



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA NO DESTRUCTIVA DE LA
PALETA DE DIEGO RIVERA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

ANDREA PAOLA TORRES FLORES

ASESOR DE TESIS

DR. EDGAR CASANOVA GONZÁLEZ



MÉXICO, CDMX.

AÑO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: José Federico del Rio Portilla

VOCAL: Luis Daniel Sifuentes Vázquez

SECRETARIO: Edgar Casanova González

1er. SUPLENTE: Luis Alejandro Díaz Flores

2° SUPLENTE: Elizabeth Reyes López

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO NACIONAL DE CIENCIAS PARA LA INVESTIGACIÓN Y LA
CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL, INSTITUTO DE FÍSICA,
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Edgar Casanova González

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL

SUSTENTANTE (S):

ANDREA PAOLA TORRES FLORES

Agradecimientos

Gracias a la doctora Mercedes Sierra por permitirme ser parte del proyecto “Análisis no destructivo para el estudio in situ del arte, la arqueología y la historia. Análisis de la técnica al fresco: Diego Rivera 1923-1947”.

También agradezco toda la ayuda y colaboración de los miembros del laboratorio LANCIC-IF, al Dr. José Luis Ruvalcaba por permitirme participar en los diferentes proyectos en los que participó el laboratorio y por todas las enseñanzas transmitidas. Al Dr. Edgar Casanova González por todo su apoyo en la realización de esta tesis, por su paciencia y por el tiempo invertido en este trabajo. Al igual debo agradecer a Mayra Manrique, a Griselda Pérez, Sol Ortiz, Xareni Galindo, Angélica García, Angélica López, Isaac Rangel, Valentina Aguilar, Miguel Ángel Maynez y al técnico académico del Instituto de Física UNAM Alejandro Mitrani por su ayuda en el análisis de espectros de XRF y en todo lo concerniente a esta investigación.

Igualmente 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 LN271614, y LN279740; así como el apoyo de los proyectos PAPIIT UNAM IN110416 y CONACYT CB 239609, por el uso de los equipos del laboratorio para la realización de esta tesis.

ÍNDICE

	1
ÍNDICE	4
INTRODUCCIÓN	7
1- EL MURALISMO MEXICANO Y EL OBJETO DE ESTUDIO	8
2- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
3- HIPÓTESIS	12
4- OBJETIVO	13
4.1- OBJETIVOS PARTICULARES	13
5-ANTECEDENTES	14
5.1- ESTRUCTURA ATÓMICA	14
5.2- EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO	18
5.3- INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA CON LA MATERIA	19
5.4- ESPECTROSCOPIAS NO DESTRUCTIVAS	21
5.4.1- COLORIMETRIA	21
5.4.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	32
5.4.3- CASOS DE ESTUDIO	38
5.5- PIGMENTOS	40
5.5.1- ROJOS	42
5.5.2- AZULES	43
5.5.3- VERDES	44
5.5.4- CAFÉS	44
5.5.5- AMARILLOS	45
5.5.6- BLANCOS	45
5.5.7- NEGROS	46
5.6- LA PINTURA AL FRESCO	46
5.6.1- PIGMENTOS MÁS USADOS AL FRESCO Y SUS RESTRICCIONES	48
6- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51

6.1- TOMA DE MUESTRAS	51
6.2- COLORIMETRÍA	51
6.3- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	52
7- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
7.1- ROJOS	55
7.1.1- COLORIMETRÍA	55
7.1.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	56
7.2- NARANJAS	64
7.2.1- COLORIMETRÍA	64
7.2.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	65
7.3- MARRONES	67
7.3.1- COLORIMETRÍA	67
7.3.2-FLUORESCENCIA DE RAYOS X	68
7.4- AMARILLOS	72
7.4.1- COLORIMETRÍA	73
7.4.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	73
7.5- VERDES	77
7.5.1-COLORIMETRÍA	78
7.5.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	79
7.6- TURQUESA	87
7.6.1-COLORIMETRÍA	87
7.6.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	88
7.7- AZULES	90
7.7.1- COLORIMETRÍA	90
7.7.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	91
7.8- MORADOS	95
7.8.1- COLORIMETRÍA	95
7.8.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	96
7.9- BLANCOS	100
7.9.1- COLORIMETRÍA	100
7.9.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	101
7.10- NEGROS	103
7.10.1-COLORIMETRÍA	103
7.10.2- FLUORESCENCIA DE RAYOS X	104
8- CONCLUSIONES	113
9- REFERENCIAS	115
10- ANEXOS	118

10.1- ANEXO I	118
10.1.1- PIGMENTOS ROJOS	118
10.1.2- AZULES	125
10.1.3.1- VERDES	130
10.1.4- CAFÉS	134
10.1.5- AMARILLOS	137
10.1.6- BLANCOS	142
10.1.7- NEGROS	144

Introducción

La química es una de las ramas de la ciencia que tiene mayor versatilidad, como lo menciona Theodore L. Brown, la llamada “la ciencia central” tiene conexión con muchas áreas del conocimiento y es tan amplia que puede llegar a ser aplicable a contextos que puedan parecer inusuales o poco probables, tal es el caso de su conexión con el arte.

Con ayuda de disciplinas como la química o la física se puede encontrar información sobre un objeto tal como composición, datación, proveniencia, manufactura¹, etc., y este objeto puede ser de interés histórico o artístico, como en el presente trabajo. Gracias a la correcta interpretación de los datos obtenidos de los análisis químicos, físicos, geológicos, etc, se puede conocer mucho más acerca del objeto de estudio, ayudando así a complementar información de carácter histórico, pero con una base más fundamentada ¹. En esta investigación se busca ilustrar las aplicaciones de la ciencia en áreas humanísticas ya que el trabajo interdisciplinario puede resolver muchas cuestiones históricas que, sin ayuda de la ciencia, se quedarían en meras especulaciones.

Al hacer un análisis sobre un objeto que es patrimonio cultural es necesario que este mantenga su integridad. Estos objetos son irremplazables y nos ayudan a conocer más de su historia y del entorno social, cultural, económico y político que se vivía cuando se produjo dicho objeto y, así, entender más nuestra realidad actual. Es por eso que se prefieren técnicas no destructivas o microdestructivas para trabajar este tipo de materiales, al igual que se requieren procedimientos experimentales que no comprometan la integridad del objeto.¹

Las pinturas – mural, sobre tabla o de caballete – están dentro de los objetos más complejos a estudiar dentro del patrimonio. Habitualmente están compuestas por varias capas de diversos materiales, hasta lograr el aspecto definitivo. Dentro de este grupo, la pintura mural ocupa un sitio importante dentro del patrimonio mexicano. Sin embargo, los estudios técnicos realizados sobre la pintura mural mexicana se han centrado en los murales prehispánicos² y, en menor medida, en murales coloniales.³ A pesar de su importancia en la historia del arte mexicano, casi

no existen investigaciones de este tipo dedicadas al movimiento muralista del siglo XX, del que Diego Rivera fue uno de los principales exponentes.

Diego fue uno de muchos artistas que impulsó el muralismo mexicano, una de los movimientos artísticos más importantes de nuestro país, y, si bien no fue el iniciador de este movimiento, sin lugar a dudas es uno de los personajes que más lo caracterizan. Una de sus obras más importantes, es “Sueño de una tarde dominical en la Alameda Central”, un gran fresco realizado en 1947 para el Hotel del Prado, ubicado en el centro de la Ciudad de México.

Este mural fue trasladado después del sismo de 1985 a su ubicación actual, el Museo Mural Diego Rivera. Aunque ha sido restaurado en varias ocasiones, no se había realizado hasta la fecha un estudio de los materiales utilizados en su realización. Esta investigación forma parte de un proyecto más extenso, que incluye investigación bibliográfica y documental, análisis *in situ* del mural mediante métodos no destructivos y la caracterización de los pigmentos utilizados por Diego Rivera.

1- El muralismo mexicano y el objeto de estudio

El muralismo fue un movimiento artístico iniciado en México a principios del siglo XX. Durante esa época, México era un país que acababa de salir del mayor conflicto civil que ha tenido en su historia: la revolución mexicana, por lo que era un momento difícil para su ciudadanía. El conflicto armado tuvo muchas repercusiones en los años posteriores a él, por lo que el pueblo mexicano estaba en un periodo de transición muy complicado; las clases sociales habían cambiado, el poder se redistribuyó de manera diferente y las diferencias sociales eran aún más marcadas que al inicio de la revolución. Paralelamente, la economía mundial no se encontraba en su mejor punto; la primera guerra mundial había finalizado seguida de la gran depresión que afectó a muchos países, entre ellos a México.⁴

En un intento por consolidar una nueva identidad nacional después de tantos cambios en el país, Gerardo Murillo Cornado creó el muralismo mexicano, cuyos objetivos eran el ilustrar el nuevo nacionalismo en sus murales y glorificar los resultados obtenidos con la revolución mexicana plasmando en los murales

elementos mexicanos muy representativos y también tocando temas con un trasfondo político muy fuerte.⁵ Una de las características principales del muralismo mexicano fue el resaltar las raíces indígenas del país que son la base de la cultura mexicana y que por muchos años fueron reprimidos y discriminados duramente. Otro de los objetivos del muralismo mexicano fue el crear conciencia entre la población ya que un muy alto porcentaje era analfabeta. De esta manera el acceso a la información ya no era solamente para grupos minoritarios favorecidos.⁶ El pensamiento comunista es representativo de este movimiento artístico lo cual se refleja en muchas de las obras en donde hay una dura crítica al capitalismo (Figura 1).



Figura 1. Fragmento del mural "El hombre controlador del universo" terminado y posteriormente destruido en la ciudad de Nueva York. Se puede observar el retrato de Vladimír Lenin al centro.

Diego Rivera fue uno de los personajes más importantes dentro del muralismo mexicano. Estudió en la Academia de San Carlos en la Ciudad de México y posteriormente se trasladó a España para continuar sus estudios. A lo largo de su vida profesional conoció artistas sobresalientes y estuvo en contacto con muchos de los movimientos artísticos que tuvieron lugar en su época, como el cubismo (Figura 2) y el postimpresionismo, por lo que era un artista muy versátil que estaba en constante cambio.⁵



Figura 2. Maternidad, Angelina y el niño. Retrato cubista al óleo

Diego fue un artista multifacético hasta que encontró su estilo propio cuando regresó a la ciudad de México. José Vasconcelos, Secretario de Educación Pública en ese entonces, encomendó a Diego y a otros artistas hacer diversos murales en escuelas y edificios de gobierno, siendo su primer trabajo el mural realizado en el Anfiteatro Simón Bolívar en la entonces Escuela Nacional Preparatoria. El trabajo de Diego Rivera es tiene un argumento altamente político, sin embargo, eso no empobrece su sensibilidad artística ⁷. Uno de los más importantes trabajos de Diego es el mural ubicado en la Alameda Central, "Sueño de una tarde dominical en la Alameda Central" antes ubicado en el Hotel del Prado (Figura 3).



Figura 3. Mural "Sueño de una tarde dominical en la Alameda Central"

Este mural tiene un gran contenido político, pero también personal por parte de Diego Rivera. La pintura plasma a muchos personajes importantes en la historia de México tales como Benito Juárez, Porfirio Díaz, Francisco I. Madero, incluso se puede ver a Hernán Cortés. Muchas veces los políticos están interactuando con el pueblo dentro de la obra. También hay diferentes artistas como José Guadalupe Posadas que toma de la mano a su obra más representativa, la catrina. Se puede observar a Frida Kahlo e incluso a Diego ubicado en dos partes del mural, una al centro y la otra en la parte inferior derecha. El mural sintetiza en una sola escena los principales acontecimientos históricos hasta esa fecha, retrata también a la sociedad de élite la época, las tradiciones mexicanas y el contexto social vivido en ese entonces.

El mural originalmente se realizó para el interior del restaurante Versailles del hotel del Prado, pero después del sismo de 1985, el comedor quedó prácticamente destruido, sin embargo, el mural estaba íntegro por lo que se decidió trasladarlo al predio que servía al Hotel Regis como estacionamiento. Una vez trasladado en 1986, se construyó el Museo Mural Diego Rivera inaugurado el 19 de febrero de 1988⁸.

Tanto el estudio de los materiales utilizados por Diego como el análisis *in situ* del mural, tienen como objetivo conocer más acerca de la técnica pictórica de Diego y cuáles eran los materiales de su elección, en específico cuando se trata de murales al fresco, con la finalidad de conocer más al artista y comprender mejor su obra. Este trabajo forma parte de una investigación interdisciplinaria de la FES Cuatitlán y el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México en colaboración con el Instituto Nacional de Bellas Artes llamada "Análisis no destructivo para el estudio in situ del arte, la arqueología y la historia. Análisis de la técnica al fresco: Diego Rivera 1923-1947". Gracias a este proyecto se tuvo acceso a los materiales pictóricos e instrumentos usados por Diego Rivera en particular de la colección de pigmentos dejados por el maestro.

Los pigmentos analizados fueron encontrados en el Museo Estudio Diego Rivera y posteriormente trasladados a una bodega en el Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble.

Este acervo constituye un material idóneo para documentar las marcas y procedencia de los pigmentos (la mayoría elaborados en Francia), llevar a cabo la identificación de los pigmentos usados por el artista en sus obras, así como para contribuir en el estudio de su técnica pictórica.

En este trabajo se realizó la caracterización no destructiva de los pigmentos utilizados por Diego Rivera mediante dos técnicas espectroscópicas que se complementan entre sí. Las técnicas utilizadas (colorimetría y fluorescencia de rayos X) se caracterizan por ser no destructivas por lo que los materiales no sufrieron cambios físicos o químicos durante el análisis. A partir de la composición química elemental se infiere la identidad de los pigmentos.

Toda la información recabada será utilizada para comprender en particular el uso de los pigmentos en el mural “Sueño de una tarde dominical en la Alameda Central”, una de las piezas de arte más conocidas de nuestro país, sin contar que la base de datos generada podrá ser utilizada en el análisis no sólo del mural ya mencionado, si no en muchas de las obras realizadas por Diego Rivera y de otros artistas pertenecientes al movimiento muralista.

2- Planteamiento del problema

En este momento no se tiene un registro fidedigno de los materiales utilizados por Diego Rivera en sus obras ni de las técnicas pictóricas que realizaba, lo que dificulta el análisis de los resultados tanto de la caracterización realizada en el mural “Sueño de una tarde dominical en la Alameda Central” como de otros estudios de la obra del artista.

3- Hipótesis

La combinación de colorimetría y fluorescencia de rayos X es útil para llevar a cabo un primer análisis de los pigmentos utilizados por Diego Rivera en la realización del

mural “Sueño de una tarde dominical en la Alameda Central” y contribuir al estudio de sus técnicas pictóricas.

4- Objetivo

La caracterización de los 339 pigmentos muestreados en el Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble (CENCROPAM-INBA), con colorimetría y fluorescencia de rayos X.

4.1- Objetivos particulares

- Establecer una metodología para una primera identificación de los pigmentos usados en pintura mural.
- Agrupar pigmentos a partir de sus propiedades colorimétricas y de composición química.
- Identificar la continuidad del uso de materiales y pigmentos de diversos periodos históricos.

5-Antecedentes

5.1- Estructura atómica

Para poder interpretar los resultados obtenidos de un análisis espectroscópico es de vital importancia comprender los fenómenos físicos que ocurren durante la experimentación. Si bien la concepción de la estructura del átomo ha variado mucho a lo largo de la historia, la más completa es la del modelo atómico propuesto por Schrödinger pero para el propósito de este trabajo es más sencillo ilustrar lo que ocurre en los átomos con el modelo de Bohr.

El modelo atómico de Bohr fue el primero en incorporar la teoría cuántica y fue el predecesor de los modelos que utilizan mecánica cuántica. Bohr escribió postulados importantes para comprender la naturaleza del átomo, como son la delimitación de los electrones dentro de órbitas circulares o elípticas girando alrededor del núcleo con una energía bien determinada y la nula emisión de radiación electromagnética sin que se tuviese una transición electrónica de un nivel superior a uno inferior ⁹.

Este modelo introduce la cuantización de los orbitales atómicos y también permite explicar las emisiones características de los elementos o compuestos, sin embargo, está en contradicción con el principio de incertidumbre de Heisenberg por lo que no tiene cabida dentro de la mecánica cuántica.

Las características particulares de los orbitales atómicos están dados por un conjunto de números cuánticos que se encuentran como consecuencia de las condiciones del entorno impuestas a las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Estos números cuánticos imponen restricciones que delimitan las funciones de onda y los valores energéticos permitidos para cada electrón.

El primer número cuántico se llama número cuántico principal y está representado por la letra n . Puede tomar cualquier valor entero empezando desde 1 y es responsable de describir la energía del átomo. La energía permitida más baja es la correspondiente a $n=1$ ⁹.

Al realizarse una transición electrónica entre un estado energético alto a uno más bajo, el átomo libera radiación electromagnética con una frecuencia determinada la cual está dada por la diferencia de energía entre los dos estados en donde se dio la transición.

Como se puede observar en la imagen, hay diferentes series de líneas que varían en la intensidad de la energía liberada, donde las líneas con mayor energía pertenecen a la serie de Lyman encontradas en la región ultravioleta del espectro, las transiciones dadas de estados superiores al nivel $n=2$ pertenecen a la serie de Balmer encontradas en la región visible y ultravioleta cercano del espectro. Las transiciones hacia el nivel $n=3$, producen la serie Paschen en el infrarrojo y las dadas a $n=4$ y $n=5$ pertenece a las series Brackett y Pfund en el infrarrojo lejano ⁹ (Figura 4).

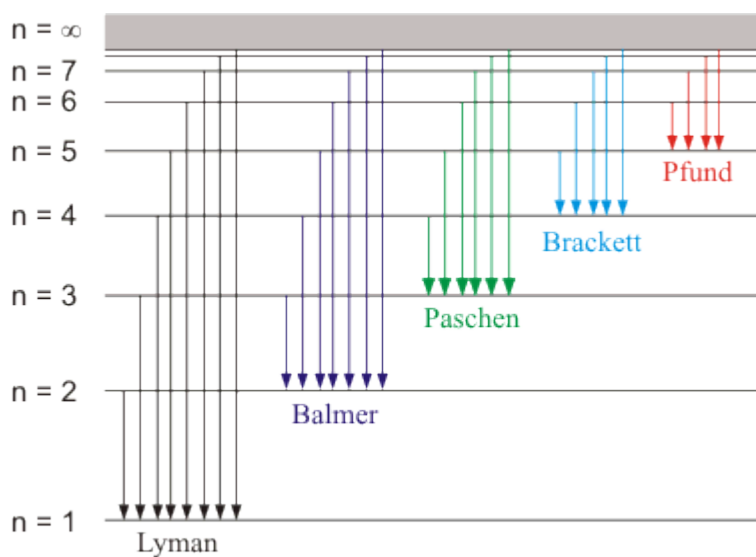


Figura 4. Principales series de transiciones electrónicas

El siguiente número cuántico es el número cuántico azimutal (l) el cual describe el momento angular del átomo con los valores permitidos $l= 0, 1, 2, \dots, n-1$ y es común designar los valores de l con letras de la siguiente manera:

Valor de l	0	1	2	3	4
Nomenclatura	s	p	d	f	g

Las letras son minúsculas para los sistemas monoatómicos, mientras que para los sistemas poliatómicos se utilizan por convención letras mayúsculas.

La ecuación con la que l describe el momento angular total del átomo para un átomo hidrogenoide es

$$M^2 = l(l + 1)\hbar^2$$

donde \hbar es la constante de Dirac.

Cuando se realiza una transición electrónica ya sea en la emisión o en la absorción, existe una restricción impuesta por el valor de l denominada regla de selección, en la cual el valor de Δl de los orbitales en donde se dio la transición debe ser igual a ± 1 .

El número cuántico magnético está representado por la letra m y describe la componente en z del momento angular mediante la ecuación

$$M_z = m\hbar$$

Los valores encontrados para m son aquellos valores enteros entre $-l$ y $+l$ incluyendo 0 y existen $2l + 1$ valores existentes de m para cada valor de l , y estos dictan la orientación en el espacio de la distribución del electrón.

Para la absorción y emisión de un cuanto de luz, se siguen las siguientes reglas de selección $\Delta m = 0, \pm 1$.

El conjunto de valores dados por los tres números cuánticos principales, dictan las características particulares de los orbitales (Figura 5).

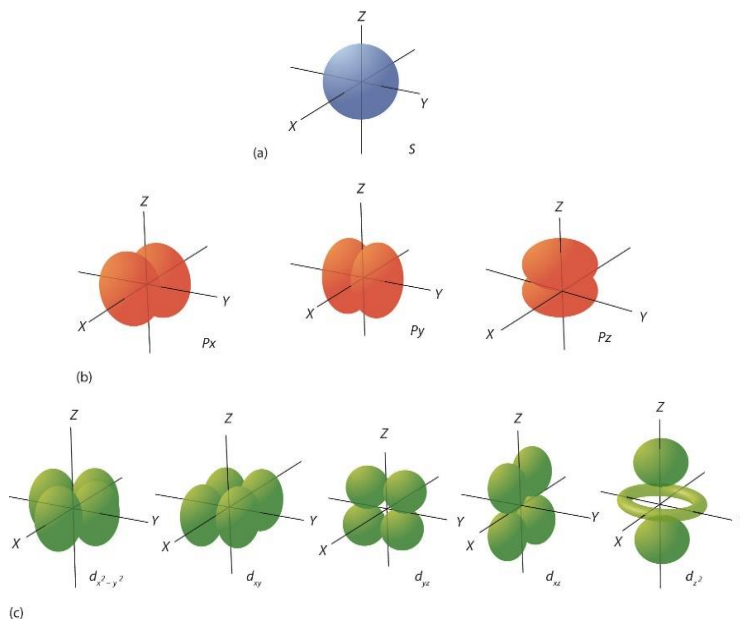


Figura 5. (a) Orbitales atómicos s, (b) orbitales atómicos p con sus tres distribuciones espaciales, (c) los cinco orbitales d y sus combinaciones espaciales

Dada la ecuación anterior para obtener el momento angular, se puede hacer un análisis similar en donde se encuentre la componente en z del momento angular pero en este caso del espín y corresponde al momento angular intrínseco del electrón

$$M_{z(\text{espín})} = m_s \hbar$$

donde m_s es el número cuántico de espín. Tal número sólo puede tener dos valores, $\pm \frac{1}{2}$.

