 524 nm y 562 nm. En este caso las pendientes no se modifican respecto a las referencias y los picos de la primera derivada (anexo III) muestran el uso de un solo colorante. Sin embargo, en la pieza de la figura 6.2 se observa un pequeño máximo local aproximadamente en 700 nm en el caso de $\text{Log}(1/R)$. Si se observa el espectro de reflectancia en conjunto con el de su primera derivada también es notorio la aparición de un pico extra que podría indicar el uso conjunto de dos colorantes en las fibras. También existe la posibilidad que el tramado del textil se combine con la urdimbre.

Además se muestra el textil 2186 debido a que en él se encontró el uso de púrpura de caracol. En este caso el textil proviene del municipio de San Pedro Jicayán en el estado de Oaxaca, lugar en donde se utiliza este molusco.

Por último la figura 6.4 muestra un textil igualmente de Jicayán, teñido con cochinilla, pero en este caso de nuevo en la primera derivada se observan dos picos, uno de los cuales coincide con la cochinilla, pero el otro indica el uso de alguna otra sustancia al momento de teñir. Los espectros complementarios se muestran en el anexo III.

Mitla_496



Figura 6.1. Espectros $\text{Log}(1/R)$ del Textil 496 proveniente de Mitla en Oaxaca

Nahua_604



Figura 6.2. Espectros de $\text{Log}(1/R)$ de textil 604 nahua proveniente de Vicente Guerrero, Puebla, México.

Jicayan_2186



Figura 6.3. Espectros Log (1/R) de textil 2186 proveniente de San Pedro Jicayán, Oaxaca.

Jicayan_488b

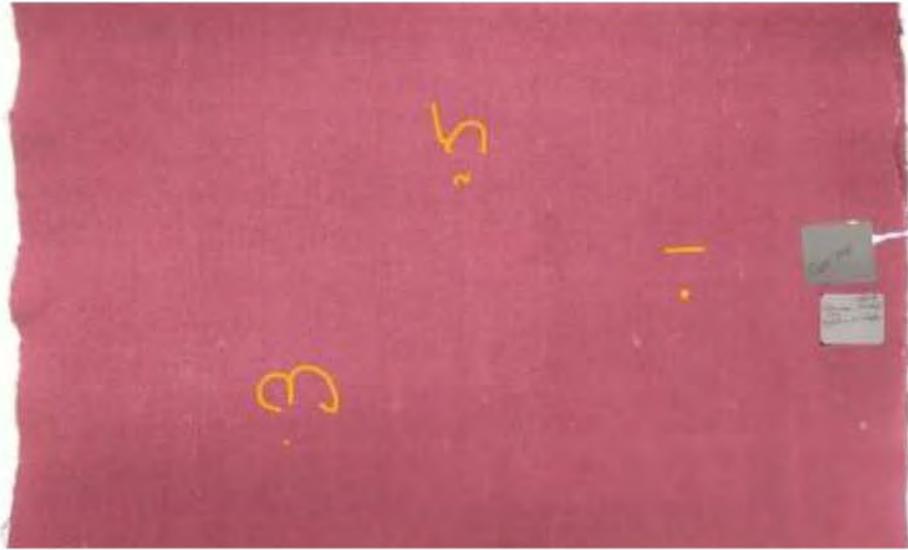


Figura 6.4. Espectros Log (1/R) de textil 488b proveniente de San Pedro Jicayán, Oaxaca.

Colección Pérez Simón

La Colección Pérez Simón es actualmente uno de los acervos de arte más importantes del continente americano. Los fondos de la Colección integran obras realizadas desde los inicios del Renacimiento italiano hasta la actualidad. Los núcleos estéticos alrededor de los cuales se han clasificado los fondos incluyen obras de extraordinaria calidad.

Entre los que la han dado a conocer internacionalmente, el primer sitio lo ocupan los maestros más reconocidos de la pintura española. En un recorrido cronológico, se trata de un conjunto que va desde Juan Pantoja de la Cruz, Bartolomé Esteban Murillo, José de Ribera y Francisco de Goya y Lucientes, pasa por Joaquín Sorolla, Ignacio Zuloaga, Pablo Picasso y Salvador Dalí, para culminar con obras de Pablo Palazuelo, Manolo Valdés, Miquel Barceló, Antonio Saura y Eduardo Arroyo. Diversos museos se han visto beneficiados con los préstamos otorgados por esta colección.

Como parte de los estudios realizados en esta colección se hicieron medidas en algunos textiles, además de cuadros de distintos autores. A continuación se presenta el análisis de las piezas textiles pertenecientes a esta colección. Entre las piezas textiles se estudió un gobelino, que son tapices manufacturados en Francia a mediados del siglo XV. También se realizaron medidas en una butaca ornamental de estilo europeo parte de una sala de esta misma colección. En las figuras 6.5 y 6.6 se muestran las piezas con los espectros que nos permitieron caracterizar el colorante utilizado.

Gobelino.



Figura 6.5. Espectro $\text{Log}(1/R)$ de Gobelino. En rojo se muestran los espectros correspondientes a los datos de la pieza mientras en negro algunas referencias

Butaca



Figura 6.6. Espectros Log (1/R) de Butaca. En rojo se muestran los espectros correspondientes a los datos de la pieza y en negro algunas referencias

Colección textil de la Comisión Nacional para el Desarrollo de los Pueblos Indígenas (CDI).

De la colección de la CDI se trabajaron 24 textiles, la mayoría de ellos fechados entre los siglos XIX y XX. A continuación se presentan algunos datos de los textiles de esta colección que consta de sarapes, gabanes, huipiles, morrales, vestidos, enredos fajas entre otros.

Se muestra el análisis espectroscópico para algunas piezas que resultan interesantes de la colección textil de la CDI. Los espectros complementarios pueden consultarse en el anexo III.

Morral 14255

Se detectó claramente la presencia de grana cochinilla. Se muestran los espectros correspondientes a $\text{Log}(1/R)$.



Figura 6.7. Espectros Log (1/R) de Morral. En rojo se muestran los espectros correspondientes a los datos de la pieza mientras en negro algunas referencias. Este morral fue tejido en telar de cintura por artesanos de Santa María del Río en San Luis Potosí, México.

Quechquémítl 14356

Se detectó una combinación de colorantes naturales para generar el color morado: cochinilla e índigo. Además en las barbillas se encontró el uso de palo de Brasil para el rojo oscuro y cochinilla para los rosa. En el anexo III se pueden consultar los espectros correspondientes a los flecos.

Los flecos son la parte más dañada del textil por lo que en algunos casos ya son poco perceptibles aunque se conservan algunos en buen estado.



Figura 6.8. Espectros Log (1/R) de Quechquémiltl. En rojo se muestran los espectros correspondientes a los datos de la pieza mientras en negro referencia de combinación cochinita con índigo. Este quechquémiltl fue tejido en telar de cintura por artesanos otomís de México.

Sarape 17222

Se observan dos espectros distintos que a su vez corresponden a cochinilla. Los espectros de los rojos contra los espectros de los rosas son ambos de grana cochinilla pero corresponden a distintos tipos de teñido.



Pozahuanco 18069

Es un pozahuanco, también llamado enredo, son piezas femeninas tejidas en telar de cintura. Es una prenda tradicional del estado de Oaxaca en México. En esta pieza fue posible identificar púrpura de caracol.



Huipil 16489

K'ú'il o chilil (Huipil ritual para la virgen de María Magdalena) 2002 Algodón y lana hilado a mano y tejido en telar de cintura con técnica de brocado. Pertenece a la cultura Tzotsil. Por la técnica de manufactura es difícil determinar con exactitud el colorante pero al parecer este huipil contiene tanto cochinilla como palo de Brasil.



Faja 7515

Esta faja fue teñida con grana cochinilla y además los tonos azules corresponden con el uso de añil. La faja fue elaborada por la cultura náhuatl en Naupan, Puebla.



6.2 Pintura de caballete colección Pérez Simón.

Algunas de las piezas que presentaron claramente espectros de cochinilla son retrato de María de Waldengrave de Joshua Reynolds, el retrato de Charles Louis y retrato de John Hammlton, 1er Lord de Belhaven y Stenton con su esposa Margaret de Anthony van Dyke o Juan el Bautista predicando de Pieter Bruegel "El Viejo".

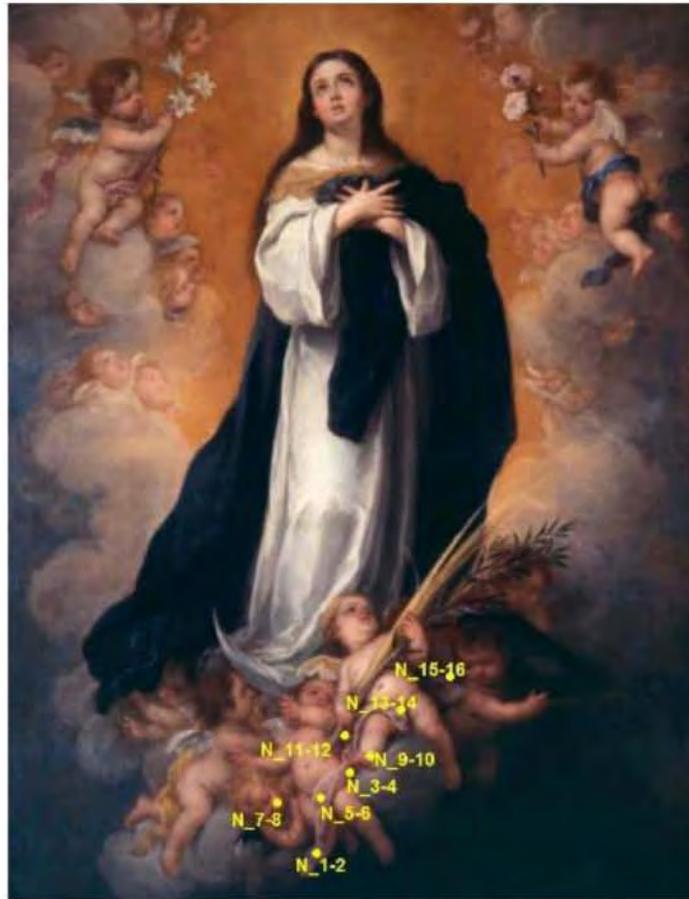
Se trabajaron también con cuadros de varios autores impresionistas, pero en el caso específico de esta corriente artística los análisis FORS no son concluyentes debido a que el área de análisis comparado con la finura de las pinceladas de esta corriente artística es probablemente demasiado grande.

El área de análisis de la probeta manual que utiliza el equipo FieldSpect-4 es aproximadamente de un centímetro por lo que en el caso de técnicas pictóricas como el impresionismo, el puntillismo y otras corrientes modernas es necesario contar con la disposición sin contacto del equipo. Sin embargo por las condiciones de estudio no fue posible utilizar la implementación sin contacto en este estudio.