Originalmente en las soluciones para la ecuación de Schödinger no se obtiene este número cuántico, pero en un hamiltoniano propuesto por Dirac bajo varias condiciones que satisfacen la teoría de la relatividad, se puede encontrar como una solución teniendo así un total de 4 números cuánticos.

5.2- El espectro electromagnético

Un haz de luz es una onda electromagnética que tiene asociados un campo eléctrico y uno magnético que están oscilando. Las propiedades utilizadas para la caracterización de un haz de luz son la frecuencia, la longitud de onda, el número de onda y la energía ⁹.

La frecuencia es la propiedad que indica el número de oscilaciones de la onda electromagnética por unidad de tiempo, es el recíproco de la longitud de onda y es independiente del medio través del cual pasa el haz. El símbolo más utilizado para la frecuencia es ν y su unidad es el Hertz ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$) El recíproco de la frecuencia es el periodo, $T = 1/\nu$.

La longitud de onda λ , es la distancia recorrida por la onda de luz hasta que se completa una oscilación. Esta sí depende del medio de propagación y se relaciona con la frecuencia con la ecuación

$$\lambda\nu = c$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío.

El número de onda corresponde al inverso de la longitud de onda y el símbolo utilizado es $\tilde{\nu}$ y corresponde al número de oscilaciones en una unidad de distancia. A su vez, la energía en un cuanto de luz está dada por la ecuación de Planck

$$E = h\nu$$

A continuación se muestra una imagen con las longitudes de onda, frecuencias y número de onda para cada región del espectro electro magnético.

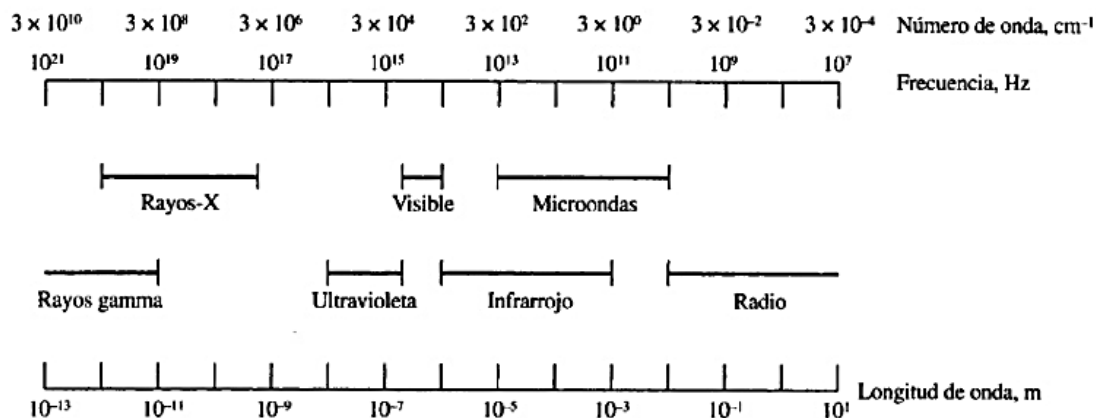


Figura 6. Espectro electromagnético⁹

5.3- Interacción de la radiación electromagnética con la materia

Cuando un sistema molecular o atómico sufre un cambio, la frecuencia absorbida o perdida se relaciona con el valor absoluto de la diferencia de energía entre los estados en que ocurre la transición por la ecuación

$$h\nu = |\Delta E|$$

La energía de la transición proporciona información acerca del tipo de transformación que tiene lugar. Los procesos que producen radiación corresponden a diferentes regiones del espectro electromagnético como se muestra en la Tabla 1.

Diferenciar entre los procesos de absorción y emisión de energía es importante ya porque permite identificar el cambio físico ocurrido en el átomo o molécula, siendo el primero el resultado de la transición de un electrón de un nivel con baja a energía a uno con una energía mayor, mientras que el segundo consiste en el proceso inverso. No todas las transiciones electrónicas son permitidas, existen restricciones llamadas reglas de selección para determinar aquellos casos en los que sí se puede dar la transición. Estas reglas son una consecuencia de la simetría de las funciones de onda de los dos estados. Recordando que la regla de selección menciona que

$\Delta l = \pm 1$, entonces las transiciones permitidas se darían entre estados S y P, P y D, D y F. No se permiten transiciones en estados S y D ni entre P y F y tampoco entre dos estados S o dos estados P diferentes ⁹.

Tabla 1. Procesos y efectos según la zona del espectro electromagnético ⁹

Radiación	Proceso	Información obtenida
Rayos X	Transición de electrones internos en un átomo.	Detalles de la estructura electrónica.
Ultravioleta y visible	Transición de los electrones externos (de valencia) en el átomo o molécula.	Detalles de la estructura electrónica y de las energías de enlace en moléculas.
Infrarrojo	Cambios en el estado vibracional-rotacional de la molécula.	Distancias internucleares, constantes de fuerza.
Infrarrojo lejano y microondas	Cambios sólo en el estado rotacional.	Distancias internucleares.
Radiofrecuencia	Cambios en la orientación del espín del núcleo en un campo magnético.	Ambiente magnético del núcleo en rotación a partir del cual se infiere la estructura.

La excitación que da paso a la radiación de las moléculas o átomos se puede producir mediante diferentes métodos, por ejemplo, mediante el bombardeo de electrones u otras partículas elementales que generalmente conducen a la emisión de rayos X, o también la exposición a chispas o al calor de una llama que por lo general produce radiación ultravioleta, visible o infrarroja.

Esta radiación emitida por una fuente excitada se caracteriza por medio de un espectro de emisión, que en general es una representación gráfica de la potencia relativa de la radiación que se emite en función de la longitud de onda, de la frecuencia o del cambio de energía. Los tres tipos de espectros son: de líneas, de bandas o continuo. Por lo general el espectro continuo siempre está presente tanto en el espectro de líneas como en el de bandas ya que se trata del ruido de fondo que se encuentra por encima de los 350 nm aproximadamente. En el caso de

fluorescencia de rayos X, los espectros obtenidos son espectros de bandas como se verá más adelante ¹⁰.

5.4- Espectroscopias no destructivas

En los últimos años, el estudio de acervos culturales y de colecciones artísticas se ha visto reforzado por el uso de espectroscopias no invasivas y no destructivas.¹¹¹² Este tipo de espectroscopias se caracteriza por no cambiar la estructura química del objeto que se está analizando, permitiendo conservar su integridad y limitando el daño que puede sufrir una obra cuando se analiza. Se destaca también entre una de sus ventajas que existen muchos equipos portátiles que facilitan su movilidad a los lugares donde se encuentran las piezas a investigar por lo que se reduce aún más la exposición de la pieza a maniobras peligrosas. Los métodos analíticos incluyen desde el registro de imágenes con diferentes tipos de luz como la ultravioleta y la infrarroja, hasta equipos portátiles de Fluorescencia de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia infrarroja, FORS y colorimetría. Ejemplos del uso conjunto de estas técnicas están reportados.¹² Algunas veces la investigación puede requerir uso de equipos de laboratorio más completos; en el caso del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC-IF), se cuenta con el acelerador Pelletron del Instituto de Física de la UNAM y con microscopios electrónicos de barrido (SEM) y transmisión (TEM). Los métodos analíticos utilizados varían según el objeto de estudio y por lo general no se utilizan todos los métodos analíticos mencionados, si no que se busca realizar un trabajo completo y acertado con el menor número de espectroscopias posibles ya que casi siempre el análisis se realiza in situ limitando el tiempo disponible para la medición.

5.4.1- Colorimetría

5.4.1.1- El color

El color está compuesto de tres atributos que son el matiz, el brillo y la saturación (Figura 7);¹³ el matiz se refiere al estado puro del color sin mezcla de blanco o negro,

el brillo que nos indica la luminosidad o la luz, y la saturación que se refiere a la intensidad del matiz, un color saturado parecerá más vivo y uno menos saturado parecerá más frío.



Figura 7. Ejemplificación de las propiedades del color

Sin embargo decir esto no es suficiente. Para que el color exista se requieren de tres circunstancias: una fuente de iluminación, un objeto que interactúe con dicha fuente y el ojo humano, por lo que la explicación del origen del color requiere de conocimientos de tres ciencias básicas como la química, la física y la biología.

5.4.1.1.1- Fuente de iluminación

La luz visible es la región del espectro electromagnético a la que los ojos son sensibles. El rango de longitudes de onda que corresponde a esta región va aproximadamente de los 400 nm a los 750 nm. La luz blanca es la que contiene este rango de longitudes de onda y puede haber fuentes naturales, como el sol, o artificiales como la luz proveniente de las lámparas de wolframio.

Tabla 2. Relación de las longitudes de onda con los colores correspondientes y sus colores complementarios ¹⁴

Rango de longitudes de onda (nm)	Color	Color complementario
400-435	Violeta	Amarillo- verdoso
435-480	Azul	Amarillo
480-490	Azul-verdoso	Naranja
490-500	Verde azulado	Rojo

500-560	Verde	Morado
560-580	Verde-amarillento	Violeta
580-595	Amarillo	Azul
595-605	Naranja	Azul-verdoso
605-750	Rojo	Verde-azulado

Cuando un objeto absorbe luz de un color dado, el color observado es su complementario. El blanco, el negro y el gris son colores acromáticos ya que no existe una implicación selectiva de la luz.

5.4.1.1.1- La química del color

Existen diferentes maneras en las que se pueden caracterizar los mecanismos físicos y químicos que dan origen al color, sin embargo se abordarán los más relevantes.

El origen del color se encuentra en las transiciones de los electrones desapareados que participan en el enlace químico. En un sentido atómico, cuando un material absorbe radiación visible pasando a un estado de mayor energía, la energía sobrante emitida cuando se regresa al estado basal presenta longitudes de onda definidas que dan origen a la coloración del objeto. La naturaleza de los niveles energéticos entre los que se producen las transiciones electrónicas controla el tipo y la intensidad de la absorción de energía ¹⁴.

La intensidad del color se expresa por la anchura de la banda de absorción en el visible, y esta misma es determinada por la distribución de los niveles de energía vibracionales que están sobre los niveles electrónicos en el estado basal y en los estados excitados. Un aumento en el número de vibraciones de enlace significa un aumento en el ancho de la banda de absorción y por lo tanto se esperará un color menos vívido.

El modelo que mejor sirve para dar explicación al fenómeno de color es la teoría de orbitales moleculares ya que permite calcular muchas de las propiedades de absorción de la luz a partir del conocimiento de la estructura o composición química de una sustancia. Según esta teoría, los orbitales moleculares se generan por solapamiento de los orbitales atómicos. Existen dos tipos de solapamiento, el primero da lugar a orbitales tipo σ o π de enlace que son orbitales de baja energía

que en el estado fundamental de una molécula están ocupados por dos electrones, o bien los orbitales de antienlace o tipo σ^* y π^* que poseen alta energía ¹⁵.

Hay electrones que pueden moverse a lo largo de toda una molécula ya que los enlaces son más débiles y de menor energía de excitación. Los electrones con estas características ocupan sistemas con orbitales moleculares no localizados que modifican las energías de estados excitados por lo que las transiciones electrónicas son más fáciles, explicando la coloración de muchas moléculas orgánicas ¹⁴.

Normalmente los tintes son moléculas orgánicas con una conjugación extendida, conteniendo un sistema de electrones π conjugados. Las transiciones electrónicas de más baja energía tienen lugar cuando un electrón es promocionado de un orbital π a uno π^* . Son estas transiciones las que dan lugar a la absorción en los pigmentos y tintes orgánicos en la región UV-vis del espectro. A un sistema más conjugado, menor la energía de absorción.

En ocasiones, las transiciones electrónicas ocurren entre especies químicas diferentes o bien de diferentes partes de una molécula muy grande, y se denominan transferencias de carga. Un complejo de transferencia de carga tiene un enlace químico poco estable y es mucho más débil que los enlaces covalentes, por lo que se caracteriza como una resonancia de electrones y la energía de excitación de la resonancia se da frecuentemente en la región visible del espectro electromagnético produciendo los colores tan vivos y característicos de los compuestos de coordinación y de algunas especies orgánicas. En los cristales y compuestos inorgánicos la coloración viene dada por el campo cristalino, el número de valencia del ion metálico y por el tipo de ligantes unidos al ion metálico, si son de campo alto o de campo bajo, ya que de eso depende la transferencia de carga en los orbitales moleculares ¹⁵.

5.4.1.1.2- Percepción del color

El color es generado cuando un haz de luz blanca es modificado por la reflexión o transmisión de un objeto, sin embargo resulta complicado asociar una medida cuantitativa a esta propiedad ya que el color es percibido subjetivamente. Los mecanismos más aceptados para explicar cómo los colores son percibidos, son los

modelos propuestos por Thomas Young y por Hermann von Helmholtz llamada la teoría tricromática y la teoría de color adverso propuesta por Ewald Hering. La primera postula que la retina contiene tres tipos de fotorreceptores, cada uno pudiendo detectar rojo, verde y azul. También menciona que todos los colores son caracterizados por el grado de respuesta obtenido de estos receptores. Esta teoría se basa en el resultado experimental de que casi todos los colores pueden ser reproducidos mezclando estos tres colores.¹³

Con los avances tecnológicos se pudieron realizar pruebas directamente en la retina para observar el tipo de respuesta presente en el ojo humano. Los resultados demostraron que la retina estaba formada por tres fotorreceptores llamados conos, que responden a los colores rojo, verde y azul como lo sugiere la teoría de Young y Helmholtz. Posteriormente se encontró la presencia de otro tipo de células llamadas bastones, responsables de la visión en condiciones de baja luminosidad. Ambas células a la par, son responsables de la visión.

La segunda teoría descrita por Hering en 1878, dice que la retina comprende también de tres fotorreceptores que responden a la mezcla de colores rojo-verde, amarillo-azul y blanco-negro, y que los colores son caracterizados por la respuesta de estos receptores. Esta teoría se basa en observaciones empíricas tales como la existencia de tonos rojos amarillentos o rojos azulados, y la inexistencia de tonos de rojo verdosos por ejemplo, lo cual significaría que el rojo y el verde son colores opuestos.¹³

5.4.1.2- Mezclas cromáticas

Existen dos mezclas de color que pueden explicar el origen y la formación de todos los colores a partir de tres colores base o primarios.¹³ La primera es la mezcla aditiva de color (Figura 8) en donde se utiliza luz roja, azul y verde para reproducir todos los demás colores. Los colores secundarios en esta síntesis del color son el cian, el magenta y el amarillo, y la mezcla de los tres colores primarios con la misma intensidad, producen el color blanco.

La segunda mezcla de color más importante es la mezcla sustractiva del color (Figura 9), donde se utilizan como colores primarios aquellos que pueden formar

todos los colores de la paleta de un pintor y que al ser mezclados en iguales cantidades entre ellos, dan como color al negro.

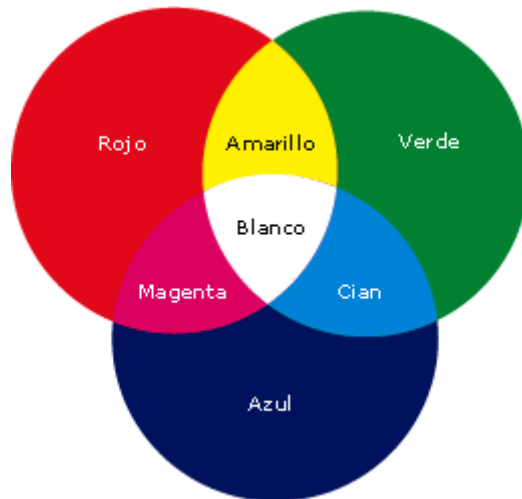


Figura 8. Representación de la mezcla aditiva del color

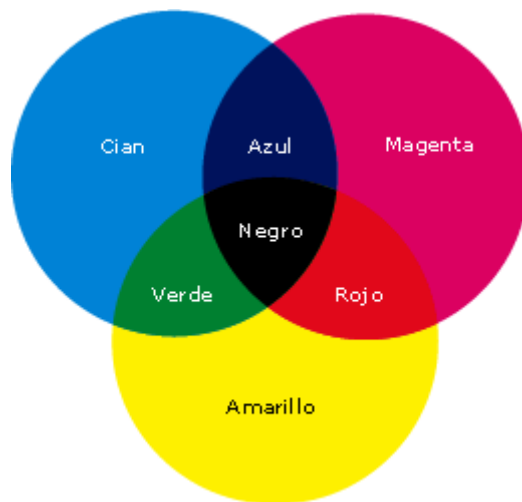


Figura 9. Representación de la mezcla sustractiva del color

5.4.1.3- Espacios del color

Los espacios de color intentan describirlo de una manera objetiva basándose en la percepción del color y en las características que lo definen. Existen muchos espacios del color y cada uno tiene sus particularidades, sin embargo se abordarán

aquí los utilizados en el presente trabajo. Cabe mencionar que existen modelos matemáticos que cambian las coordenadas de un espacio del color a otro, pero es importante tener en cuenta que debido a las diferentes representaciones gráficas, las conversiones entre sistemas de especificación del color no son exactas y muchas veces tienen diferencias muy marcadas, por lo que se podría perder información al realizarse. También cabe recalcar que debido al exhaustivo tratamiento matemático que requiere el cambio de un sistema a otro, no se ahondará en el presente trabajo.

5.4.1.3.1- RGB

El espacio de color RGB se basa en la síntesis de color aditiva y está definido por los matices rojo verde y azul, así que las diferentes mezclas de estos tres colores pueden formar cualquier cromaticidad existente, también se requiere de un punto blanco para poder determinar el brillo. Este modelo de color está basado en la teoría tricromática del color propuesta por Thomas Young y Hermann Helmholtz.¹³

El color en el espacio RGB es descrito indicando la cantidad que se tiene de cada color primario y es expresado mediante tres coordenadas, (r, g, b) correspondientes a rojo, verde y azul. Cada componente parte del cero y llega hasta un número máximo en donde la coordenada (0, 0, 0) corresponde al color negro y la combinación de las tres coordenadas en su valor máximo corresponde al color blanco. Las formas para representar estos valores son mediante porcentajes de saturación, con sistema hexadecimal o con valores del 0 al 255 siendo este último el máximo valor para cada matiz. Cabe destacar que estos valores no tienen una correlación lineal con las intensidades que representan, por lo que se requiere de una corrección matemática para que el matiz, el brillo y la saturación correspondan al color deseado, siendo esa una de sus principales desventajas.

Su representación geométrica, dado que se trata de un sistema con tres coordenadas, es tridimensional, en donde cada uno de los ejes representa un color, por lo que el volumen comprendido por todos los colores es un cubo (Figura 10).

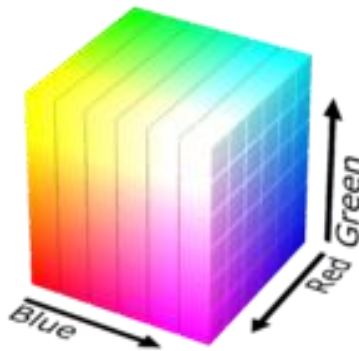


Figura 10. Representación geométrica del espacio RGB

5.4.1.3.2- CIE XYZ

Es uno de los primeros espacios de color definidos matemáticamente y fue establecido por la Comisión Internationale de l'Éclairage en 1931. Este sistema de color ofrece más precisión ya que los parámetros están basados en la distribución de energía espectral (Figura 11).¹³

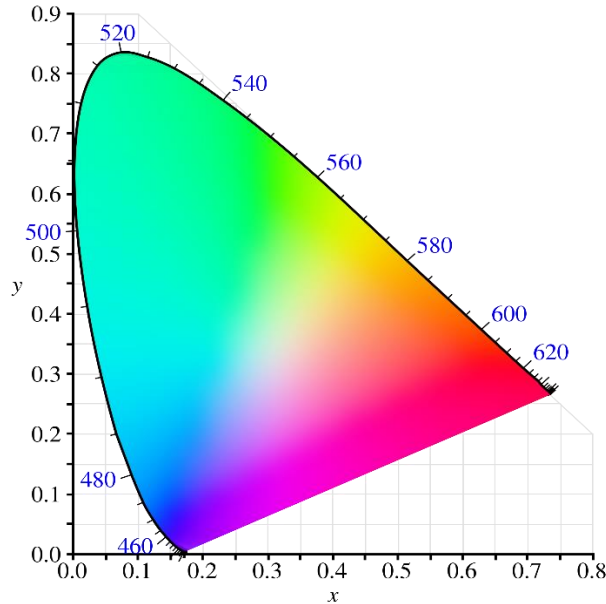


Figura 11. Representación cartesiana del espacio CIE XYZ

La curva formada en el diagrama anterior representa los puntos de los estímulos monocromáticos en orden de longitud de onda yendo de azul a rojo de izquierda a derecha, mientras que la línea recta en la parte inferior de la curva se llama límite

violeta y representa la mezcla aditiva gradual de color entre el rojo y el azul localizados en los extremos del espectro, mientras que el punto central representa el color blanco. En el área encerrada en la curva se encuentran todos los colores reales existentes en la práctica, mientras que los valores fuera de esta área se pueden considerar matemáticamente pero realmente son imaginarios. Los colores primarios utilizados son imaginarios con el objetivo de cubrir todos los estímulos cromáticos posibles, mientras que el blanco de referencia describe la luminosidad elegida. Este sistema de color permite percibir qué distribuciones espectrales presentan igual respuesta para el ojo humano (metamerismo).

Las coordenadas de cromaticidad se describen de la siguiente forma

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{x + y + z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

estas se derivan de los valores triestímulo X, Y y Z debido a que se puede representar cualquier color en términos de estos valores primarios, donde Y representa la luminancia del color. Los valores están normalizados por lo que la representación se puede hacer con sólo dos coordenadas, que por lo general son x y y.

Una de las desventajas de este sistema es que no permite encontrar el grado de diferencia entre dos colores, por lo que la cuantificación no es sencilla y no permite describir adecuadamente al color en términos de tono, luminosidad y saturación, igualmente necesita un tercer valor para describir al color por completo ¹³.

5.4.1.3.3- CIE L*a*b*

Es un espacio de color que fue desarrollado específicamente para tener una mejor interpretación de este. Este modelo a diferencia del anterior, es tridimensional y está basado en el espacio de color CIE XYZ con el objetivo de hacer más proporcional

la diferencia cualitativa del color con la diferencia numérica del sistema. Este espacio tridimensional se compone de tres ejes, el eje L^* corresponde al valor de la luminosidad siendo $L=0$ negro y el $L=100$ blanco, mientras que el eje a^* y b^* representan colores opuestos verde-rojo y amarillo-azul respectivamente, los cuales orientan el color puro. Los valores numéricos de a^* y b^* varían, pero en general va de ± 100 o de -128 a 127 . Es importante mencionar también que las representaciones visuales de la gama completa de color en este modelo, no son exactas, solamente son ilustrativas, pero en general se describen como una esfera (Figura 12)¹³.

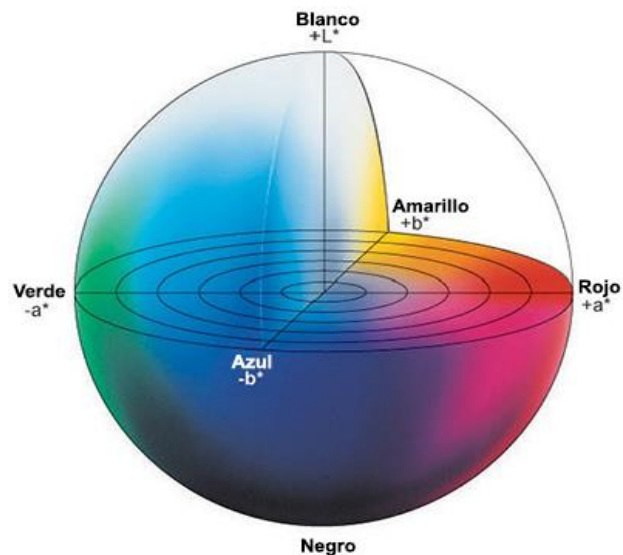


Figura 12. Representación gráfica del espacio CIE $L^*a^*b^*$

5.4.1.3.4- HSV

El modelo de color HSV (Hue, Saturation, Value, por sus siglas en inglés) define al color de acuerdo a sus componentes. Se trata de una transformación no lineal del espacio de color RGB y convierte las coordenadas cartesianas de este último a coordenadas cilíndricas para hacer más sencilla su interpretación, donde el ángulo formado por la circunferencia del cilindro corresponde al matiz (hue), la distancia desde el origen hasta el punto deseado corresponde a la saturación y la distancia

del eje vertical corresponde al valor* que puede variar de 0 al 1 donde el 1 representa los colores más brillantes.¹³

Sin embargo, para hacer la representación más directa, se cambia la saturación por el croma resultando así en un modelo cónico (Figura 13) en donde la base del cono tiene los colores primarios y secundarios puros. Los colores primarios (rojo, verde y azul) y secundarios (amarillo, cian y magenta) en este sistema, están acomodados alrededor de la circunferencia del cilindro con el grado de saturación máxima.

Uno de los principales problemas con la representación del color en HSV es que, es una conversión directa del sistema RGB, por lo que no se toma en cuenta la percepción del color como lo hacen otros sistemas como el CIE L*a*b*, que toma en cuenta aspectos como que la cantidad de tonos azules percibidos por el ojo humano es menor que la cantidad de rojos o verdes, entonces la representación puede no ser completamente acertada.

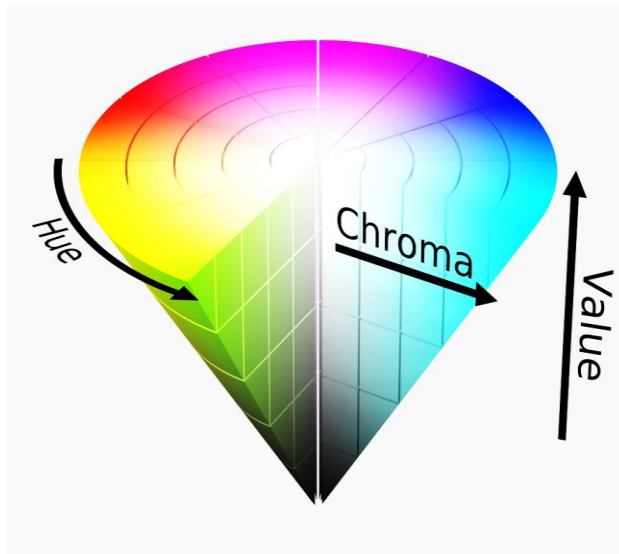


Figura 13. Representación gráfica del sistema HSV

5.4.2- Fluorescencia de rayos X

5.4.2.1- Generación de rayos X

Los valores de las longitudes de onda de los rayos X están entre aproximadamente 10^{-5} Å a 100 Å (197463 keV- 1.974^{-2} keV), aunque la espectroscopia de rayos X se limita a la región de casi 0.1 Å a 25 Å (19.74 keV- 7.898^{-1} keV).¹⁰ La generación de rayos X se obtiene como resultado de los siguientes fenómenos:

- 1) La colisión de un haz de electrones de alta energía u otro tipo de partículas cargadas con un blanco metálico donde se produce una desaceleración debido a la interacción de las partículas con el campo coulombiano de un núcleo.
- 2) Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, en donde se genera un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- 3) Al usar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración genera una emisión de rayos X.
- 4) Por alguna fuente de radiación sincrotrón.¹⁰

La fuente de rayos X más común es un tubo de rayos X que genera radiación con el primer fenómeno descrito. Estas fuentes producen a menudo espectros continuos y de línea. Esta radiación continua se llama radiación blanca o bremsstrahlung cuando las partículas cargadas que colisionan son específicamente electrones.

En un tubo de rayos X se producen electrones en un cátodo caliente que posteriormente son acelerados hacia el blanco metálico mediante una diferencia de potencial alta. Cuando los electrones colisionan con el ánodo, una parte de la energía del haz de electrones se transforma en rayos X. Cuando la energía del haz de electrones se transforma por completo en radiación X, la longitud de onda más corta obtenida se puede describir mediante la ecuación Duane-Hunt

$$\lambda_0 = \frac{12398}{V}$$

donde λ_0 tiene unidades de angstroms y V de volts.¹⁰

5.4.2.2- Ionización de las capas internas del átomo

Como se mencionó anteriormente, el modelo que describe de una manera ilustrativa el fenómeno de fluorescencia es el modelo atómico de Bohr. En él se describe la distribución electrónica ya mencionada en donde cada electrón se describe por un conjunto de números cuánticos, entre ellos n el cual describe la capa en donde se encuentra el electrón y que tiene como valor cualquier número entero a partir del 1. Este número cuántico también puede representarse con las letras K, L, N, M ($n=1, 2, 3, 4$ respectivamente).

Cuando un electrón es expulsado de las capas internas del átomo por acción de una partícula (este caso, fotones de rayos X), otro electrón de las capas superiores tiende a llenar el vacío dejado por el primer electrón, ya que este hueco genera iones con un estado excitado poco estable. Al momento de cubrir el hueco electrónico, se genera un fotón de rayos X como compensación de la energía sobrante al realizarse esta transición electrónica. Debido a que la energía del fotón emitido depende de la configuración electrónica de cada átomo, se genera una serie de rayos X característicos, por lo que la fluorescencia de rayos X es un análisis de tipo elemental.

5.4.2.3- Líneas de emisión

Los espectros de línea de rayos X son el resultado de las transiciones electrónicas en los orbitales atómicos más internos del átomo. Hay un limitado número de bandas permitidas, el cual está dado por las reglas de selección mencionadas anteriormente.

La serie K de longitud de onda corta, se produce a causa de las transiciones electrónicas entre los niveles energéticos más altos y la capa K, la serie L se produce cuando el segundo nivel cuántico principal es el que pierde el electrón y así sucesivamente.

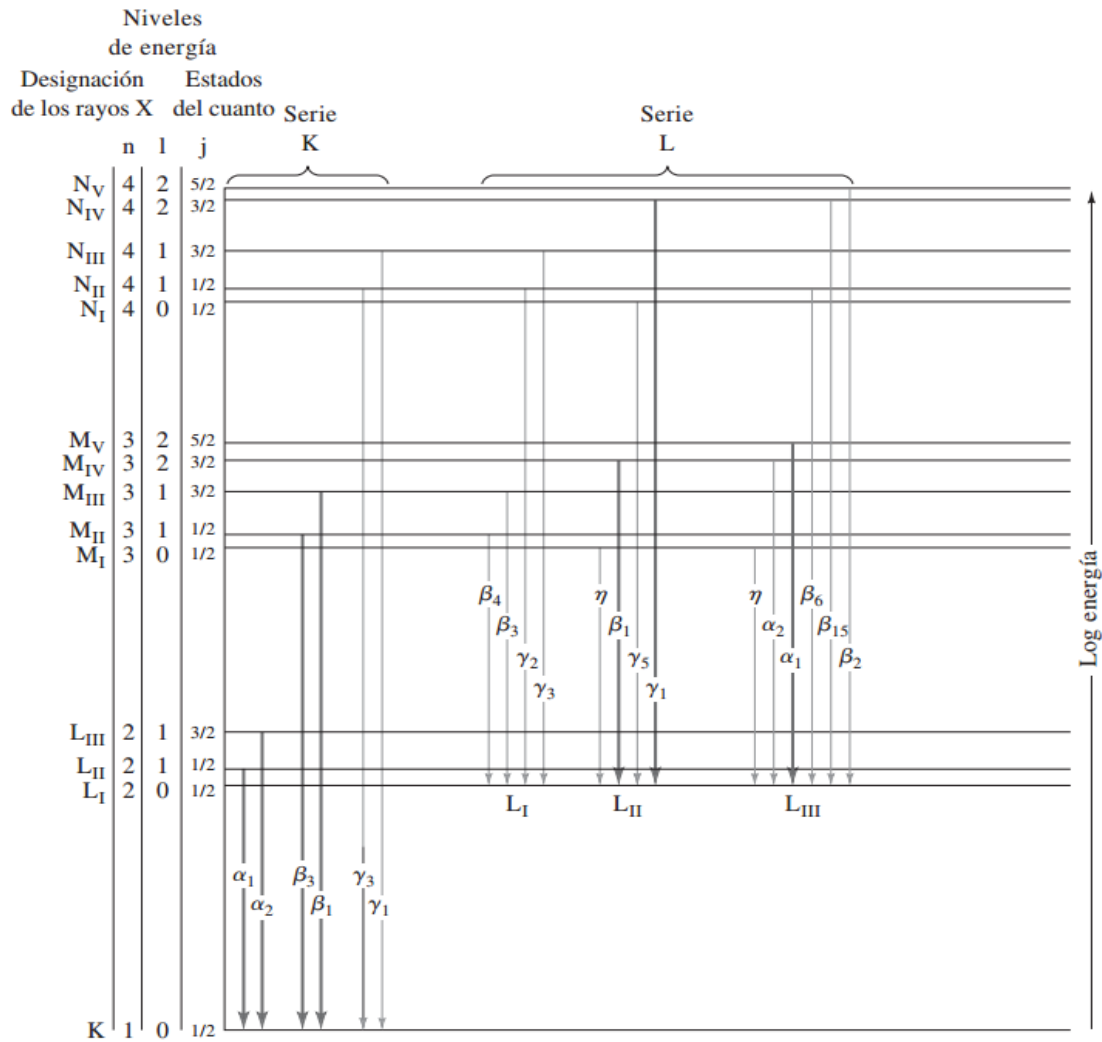


Figura 14. Diagrama parcial de los niveles de energía con transiciones comunes producidas por los rayos X. Las líneas más intensas vistas en el espectro están marcadas en la figura con un color más fuerte ¹⁰

Como se observa (Figura 14), las diferencias de energía de las transiciones α_1 y α_2 al igual que β_1 y β_2 son muy pequeñas por lo que en el espectro de fluorescencia sólo se observan líneas sencillas que contienen ambas. Las diferencias de energía entre los niveles se incrementan junto con el número atómico, debido a la carga del núcleo del átomo; como consecuencia, para los átomos más pesados, la serie K aparece a longitudes de onda más corta (o a energías más altas). Para todos los elementos, las energías de las líneas características son independientes del estado físico o químico en que se encuentre el objeto de estudio.

5.4.2.4- Efecto Auger

Cuando se produce una vacancia en las capas internas del átomo, el exceso de energía que tiene puede ser liberado de diferentes maneras, una en forma de fotones en el rango de la energía de los rayos X, pero también puede suceder que se dé una transferencia de la energía sobrante a un electrón de un nivel de energía superior, teniendo como consecuencia su expulsión. Este fenómeno lleva como nombre efecto Auger.

La probabilidad de que suceda el efecto Auger aumenta al disminuir la diferencia entre los correspondientes niveles de energía y es mayor para elementos de bajo número atómico. La energía del electrón Auger es igual a la diferencia de energía entre la transición electrónica primaria y la energía de ionización de la capa de donde se emitió el electrón Auger.

5.4.2.5- Efecto Compton

Este efecto se da cuando un fotón de rayos X colisiona con algún electrón del átomo dispersando el fotón incidente. Esto tiene como consecuencia un cambio en la dirección del fotón incidente, así como también una pérdida energía y un aumento en la longitud de onda de dicho fotón. Este fenómeno terminó de demostrar la naturaleza corpuscular de la luz. La variación de la longitud de onda de los fotones dispersados por los electrones, está dada por la ecuación

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta)$$

siendo m_e la masa del electrón y θ el ángulo formado entre el fotón incidente y el dispersado.

5.4.2.6- Picos de escape

Puede ocurrir también que uno de los fotones fluorescentes que llegue al detector sea absorbido por la capa de silicio (o del material del que sea hecho el detector) mediante el efecto fotoeléctrico, por lo que se emitirá secundariamente un fotón característico de Si. Debido a esto, la energía captada por el detector corresponde a la del fotón fluorescente menos la energía del fotón característico del silicio (1.742keV). Por lo tanto, el pico característico se encontrará a 1.742 keV a la izquierda del pico original.

5.4.2.7- Picos suma

Ocurre cuando dos fotones impactan en el detector al mismo tiempo debido a la rapidez a la que se producen y se crea un solo pulso que corresponde a la suma de las energías de los dos fotones impactados.

5.4.2.8- Instrumentación

5.4.2.8.1- *Tubo de rayos X*

La fuente utilizada comúnmente es un tubo de rayos X. Un tubo de rayos X es un tubo al alto vacío el cual contiene un cátodo de filamento de tungsteno y un ánodo, siendo este por lo general un bloque grande de cobre con un blanco metálico incrustado. El blanco puede ser de tungsteno, wolframio, cromo, cobre, molibdeno, rodio, entre otros. Se tienen también dos circuitos con diferentes funciones, uno para calentar el filamento y otro para acelerar los electrones hacia el ánodo; uno controla la intensidad de los rayos emitidos, mientras que el otro determina su energía (Figura 15).¹⁰

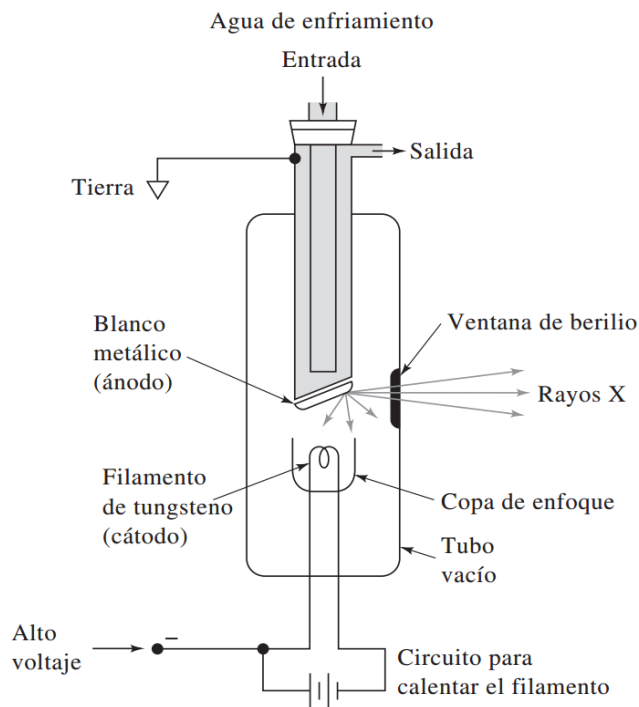


Figura 15. Esquema de un tubo de rayos X¹⁰

5.4.2.8.2- Detectores

A diferencia de los detectores fotoeléctricos, los detectores de rayos X funcionan como contadores de fotones, es decir, se producen pulsos de carga individuales que absorbe el transductor y que son contados, así, la potencia del haz se registra de forma digital como el número de conteos por unidad de tiempo. En fluorescencia se utiliza la cuenta de fotones porque la potencia de las fuentes disponibles es baja, esto quiere decir que no hay traslape de pulsos de los fotones y el conteo de fotones es más preciso. Además, la cuenta de fotones permite la toma de espectros sin utilizar un monocromador.

Los detectores más utilizados son los de Si-PIN o de CdTe; el primero es un fotodiodo de silicio con un diodo de tres capas que constan de un semiconductor intrínseco en medio de otro tipo P y uno tipo N, mientras que el segundo es un semiconductor formado por el compuesto químico mencionado¹⁰. Ambas tienen características que pueden ser favorables o desfavorables según sea el análisis y la información necesitada. El detector Si-PIN funciona mejor para energías bajas,

como por ejemplo para ver líneas L de plomo y tiene mejor definición, mientras que el de CdTe es mejor para ver energías más altas como las líneas K del mismo elemento, aunque es frecuente obtener líneas más difusas y una mayor cantidad de ruido¹⁶. En el detector, los fotones fluorescentes que llegan a él, causan ionizaciones en el material y cada una de ellas es convertida a una señal de voltaje que es proporcional a la energía incidente.

5.4.3- Casos de estudio

Un ejemplo de un estudio colorimétrico aplicado al análisis de patrimonio cultural es el análisis realizado al ajuar de Pakal II¹⁷ en donde se comparan las piezas pertenecientes al vestuario mortuario del gobernante Pakal. Las piezas se encuentran en el Museo Nacional de Antropología. En este caso la colorimetría se utilizó para comparar diferencias sutiles entre los verdes de las diferentes piezas del ajuar como las máscaras, anillos, pecheras y brazaletes. También se utilizó para ver la correlación entre las tonalidades verdes y la composición elemental de las zonas comparadas.

El análisis *in situ* realizado por diversas técnicas espectro-colorimétricas en diversos frescos del siglo XV y XVIII al sur de Portugal¹⁸ puede entrar más en el contexto de la presente investigación. En este se estudian exclusivamente los pigmentos azules encontrados en los frescos con colorimetría junto con otras técnicas analíticas como microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X y espectroscopia Raman. El análisis se realiza comparando los valores de luminosidad y hue en coordenadas $L^*a^*b^*$ con las imágenes obtenidas de la microscopía y el análisis elemental obtenido con la fluorescencia; así se pudieron identificar los pigmentos azules, las mezclas de pigmentos que dieron azules ópticos y comparar también sus características físicas y químicas con sus coordenadas de colorimetría.

Un ejemplo del uso de la fluorescencia de rayos X para el análisis no destructivo de una pieza de arte es el caso del análisis realizado al cuadro de Pablo Picasso “La habitación azul”¹⁹ en donde se ilustra como el uso de un equipo de fluorescencia de rayos X es un muy buen método principal para obtener una primer acercamiento a la composición elemental del objeto de estudio. En este caso, se realizó una primera

inspección con un espectrómetro portátil de fluorescencia de rayos X para después proceder a hacer un mapeo completo de las pinturas con fluorescencia de rayos X por radiación sincrotón. La parte a resaltar de este estudio es que se puede observar cómo diferentes métodos analíticos complementan la información (algunos métodos complementarios en la investigación fueron espectroscopia Raman y SEM) y también el hecho de que un solo método analítico no aporta la suficiente información para sacar conclusiones.

En cuanto al valor humanístico del artículo, gracias a la aplicación de este conjunto de técnicas, se pudo descubrir que bajo la imagen principal, se encuentra un retrato que posiblemente pueda ser también de Picasso y que cubrió con la imagen que ya conocemos. Es sabido que este pintor era muy dado a reutilizar lienzos, sin embargo ahora se conoce un poco más de las técnicas que utilizaba ya que en los resultados del estudio se resalta que no se utilizó ningún tipo de barniz para recubrir el primer retrato, y se tiene la hipótesis de que la segunda imagen fue pintada casi inmediatamente después de haber secado la primera. La unión de toda la información recolectada previamente junto con los resultados obtenidos de los análisis, permite sacar conclusiones bien fundamentadas sobre cómo era el proceso creativo de Picasso en este caso en particular.

En el artículo de Isabel Garofano²⁰ se describe también el uso complementario de colorimetría, XRF, XRD, FORS y FTIR para el análisis de pintura mural romana en Sevilla. En este artículo se puede apreciar muy bien que, a pesar de que se realiza un primer análisis con XRF de todos los materiales que se quieren caracterizar, muchas veces los análisis complementarios necesarios para la identificación, van a variar según el material del que se trate.

En este caso, los análisis fueron cambiando según el color analizado, por ejemplo, en la identificación de los pigmentos verdes se utilizó también colorimetría y FTIR ya que se quería distinguir entre dos minerales verdes que son muy parecidos entre sí, la glauconita y la celadonita. Con el infrarrojo se buscó identificar la banda Si-O o Al-O ya que la sustitución del Si por el Al produciría una deformación en la estructura cristalina del material confirmando así el que se tratase de glauconita.

Una vez establecido eso, se hicieron comparaciones entre el material y los resultados de la colorimetría para posteriores análisis.

5.5- Pigmentos

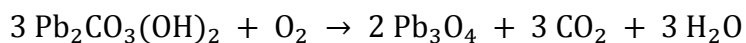
Un pigmento o un colorante es un material que cambia el color de la luz que incide en él, dependiendo de la longitud de onda de la luz absorbida por el mismo. Los materiales usados por el ser humano como pigmentos o colorantes deben de tener un alto índice de pigmentación además de ser estables en forma sólida y a temperatura ambiente.

Un pigmento siempre viene en forma sólida y necesita un medio para aplicarse y adherirse al material que se quiera colorear; este medio debe de ser neutro, relativamente incoloro y va a depender de la técnica utilizada en la obra de arte. Algunos de los medios más utilizados son el aceite de linaza para el óleo, el temple (mezcla de yema de huevo o caseína que actúan como aglutinante) y la emulsión acrílica (emulsión polimérica que permite atrapar el pigmento cuando se evapora el agua) para la pintura acrílica.