Anthony van Dyck. Retrato de John Hamilton, 1635



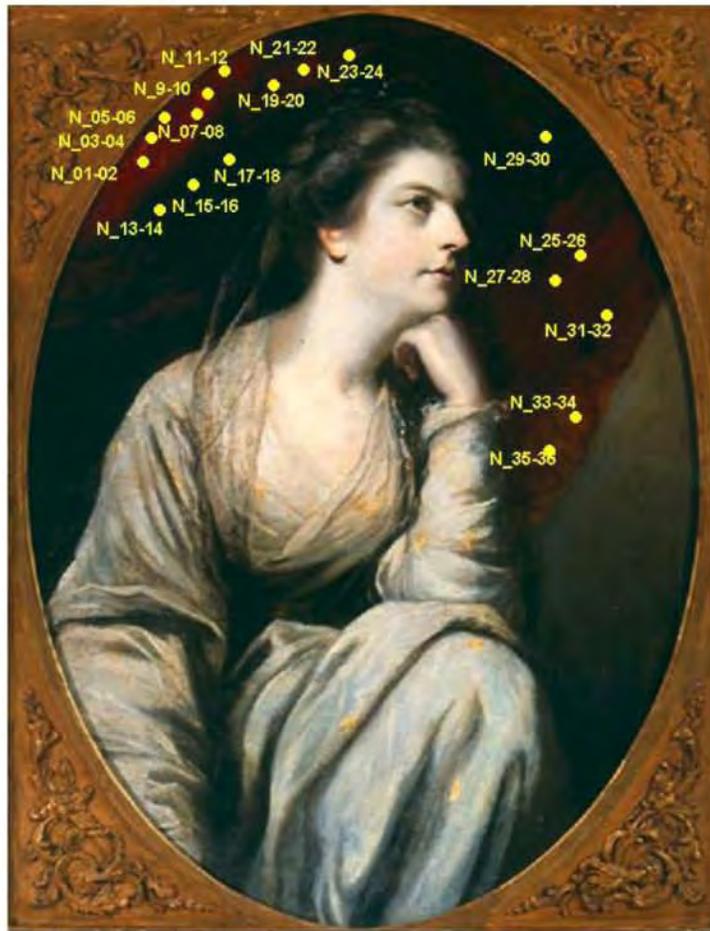
Bartolomé Esteban Murillo. Inmaculada Concepción, 1675



Domenikos Theotokopoulos El Greco. Cabeza de Cristo, 1600



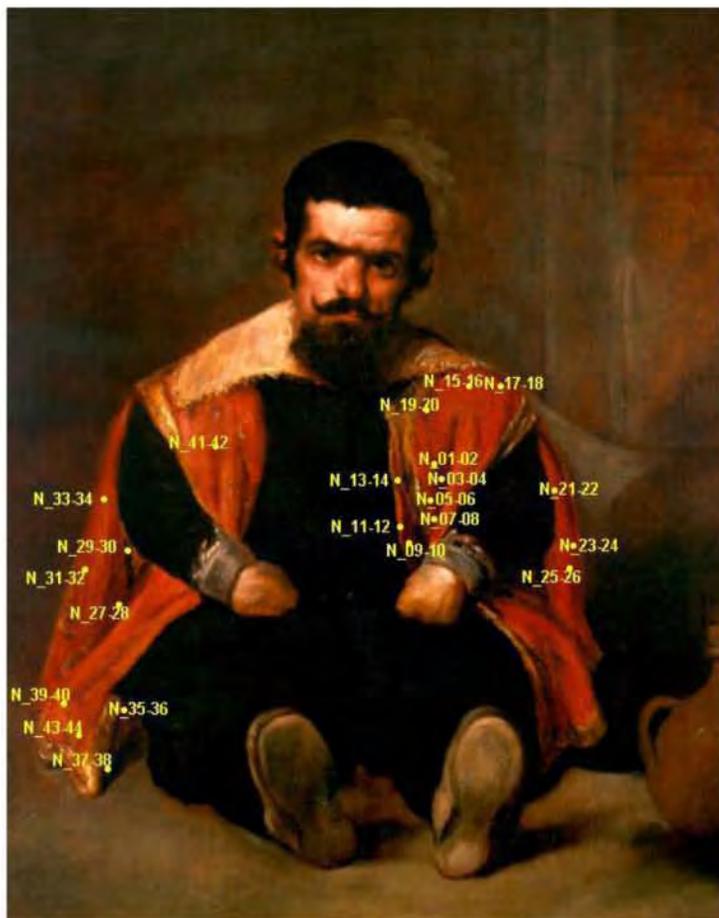
Joshua Reynolds. Retrato de María condesa de Waldengrave, 1765



Martene de Vos. Susana y los viejos, 1588



Diego Rodríguez de Silva y Velázquez. Retrato de Sebastián de Morra,
s.f



Además de estas pinturas y las obras textiles a las que se ha hecho referencia dentro del proyecto Rojo Mexicano se han analizados otro tipo de objetos como son muebles, sillas, baúles, manuscritos, libros de coro, escultura polícroma, artesanías como máscaras y maques, biombos, litografías, grabados, bordados, capas metálicas que contienen textiles, entre muchos objetos más.

En este proyecto se han analizado más de 150 obras de arte. A partir de los resultados del análisis FORS en pinturas de caballete creadas entre los siglos XVI al XX pertenecientes la colección Pérez Simón, se confirmó la identificación de cochinilla en ocho de veinticinco obras (anexo I), es decir, en solo un 32% de los casos. Es interesante destacar que la identificación positiva de cochinilla corresponde a piezas creadas en el contexto del arte flamenco de los siglos XVI y XVII, lo mismo que en piezas novohispanas del siglo XVIII.

Respecto a los análisis sobre pinturas de caballete, hay varios factores que interfieren con la obtención de espectros FORS. El primero es el tipo de técnica pictórica y las transformaciones físico-químicas derivadas del envejecimiento de las capas pictóricas. En la mayoría de los casos, las lacas rojas de cochinilla se emplean en pintura como capas translúcidas y brillantes que bañan capas subyacentes de otros colores, regularmente fondos rojos o áreas de sombras.

La técnica FORS resultó concluyente para la identificación positiva de cochinilla en el 100% de los manuscritos y obra gráfica estudiados (anexo I), lo que demuestra que es un método de caracterización muy preciso en materiales y capas pictóricas donde existen pocos componentes o variables que interactúen con la luz.

Respecto a las colecciones textiles tanto de procedencia mexicana como Europea, se obtuvieron resultados positivos para la caracterización del uso de tinte de cochinilla sobre diversos tipos de fibras, sobre todo, algodón, lana y seda. Los casos donde resultó negativa la identificación corresponden al empleo de otro tipo de material tintóreo que confiere una tonalidad muy oscura al soporte o posiblemente a una preparación del colorante con recetas que interfieren en la obtención de los espectros característicos.

Durante los análisis se trabajó con artesanías y piezas decorativas de época contemporánea, específicamente, se estudiaron máscaras producidas en la comunidad Cora, al norte de México durante la década de 1970 y una serie de jícaras elaboradas con la técnica del maque en las que el uso de la cochinilla está confirmado por fuentes orales. En ninguno de estos objetos de manufactura reciente se obtuvieron resultados definitivos para afirmar el uso de cochinilla. En el caso de los maques, esto se atribuye a la naturaleza heterogénea de las capas pictóricas donde existe gran diversidad de materiales mezclados. En el caso de las máscaras, lo más probable es que esté presente algún colorante sintético.

En el caso de los muebles, cajas y baúles analizados, solo se obtuvieron resultados positivos en piezas que están fabricadas con aplicaciones textiles sobre las estructuras que dan forma al objeto.

Alrededor de un 50% de las pinturas y esculturas de la colección Franz Mayer, obras Europeas y Americanas creadas en un lapso temporal que abarca de los siglos XVII al XX, dieron resultados positivos para la identificación de cochinilla. Las razones de este porcentaje se vinculan directamente con la técnica de manufactura de las capas pictóricas donde una vez más, confluyen diversos materiales que interactúan simultáneamente con la luz, resultando en espectros no concluyentes.

Conclusiones

Las espectroscopías en el intervalo UV-Vis-NIR son metodologías novedosas en México de gran ayuda en el estudio del patrimonio cultural. Estas son no destructivas y no invasivas además de ser rápidas y portables.

Con estas técnicas se puede hacer un examen global de una pieza y obtener información que puede complementarse con otras técnicas. Para el estudio de una obra de arte es necesaria la creación de bases de datos de materiales artísticos, lo que se logró en este trabajo principalmente con colorantes naturales mexicanos.

Numerosas referencias de colorantes fueron generadas para este trabajo. Tal es el caso de la grana cochinilla, el palo de Brasil, el zacatlaxcalli, cempaxúchitl, el índigo y muitle, así como algunos otros taninos y flavonoides. No existía una base de espectros de referencia tan amplia de colorantes mexicanos en fibras naturales hasta este trabajo de investigación. Se crearon paralelamente bases de datos de colorantes puros, extractos naturales, lacas y pigmentos. Hasta el momento se continúa generando este tipo de referencias para distintos casos de estudio, empleando técnicas artesanales de teñido y preparaciones de lacas.

En particular la técnica FORS permite una inspección general *in-situ* y rápida del objeto de estudio. Si bien no es definitiva en todos los casos proporciona información que no es siempre posible determinar con otras espectroscopías susceptibles a la emisión fluorescente de estos materiales, como la espectroscopía Raman. FORS permitió identificar con mayor facilidad los pigmentos y colorantes rojos, azules y verdes, mientras que los amarillos y cafés son más difíciles de identificar con esta técnica. Esto se debe a la semejanza de sus espectros característicos.

Se logró caracterizar moléculas orgánicas con métodos espectroscópicos no invasivos y con equipos que pueden transportarse a los lugares de resguardo de piezas importantes para nuestra cultura. Esta es otra de las aportaciones de esta investigación.

Al momento de terminar con este escrito se realizaron estudios en objetos como una pintura novohispana de Santa Cecilia de Andrés de Concha; los techos pintados de cuatro misiones coloniales jesuitas del estado de Chihuahua en donde la técnica FORS fue de amplia ayuda en la identificación in situ de los pigmentos, y los colores del códice Sierra Texupán resguardo en la Biblioteca Jose María Lafragua en Puebla. Estas aplicaciones ponen en evidencia el alcance de esta técnica.

En este estudio se puso énfasis en el colorante de la cochinilla, el ácido carmínico, con diferentes preparaciones artesanales y de laboratorio. Lo anterior debido a su importancia histórica y a que permite inferir procesos culturales a través del uso e intercambio de este colorante.

Como parte del proyecto Rojo Mexicano, realizado en colaboración con el INBA y LANCIC-IIE, se tuvo acceso a importantes colecciones y se pudo medir sistemáticamente distintas regiones de obras realizadas por pintores célebres y artesanos indígenas, con la finalidad de identificar el uso de la cochinilla y sugerir que objetos son adecuados para una exposición nacional que gira en torno a este relevante color de origen prehispánico.

En este trabajo se realizó la modificación del equipo FieldSpect-4 para poder realizar mediciones sin contacto de la superficie de las obras lo cual representa una aportación adicional en cuanto a la aplicación de esta técnica para el estudio material del patrimonio cultural.

La fluorescencia en el UV-Vis es aún más específica que el FORS y esta tesis presenta una primera caracterización de colorantes mexicanos en disolución que ha permitido sentar las bases para desarrollar un dispositivo portátil con fuentes de iluminación LED para estudios en objetos del patrimonio cultural y aplicar esta técnica directamente en los objetos.

Las metodologías en el intervalo UV-Vis-IRC han demostrado ser adecuadas para el estudio de objetos del patrimonio cultural aunque como cualquier técnica

presentan limitantes sobretodo en el caso de mezclas complejas de pigmentos, colorantes y sus aglutinantes.

Es necesario continuar con este tipo de investigaciones generando nuevos materiales de referencia preparados en condiciones controladas para generar bases de datos y espectros de referencia para poder identificar el uso de otros colorantes y pigmentos. Tal es el caso de los colorantes amarillos de origen prehispánico.

Con estas metodologías es también posible estudiar otro tipo de materiales como son los minerales, los cuales tienen gran relevancia en la historia de la humanidad. En la región IRC los distintos minerales presentan huellas dactilares que permiten que sean identificados de forma rápida y en campo. Esta es una línea de investigación a futuro.