El pigmento se diferencia de las lacas por su insolubilidad en el vehículo utilizado, en el cual se forma una suspensión. Los pigmentos mantienen su estructura cristalina a lo largo de todo el proceso de coloración.

No se debe confundir a los pigmentos minerales con los orgánicos, ya que su origen y preparación son muy diferentes. En la preparación de los pigmentos orgánicos, se precipita la materia colorante con un agente precipitante como el alumbre, sobre arcilla hidratada, generalmente, formando un pigmento insoluble. Esta técnica era muy utilizada antiguamente para extraer el colorante de algunas frutas o raíces.

En la antigüedad, la pureza de los pigmentos era probada con técnicas destructivas, la más común consistía en poner los pigmentos bajo fuego y observar como cambiaban, por ejemplo en la oxidación del blanco de plomo (dihidroxicarbonato de plomo (II)) al rojo de plomo (tetróxido de plomo (III))



Los artistas o fabricantes también realizaban pruebas con disolventes como etanol, ácido clorhídrico, disoluciones de sosa cáustica, entre otras, para probar sus pigmentos. Debido a que con estos métodos el cambio químico es permanente, se consideran destructivos, por lo cual no se mencionarán en la presente investigación. Existen algunas dificultades en cuanto a la caracterización no destructiva de los pigmentos, en especial si las muestras no son homogéneas, si no sabemos con certeza de dónde provienen, o si el artista realizó algún cambio en ellas que nosotros desconocemos. Entre las mencionadas dificultades se debe de tomar en cuenta que muchas veces para “mejorar” la capacidad pictórica de un pigmento se combinaban dos de ellos aunque eso comprometiera la calidad del mismo, tal es el caso de el amarillo de cromo cuando es mezclado con ocre oro.²¹

También, debido a la técnica “cutting” se pueden encontrar trazas de elementos como aluminio, silicio, calcio y bario, ya que en esta se rebaja el pigmento puro con arcilla, yeso o barita. Esto también puede afectar a la obra realizada porque se disminuye la pureza del pigmento y por lo tanto, la calidad de este. Se debe distinguir este último caso con el de los pigmentos en donde se requiere un material para darle cuerpo al pigmento ya que este por sí mismo no tiene, tal es el caso del azul ultramar, el azul Prusia, el amarillo de cadmio, por decir algunos. En estos casos el sustrato agregado es por lo general arcilla. Los pigmentos naturales como las tierras contienen arcilla naturalmente, en estos, la arcilla es el cuerpo del pigmento y el mineral metálico es el compuesto colorante.²¹

En este apartado se presentará una lista de los pigmentos más representativos utilizados a lo largo del tiempo. Se agruparán por color con el objetivo de facilitar la lectura y la búsqueda de información. Se utilizará para la clasificación únicamente un nombre para cada pigmento aun cuando es usual que una sola composición química tenga múltiples nombres en el ámbito artístico. Para una mayor información sobre cada uno de los pigmentos ver anexo I.

5.5.1- Rojos

Tabla 3. Resumen de los principales pigmentos rojos

Pigmentos Inorgánicos		
Nombre del pigmento	Fórmula química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Óxido de hierro	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$	Yeso ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) Arcilla ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$)
Bermellón	$\text{HgS}/ \text{Sb}_2\text{S}_3/ \text{HgI}_2$	FeO
Minio	$2\text{PbO} \times \text{PbO}_2$	-
Cromo rojo	$\text{PbCrO}_4 \times \text{PbO}$	-
Rojo de cadmio	$\text{CdSe} \times \text{CdS}$	-
Rojo Van Dyck	$\text{Cu}[[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Yeso ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$)
Rojo ultramar	$\text{H}_2\text{Na}_{(4-6)}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$	-
Rojo de molibdeno	$25\text{PbCrO}_4 \times \text{PbMoO}_4 \times \text{PbSO}_4$	-
Pigmentos Orgánicos		
Nombre del pigmento	Estructura química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Rojo de toluidina	Ver anexo I ¹	-
Rojo de alizarina		
Rojo carmín		
Rojo de quinacridona		
Rojo de metilo		
Eosina		
Rojo naftol		

¹ Las estructuras químicas de los pigmentos se encuentran en el anexo I para su mejor apreciación

5.5.2- Azules

Tabla 4. Resumen de los principales pigmentos azules

Pigmentos Inorgánicos		
Nombre del pigmento	Fórmula química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Azul ultramar	$3\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 2\text{Na}_2\text{S}$	Yeso ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$)
Azul de cobalto	$\text{CoO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$	-
Azul cerúleo	$\text{CoO} \times n\text{SnO}_2$	-
Violeta de cobalto	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	-
Violeta de manganeso	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	-
Azul de Prusia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Barita (BaSO_4)
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	-
Azul de Bremen	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	-
Azul de Egipto	$\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$	-
Violeta Han	$\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$	-
Sodalita	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$	-
Purpurita	$\text{MnPO}_4 \times \text{FePO}_4$	Li, S
Pigmentos Orgánicos		
Nombre del pigmento	Estructura química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Índigo	Ver anexo I	-
Ftalocianina de cobre		
Azul de indantreno		
Violeta de carbazol		

5.5.3- Verdes

Tabla 5. Resumen de los principales pigmentos verdes

Pigmentos Inorgánicos		
Nombre del pigmento	Fórmula química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Verde de París	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	-
Óxido de cromo	Cr_2O_3	BaSO_4
Verde de cobalto	CoO , ZnO	
Tierras verdes	CrO	Fe, Al, Si, K
Glaucónita	$\text{KMgFe}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Na, Mg, Ca
Verde de malaquita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	-
Verdigris	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-
Pigmentos Orgánicos		
Nombre del pigmento	Estructura química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Verde de ftalocianina	Ver anexo I	-
Mezclas de pigmentos		
Nombre del pigmento	Estructura química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Verde Victoria	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{ZnCrO}_4$	-
Verde de cromo	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4$	-
Zinc verde	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnCrO}_4$	-
Verde de veronés	Ver anexo I	Fe, Al, Si, K, Mg, Ca

5.5.4- Cafés

Tabla 6. Resumen de los principales pigmentos cafés

Pigmentos Inorgánicos		
Nombre del pigmento	Fórmula química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Óxido de hierro (III)	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$	Mg, Ca, C
Tierra verde quemada	CrO	Fe, Al, Si, K
Café de Prusia	$\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-
Pardo de cobre	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-
Marrón de manganeso	$\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH})$	Fe, Ba Pb, Cu, Al, Ca
Pigmentos Orgánicos		
Nombre del pigmento	Estructura química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Bistre	Ver anexo I	-
Sepia		-
Bitumen		S, Ni, V, Pb, Cr, Hg, As, Se
Marrón de Bismarck		-

5.5.5- Amarillos

Tabla 7. Resumen de los principales pigmentos amarillos

Pigmentos Inorgánicos		
Nombre del pigmento	Fórmula química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Amarillo Nápoles	$Pb_2Sb_2O_7$	Minio, amarillo de cadmio, trazas orgánicas
Amarillo de París	$PbCrO_4$	-
Amarillo de zinc	$ZnCrO_4$	-
Amarillo de bario	$BaCrO_4$	-
Amarillo de estroncio	$SrCrO_4$	Ba, Zn
Amarillo de cadmio	CdS	Ti
Amarillo de cobalto	$K_3[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$	-
Ocres amarillos	$FeO(H_2O)_n$	-
Amarillo marte	$FeO(H_2O)_n$	K, Al, S
Siena natural	$FeO(H_2O)_n$	Si
Amarillo de plomo y estaño	$Pb_2SnO_4/Pb(Sn,Si)O_3$	
Oropimente	As_2S_3	Hg, Ge
Pigmentos Orgánicos		
Nombre del pigmento	Estructura química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Amarillo Hansa	Ver anexo I	-
Amarillo Indio		Mg
Amarillo de flavantrona		-

5.5.6- Blancos

Tabla 8. Resumen de los principales pigmentos blancos

Pigmentos Inorgánicos		
Nombre del pigmento	Fórmula química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Blanco de plomo	$2PbCO_3, Pb(OH)_2$	$BaSO_4, Fe, Ag$
Blanco de zinc	ZnO	-
Blanco de titanio	TiO_2	Zn
Litopón	$BaSO_4, ZnS$	-
Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	-
Barita	$BaSO_4$	-
Blanco de antimonio	Sb_2O_3	-
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	-

5.5.7- Negros

Tabla 9. Resumen de los principales pigmentos negros

Pigmentos Inorgánicos		
Nombre del pigmento	Fórmula química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Negro marfil	CaPO ₄	C
Negro de vid	C	
Negro hueso	CaPO ₄	C, S
Óxido de hierro (II)	FeO	-
Negro de manganeso	MnO ₂	-
Pigmentos Orgánicos		
Nombre del pigmento	Estructura química	Compuestos/ elementos secundarios esperados
Negro de anilina	Ver anexo I	-

5.6- La pintura al fresco

La pintura al fresco es una técnica pictórica que se remonta hasta la antigua Grecia y es la más utilizada en pintura mural, a pesar de su alto grado de dificultad. Cuando se trabaja al fresco se necesita tener un conocimiento muy amplio sobre los materiales utilizados, como se comportan con la luz, con la base de preparación, como cambian al pasar del tiempo y también tener un alto nivel de habilidad en la composición artística debido al tiempo limitado con el que se trabaja.

Se le llama pintura al fresco a las obras murales que se realizan sobre una base de cal hidratada y arena, en donde se agregan los pigmentos que van a colorear la obra cuando la cal aún está húmeda. Cuando la pintura está en contacto con el aire la preparación pierde agua y al mismo tiempo reacciona con el dióxido de carbono del ambiente y el hidróxido de calcio (cal apagada) se convierte en carbonato de calcio. Cuando esto sucede, los pigmentos se incorporan a la base de preparación sin necesidad de algún aglutinante y se forma una capa delgada de carbonato de calcio sobre ellos, volviéndolos insolubles al agua y haciendo que la duración de la obra, inclusive a la intemperie, sea alta.²¹

Esta técnica impone muchas restricciones. Una de ellas es el tipo de pigmentos que se pueden utilizar, limitándose casi siempre a pigmentos de origen mineral. Otro de

los inconvenientes es que una vez seco el fresco, no se pueden realizar cambios en la obra, por lo que el artista debe de tener buena destreza al dibujar. Cabe destacar también que los colores una vez seco el fresco, tienden a ser considerablemente más claros que en los tonos originales, por lo que esto se debe de tener muy presente según el resultado que se busca.

Algunas veces se llega corregir los trabajos cuando el fresco está totalmente seco pero con técnicas diferentes, usando casi siempre temple. Esta técnica no se recomienda si lo que se busca es que la obra dure mucho tiempo. El temple tiene aglutinantes naturales como la caseína o huevo, lo que da una fuente de energía y carbono a los posibles microorganismos que puedan aparecer en la superficie. Es muy difícil que se dé actividad microbiana en una obra al fresco debido a la gran cantidad de metales que hay, pero si las condiciones de temperatura y humedad son las adecuadas, esto no es totalmente imposible. Algunas bacterias inclusive pueden transformar los compuestos azufrados como la cisteína, en sulfuros, que son poderosos oxidantes, afectando así a los metales presentes y alterando la coloración original.²² Una obra que ejemplifica bien esto es La última cena de Leonardo da Vinci, en la que se sabe se utilizó pintura al temple.

La pintura al fresco utiliza como base de preparación una pasta hecha con óxido de calcio (cal viva), arena y agua. Para la preparación de esta, se mezclan el agua y óxido de calcio y se dejan fraguar por un mínimo de dos años. Entre mayor sea el tiempo de fraguado, mejor será la consistencia de la pasta y mejor será el resultado de la pintura. Posteriormente, se agrega la arena, la cual formará poros que permitirán la interacción del preparado con el aire favoreciendo la formación de carbonato de calcio.²¹

Se debe de ser muy cuidadoso al elegir la cal con la que se va a trabajar ya que una cantidad mínima de yeso (alrededor del 5%) puede arruinar el acabado del fresco debido a que este favorece la eflorescencia del carbonato de calcio. También se necesita ser muy atento a la elección de la arena, que debe de ser fina pero no exageradamente fina y debe de estar libre de arcilla porque esta haría secar muy rápido el fresco, disminuyendo el tiempo de trabajo disponible.

En cuanto a los pigmentos utilizados en el fresco, la gama de colores resulta bastante limitada debido a que no se pueden utilizar pigmentos que sean sensibles a los materiales alcalinos como la cal. Para esto se necesita hacer pruebas con el pigmento con el que se quiere trabajar, para verificar si en realidad es resistente al carbonato de calcio. Las pruebas por lo general son tan sencillas como poner el pigmento en un frasco con cal hidratada por algunos días y comprobar si el color permanece. También es necesario verificar si los pigmentos no contienen yeso, el cual arruinaría el fresco por crear eflorescencias, como ya se mencionó. Muchos pigmentos como el azul ultramar suelen contener yeso por lo que su uso en fresco no es muy frecuente.

5.6.1- Pigmentos más usados al fresco y sus restricciones

2.6.1.1- Amarillos

Todas las tierras ocre se pueden utilizar cuando se pinta al fresco al igual que el amarillo de Nápoles.²¹ El amarillo ultramar y el amarillo de cadmio se deben probar antes de su aplicación. El amarillo de zinc no permanece bien en el fresco y el amarillo de cromo se transforma en blanco de plomo, por lo que no se utilizan. El naranja de cromo sí se puede utilizar en fresco.

5.6.1.2- Rojos

Todas las tierras rojas se pueden utilizar en todas sus tonalidades, sin embargo, se debe tener cuidado con el rojo inglés ya que este puede tener cargas de yeso.²¹ El bermellón y el minio deben ser probados antes, y de ser resistentes a la cal, sólo se pueden usar en frescos que estén al interior porque la luz los oxida, lo mismo con el rojo de cadmio que se vuelve café en contacto con la luz. El uso de la alizarina y el carmín, así como de cualquier pigmento orgánico, no es favorable y debe probarse antes de su aplicación, sin embargo el rojo Helios es bastante resistente al fresco.

5.6.1.3- Azules

El azul ultramar se debe probar para descartar la presencia de yeso, y de ser favorable para fresco, se debe utilizar cuando es un trabajo al interior, debido a que los ambientes ácidos le quitan su brillante color azul.²¹ El azul cobalto se utiliza ampliamente en el fresco, pero no así el azul Prusia que no es resistente a la cal. El violeta de cobalto se debe de probar antes de su uso.

5.6.1.4- Verdes

El óxido de cromo y todas las tierras verdes naturales son utilizados al fresco siempre y cuando se encuentren libres de yeso. Las tierras verdes sintéticas por lo general, cuando secan completamente, llegan al blanco, por lo que se debe estar muy seguro de la procedencia de la tierra cuando se va a utilizar.²¹ El verde ultramar sigue la misma regla que el azul ultramar. El verde de cobalto se sostiene bien en el fresco a diferencia del verde esmeralda y cualquier otro color de cobre.

5.6.1.5- Cafés.

El ocre oscuro, la tierra verde quemada y la siena tostada se pueden usar como cafés al fresco, sin embargo en el caso del primero, se debe de tener certeza de su pureza ya que si no, puede volverse tan oscuro como el negro.²¹ Se debe tener cuidado con la siena tostada porque también se vuelve muy oscuro al aplicarse.

5.6.1.6- Negros.

Es común usar negro de hueso, negro de vid y negro de carbón, siendo este último utilizado para dar un gris muy hermoso al mezclarse con el carbonato de calcio.²¹ El grafito no se utiliza para este fin.

5.6.1.7- Blancos

El mejor de los blancos que se puede utilizar al fresco es el carbonato de calcio. El blanco de zinc se descompone rápidamente en ambientes abiertos y cualquier otro sustituto de blanco como la arcilla o el yeso sólo pueden ser perjudiciales para la obra.²¹

Por supuesto no se incluyen aquí todos los pigmentos que se pueden o no utilizar cuando se trabaja al fresco, sin embargo, con esta información se puede tener una primera aproximación sobre las características generales que debe de tener un pigmento al usarse en esta técnica. Cabe aclarar que muchos de los pigmentos mencionados arriba como desfavorables, se pudieron haber utilizado porque a pesar de que muchos, como el amarillo de zinc, son muy poco cubrientes en el fresco, esto puede no ser un impedimento si se sobreponen varias capas de pintura.

6- Procedimiento experimental

6.1- Toma de muestras

Las muestras se recolectaron en la bodega del Museo Estudio Diego Rivera ubicado en el Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble (CENCROPAM) ubicado en el centro histórico de la Ciudad de México (Figura 16). Las muestras recolectadas fueron 339 cubriendo en su totalidad todos los materiales que el artista disponía en su taller, incluidos no sólo pigmentos si no también materiales como resinas, ceras y algunos cuya naturaleza se desconoce. Cada material fue almacenado en pequeños contenedores a los que se les asignó un nombre según su orden de aparición.



Figura 16. Toma de muestras del acervo del Museo Casa Estudio Diego Rivera en el CENCROPAM-INBA

6.2- Colorimetría

Las mediciones se realizaron con el espectrocolorímetro de fibra óptica RUBY de la marca STIL® (Figura 17). El equipo funciona en las regiones del espectro visible y el infrarrojo cercano en el intervalo de los 400 a los 800 nm. El tiempo de las mediciones fue de aproximadamente 1 segundo y se realizaron 5 mediciones por

pigmento. Estos valores se promediaron y posteriormente se graficaron para agruparse. Los resultados se convirtieron de CIE $L^*a^*b^*$ a HSV con el software libre de código abierto con licencia del MIT, ColorMine.



Figura 17. Colorímetro RUBY

6.3- Fluorescencia de rayos X

Se utilizó el equipo denominado SANDRA (Sistema de Análisis No Destructivo de Rayos X) desarrollado en el Instituto de Física de la UNAM (Figura 18). El equipo cuenta con un tubo de rayos X con filamento de Mo y ventana de Be (modelo XTF5011, Oxford Instruments®) y una fuente de alto voltaje (modelo XLG50P100, Spellman®) que permite controlar las condiciones del tubo y del trabajo. Las condiciones de trabajo fueron 0.300 mA y 45 kV. El tiempo de la medición fue de 180 s para cada pigmento. Una vez obtenido los espectros, estos fueron analizados con el programa AXIL® (Canberra-Packard).

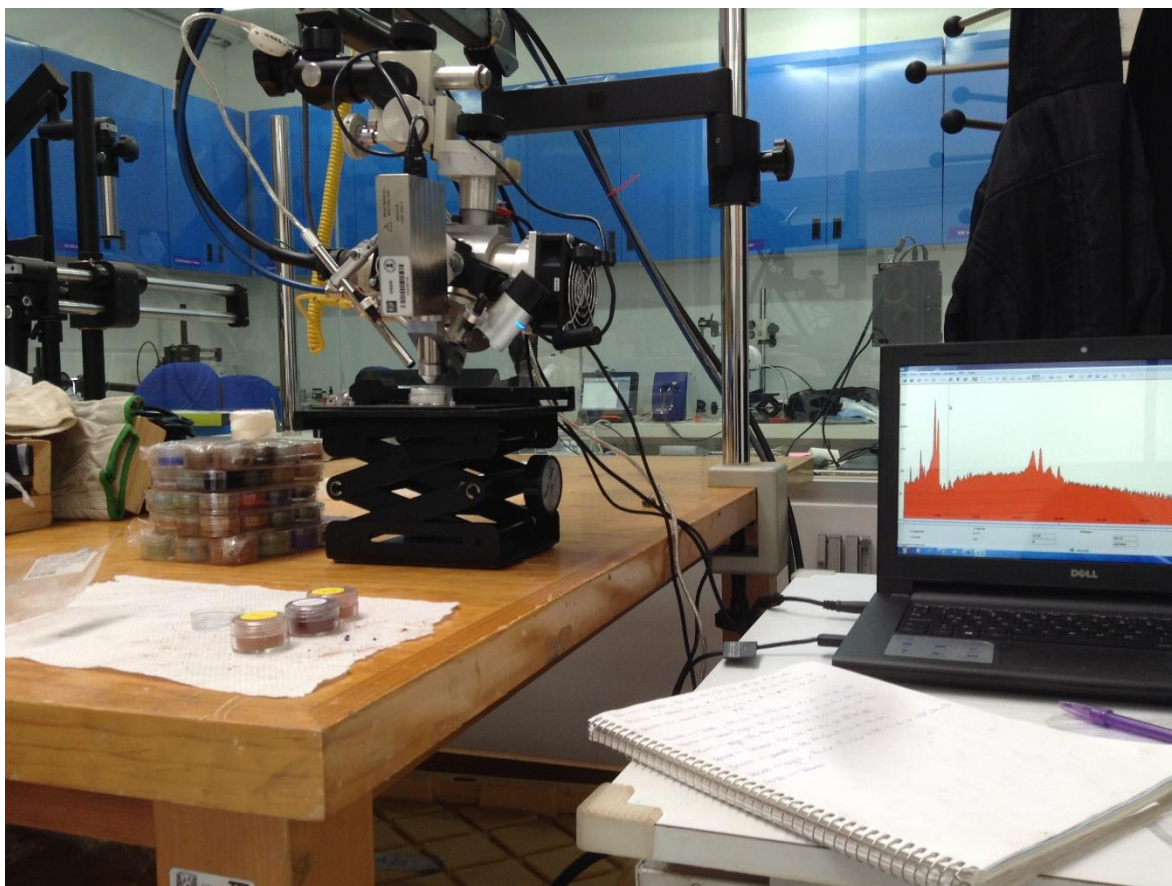


Figura 18. Toma de mediciones con el equipo SANDRA

7- Resultados y discusión

Los resultados obtenidos con el colorímetro permitieron realizar con mayor facilidad el agrupamiento de colores y clasificación de los pigmentos más objetiva. Con estos resultados se formaron 10 grupos de pigmentos acomodados por color y un grupo extra para las sustancias que no son pigmentos (en su mayoría resinas). Cabe destacar que para facilitar la agrupación únicamente se utilizaron dos propiedades del color: el matiz y la saturación ya que el matiz es la propiedad que está directamente relacionada con la longitud de onda reflejada por cada color. Posteriormente estos grupos se subdividieron según las diferencias en luminosidad. Los resultados de los pigmentos blancos y negros se grafican en la misma zona por lo que también se separaron de manera visual. Para el presente análisis únicamente se tomaron en cuenta los pigmentos y se descartaron los otros materiales muestreados. En total se analizaron 325 pigmentos.

El colorímetro utilizado en el laboratorio arroja los valores en el espacio de color CIE L^*a^*b , sin embargo es un poco más complicado ubicar los colores con este sistema, por lo que se hizo una transformación de CIE L^*a^*b a HSV y se graficó con estos valores.

Para que las diferencias entre cada grupo de color y cada pigmento sean más claras, se presentan juntos tanto los resultados de colorimetría como los de fluorescencia de rayos X en una sola sección.

Sólo se tomaron en cuenta los elementos característicos según el color, utilizando la información sintetizada en las páginas 41-45 para hacer más clara la comparación y simplificar el análisis de fluorescencia, y para los pigmentos en donde se requirió un análisis más puntual se anexa un gráfico con todos los elementos encontrados en su espectro. Para obtener un poco más de información sobre los elementos característicos por color, ver anexo I.

Es importante destacar que la intensidad de los picos resultantes en el espectro de fluorescencia no corresponde en la misma proporción para todos los elementos detectados a la concentración del elemento en la muestra debido a que la eficiencia del sistema de medición varía en función de la energía de rayos X, teniendo su máximo entre 5 y 11 keV de energía. Los resultados se presentan en gráficos que

representan la relación de la intensidad de cada elemento normalizada con la intensidad total de rayos X de todos los elementos detectados en la muestra.

7.1- Rojos

7.1.1- Colorimetría

Como se puede observar en la figura 19, los pigmentos rojos se agrupan en la misma zona, entre los 330 y 30 grados, la diferencia entre los rojos brillantes es más marcada que entre los otros dos tipos de rojos, esto se debe a que la luminosidad afecta también al color final. Dentro de los rojos vinos se tienen 31 muestras, en las tierras rojas 59 y en los rojos brillantes 12 para dar un total de 102 pigmentos rojos.

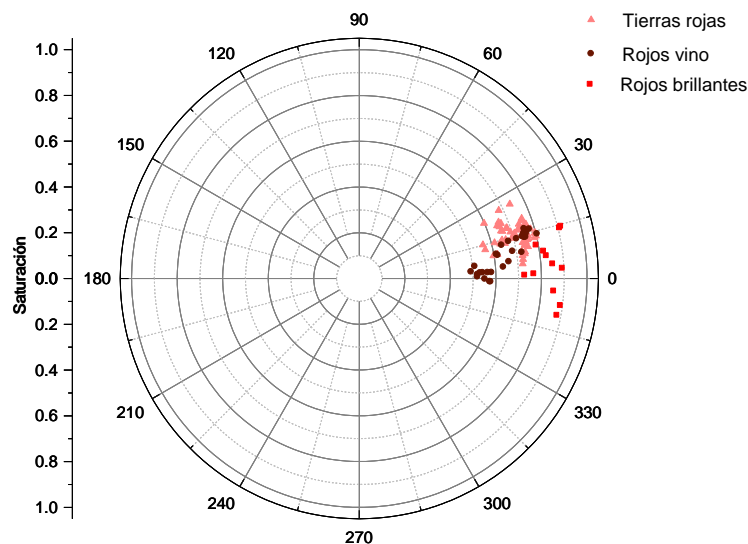


Figura 19. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos rojos La parte angular representa el matiz

En el siguiente gráfico (Figura 20) se pueden observar los promedios de luminosidad de cada categoría de rojos junto con la barra de error de sus desviaciones estándar.

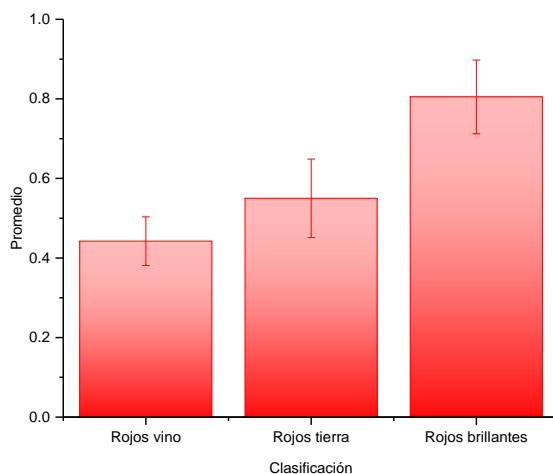


Figura 20. Promedios de luminosidad de los pigmentos rojos

7.1.2- Fluorescencia de rayos X

7.1.2.1- Rojos vino

La primera subcategoría son los rojos vinos, que son rojos particularmente oscuros como se observa en la figura 21.

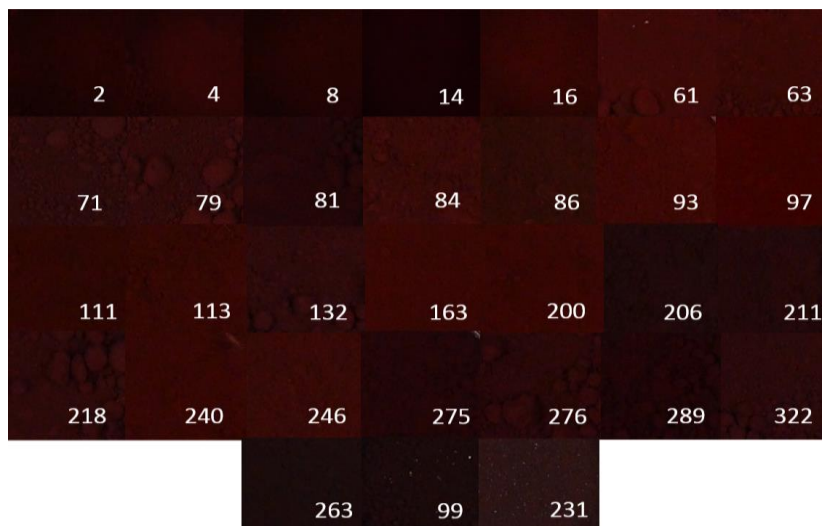


Figura 21. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "rojos vino"

Como se observa en la figura 22, todos los pigmentos tienen una gran proporción de hierro en su composición salvo el pigmento 14 que tiene en su mayoría calcio. Con esta información, se puede asumir que el componente colorante de todos estos pigmentos (excepto el 14) es óxido de hierro (III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$) y que todos estos

tienen cargas minerales diferentes, lo cual es esperado ya que se trata de tierras en donde no se tiene control sobre los elementos traza. Tanto el silicio, el calcio, el zinc, y en menor proporción el arsénico, son esperados en este tipo de tierras

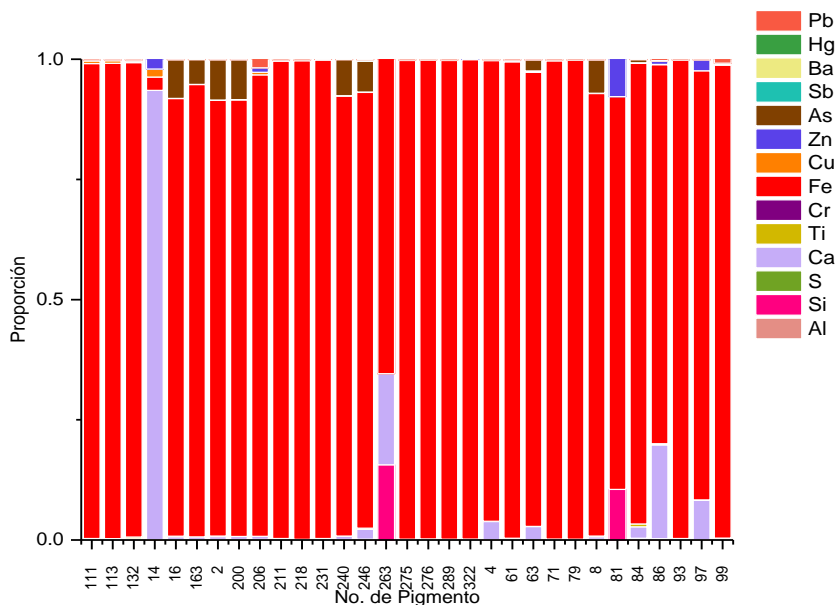


Figura 22. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "rojos vino"

En la imagen del pigmento 14 (figura 21) se puede notar que es un pigmento de coloración muy saturada, lo que puede estar relacionado con su naturaleza orgánica. En el espectro de fluorescencia del pigmento 14 (Figura 23) se observa que la intensidad del fondo del espectro es significativamente más alto que para el resto de estos pigmentos, lo cual es un indicio de la naturaleza orgánica del pigmento. Se sugiere un análisis adicional, mediante espectroscopia infrarroja o Raman, para identificar de qué pigmento se trata exactamente.

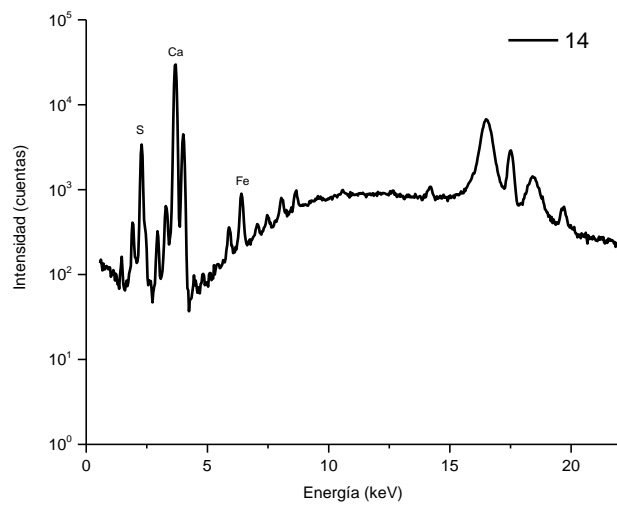


Figura 23. Espectro de fluorescencia del pigmento 14

7.1.2.2- Rojos tierra

Los rojos tierra tienen un poco más de brillo que los rojos vino y tienen una tonalidad parecida a la de un ladrillo (Figura 24).

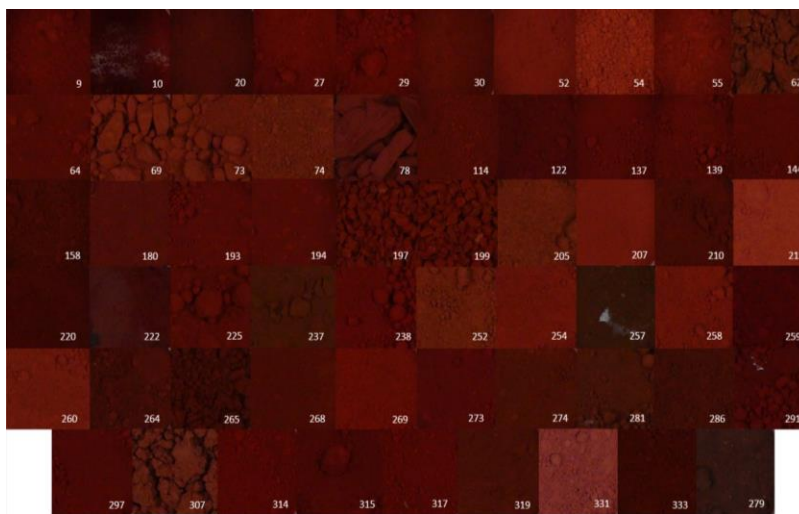


Figura 24. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "rojos tierra"

Este caso es como el anterior en el que la mayoría de los pigmentos tiene por compuesto colorante al óxido de hierro (III). Los pigmentos que no tienen como elemento mayoritario al hierro, es decir, el 54, el 215 y el 331, se podrían tratar de pigmentos orgánicos (figura 25).

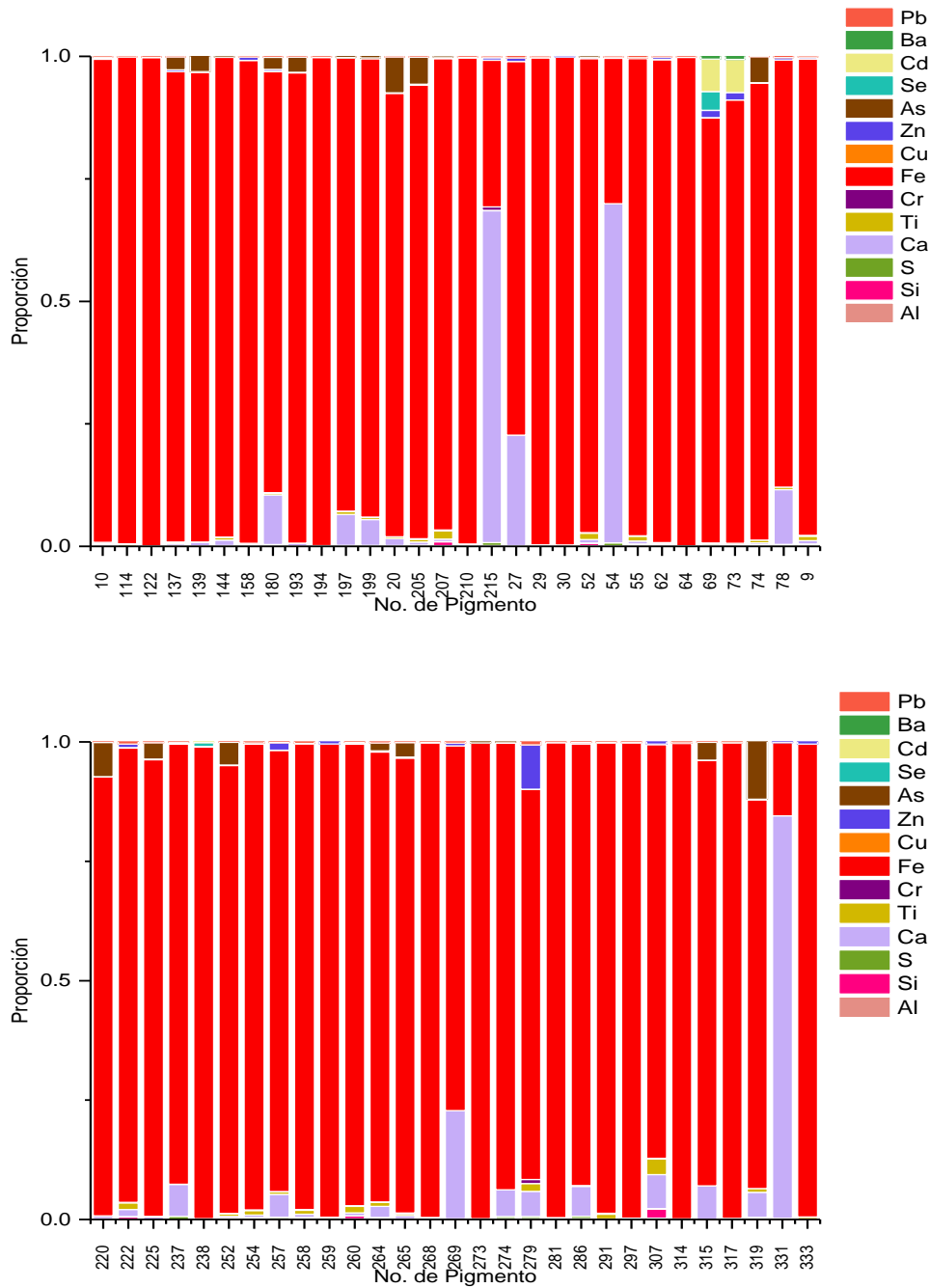


Figura 25. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "rojos tierra"

Al observar los espectros de fluorescencia (figura 26), la intensidad del fondo no es tan alta, y no se puede hacer una aseveración sobre qué compuesto o molécula es la responsable de la coloración. No se debe descartar la posibilidad de que el calcio

presente sea debido a carbonato de calcio o sulfato de calcio, que funcione como carga del pigmento, ya que al observar las fotografías de los pigmentos se nota fácilmente que su coloración es clara en comparación a los demás pigmentos.

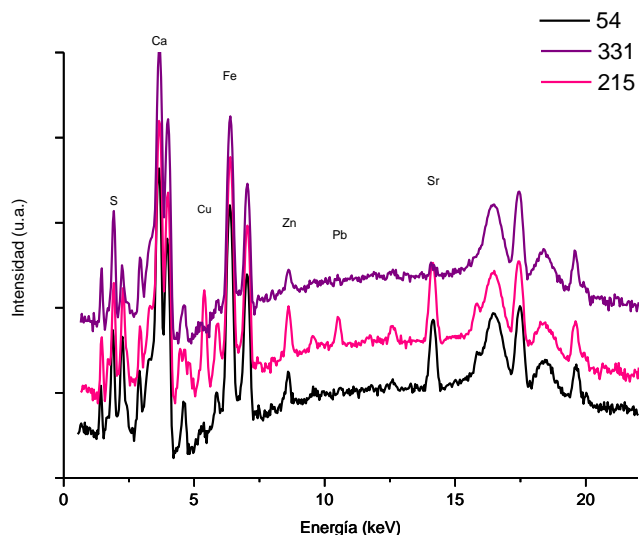


Figura 26. Espectros de fluorescencia de los pigmentos 54, 215 y 331

7.1.2.3- Rojos brillantes

Como se puede ver en las figuras 27 y 28, no hay pigmentos completamente iguales dentro de este grupo, sin embargo se pueden observar ciertas similitudes. En los pigmentos 87, 169, 177, 181 y 310 los elementos mayoritarios son tanto cadmio como selenio, por lo que se puede decir que se trata de un rojo de cadmio ($\text{CdSe} \times \text{CdS}$); el pigmento 87 tiene también mercurio por lo que tal vez este rojo de cadmio este mezclado con bermellón (HgS) mientras que los pigmentos 177 y 181 contienen plomo, lo cual indica la presencia de minio ($2\text{PbO} \times \text{PbO}_2$). Los siguientes pigmentos que tienen similitud son los pigmentos 17, 26 y 46 ya que tienen una alta cantidad de hierro, esto puede indicar la presencia de óxido de hierro (III). Sin embargo, los espectros estos tres pigmentos (figura 29) tienen una intensidad de fondo muy alta por lo que no se descarta que contengan además mezclados colorantes orgánicos. El análisis con espectroscopia Raman o espectroscopia infrarroja puede corroborar esta suposición.

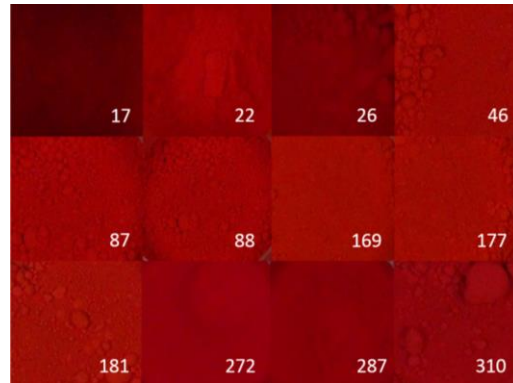


Figura 27. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "rojos brillantes"

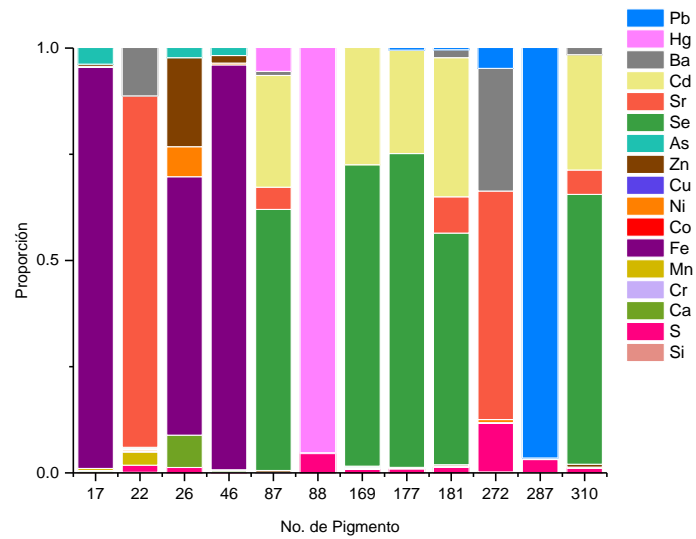


Figura 28. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "rojos brillantes"

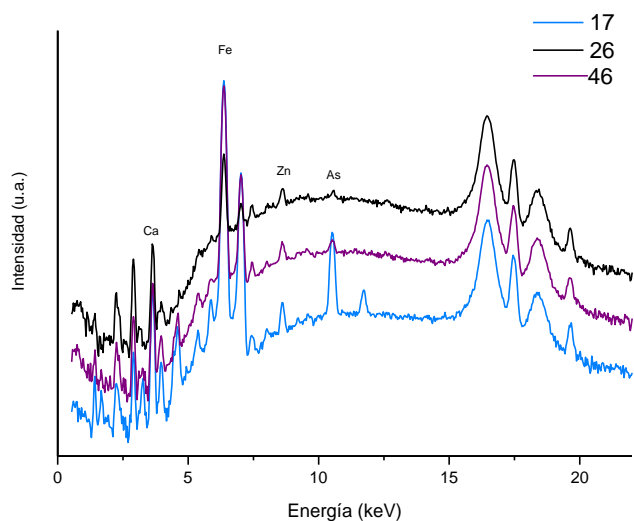


Figura 29. Resultados de la fluorescencia de rayos X de los pigmentos 17, 26 y 46

En el pigmento 22 sólo se detectó bario y estroncio. Existe un pigmento rojo de bario, sin embargo su composición química es $\text{CdS} \times \text{CdSe} \times \text{BaSO}_4$; el sulfato de bario es incoloro, y debido a la falta de cadmio en la composición elemental, no se puede llegar a ninguna conclusión. Con un método complementario como espectroscopia Raman o difracción de rayos X se podría conocer más acerca de este pigmento.