Referencias

1. B. de Sahagún, Historia general de las cosas de Nueva España, v. 3, ca. 1577, Florencia, Biblioteca Medicea Laurenziana. <http://www.wdl.org/en/item/10096/zoom/#regions=latin-america-and-the-caribbean&group=3&page=1&zoom=0.4424¢erX=0.5000¢erY=0.7232>
2. F. Hernandez, Historia de las plantas de la Nueva España, Imprenta Universitaria, México, 1943.
3. D. Cardon Natural dyes – Sources, tradition, technology and science, Archetype Publications, London, 2004
4. Y. Shirata. Colorantes naturales de México. 1ª edición UNAM, enero 2007
5. R. Pontón. Tintorería Mexicana, colorantes naturales. Gobierno del Estado de México Ed. Compromiso Biblioteca mexicana del bicentenario, 2007, México
6. L. Arroyo. Tintes naturales mexicanos: su aplicación en algodón, henequén y lana. Universidad Nacional Autónoma de México , 2011.
7. T. Castelló. Colorantes naturales de México. Industrias Resistol S.A., 1ª edición, 1988.
8. I. Nakai, Y. Abe. “Portable X-ray powder diffractometer for the analysis of art and archaeological materials” Appl. Phys. A (2012) 106, 279-293.
9. N. Salvado, S. Buti, E. Pantos, F. Bahrami, A. Labrador, T. Pradell. “The use of combines synchrotron radiation micro FTIR and XRD for the characterization of Romanesque wall paintings” Applied Physics A (2008) 90, 67-73.
10. S. Vettori, S. Bracci, E. Cantisani, C. Riminesi, B. Sacchi, F. D’Andria. “A multi-analytical approach to investigate the state of conservation of the wall paintings of Insula 104 in Hierapolis (Turkey)” Microchemical Journal (2016) 128, 279-287.
11. M. Mantler, M. Schreiner. “X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology” X-Ray Spectrometry (2000) vol. 29, issue 1, 3-17.
12. A. Delgado, J. L. Ruvalcaba, P. Claes, M. D. Manrique, E. Casanova, M. A. Maynez, M. Cuevas, S. García. “Non-destructive in situ spectroscopic analysis of greenstone objects from royal burial offerings of the Mayan site of Palenque, Mexico” Heritage Science (2015) vol. 3, issue 1
13. M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, M. Gulmini, V. Bianco, E. Pellizi. “Non invasive analysis of miniature paintings: Proposal for an analytical protocol” Spectrochimica Acta Part A 91 (2012) 352– 359.
14. M. Picollo, A. Aldrovandi, A. Migliori, S. Giacomelli, M. Scudieri. “Non-invasive XRF and UV-VIS-NIR reflectance spectroscopic Analysis of materials used by Beato Angelico in the manuscript Graduale n.558” Revista de História da Arte serie W nº1 (2011), 219-227.
15. M. T. Doménech, M. J. Casas, A. Doménech, R. Mateo, J. V. Gimeno, F. Bosh. “Analytical study of canvas painting collection from the Basilica de la Virgen de los Desamparados using SEM/EDX, FT-IR, GC and electrochemical techniques” Fresenius J Anal Chem (2001) vol. 369, issue 7-8, 571-575
16. P. Mirti. “X-ray microanalysis discloses the secrets of ancient Greek and Roman potters” XRay Spectrometry (2000) vol. 29, issue 1, 63-72.
17. S. Sotiropoulou, S. Daniilia. “Material aspects of icons. A review on physicochemical studies of Greek icons” Accounts of Chemical Research (2010) vol. 43, issue 6, 877-887.

18. J. L. Ruvalcaba, G. Demortier. "Elemental concentration profile in ancient gold artifacts by ion beam scattering" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (1996) vol. 113, issue 1-4, 275-278.
19. G. Demortier, J. L. Ruvalcaba "Differential PIXE analysis of Mesoamerican jewelry items" (1996) vol. 118. Issue 1-4, 352-358.
20. J. C. Dran, J. Salomon "Ion beam analysis of art works: 14 Years of use in the Louvre" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (2004) vol. 219-220, issue 1-4, 7-15.
21. T. Calligoro, J-C. Dran, J. Salomon, Ph. Walter "Review of accelerator gadgets for art and archaeology" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (2004) vol. 226, issue 1-2, 29-37.
22. A. Serrano, M. Sousa, J. Hallett, J. A. Lopes, M. C. Oliveira "Analysis of natural red dyes (cochineal) in textiles of historical importance using HPLC and multivariate data analysis" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2011) vol. 401, issue 2, 735-743.
23. A. Serrano, A. van den Doel, M. van Bommel, J. Hallett, I. Joosten, K. J. van den Berg "Investigation of crimson-dyed fibres for a new approach on the characterization of cochineal and kermes dyes in historical textiles" *Analytica Chimica Acta* (2015) vol. 897, 116-127.
24. A. Serrano, M. Sousa, J. Hallett, M. S. J. Simmonds, M. Nesbitt, J. A. Lopes "Identification of *Dactylopius cochineal* species with high-performance liquid chromatography and multivariate data analysis" *The Analyst* (2013) vol. 138, 6081-90.
25. M. P. Colombini, A. Andreotti, C. Baraldi, I. Degano, J. J. Lucejko "Colour fading in textiles: A model study on the decomposition of natural dyes" *Microchemical Journal* (2007) vol. 85, 174-182.
26. M. P. Colombini, A. Andreotti, I. Bonaduce, F. Modugno, E. Ribechini "Analytical strategies for characterizing organic paint media using gas chromatography/mass spectrometry" *Accounts of Chemical Research* (2010) vol. 43, issue 6, 715-727.
27. J. S. Mills, R. White "Natural resins of art and archaeology their sources, chemistry, and identification" *Studies in Conservation* (1977) vol. 22, issue 1, 12-31.
28. J. Pérez-Arantegui, E. Ribechini, M. P. Colombini, F. Escudero "Characterization of an ancient 'chemical' preparation: Pigments and drugs in medieval Islamic Spain" *Journal of Archaeological Science* (2011) vol. 38, issue 12, 3350-3357.
29. M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, P. Baraldi, P. Zannini, C. Hofmann "First analytical evidences of precious colourants on Mediterranean illuminated manuscripts" *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2012) vol. 95, 235-245.
30. M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, A. Idone, M. Gulmini, M. Picollo, P. Ricciardi, J. K. Delaney "Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry" *Analytical Methods, The Royal Society of Chemistry* (2014) vol. 6, issue 5, 1488-1500.
31. M. Aceto, A. Agostino, G. Fenoglio, M. Gulmini, V. Bianco, E. Pellizzi "Non invasive analysis of miniature paintings: Proposal for an analytical protocol" *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2012) vol. 91, 352-359.

32. E. Cheilakou, M. Troullinos, M. Kouli "Identification of pigments on Byzantine wall paintings from Crete (14th century AD) using non-invasive Fiber Optics Diffuse Reflectance Spectroscopy (FORS)" *Journal of Archaeological Science* (2014) vol. 41, 541-555.
33. W. Herschel. *Phil. Trans. Roy. Soc London*. 1800, Part II. 284-292.
34. M. Vagnini, C. Miliani, L. Cartechini, P. Rocchi, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti "FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2009) vol. 395, issue 7, 2107-2118.
35. M. Gulmini, A. Idone, E. Diana, D. Gastaldi, D. Vaudan, M. Aceto "Identification of dyestuffs in historical textiles: Strong and weak points of a non-invasive approach" *Dyes and Pigments* (2013) vol. 98, issue 1, 136-145.
36. L. G. Angelini, S. Tozzi, S. Bracci, F. Quercioli, B. Radicati, M. Picollo "Characterization of traditional dyes of the Mediterranean area by non-invasive UV-Vis-NIR reflectance spectroscopy" *Conservation and the eastern Mediterranean: contributions to the Istanbul Congress, 20-24 September* (2010) 184-189.
37. C. Montagner, M. Bacci, S. Bracci, R. Freeman, M. Picollo "Library of UV-Vis-NIR reflectance spectra of modern organic dyes from historic pattern-card coloured papers" *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2011) vol. 79, issue 5, 1669-1680.
38. Kubelka P, Munk F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift Für Tech Phys* 1931;12:593-601.
39. B. G. Osborne "Near-Infrared Spectroscopy in Food Analysis" *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Online (2006) John Wiley & Sons, Ltd
40. B. M. Nicolai, K. Beullens, E. Bobelyn, A. Peins, W. Saeys, K. I. Theron, J. Lammertyn "Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review" *Postharvest Biology and Technology* (2007) vol. 46, issue 2, 99-118.
41. H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H. M. Heise "Near-infrared Spectroscopy. Principles, Instruments, Applications" 2002, Ed. Wiley-VCH, Germany.
42. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de Analisis Instrumental*. 5a Ed, Mc Graw Hill, Madrid, España.
43. R. M. Christie. *La química del color*. Ed. The Royal Society of Chemistry. España, 2003.
44. R. Mayer. *The artist's handbook of materials and techniques*. Vikings Books. 5th edition, 1991
45. M. San Andrés, N. Sancho, J. M. de la Roja "Alquimia: Pigmentos y colorantes históricos" *An Quim* (2010) vol. 106 issue 1, 58-65
46. B. Gordon. *Textiles the whole story: uses, meaning and significance*. Thames & Hudson, 2014, New York.
47. Ma. Luisa Gómez. *La Restauración: Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*. Catedra, España, 2005
48. J. Kirby. *National Gallery Technical Bulletin. A Spectrophotometer Method for the Identification of Lake Pigment Dyestuff*. September 1977
49. M. Leona, F. Casadio, M. Bacci, M. Picollo. Identification of the pre-Columbian pigment maya blue on Works of art by noninvasive UV-Vis and Raman sp *JAIC* 43 (2004) 39-54

50. E. Fois, A. Gamba, A. Tilocca "On the unusual stability of Maya blue paint: Molecular dynamics simulations" *Microporous and Mesoporous Materials*. (2003) vol. 57, issue 3, 263-272.
51. R. Giustetto, F. X. Llabrés i Xamena, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Damin, R. Gobetto and M. R. Chierotti. *J. Phys. Chem. B*. (2005), 109: 19360-19368.
52. M. Sánchez del Río, P. Martinetto, A. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, J.-C. Dran. *Spectrochimica Acta Part B* 59 (2004) 1619-1625
53. M. E. Borges, R. L. Tejera, L. Díaz, P. Esparza, E. Ibañez "Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods" *Food Chem.* (2012) Vol. 132, issue 4, 1855-1860.
54. P. Allevi, M. Anastasia, S. Bingham, P. Ciuffreda, A. Fiecchi, G. Cighetti, M. Muir, A. Scala, J. Tyman. Synthesis of Carminic acid, colourant principle of cochineal. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1998) 575-582
55. J.P. Rasimas, G. J. Blanchard "A Study of the Fluorescence and Reorientation Dynamics of Carminic Acid in Primary alcohols" *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11333-11338.
56. P.R.N. Carvalho, C.H. Collins. "HPLC determination of Carminic Acid in Foodstuffs and Beverages using Diode Array and Fluorescences Detection" *Chromatographia*. 45 (1997) 63-66
57. M.E. Haude, Identification of colorants on maps from the early colonial period of New Spain (Mexico). *J. Am. Inst. Conserv.* 1998; 37, 240.
58. E. Casanova. Tesis doctoral. Espectroscopía Raman y SERS en el estudio del patrimonio cultural mexicano. México, 2012.
59. R.H.F. Manske, *Can. J. Res., Sect. B* 1943; 21, 140
60. Araceli Gabriela Galindo Ruíz, Tania Carolina Soto Ruiz, Baldomero Esquivel (tutor). Estudio químico de la *Cuscuta sp* (Zacatlaxcalli), 2015.
61. D.R.A. Watson, *The Book and Paper Group Annual*, Ed. The American Institute for Conservation, Washington DC, 2005, pp. 137.
62. K.L Euler, M. Alam, Isolation of Kaempferitrin from *Justicia spicigera*. *J. Nat. Prod.* 1982; 45, 220.
63. J. Kirby, M. Spring, C. Higgitt "The Technology of Eighteenth- and Nineteenth-Century Red Lake Pigments" *National Gallery Technical Bulletin* (2007) vol. 28, 69-95.
64. T. Vitorino, A. Casani, C. Cucci, M. J. Melo, M. Picollo, L. Stefani "Non-invasive identification of traditional red lake pigments in fourteenth to sixteenth centuries paintings through the use of hyperspectral imaging technique" *Applied Physics A: Materials Science and Processing* (2015) vol. 121, issue 3, 891-901.
65. T. Vitorino, M. J. Melo, L. Carlyle, V. Otero "New insights into brazilwood lake pigments manufacture through the use of historically accurate reconstructions" *Studies in Conservation* (2015) vol. 0, issue 0, 1-19
66. J. Kirby "A Spectrophotometric Method for the Identification of Lake Pigments Dyestuffs" *National Gallery Technical Bulletin* (1977)
67. A. Domenech, M. Domenech, L. Osete, F. Valle, D. Buti "Isomerization and redox tuning in 'Maya yellow' hybrids from flavonoid dyes plus palygorskite and kaolinite clays" *Microporous and Mesoporous Materials* (2014) vol. 194, 135-145