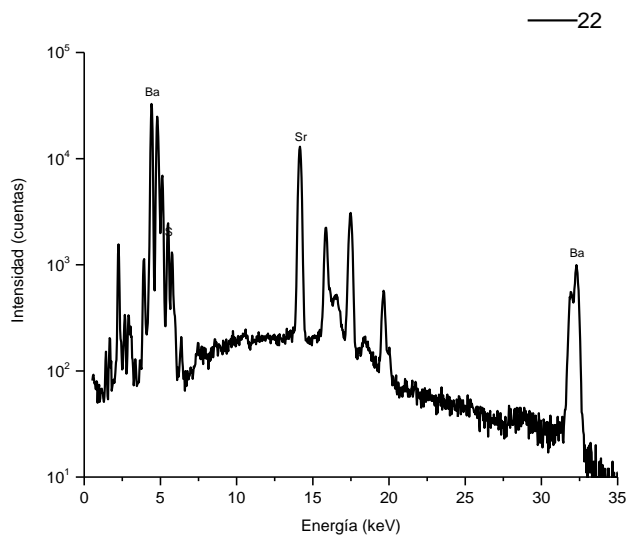


Figura 30. Espectro de fluorescencia de rayos X del pigmento 22

El pigmento 88 es bermellón ya que en su mayoría está compuesto por mercurio y azufre. El pigmento 287 tiene un alto contenido en plomo, por lo que probablemente se trata de minio. Por otra parte, el pigmento 272 tiene un alto contenido de azufre, que, en ausencia de arsénico o mercurio, podría deberse a la presencia de sulfato de bario, también presente. Este pigmento tiene casi la misma composición que el pigmento 22, por lo que también se sugiere analizar con métodos complementarios.

7.2- Naranjas

En el caso de los naranjas que están justo en el área de transición entre los pigmentos rojos y amarillos, no se hizo una subclasificación, por una parte para simplificar el análisis, pero también porque sólo fueron dos pigmentos los que se encontraron en esa longitud de onda. Este grupo está formado únicamente por dos muestras (figura 31).

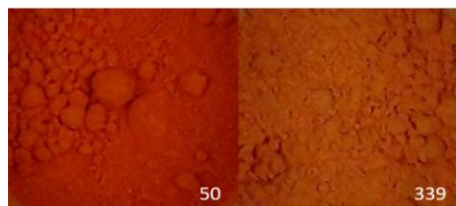


Figura 31. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "naranjas"

7.2.1- Colorimetría

Las mediciones de estos pigmentos anaranjados se muestran en las figuras 32 y 33.

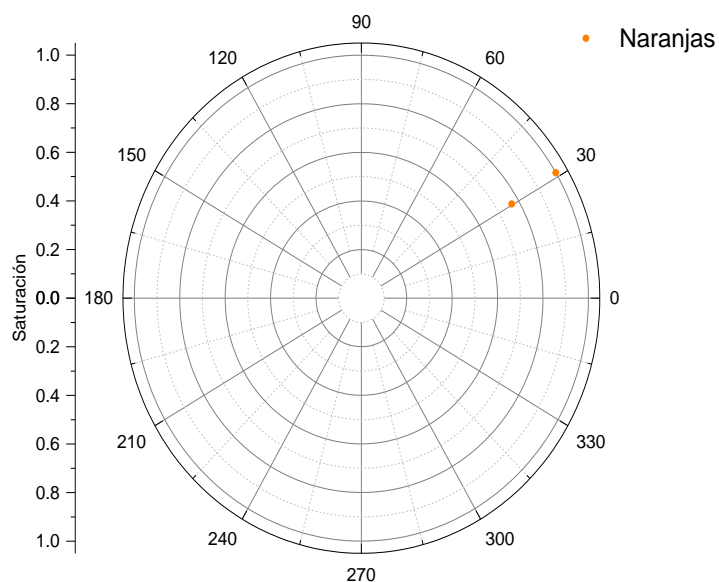


Figura 32. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos clasificados como "naranjas"

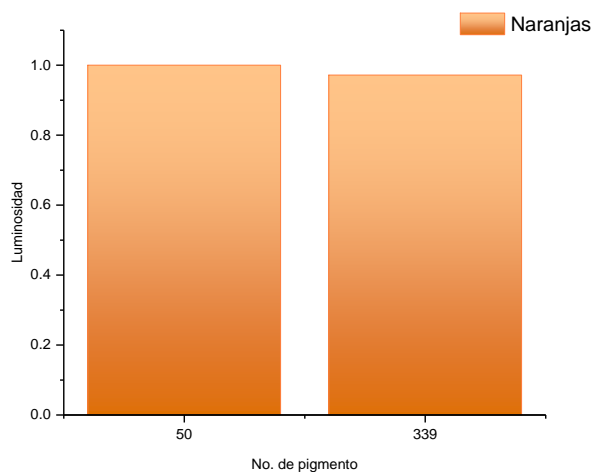


Figura 33. Representación de la luminosidad para cada uno de los pigmentos clasificados como "naranjas"

7.2.2- Fluorescencia de rayos X

El elemento con mayor presencia en ambos pigmentos (figura 34), que puede ser el responsable de darles color, es el plomo, lo que sugiere que se trata de un óxido de plomo, probablemente minio ($2\text{PbO} \times \text{PbO}_2$). El pigmento 50 se diferencia por

tener mercurio en su composición lo cual indica que puede tener también bermellón (HgS), mientras que el calcio predomina en el 339. En la imagen de luz visible de ambos pigmentos se puede observar que el pigmento 339 es considerablemente más claro. Este hecho, junto con la detección de calcio y, en menor medida, de azufre, puede estar relacionado con la adición de sulfato o carbonato de calcio – o una mezcla de los dos – para aclarar el color.

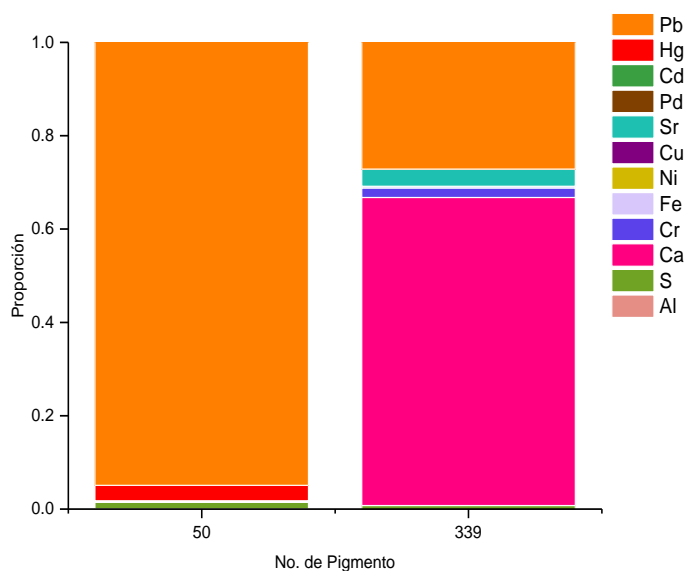


Figura 34. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "naranjas"

7.3- Marrones

Se encontraron dos subgrupos dentro de esta clasificación, los cafés oscuros, formados por 14 muestras, y los ocre cafés por 41, dando un total de 55 muestras.

7.3.1- Colorimetría

Las mediciones colorimétricas de estos pigmentos se muestran en la figura 35:

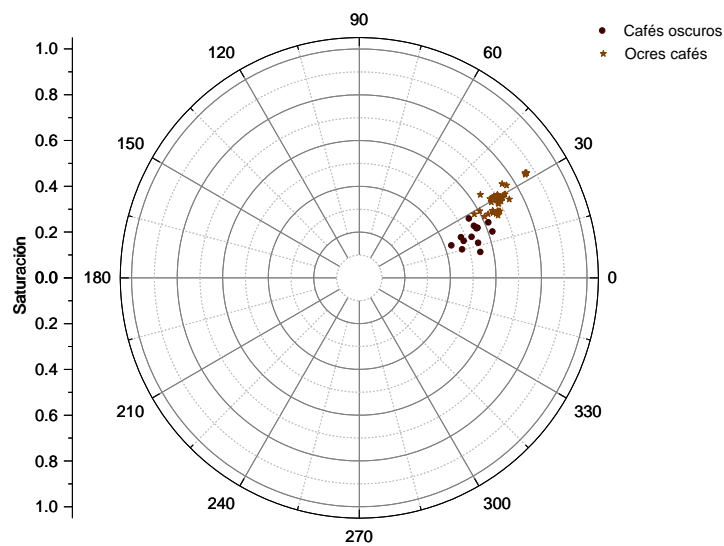


Figura 35. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos clasificados como "marrones"

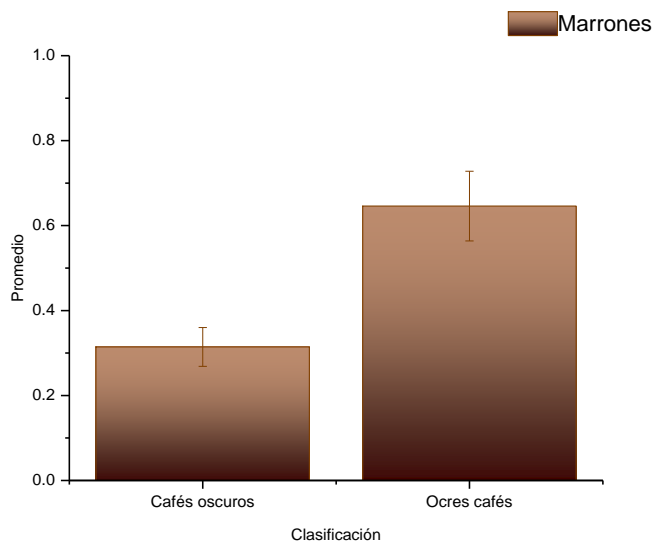


Figura 36. Promedios de luminosidad en los pigmentos marrones

7.3.2-Fluorescencia de rayos X

7.3.2.1- Cafés oscuros

En todos los casos (figura 37 y 38), el elemento predominante es el hierro, lo cual indica la presencia de óxido de hierro (III) como colorante. En los pigmentos 3, 40, 53, 106, 131 y 175 se observa una cantidad considerable de manganeso lo cual podría significar la presencia de marrón de manganeso ($Mn^{3+}O(OH)$) también como colorante. En algunos casos como en los pigmentos 92, 100, 135 y 148 se encuentran plomo y arsénico, sin embargo, el porcentaje de ellos es demasiado bajo (menos del 2%) por lo que se pueden considerar como elementos menores. La presencia de azufre y calcio se puede deber a la adición de sulfato de calcio, mientras que en el pigmento 135 se puede observar cobre, que bien podría tratarse de pardo de cobre ($Cu_2[Fe(CN)_6]$) o simplemente de un elemento traza debido a su bajo porcentaje.

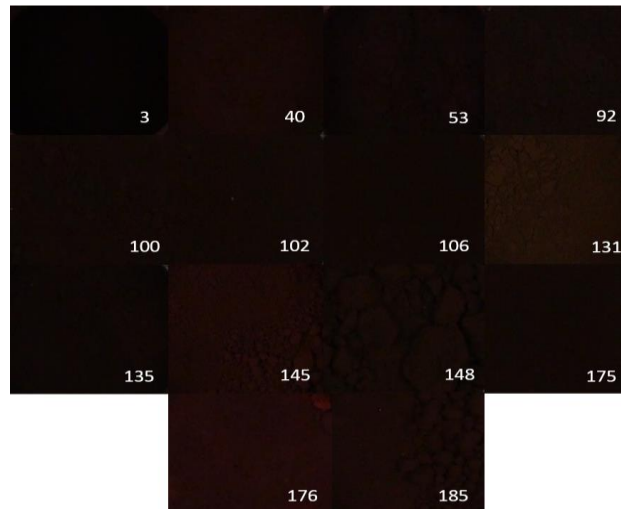


Figura 37. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "café oscuros"

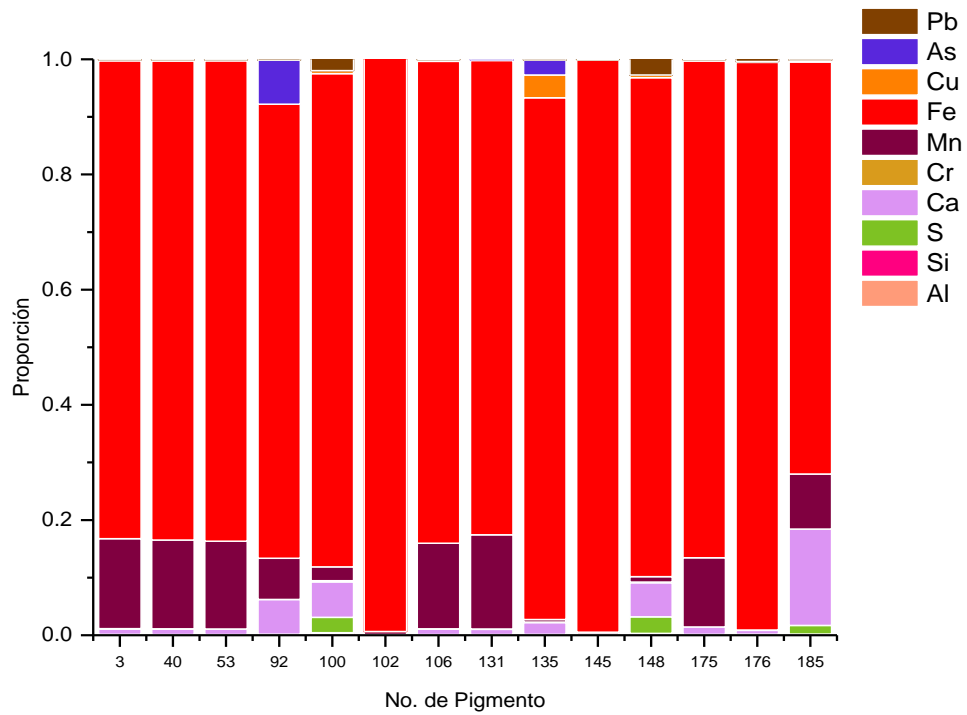


Figura 38. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "café oscuros"

7.3.2.2- Ogres cafés

Como en los casos (figura 39 y 40), es claro que se trata de óxidos de hierro, pero debido a su coloración, no se puede saber con certeza si se trata de óxido de hierro (II) que es más bien amarillo, o de óxido de hierro (III) que es rojizo o si se trata de una mezcla de ambos, ya que la fluorescencia de rayos X sólo brinda información sobre la composición elemental. Para saber con certeza qué estado de oxidación posee el hierro en cada uno sería necesario aplicar otro método analítico, por ejemplo espectroscopia Raman.

Algunos pigmentos de este grupo poseen diferentes proporciones de calcio, manganeso, arsénico y plomo, que por su bajo porcentaje se pueden catalogar como elementos traza.

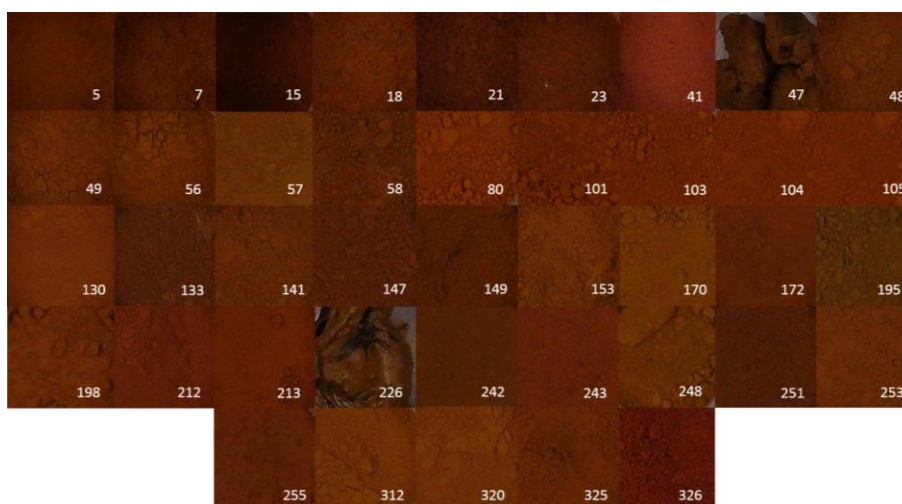


Figura 39. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "ogres cafés"

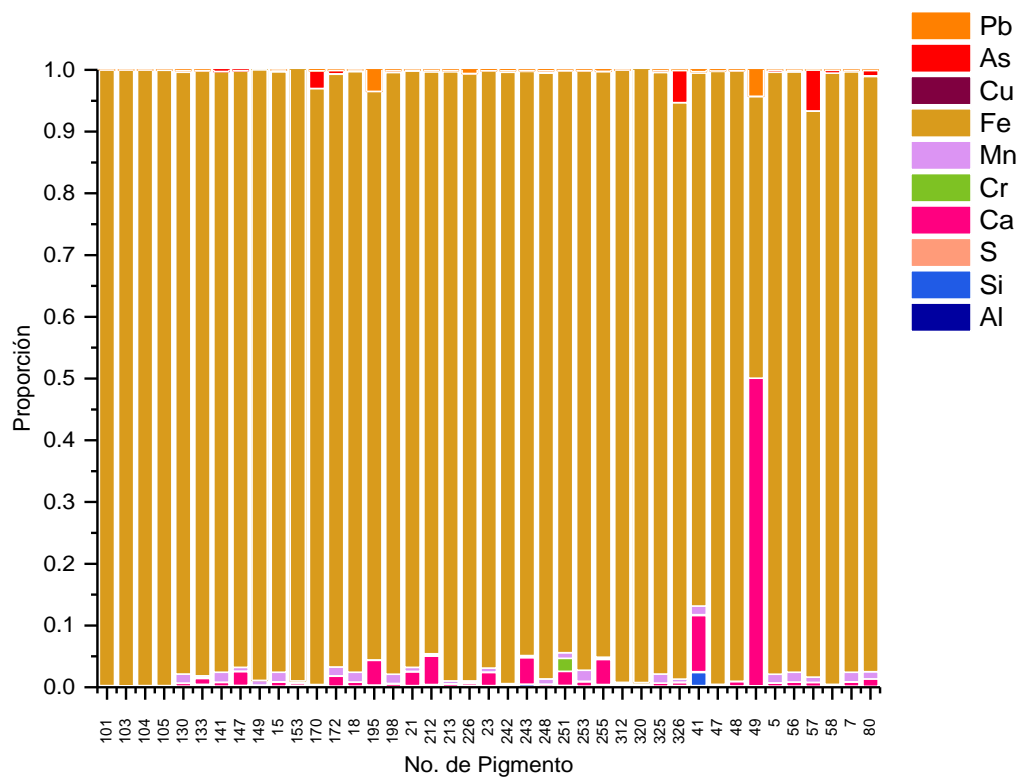


Figura 40. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "ocres cafés"

7.4- Amarillos

En este caso no se hicieron subclasificaciones ya que el área del círculo cromático en la que se encuentran está bien delimitada. Hay 47 pigmentos dentro de este grupo (figura 41).

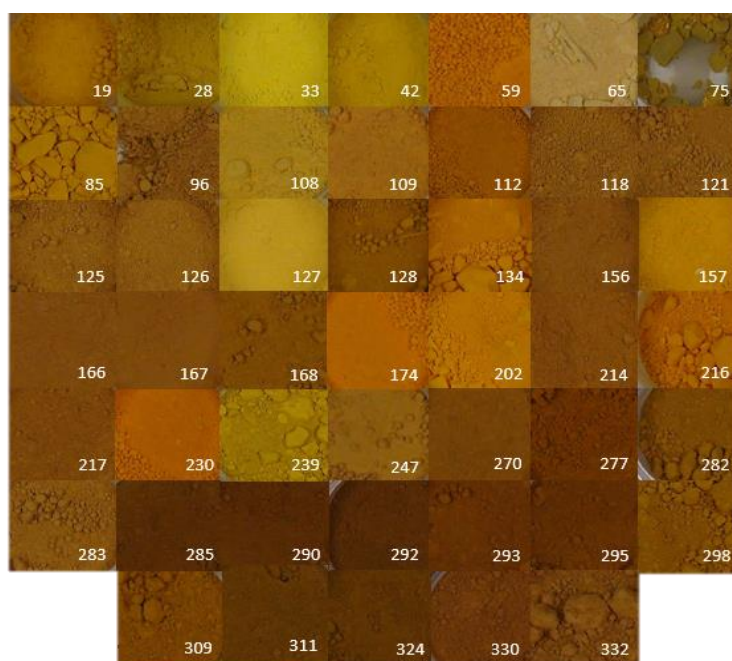


Figura 41. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "amarillos"

7.4.1- Colorimetría

Las mediciones de los pigmentos amarillos se muestran en la figura 42.

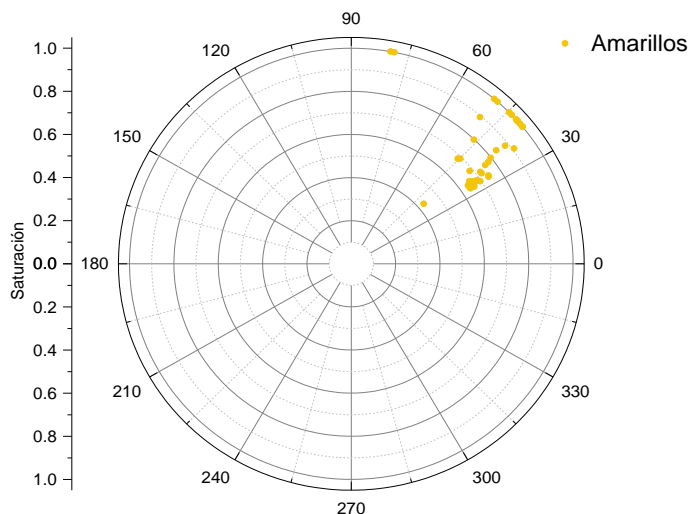


Figura 42. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos clasificados como "amarillos"

7.4.2- Fluorescencia de rayos X

En este grupo hay muchas variantes (figura 43). En primer lugar, se pueden agrupar los pigmentos que tienen en mayor proporción hierro que son el 118, 121, 125, 126, 128, 156, 166, 167, 96, 214, 217, 247, 270, 277, 282, 283, 285, 290, 292, 293, 295, 309, 311, 324, 330 y 332. Todos ellos tienen elementos menores y traza en muy baja proporción, por lo que lo más probable es que la coloración sólo provenga del óxido de hierro. Debido a que la coloración de estos pigmentos es amarilla como lo dicen los resultados de la colorimetría, se espera que sea óxido de hierro (II), lo cual indicaría que se trata de amarillos marte ($\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_n$) o de ocre amarillos ($\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_n$).

El siguiente subgrupo es el que contiene en mayor proporción cadmio. En todos estos pigmentos también hay presencia de azufre, lo cual indica que se trata de

amarillos de cadmio (CdS). En este subgrupo se encuentran los pigmentos 112, 134, 157, 59, 85, 174, 202, 216 y 230.

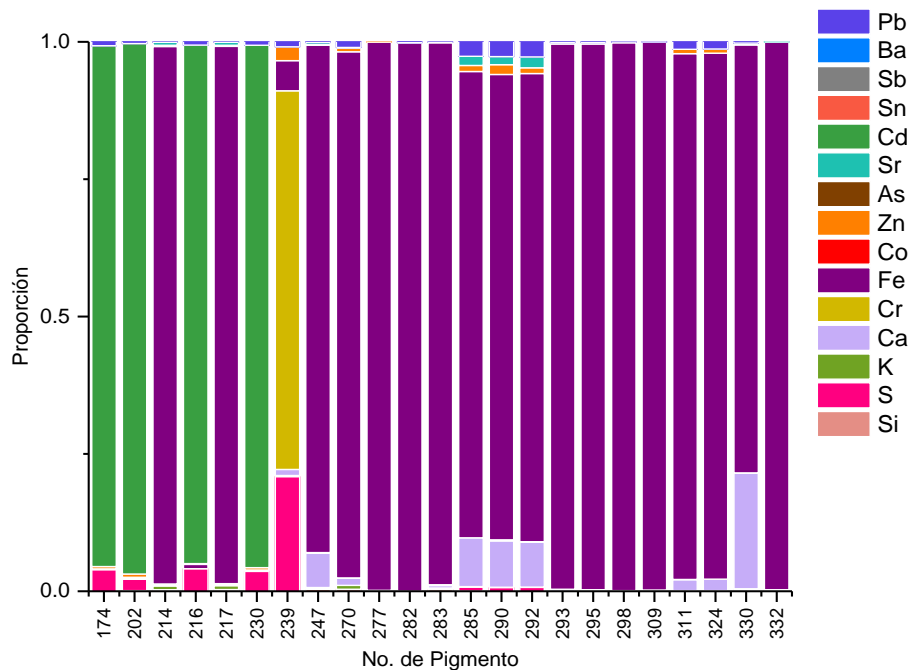


Figura 43. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "amarillos"

Los siguientes pigmentos con proporciones y elementos similares son los pigmentos 19 y 42 que tienen en su composición Pb, Sr, Cr, Ca y S. Debido a su composición se puede asumir que se trata de una mezcla de amarillo de estroncio con amarillo de París ($\text{SrCrO}_4 + \text{PbCrO}_4$). El calcio y el azufre pueden deberse a una carga de sulfato de calcio. La razón de que exista una gran proporción de plomo en comparación al cromo que aparece en ambos compuestos, se puede deber también a una carga añadida de blanco de plomo ($2\text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_2$). El pigmento 33 se trata muy probablemente de amarillo de París (PbCrO_4), mientras que para el pigmento 28 no se puede sacar una conclusión con los datos obtenidos hasta ahora. Los siguientes pigmentos con composición similar son los pigmentos 108 y 127 (figura 44). Podemos observar que también tienen un poco de cadmio y azufre, por lo que se puede asumir que se trata de una mezcla de amarillo de cadmio con amarillo Nápoles ($\text{CdS} + \text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) debido al plomo y al antimonio presentes. El pigmento 109 tiene los mismos elementos que los pigmentos anteriores, sólo que

tiene una muy baja cantidad de Zn, lo cual se puede deber a que son tierras que provienen de diferentes lugares.

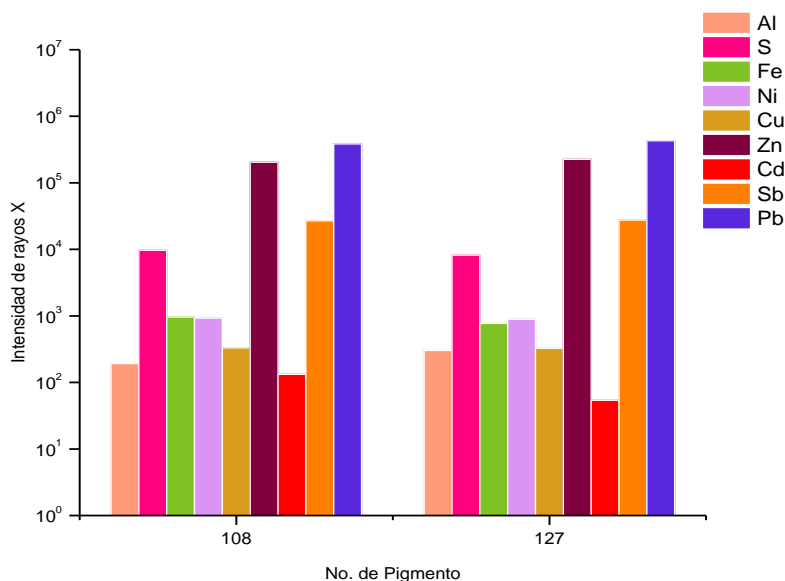


Figura 44. Composición elemental de los pigmentos 108 y 127

Analizando con detenimiento el pigmento 65 (figura 45), se encuentran todos los elementos que en teoría podrían contribuir a la composición de colorantes amarillos, como el Sr, Zn, Ba, sin embargo no se encuentra cromo, que es un elemento presente en estos tres pigmentos (SrCrO_4 , ZnCrO_4 , BaCrO_4) por lo que se interpretarán como cargas minerales, aun así se observa la presencia de Cd, S y Fe por lo que se puede tratar de una mezcla de amarillo de cadmio (CdS) con algún ocre amarillo ($\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_n$) o con amarillo marte ($\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_n$).

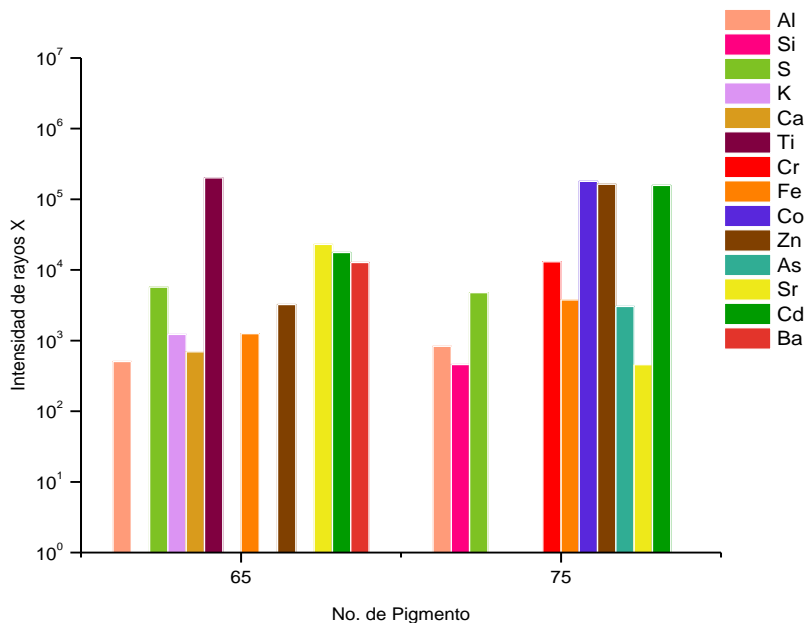


Figura 45. Composición elemental de los pigmentos 65 y 75

Por otro lado (figura 45), el pigmento 75 tiene en su composición Zn, Sr y Cr que son los elementos que contienen el amarillo de zinc ($ZnCrO_4$) y el amarillo de estroncio ($SrCrO_4$). También se identificó cadmio, arsénico y azufre, lo cual se debe probablemente a la presencia tanto de amarillo de cadmio (CdS) como de oropimente (As_2S_3). Igualmente posee hierro, por lo que puede contener además un ocre amarillo ($FeO(H_2O)_n$) y tiene una alta cantidad de cobalto que refleja su contenido en amarillo de cobalto ($K_3[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$). Estos resultados indican que esta muestra es una mezcla de diversos pigmentos. Cuando se observa la imagen visible (figura 45) de esta muestra se puede ver que en realidad no es un pigmento sino que pareciera tratarse de trozos de pintura desprendidos de alguna superficie, lo que podría explicar su particular composición.

7.5- Verdes

En este caso los grupos formados son claros, incluso obviando la luminosidad, por lo que este valor puede descartarse. Se pueden clasificar en cuatro categorías; los

verdes secos con 13 muestras, los verdes limón con 2, los verdes bandera con 4 y los verdes esmeralda con 9, dando un total de 28 muestras de color verde.

7.5.1-Colorimetría

La mediciones para todos los pigmentos verdes se muestran en la figura 46 y 47.

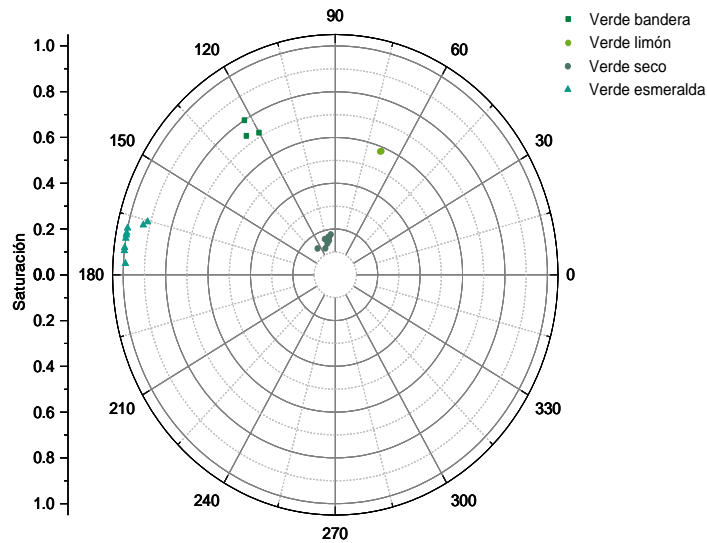


Figura 46. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos clasificados como "verdes"

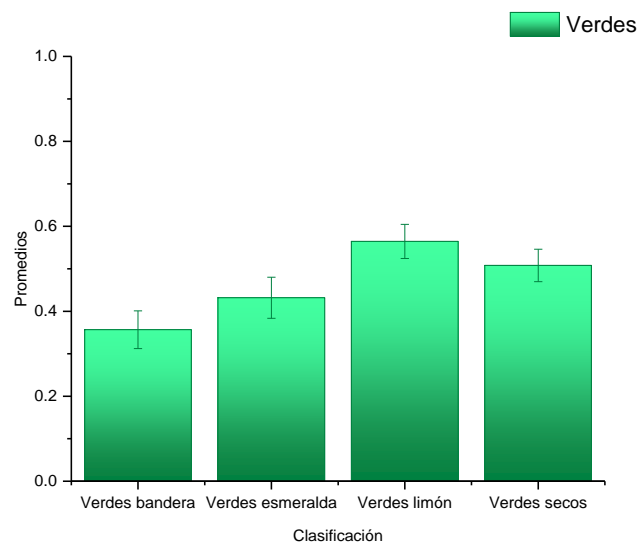


Figura 47. Promedio de la luminosidad para los pigmentos verdes

7.5.2- Fluorescencia de rayos X

7.5.2.1- Verdes secos

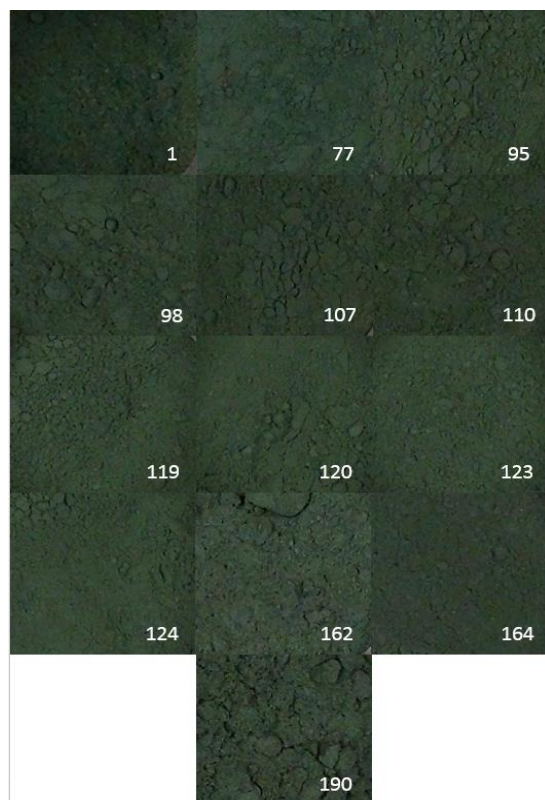


Figura 48. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "verdes secos"

En este grupo de pigmentos se observa que la composición elemental en casi todos ellos es la misma (figura 48), siendo el elemento más abundante el hierro, aunque también se puede observar potasio, silicio y calcio por lo que puede tratarse de glauconita $((K,Na)(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+})(Fe^{3+},Al)(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2)$ o celadonita $(KMgFe^{3+}Si_4O_{10}(OH)_2)$. Con un análisis de XRD se podría saber con certeza cuál de estos compuestos es el correcto.

Los pigmentos 162 y 190 tienen una mayor cantidad de calcio, pero dado que también tienen hierro es posible que el colorante sea el mismo y que también se trate de un mineral como los mencionados anteriormente, pero cortado con calcio. En cuanto a la colorimetría, estos dos pigmentos no se diferencian de los demás fácilmente; todos tienen valores de luminosidad entre 0.4 y 0.6, así, se sugiere complementar estos resultados con análisis complementarios como difracción de rayos X o espectroscopia Raman.

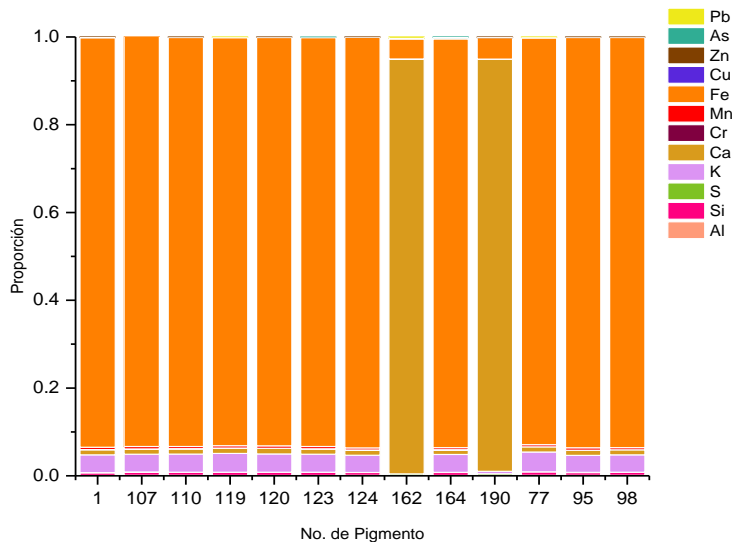


Figura 49. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "verdes secos"

7.5.2.2- Verdes limón

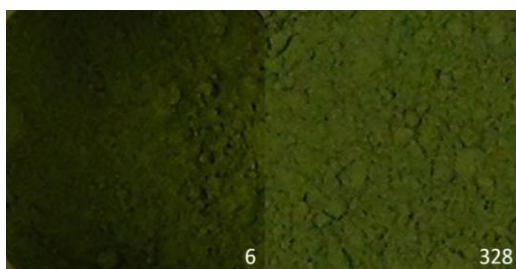


Figura 50. Fotografía con luz visible de los pigmentos clasificados como "verdes limón"

Ambos pigmentos tienen bario y azufre lo que puede significar que tienen una base de barita (figura 51). También tienen un gran contenido en plomo y estroncio, elementos característicos del amarillo de París (PbCrO_4) y del amarillo de estroncio (SrCrO_4), pero debido a la falta de cromo en su composición, no se puede saber con certeza si se trata de alguna mezcla de amarillos con azules. Además, entre los azules no son característicos estos dos elementos (Pb y Sr) y tampoco se

identificaron elementos característicos de pigmentos azules, por lo que no es seguro que se trate de una mezcla. Podría tratarse de algún pigmento orgánico verde, pero el verde orgánico más común es la ftalocianina de cobre, metal que tampoco aparece en la composición. Con la información obtenida de los espectros de fluorescencia tampoco se puede descartar la presencia de algún pigmento orgánico (figura 52). En este caso no se puede concluir nada acerca de estos pigmentos por lo que se necesita realizar estudios complementarios como espectroscopia Raman, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja, para reunir más información que ayude a la caracterización de estos dos pigmentos.

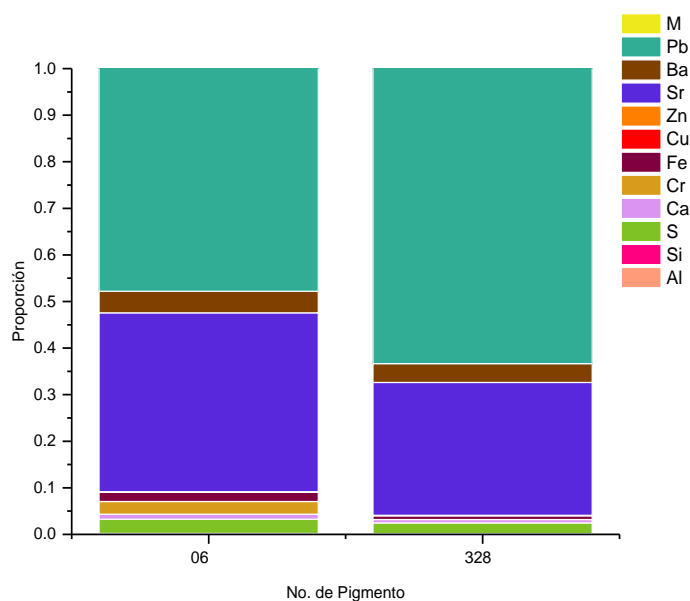


Figura 51. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "verdes limón"

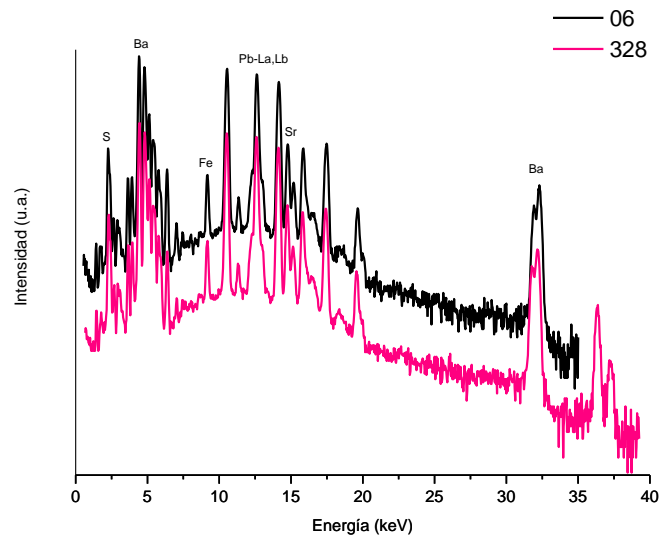


Figura 52. Espectro de fluorescencia de rayos X de los pigmentos 06 y 328

4.5.2.3- Verdes bandera

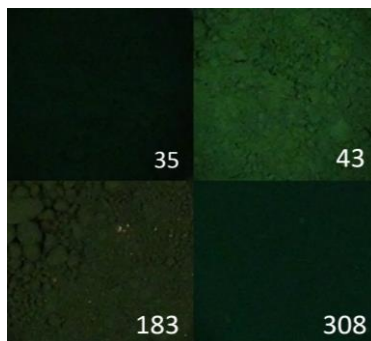


Figura 53. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "verdes bandera"

En este caso encontramos un grupo de pigmentos con composiciones muy diferentes entre sí (figura 54). El pigmento 183 tiene casi en su totalidad cromo por lo que puede tratarse de un óxido de cromo (III) o una tierra verde (CrO). El pigmento 308 tiene una cantidad considerable de cromo, pero contiene hierro y plomo también por lo que se esperaría que sea un verde generado por una mezcla, y por su composición se puede asumir que se trata de verde de cromo ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4$). Es necesario analizar más a fondo el pigmento 35 ya que por la cantidad tan grande de calcio, se esperaría que la tonalidad verde proviniera de un colorante orgánico, como ya se discutió en el epígrafe anterior.

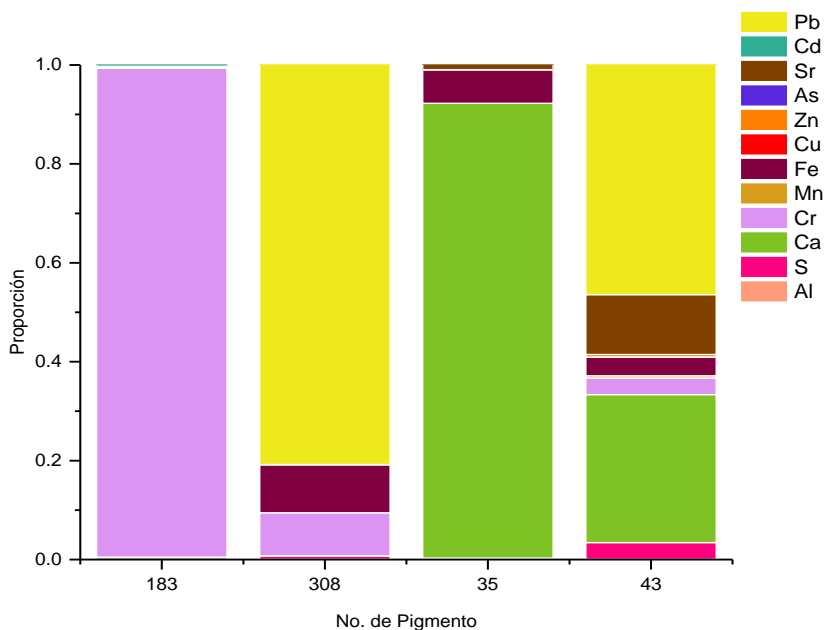


Figura 54. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "verdes bandera"

El pigmento 43 también es un caso raro ya que sus elementos principales son Sr, Pb, Fe y Cr por lo que podría bien ser una mezcla entre azul de Prusia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$), amarillo de estroncio (SrCrO_4) y amarillo de París (PbCrO_4), pero un análisis más amplio permitiría corroborar esta hipótesis.