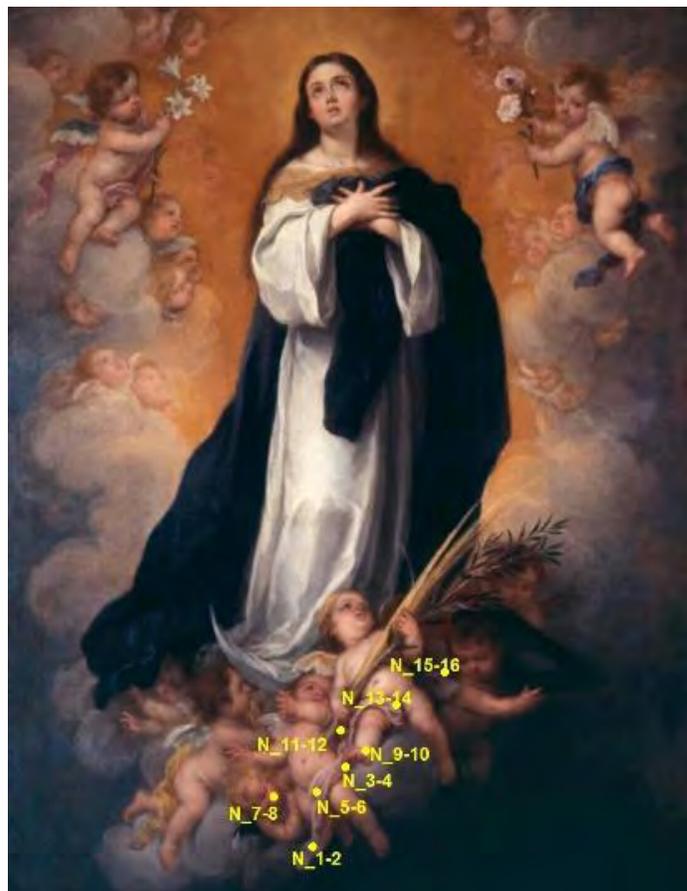
68. E. Lima, A. Guzmán, M. Vera, J.L. Rivera, J. Fraissard. Aged Natural and Synthetic Maya Blue-Like Pigments: What Difference Does it Make?. *J. Phys Chem C*. 116 (2012) 4556-4563
69. S. Say-Liang-Fat, J-P. Cornard "Al(III) complexation by alizarin studied by electronic spectroscopy and quantum chemical calculations" *Polyhedron* (2011) vol. 30, issue 13, 2326-2332.
70. H. Kunkely, A. Vogler "Fluorescence of alizarin complexone and its metal complexes" *Inorganic Chemistry Communications* (2007) vol. 10, 3, 355-357.
71. J.P. Cornard, A.C. Boudet, J. C. Merlin "Complexes of Al(III) with 3`4`-dihydroxy-flavone: Characterization, theoretical and spectroscopic study" *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2001) vol. 57, 3, 591-602.
72. K. Wongsooksin, S. Rattanaphani, M. Tangsathitkulchai, V. Rattanaphani, J. B. Bremner "Study of an Al (iii) Complex With the Plant Dye Brazilein From Ceasalpinia Sappan Linn" *J. Sci. Technol.* (2008) vol. 15 No. 2, 159-165.
73. J. P. Cornard, J. C. Merlin "Spectroscopic and structural study of complexes of quercetin with Al(III)" *Journal of Inorganic Biochemistry* (2002) vol. 92, issue 1, 19-27.
74. M. Bacci. *Sensors and Actuators B*. 29 (1995) 190-196
75. R. Ploeger, D. Scalarone, O. Chiantore *J. Cult. Heritage*. 11 (2010) 35 – 41
76. E. Casanova, A. García, J.L. Ruvalcaba, V. Santos, B. Esquivel, T. Fálcon, E. Arroyo, S. Zetina, M.L. Roldán, C. Domingo "Surface-enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs" *Journal of Raman Spectroscopy* (2012) vol. 43, 1551
77. E. Casanova, A. García, J.L. Ruvalcaba, V. Santos, B. Esquivel, M.L. Roldán, C. Domingo "Silver Nanoparticles for SERS Identification of Dyes" (2012) *MRS Online Proceedings Library*. 1374, 263.
78. F. Casadio, M. Leona, J.R. Lombardi, R. van Duyne "Identification of Organic Colorants in Fibers, Paints and Glazes by Surface Enhanced Raman Spectroscopy" *Accounts of Chemical Research* (2010) vol. 43, issue 6, 782-791
79. H.E. Mayhew, D.M. Fabian, S.A. Svoboda, K.L. Wustholz "Surface-enhanced Raman Spectroscopy studies of yellow organic dyestuff and lake pigments in oil paint" *Analyst* (2013) vol. 138, 4493–4499
80. A. Doménech. Ma. Luisa Vázquez de Agredos. Comparative study of different indigo-clay Maya Blue-like systems using the voltammetry of microparticles approach *J Solid State Electrochem* (2009) 13:869–878
81. A. Doménech. Ma Luisa Vázquez de Agredos. *Angew. Chem*. 2011, 123, 5859 –5862
82. M.P. Colombini, A. Andreotti, I. bonaduce, F. Modugno, E. Ribechini. Analytical Strategies of Characterizing Organic Paint Media Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Accounts of Chemical Research* Vol. 43, No. 6 (2010) 715-727
83. B. Blumich, F. Casanova, J. Perlo, F. Presciutti, C. Ansalmi, B. Doherty. Noninvasive Testing of Art and Cultural Heritage by Mobil NMR. *Accounts of Chemical Research* Vol. 43, No. 6 (2010) 761-770
84. F.W. Billmeyer Jr., R. Kumar, M. Saltzman. Identification of Organic Colorants in Art Objects by solution spectrophotometry. *J. of Chem. Edu.* Vol. 58, No. 4, (1981)
85. A. Wallert. Fluorescence assay of quinone, lichen and redwood dyestuffs. *Studies in Conservation* 31 (1986) 145-155

86. C. Clementi, B. Doherty, P. Gentili, C. Miliani, A. Romani, B.G. Brunetti. Vibrational and electronic properties of painting lakes. *Appl. Phys. A* 92, 25–33 (2008).
87. C. Miliani, A. Romani, G. Favaro. A spectrophotometric and fluorimetric study of some anthraquinoid and indigoid colorants used in artistic painting. *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 581–588
88. C. Clementi, C. Miliani, A. Romani, G. Favaro. In situ fluorimetry. A powerful non-invasive diagnostic technique for natural dyes used in artefacts. Part I. Spectral characterization of orcein in solution, on silk and wool laboratory-standard. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 906–912
89. C. Clementi, C. Miliani, A. Romani, U. Santamaria, In situ fluorimetry. A powerful non-invasive diagnostic technique for natural dyes used in artefacts. Part II. Identification of orcein and indigo in Renaissance tapestries. *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2009) 2057–2062.
90. A. Claro, M. Melo, S. Schäfer, J. Sérgio de Melo, F. Pina. The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments. *Talanta* 74 (2008) 922-929.
91. M. Melo, A. Claro. Bright Light. Microspectrofluorimetry for the Characterization of Lake Pigments and Dyes in Works of Art. *Accounts of Chem Res.* 43 (2010) 6, 857-866
92. A. Claro, M. Melo, Identification of red colorants in van Gogh paintings and ancient Andean textiles by microspectrofluorimetry. *J. Cult. Heritage* 11 (2010) 27-34.
93. M. José-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra Puche. Mayan Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material. *Science* vol. 273, Issue 5272 (1996) 223-225
94. Tesis para optar por el grado de Maestría en Ciencias de Araceli Gabriela Galindo Ruíz. “Análisis químico del colorante extraído de *Commelina Dianthifolia Delile* como base para el estudio de patrimonio cultural”. Asesor: Baldomero Esquivel Rodríguez. Universidad Nacional Autónoma de México, 2015.
95. M. Shui, L. Yue, Z. Xu. The mechanical and NIR studies on ultrafine calcium carbonate treated by four Surface modifiers. *Spectrochimica Acta part A*, 60 (2004) 441-447.
96. Y. Liu, A. Wang, J.J. Freeman. Raman, MIR and NIR spectroscopic study of calcium sulfates: Gypsum, basanite and anhydrite. *40th Lunar and planetary science conference*, (2009).
97. D. Aguilar-Tellez, J.L. Ruvalcaba Sil, P. Claes, D. González. False Color and Infrared Imaging for the Identification of Pigments in Paintings. *MRS Proceedings*, 2014
98. T. Moon, Michael R. Schilling and Sally. A Note on the use of false-color infrared photography in conservation. *Studies in conservation* 37, 1992, 42-52.
99. T. Falcón. Tintes de otoño. Experimentación con plantas tintóreas para la reinterpretación de los saberes, tradiciones y usos del color en manuscritos indígenas. Tesis de maestría UNAM, 2014.

ANEXO I Estudio de colecciones

Colección Pérez Simón		
Autor	Obra	Imagen
Anthony van Dyck	Portrait of John Hammliton, 1st Lord Belhaven and Stenton and his wife Margaret	
Caracterización (32 puntos) Se encontró cochinilla		
Anthony van Dyck	Retrato del príncipe Charle Louis	
Caracterización (9 puntos) Existen evidencias suficientes para confirmar el uso de cochinilla		

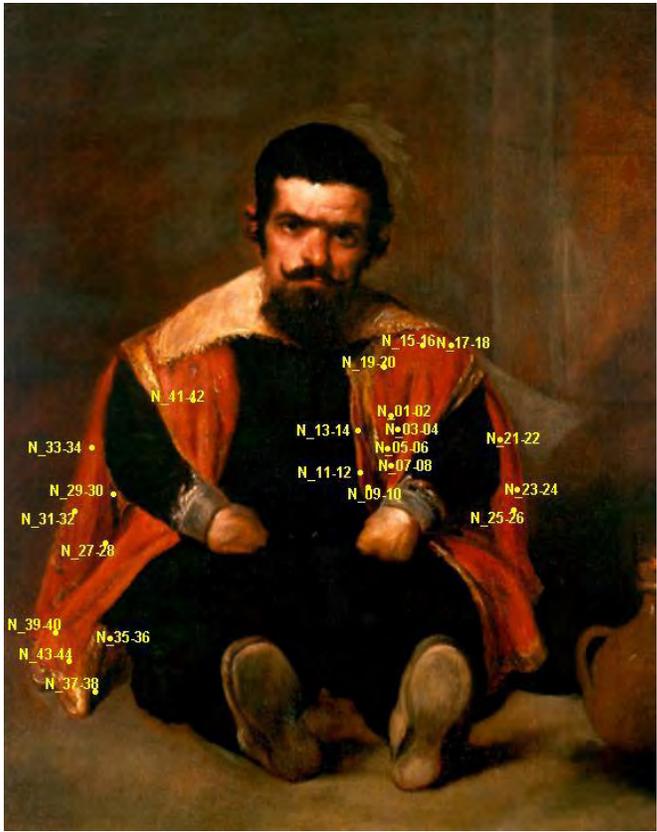
Bartolomé Esteban Murillo	Inmaculada Concepción
Caracterización (8 puntos)	
Varios puntos confirman el uso de laca de cochinilla	



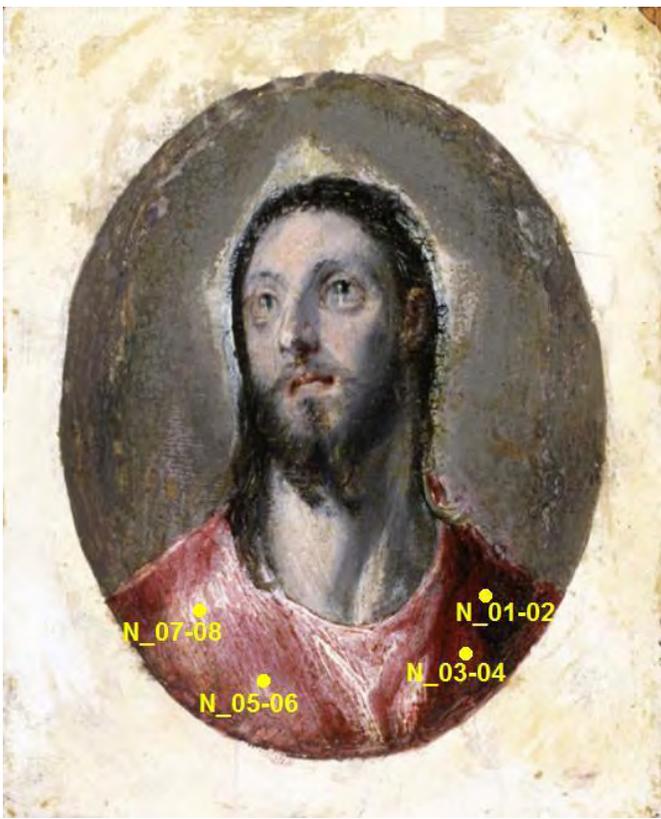
Camille Pissarro	Le Pont Boieldieu, Rouen, effet de brouillard
------------------	---

Caracterización (12 puntos)	
No se pudo identificar el rojo. Muy combinado, no es posible asegurar el uso de cochinilla.	



Claude Monet	Antibes	
Caracterización (11 puntos)		
No fue posible determinar si realmente es cochinilla		
Diego Rodríguez de Silva y Velázquez	Retrato de Sebastián de Morra	
Caracterización (22 puntos)		

Domenikos Theotokopoulos El Greco	Cabeza de Cristo
Caracterización (4 puntos)	
Se detectó cochinilla El estudio se realizó a través del cristal que contenía la obra y el análisis fue exitoso.	



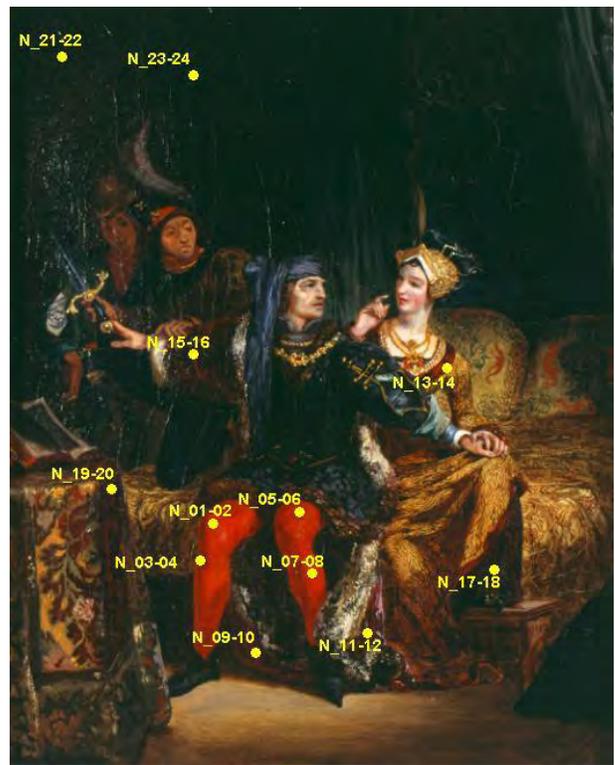
Edouard Vuillard	Annette dans un interieur
Caracterización (6 puntos)	
El estudio FORS no es concluyente	



Eugene Delacroix	Carlos VI y Odette de Champdivers
------------------	-----------------------------------

Caracterización (12 puntos)

En el pantalón de Carlos VI se detectó bermellón. Los rojos de los muebles y el vestido presentan trazos tan finos que no ha sido posible identificarlos.



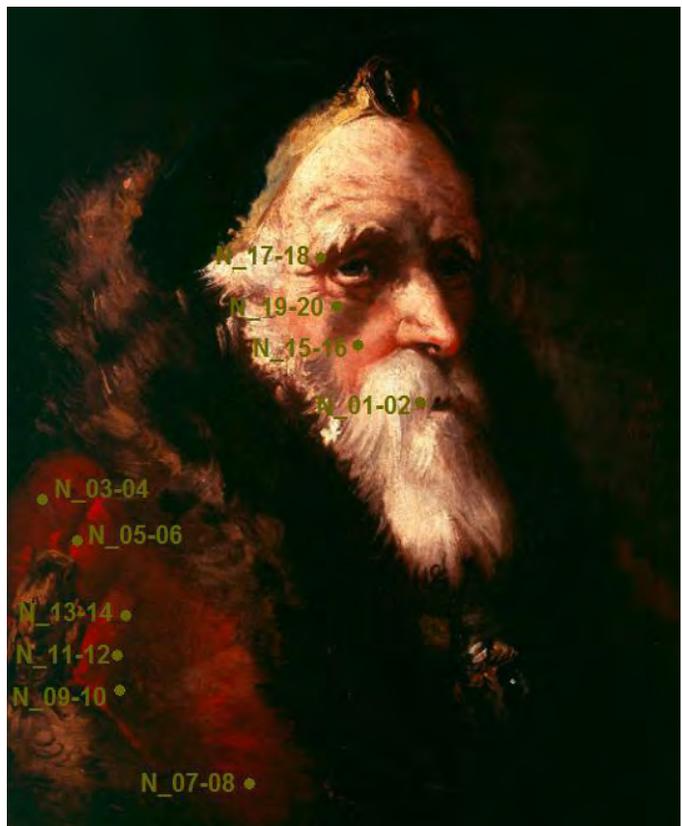
Francisco de Goya y Lucients	Doña María Teresa de Vallabriga y Rozas
------------------------------	---

Caracterización (10 puntos)

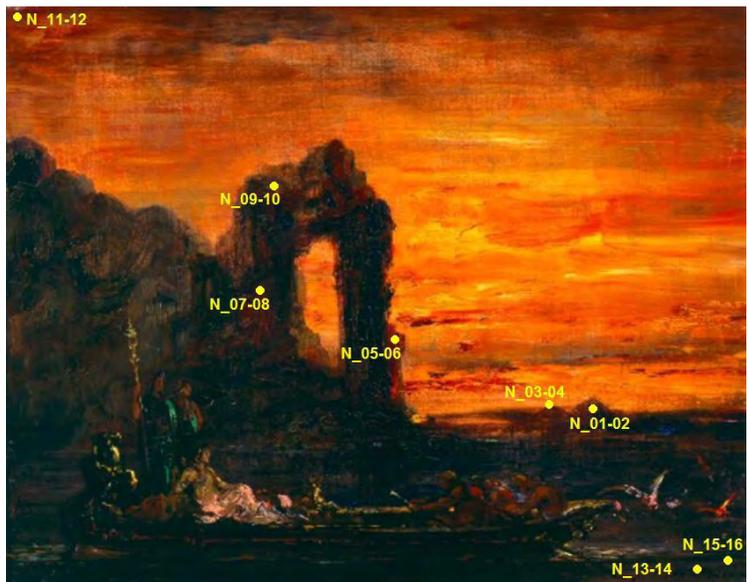
Es muy probable el uso de cochinilla. Los puntos sobre la piel muestran un punto de inflexión en 600 nm. Los puntos tomados en los tonos morados de la ropa muestran los picos de absorción de cochinilla mezclada con algún tipo de azul.



Giandomenico Tiepolo	Head study of a bearded man
Caracterización (10 puntos)	
Se asegura que se utilizó una laca más no es posible determinar el tipo de colorante que fue utilizado.	



Gustave Moreau	Cleopatre sur le Nil
Caracterización (9 puntos)	
No identificado	



John William Godward.	Absence make the heart grow fonder
-----------------------	------------------------------------

Caracterización (6 puntos)

No identificado



José de Páez	Aparición de la Virgen de Guadalupe
--------------	-------------------------------------

Caracterización (11 puntos)

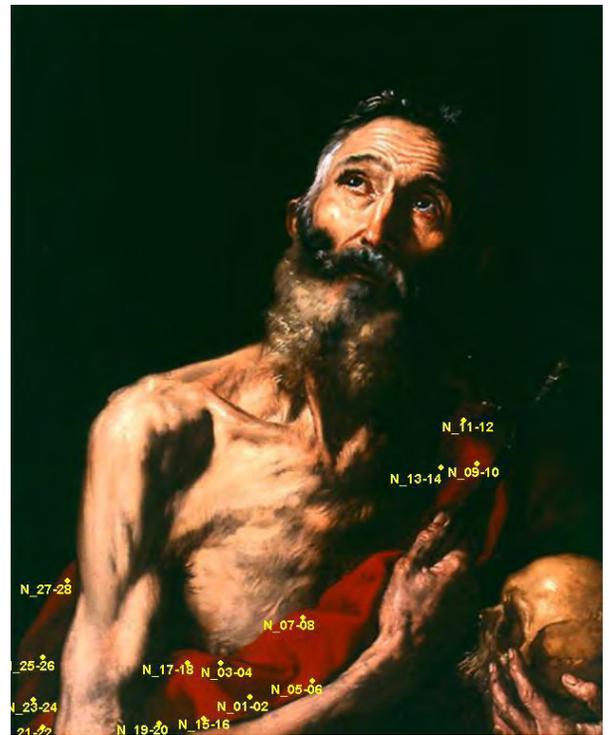
Posible cochinilla



José de Páez	La anunciación
Caracterización (18 puntos)	
Posible cochinilla.	

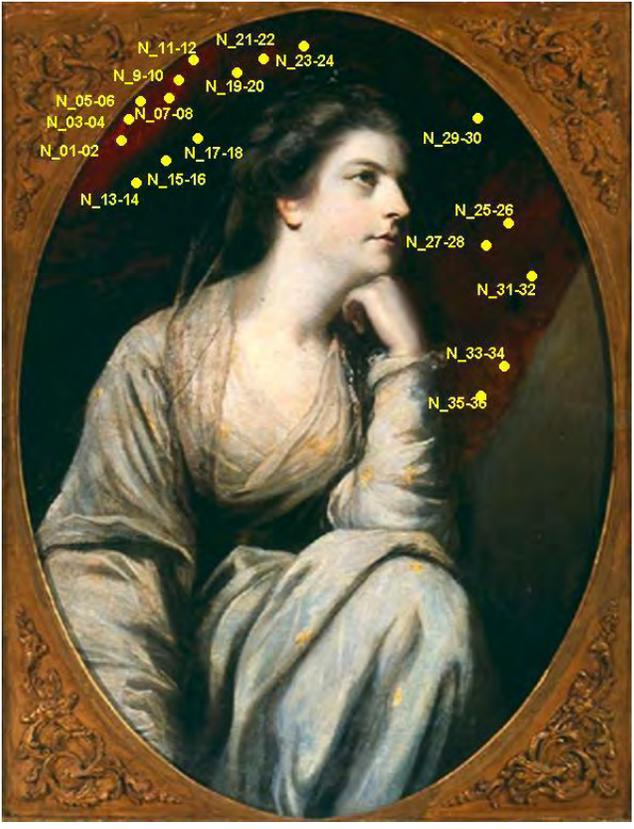


José de Ribera	San Jerónimo
Caracterización (14 puntos)	
Es más probable que se haya utilizado laca de garanza según lo reportado por Bisulca ¹⁸ et. al.	



Joshua Reynolds	Retrato de María Condesa de Waldergrave
-----------------	---

Caracterización (18 puntos)	
Se encontró cochinilla.	

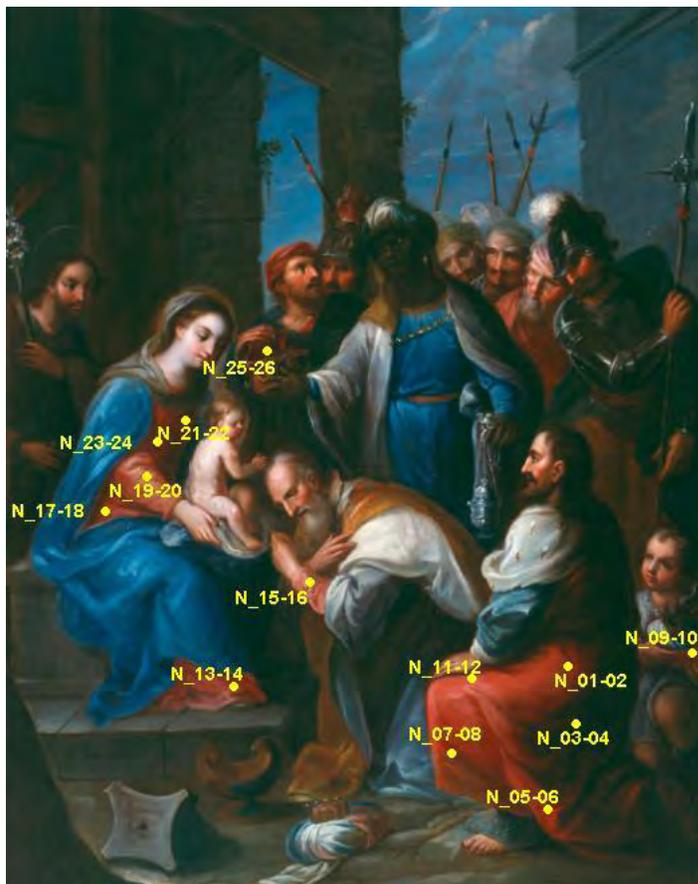


Marte de Vos	Susana y los viejos
--------------	---------------------

Caracterización (6 puntos)	
Se encontró cochinilla	



Miguel Cabrera	Adoración de los reyes magos
Caracterización (13 puntos)	
Se encontró el uso de una laca pero no se logró definir el tipo de laca.	



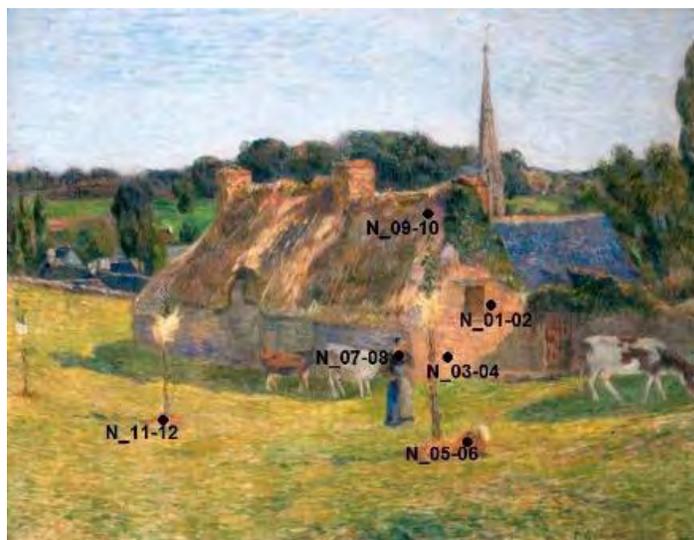
Paul Cezanne	Scene legendaire ou Sancho dans l'eau
Caracterización (7 puntos)	
No identificado	



Paul Gauguin | Le champ Lolicchon et l'église de Pont-Aven

Caracterización (6 puntos)

No se pudo confirmar la presencia de cochinilla.



Peter Paul Rubens | The Madonna holding a rosary with the standing Christ Child blessing

Caracterización (7 puntos)

No se detectó el uso de lacas de cochinilla.



Pierre Auguste Renoir
Bougival

Caracterización (7 puntos)

No identificado



Pieter Bruegel the Elder
Saint John the Baptist preaching in the wilderness

Caracterización (11 puntos)

Los tonos rosados son cochinilla



Thomas Bosschaert	Willeboirts	Family portrait
Caracterización (6 puntos)		
No es posible identificar el colorante		

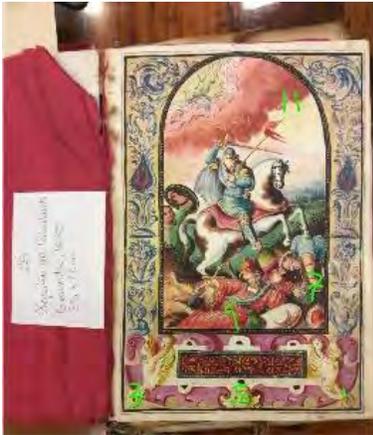


Colección biblioteca Rogerio Casas-Alatraste del museo Franz Mayer			
Obra	No. puntos	Foto	Caracterización
5	20		<p>Punto 1. Tierra Punto 3, 5, 7, 9, 11, 13, 17 cochinilla Punto 15 tierra Punto 19 posible bermellón</p>
7	10		<p>Punto 1, 5, 9 cochinilla Punto 3 posible bermellón Punto 7 no es posible determinar</p>

10	12		<p>Punto 1, 5, 7, 9, 11 se detectó cochinilla Punto 3 posible bermellón</p>
11	20		<p>Punto 1 sugiere cochinilla Punto 3, 7, 11, 13, 15, 17, 19 cochinilla rojo Puntos 5, 9 cochinilla probablemente entonada con sales.</p>

16	22		<p>Punto 1, 3, 5, 11, 13, 15, 17, 21 han sido caracterizados como cochinilla</p> <p>Punto 11, 13 cochinilla con una banda extra que posiblemente corresponde a los detalles en dorado</p> <p>Punto 19 se cochinilla con receta distinta</p>
18	20		<p>Hay tres usos de la cochinilla. Los puntos 1, 3 y 5 que se encuentran en la ropa de la virgen son el colorante bastante puro.</p> <p>En segundo lugar el punto 7 también es cochinilla con otra aplicación</p> <p>Y por último los puntos 9, 11, 13, 15 presentan un espectro común</p>

			
20	08		Puntos 1,3 y 7 muestran claramente el uso de cochinilla Punto 5 es un pigmento
23	24		Cuatro usos distintos de cochinilla Punto 1 (manto) Punto 3 (nube) Punto 5 (flor) Punto 7 (flor) Punto 9 no se puede identificar bien Puntos 11, 13 y 17 utilizan cochinilla con la misma técnica El punto 15 es cochinilla pero se sugiere una mezcla con sustancia azul. Puntos 19, 21 y 23 presentan cochinilla

			
24	10		<p>En todos los puntos se encontró cochinilla.</p> <p>Hay al menos 2 usos de la cochinilla.</p> <p>Puntos 1 y 3 son similares en la técnica</p> <p>Puntos 5, 7 y 9 son casi iguales</p>
28	20		<p>Puntos 1 y 3 son cochinilla y son iguales.</p> <p>El punto 5 también muestra bandas características de cochinilla pero es distinto a los anteriores.</p> <p>Punto 7 se detectó cochinilla</p> <p>Punto 9 es cochinilla pero posiblemente esta combinado con un pigmento.</p> <p>Los puntos 13, 15 corresponden inequívocamente a cochinilla.</p> <p>Además se tomaron puntos en el forro del documento y se encontró que fue teñido con cochinilla.</p>

			
29	14		<p>En los puntos 1 y 3 es posible que se haya utilizado cochinilla pero al tener dorado las bandas se encuentran recorridas</p> <p>Punto 5 presenta cochinilla pero es más claro el uso de esta en el punto 7</p> <p>El punto 9 es difícil interpretar</p> <p>El punto 11 corresponde a un azul de azurita</p> <p>El punto 13 es claramente cochinilla</p>

1357	10		<p>Los puntos 1, 3 y 5 son muy claros en la presencia de cochinilla</p> <p>Los puntos 7 y 9 no tanto</p>
W25	16		<p>Los puntos 1, 9 y 13 no son tan claros</p> <p>Todos los demás puntos demuestran el uso de cochinilla</p>

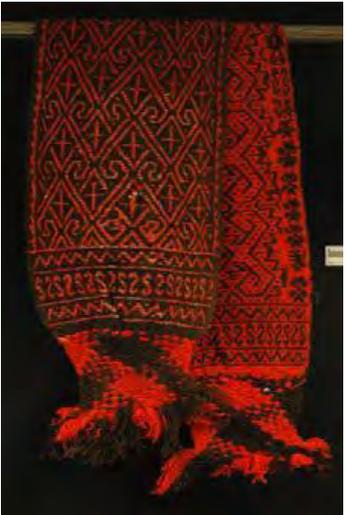
AMA - 0001	44		Los rojos y morados son cochinilla El azul no es fácil de distinguir
------------------	----	--	--

Colección textil Comisión Nacional para el Desarrollo de los pueblos Indígenas					
	Clave	Imagen	Descripción	Cultura y procedencia	Caracterización
1	7288		Chilil (Huipil ceremonial). Algodón y lana hilados a mano tejido en telar de cintura con técnica de brocado 1985	Cultura Tsotsil Chamula Chiapas 83 x 102 cm	No identificado
2	7314		Enredo Medios del siglo XX. Algodón teñido con cochinilla, añil y caracol purpura, tejido en telar de cintura con técnica de esterilla y labro de urdimbre	Cultura mixteca Pinotepa de Don Luis, Oaxaca 109 x 175 cm	Púrpura de caracol Rojos no claros
3	7515		Faja Hacia 1970 Algodón y lana tejidos en telar de cintura con técnica de labrado de urdimbre	Cultura Nahua Naupan Puebla 294 x 4 cm	Cochinilla Indigo

4	7569		<p>Morral Principios del siglo XX Algodón y lana tejida en telar de cintura con técnica de tela doble</p>	<p>Cultura Otomí Ixmiquilpan Hidalgo 45 x 31 cm</p>	Cochinilla entonada
5	7583		<p>Morral Principios del siglo XX Lana hilada a mano tejida en telar de cintura con técnica de tafetán</p>	<p>Cultura Otomí Querétaro 20 x 18 cm</p>	Cochinilla
6	8007		<p>Gabán Principios del siglo XX Lana hilada a mano, tejido en telar de cintura con técnica de sarga</p>	<p>Cultura Otomí Santa Ana Hueytlalpan Tulancingo de Bravo Hidalgo 196 x 106 cm</p>	Cochinilla

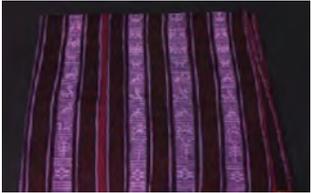
7	8027		<p>Sarape Mediados del siglo XX Lana, algodón y chichicaxtle tejidos en telar de cintura con técnica de tafetán</p>	<p>Cultura Mixteca Oaxaca 109 x 175 cm</p>	Palo de Brasil
8	10904		<p>Morral para boda Primera mitad del siglo XX Algodón y lana tejidos en telar de cintura con técnica de tafetán</p>	<p>Cultura Mazahua San Felipe Santiago, Villa de Allende Estado de México 30 x 35 cm</p>	No identificado
9	11003		<p>Sarape Mediados del siglo XX Algodón y lana hilado a mano, tejido en telar de bajo lienzo</p>	<p>Cultura Otomí Xonacatlán Estado de México 211 x 100 cm</p>	Cochinilla

10	11180		<p>Enredo Primera mitad del siglo XX Lana tejida en telar de cintura con técnica de tafetán</p>	<p>Cultura Otomí Sombrerete, Cadereyta de Montes Querétaro 181 x 78 cm</p>	Cochinilla
11	11186		<p>Lienzo Principios del siglo XX Algodón y lana tejido en telar de pedales con técnica de tapicería</p>	<p>Mestizo ¿Saltillo? ¿Coahuila? 150 x 59 cm</p>	Cochinilla
12	11210		<p>Sarape Finales del siglo XIX Algodón y lana hilado a mano tejido en telar de cintura con técnica de tapicería</p>	<p>Mestizo ¿Saltillo? ¿Coahuila? 178 x 116 cm</p>	Cochinilla, índigo y otros colorantes

13	11261		<p>Sarape Primera mitad del siglo XIX Algodón y lana tejido en telar de pedal con técnica de tapicería</p>	<p>Mestizo ¿Saltillo? ¿Coahuila? 200 x 102 cm</p>	Cochinilla
14	14255		<p>Costal Primera mitad del siglo XX Hilaza de algodón y lana hilada a mano, tejidos en telar de cintura con técnica de labrado de urdimbre</p>	<p>Mestizo Santa María del Río San Luis Potosí 50 x 40 cm</p>	Cochinilla
15	14280		<p>Faja Mediados del siglo XX Lana hilada a mano tejida en telar de cintura con técnica de labrado de urdimbre</p>	<p>Cultura Huichol Nayarit 2.5 x 19 cm</p>	No identificado

16	14292		<p>Faja 1982 Algodón y lana tejido en telar de cintura con técnica de brocado de urdimbre</p>	<p>Cultura Nahua Hueyapan Morelos 265 x 8 cm</p>	<p>No identificado</p>
17	14356		<p>Quechquémitl Finales del siglo XIX Lana hilada a mano tejida con telar de cintura con técnica de tafetán y bordada con algodón</p>	<p>Cultura Otomí ¿Temoaya? Estado de México 60 x 70 cm</p>	<p>Combinación cochinilla + índigo Palo de Brasil Cochinilla</p>
18	14382		<p>Enredo Mediados del siglo XX Lana tejida en telar de cintura con técnica de labrado</p>	<p>Cultura Zapoteca San Pablo villa de Mitla Oaxaca 114 x 125 cm</p>	<p>Palo de Brasil</p>

19	14567		<p>Enredo Principios del siglo XX Lana hilada a mano con técnica de sarga</p>	<p>Cultura Zapoteca Ocotlán de Morelos Oaxaca 244 x 90 cm</p>	No identificado
20	14608		<p>Gabán Medidos del siglo XX Lana hilada a mano y tejida en telar de cintura con técnica de tapicería</p>	<p>Cultura Mazahua Estado de México 162 x 107 cm</p>	Palo de Brasil
21	15076		<p>Rebozo Siglo XVIII o XIX Algodón hilado a mano, hilo de plata y seda teñida con técnica ikat, tejido en telar de cintura con técnica de gasa</p>	<p>Cultura Otomí ¿Tolimán? Querétaro 230 x 65 cm</p>	No identificado

22	16489		K'ú'il o chilil (Huipil ritual para la virgen de María Magdalena) 2002 Algodón y lana hilado a mano y tejido en telar de cintura con técnica de brocado	Cultura Tsotsil Aldama Chiapas 93 x 104 cm	Cochinilla
23	17222		Sarape Primera mitad del siglo XX Lana y algodón, tejido con telar de pedal con técnica de tapicería	Mestizo ¿Saltillo? ¿Coahuila? }230 x 125 cm	Cochinilla
24	18069		Pozahuanco 2009 Algodón y seda hilado a mano tejidos en telar de cintura con técnica de labrado de urdimbre	Cultura Mixteca Pinotepa de Don Luis Oaxaca 167 x 110 cm	Rojo no identificado Púrpura de caracol

Obras de la colección del museo Franz Mayer. Estas piezas se encuentran en salas del museo y van del siglo XVI al XVII

Obra	No. puntos	Foto	Caracterización
AEA-0006	2		<p>No fue fácil la toma de puntos por la posición dentro del museo. No se detectó cochinilla</p>
APB-0216	6		<p>Se sugiere el uso de cochinilla.</p>
APB-0245	7		<p>Los espectros no son del todo claros posiblemente por capaz de barniz que tiene la pieza.</p>

BEA-0026	7		<p>Los detalles en rojo son bastante pequeños por lo que el análisis se complica. Sin embargo, parece haber cochinilla.</p>
Bordados S. XVI	7		<p>En el piso de la segunda imagen los espectros son bastante claro respecto del uso de cochinilla. Los puntos en la primera imagen son menos claros pero se detectó cochinilla en alguno de ellos.</p>

CAD-0004	5		<p>Los espectros se saturan y no es posible interpretarlos. Son rojos intensos en el interior del mueble</p>
CAD-0005	4		<p>Los espectros no se pueden interpretar</p>
CBE-0002	20		<p>Se sugiere uso de cochinilla</p>

CBE-0004	17		<p>Varios de los espectros confirman la existencia de cochinilla</p>
CBE-0005	13		<p>Hay indicaciones claras del uso de cochinilla</p>
CRE-0005	4		<p>No se pudo detectar cochinilla, el fondo sobre el que están los detalles en rojo es muy oscuro por lo que los espectros se saturan y no es posible interpretarlos</p>

CSD-0058	4		Se detectó teñido con cochinilla.
DCD-0016	8		Por las longitudes de onda de la derivada del espectro de reflectancia se sugiere el uso de otro colorante rojo más no de cochinilla.

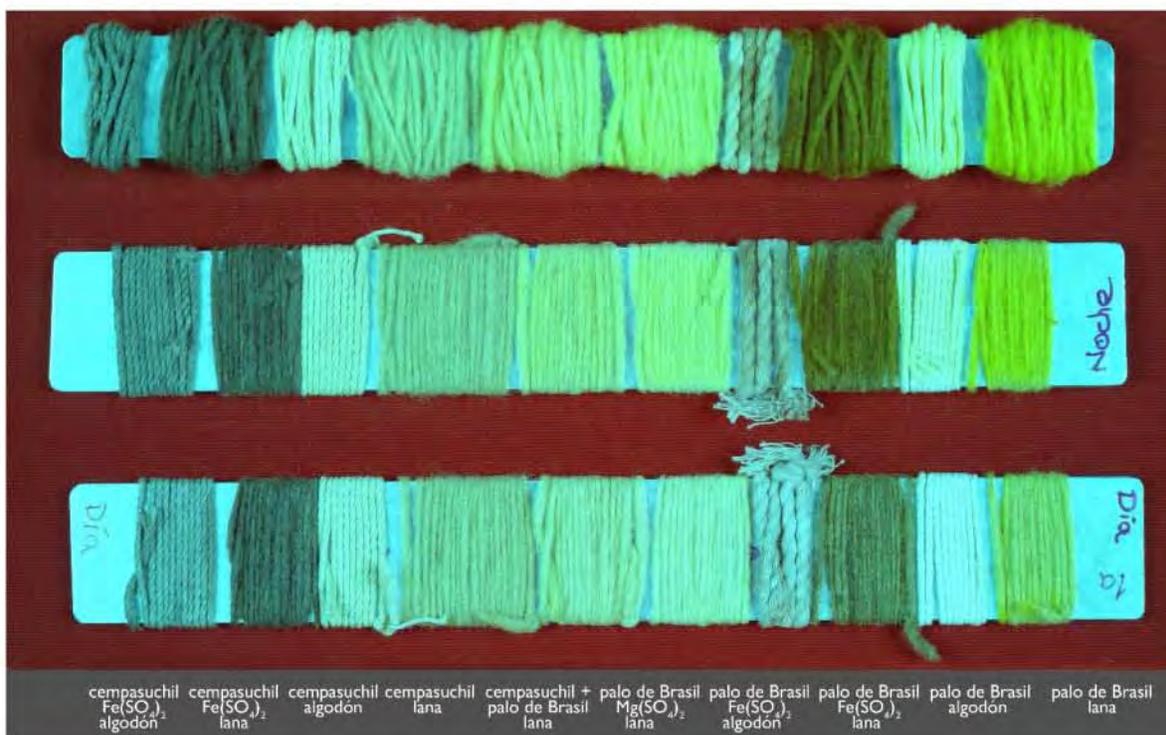
<p>Desposori o comodato Pérez Lizaur</p>	<p>7</p>		<p>Se sugiere el uso de cochinilla pero no es determinante</p>
<p>FGB-0021</p>	<p>3</p>		<p>No se detectó el colorante utilizado</p>

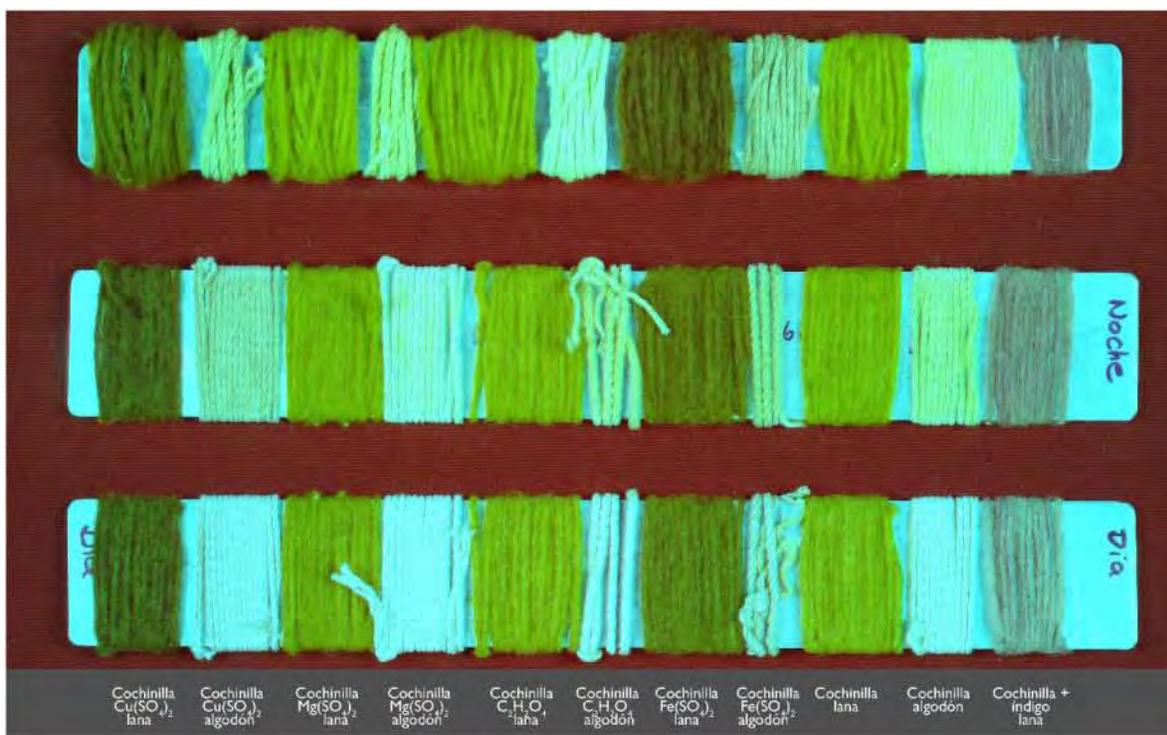
FGB-0041	19		<p>se sugiere el uso de cochinilla. Se detectó uso de índigo en el azul y es probable que los tonos morados sean una combinación de estos dos colorantes.</p>
FTA-0002	8		<p>Se sugiere el uso de otro colorante. Posiblemente alizarina según lo reportado por Bisulca.</p>
FTA-0003	5		<p>Se tiño con cochinilla. Los espectros son claros.</p>

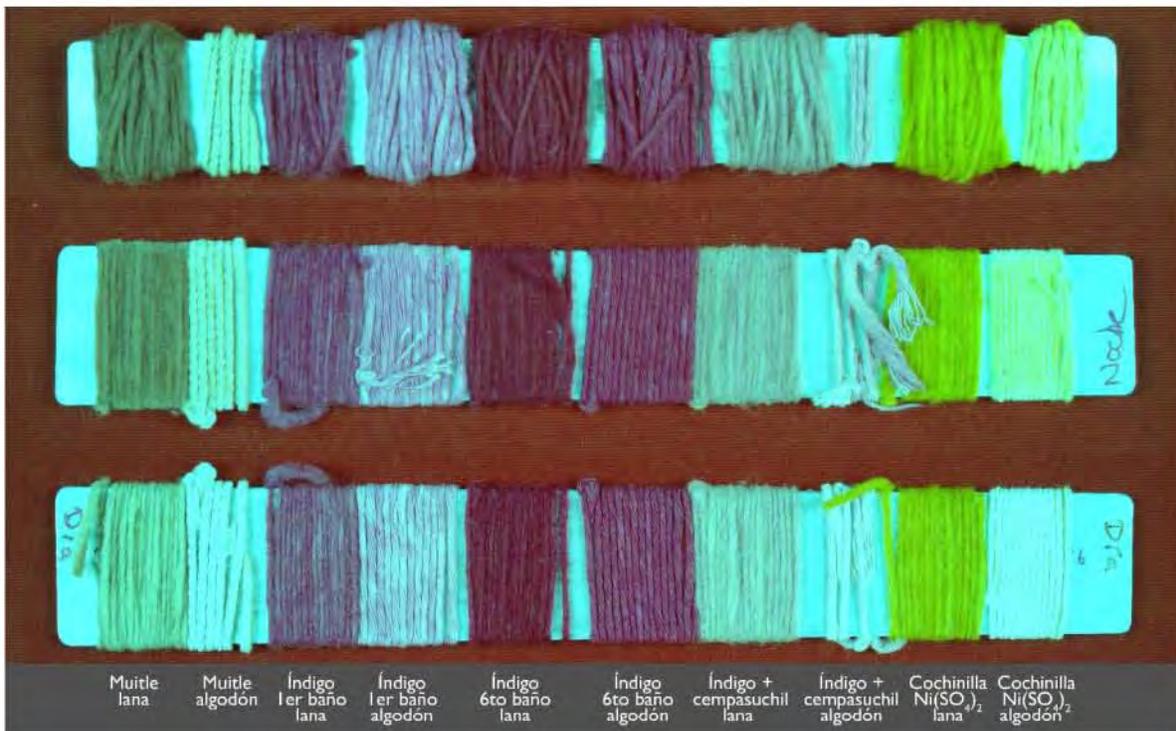
FTA-0004	5		<p>Se sugiere el uso de dos colorantes distintos uno de ellos corresponde a los datos de cochinilla de nuestras bases de datos otros más cerca de alizarina.</p>
FTA-0017	6		<p>Es más probable que se hayan utilizado plantas para teñir, muy probablemente alizarina</p>
FTA-0019	9		<p>Los espectros corresponden mayormente a cochinilla</p>

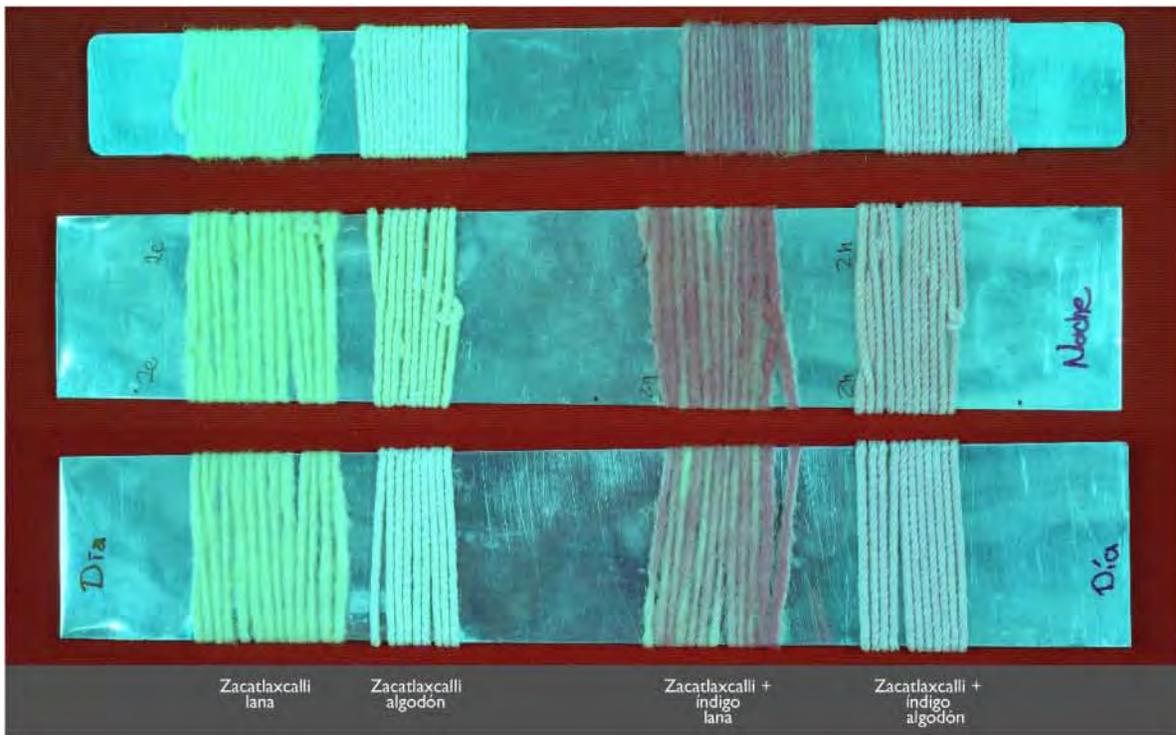
GBK-0015	3		No se pudo determinar con precisión la antraquinona.
----------	---	--	--

ANEXO II Envejecimiento de fibras y falso color









ANEXO III

III.1	Pigmentos inorgánicos y pigmentos laca. Espectros de absorbancia Log (1/R) de los pigmentos contenidos en la tabla Y4	232
III.1.1	Amarillos.....	232
III.1.2	Rojos.....	232
III.1.3	Cafés	233
III.1.4	Azules	233
III.1.5	Verdes.....	234
III.2	Disoluciones. Espectros de absorción y transmisión de disoluciones estándar	234
III.2.1	Ácido carmínico	234
III.2.2	Brasilina	235
III.2.3	Quercetina.....	235
III.3	Espectros de absorción y transmisión de complejos AC-M ⁿ⁺	236
III.3.1	Aluminio	236
III.3.2	Hierro.....	236
III.4	Espectros de emisión del ácido carmínico	237
III.5	Espectros de emisión de los complejos AC-M ⁿ⁺	239
III.6	Espectros de absorción y transmisión de disoluciones artesanales	241
III.6.1	Amarillos.....	241
III.7	Espectros de emisión de disoluciones artesanales	242
III.7.1	Cempaxúchitl.....	242
III.7.2	Zacatlaxcalli	242
III.7.3	Cochinilla	243
III.7.4	Palo de Brasil	244
III.7.5	Índigo.....	245
III.7.6	Muitle	246
III.8	Fibras textiles	247
III.8.1	Amarillos.....	247
III.8.2	Rojos.....	248
III.8.3	Azules	248
		229

III.8.4	Influencia de los baños sucesivos.....	249
III.8.5	Verde.....	250
III.8.6	Morado.....	251
III.9	Espectros FORS de las fibras envejecidas.....	252
III.9.1	Amarillos.....	252
III.9.2	Rojos.....	252
III.9.3	Azul.....	253
III.10	Espectros FORS de pigmentos laca. Lienzo con lacas con cargas de vidrios.....	253
III.10.1	Fondo blanco.....	253
III.10.2	Espectros de lacas antraquinonicas rojas en distintas imprimaturas.....	254
III.10.3	Espectros 1ª derivada y Log (1/R) de lacas de cochinilla sintetizadas en la tesis de Tatiana Falcón y laca hecha a partir de un textil teñido con cochinilla.....	255
III.10.4	Espectros de lacas aplicadas con dos aglutinantes y sintetizadas con distintas recetas	256
III.10.5	Espectros Log (1/R) de lacas de cochinilla con distintos aglutinantes.....	256
III.10.6	Espectros Log (1/R) de lacas de cochinilla sintetizadas con distintas recetas y aplicadas con cola de conejo y huevo.....	257
III.10.7	Espectros de lacas sintetizadas de distintas fuentes de palo de Brasil.....	257
III.10.8	Espectros Log (1/R) de lacas sintetizadas de distintos distribuidores de palo de Brasil y aplicadas con distintos aglutinantes.....	258
III.10.9	Espectros Log(1/R) de lacas sintetizadas de distintas fuentes de rubia o garanza.....	258
III.11	Obras de arte.....	259
III.11.1	Colección textil Ruth Lechuga del museo Franz Mayer.....	259
III.11.1.1	Textil 496 Mitla.....	259
III.11.1.2	Textil 604 Nahua.....	259
III.11.1.3	Textil 2186 Jicayán.....	260
III.11.1.4	Textil 488b.....	260
III.11.2	Piezas textiles de la colección Pérez Simón.....	261
III.11.2.1	Gobelino.....	261
III.11.2.2	Butaca.....	261
III.11.3	Colección de la comisión nacional para el desarrollo de los pueblos indígenas.....	261
III.11.3.1	Morral 14255.....	261

III.11.3.2	Quechquémitl.....	262
III.11.3.3	Enredo	262
III.11.3.4	Huipil	262
III.11.3.5	Faja	263
III.11.4	Perez Simon.....	263
III.11.4.1	John Hamilton	263
III.11.4.2	Murillo	263
III.11.4.3	El Greco	264
III.11.4.4	Joshua Reynolds	264
III.11.4.5	Marteen de Vos.....	264

III.1 Pigmentos inorgánicos y pigmentos laca. Espectros de absorbancia Log (1/R) de los pigmentos contenidos en la tabla Y4

III.1.1 Amarillos

III.1.2 Rojos

III.1.3 Cafés

III.1.4 Azules

III.1.5 Verdes

III.2 Disoluciones. Espectros de absorción y transmisión de disoluciones estándar

III.2.1 Ácido carmínico

III.2.2 **Brasilina**

III.2.3 **Quercetina**

III.3 Espectros de absorción y transmisión de complejos AC-Mⁿ⁺

III.3.1 Aluminio

III.3.2 Hierro

III.4 Espectros de emisión del ácido carmínico

III.5 Espectros de emisión de los complejos AC-Mⁿ⁺

III.6 Espectros de absorción y transmisión de disoluciones artesanales

III.6.1 Amarillos

Rojos

Azules

III.7 Espectros de emisión de disoluciones artesanales

III.7.1 Cempaxúchitl

III.7.2 Zacatlaxcalli

III.7.3 Cochinilla

III.7.4 Palo de Brasil

III.7.5 Índigo

III.7.6 Muitle

III.8 Fibras textiles

III.8.1 Amarillos

III.8.2 **Rojos**

III.8.3 **Azules**

III.8.4 Influencia de los baños sucesivos

III.8.5 Verde

III.8.6 Morado

III.9 Espectros FORS de las fibras envejecidas

III.9.1 Amarillos

III.9.2 Rojos

III.9.3 Azul

III.10 Espectros FORS de pigmentos laca. Lienzo con lacas con cargas de vidrios

III.10.1 Fondo blanco

III.10.2 Espectros de lacas antraquinonicas rojas en distintas imprimaturas

III.10.3 Espectros 1ª derivada y Log (1/R) de lacas de cochinilla sintetizadas en la tesis de Tatiana Falcón y laca hecha a partir de un textil teñido con cochinilla

III.10.4 Espectros de lacas aplicadas con dos aglutinantes y sintetizadas con distintas recetas

III.10.5 Espectros Log (1/R) de lacas de cochinilla con distintos aglutinantes

III.10.6 Espectros Log (1/R) de lacas de cochinilla sintetizadas con distintas recetas y aplicadas con cola de conejo y huevo

III.10.7 Espectros de lacas sintetizadas de distintas fuentes de palo de Brasil

III.10.8 Espectros Log (1/R) de lacas sintetizadas de distintos distribuidores de palo de Brasil y aplicadas con distintos aglutinantes.

III.10.9 Espectros Log(1/R) de lacas sintetizadas de distintas fuentes de rubia o garanza

III.11 Obras de arte

III.11.1 Colección textil Ruth Lechuga del museo Franz Mayer

III.11.1.1 Textil 496 Mitla

III.11.1.2 Textil 604 Nahua

III.11.1.3 Textil 2186 Jicayán

III.11.1.4 Textil 488b

III.11.2 **Piezas textiles de la colección Pérez Simón**

III.11.2.1 *Gobelino*

III.11.2.2 *Butaca*

III.11.3 **Colección de la comisión nacional para el desarrollo de los
pueblos indígenas**

III.11.3.1 *Morral 14255*

III.11.3.2 Quechquémítl

III.11.3.3 Enredo

III.11.3.4 Huipil

III.11.3.5 Faja

III.11.4 Perez Simon

III.11.4.1 John Hamilton

III.11.4.2 Murillo

III.11.4.3El Greco

III.11.4.4Joshua Reynolds

III.11.4.5Marteen de Vos