7.5.2.4- Verdes esmeralda

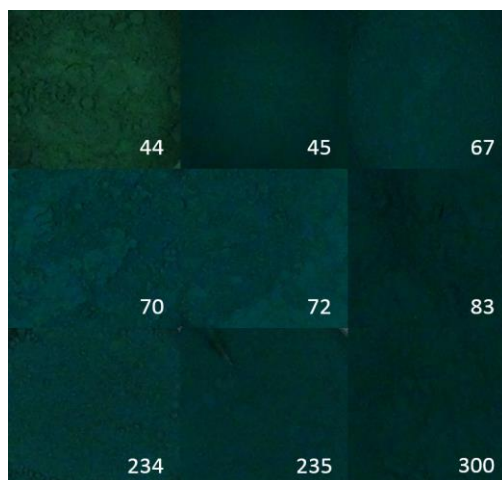


Figura 55. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "verdes esmeralda"

En este grupo (figura 56) llaman la atención los pigmentos 300, 45, 67 y 70 ya que todos poseen como elemento mayoritario al cromo, por lo que debe tratarse de óxidos de cromo (Cr_2O_3 / CrO). El pigmento 234 tiene también al cromo como elemento mayoritario sin embargo posee también manganeso que bien podría ser una mezcla entre un óxido de cromo y azul de manganeso ($(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$), aunque sería raro ya que su producción no fue común en el siglo XX.

El pigmento 235 salta a la vista por la gran cantidad de manganeso en su composición (figura 57), lo cual no es usual y requiere un análisis complementario. En cuanto a los pigmentos 72 y 83 se pueden observar similitudes entre ellos, tienen la misma proporción de manganeso, calcio y arsénico y diferentes proporciones de otros elementos menores. Sin embargo, no se puede aseverar de qué pigmento se trata. Hacen falta también análisis complementarios para llegar a una conclusión acerca de su composición.

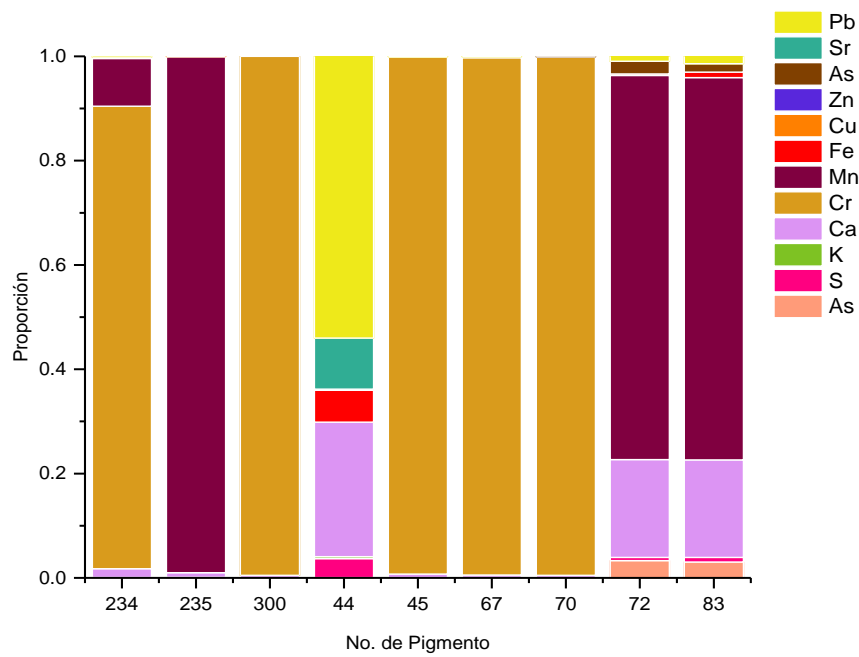


Figura 56. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como “verdes esmeralda”

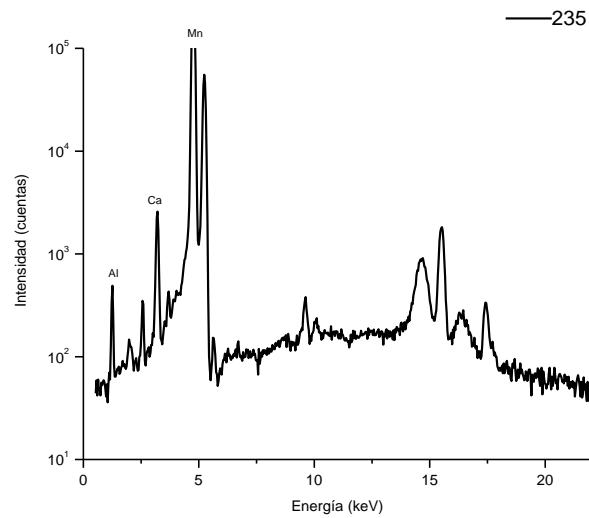


Figura 57. Espectro de fluorescencia de rayos X del pigmento 235

7.6- Turquesa

Los colores turquesa no se incluyeron en ninguna clasificación debido a que se encuentran justo en el punto de transición entre los verdes y los azules. Dentro de esta categoría se tienen 5 muestras.

7.6.1-Colorimetría

Las mediciones correspondientes se muestran en la figura 58 y 59:

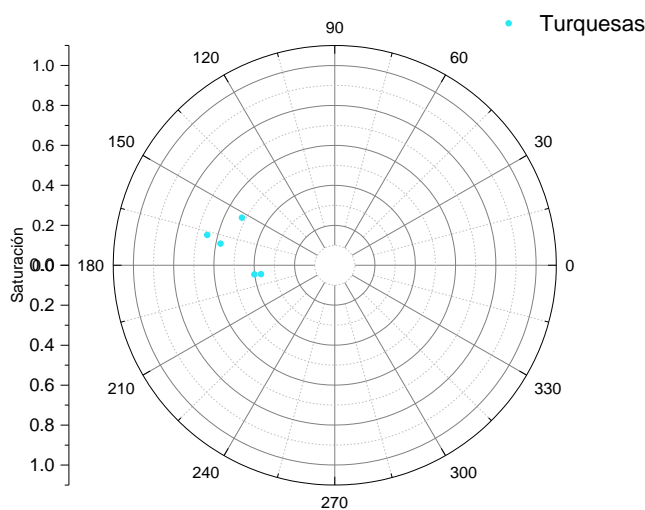


Figura 58. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos clasificados como "turquesas"

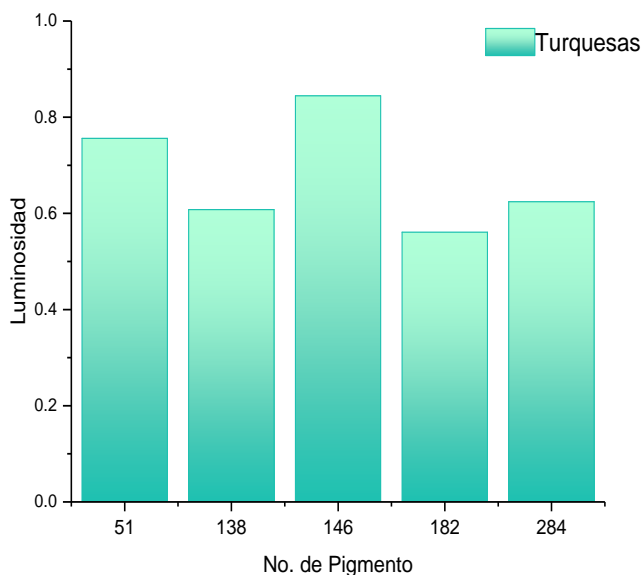


Figura 59. Representación de la luminosidad para cada uno de los pigmentos clasificados como "turquesas"

7.6.2- Fluorescencia de rayos X

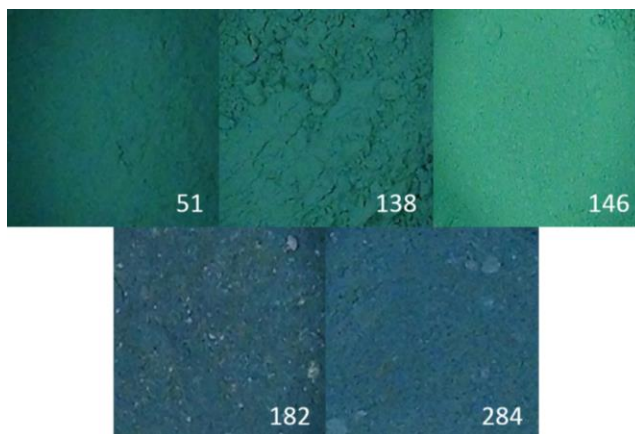


Figura 60. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "turquesas"

En este caso (figuras 60 y 61), el pigmento 138 tiene bario y azufre, lo cual de nuevo puede significar la presencia de barita, además tiene una gran cantidad de cromo, por lo que se infiere que se tiene un óxido de cromo (II) o (III) y un amarillo de estroncio (SrCrO_4) también por la proporción de este último elemento en su composición. El pigmento 146 bien podría ser un pigmento verde de cobre como

verde de malaquita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) o verdigris ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) mezclado con oropimente (As_2S_3) o con rejalgá (As_4S_4) que es un poco más rojizo. Es complicado saber exactamente de qué compuesto de cobre se trata exclusivamente con fluorescencia de rayos X por lo que se sugiere hacer análisis complementarios, en este caso podría ser difracción de rayos X. También podría tratarse de verde de París ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$), ya que este pigmento contiene ambos elementos químicos pero dado a que es en extremo venenoso y fue discontinuado su uso como pigmento, es poco probable.

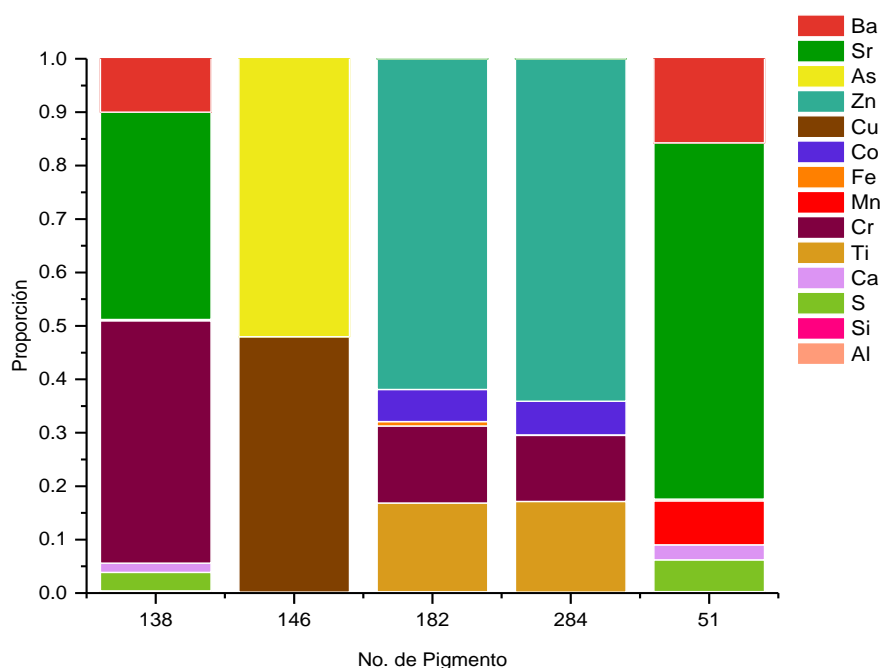


Figura 61. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "turquesas"

Los pigmentos 182 y 284 son relativamente similares, la única diferencia es que el primero tiene hierro. Sus principales elementos son Zn, Ti, Cr y Co. Dado que todos los pigmentos azules de cobalto poseen algún otro elemento característico como As o Sn, y aquí no se observa, es probable que se trate de un verde de cobalto (CoO x ZnO). Esta suposición se confirma por la presencia de zinc en la composición. Es probable también que se tenga un poco de amarillo de zinc (ZnCrO_4), lo cual explicaría la presencia de cromo, mientras que el titanio probablemente sea una

carga con blanco de titanio (TiO_2) o una impureza. El pigmento 51 puede ser una mezcla entre amarillo de estroncio (SrCrO_4) y azul de manganeso ($(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$).

7.7- Azules

Los azules se encuentran muy bien delimitados en los resultados experimentales, por lo que se dejaron en una sola clasificación. Se tienen 29 muestras en la categoría azules.

7.7.1- Colorimetría

Las mediciones correspondientes se muestran en la figura 62 y 63:

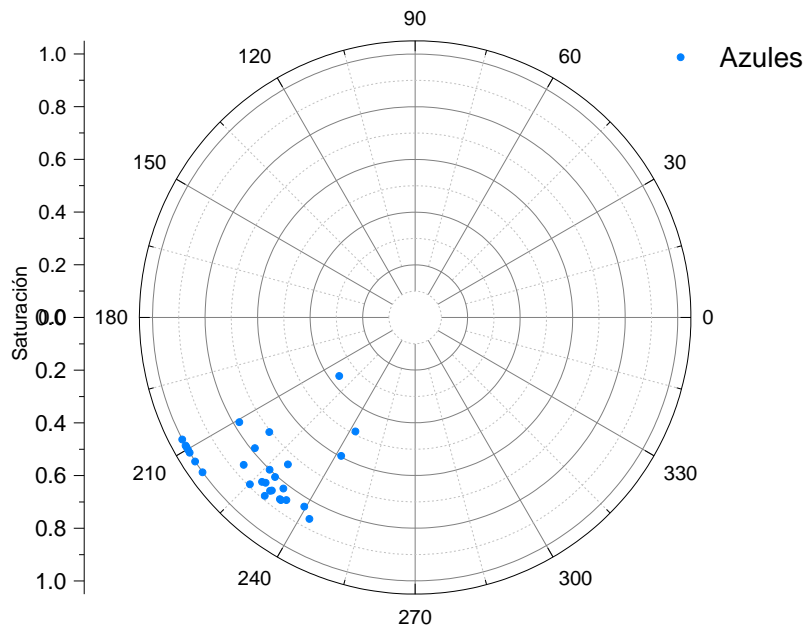


Figura 62. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos clasificados como "azules"

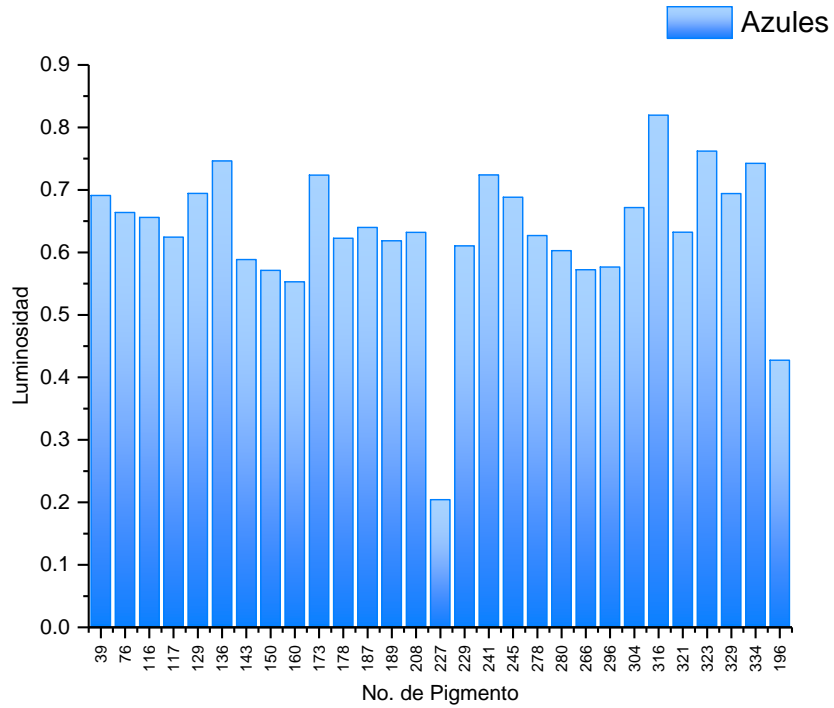


Figura 63. Representación de la luminosidad para cada uno de los pigmentos clasificados como "azules"

7.7.2- Fluorescencia de rayos X

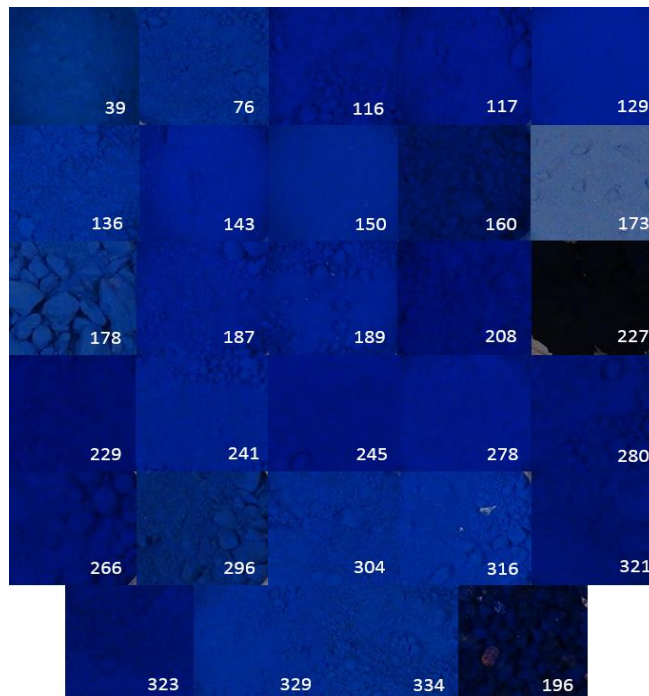


Figura 64. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "azules"

En los pigmentos azules se pueden distinguir diferentes agrupaciones (figura 65). En un principio están los pigmentos 136, 150, 178, 304, 329, 334 y 76 que tienen en casi el 100% de su composición cobalto por lo que debe tratarse de azul de cobalto ($\text{CoO} \times \text{Al}_2\text{O}_3$).

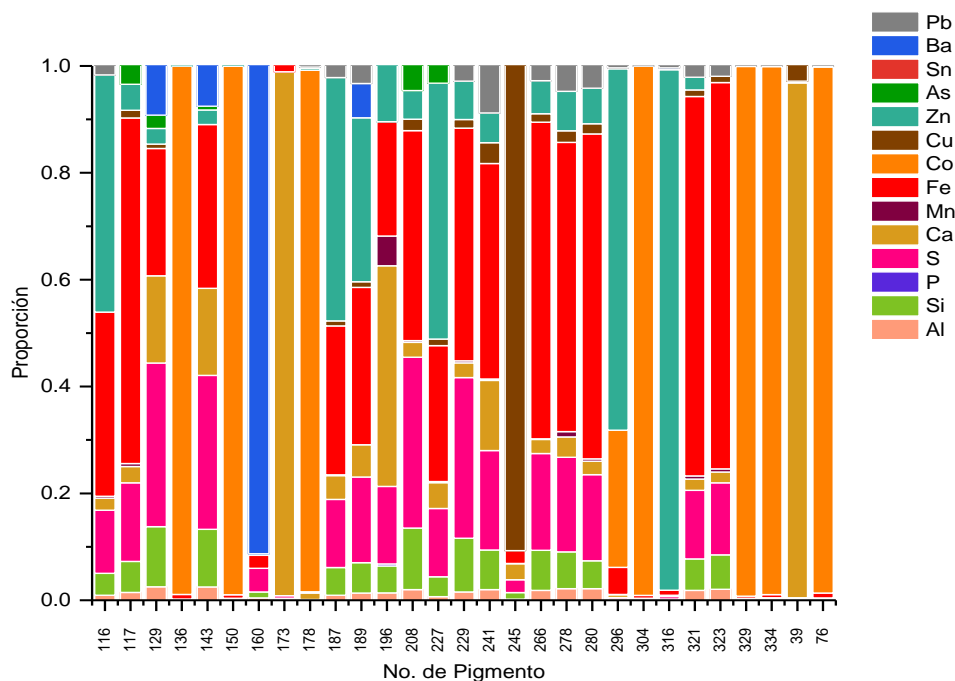


Figura 65. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "azules"

El siguiente grupo que tiene parecido en composición, más no en la proporción de los elementos, es aquel compuesto por los pigmentos 116, 117, 129, 143, 187, 189, 196, 208, 227, 229, 241, 266, 278, 280, y 323. Estos pigmentos tienen en su composición Zn, Fe, Ca, S, Si y Al principalmente. En algunos casos tienen más elementos, pero en cantidades muy pequeñas. De estos elementos, el que tiene más probabilidad de ser la sustancia colorante es el hierro, ya que por su proporción comparada a la de los demás elementos resulta dominante, es importante recalcar que el fondo de sus espectros es bastante alto, lo que sugiere la presencia de un compuesto orgánico como es el caso del azul Prusia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, Figura 66). Es importante recordar que el azul de Prusia solía rebajarse ya que tenía un gran poder colorante; esto explicaría por qué la variabilidad en su composición. No debe de

descartarse que sean una mezcla entre azul de Prusia y azul ultramar ($3\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 2\text{Na}_2\text{S}$) por su contenido en azufre, aluminio y silicio.

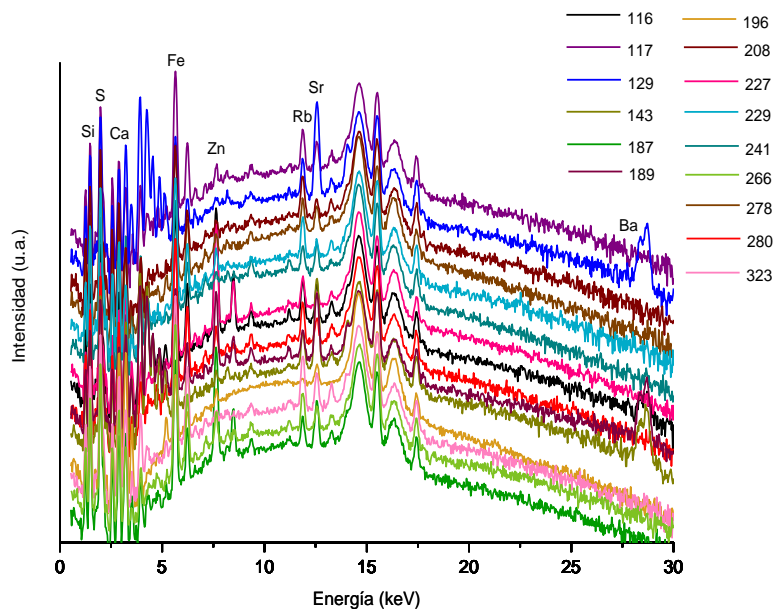


Figura 66. Espectros de fluorescencia de rayos X de los pigmentos 116, 117, 129, 143, 187, 189, 196, 208, 227, 229, 241, 266, 278, 280 y 323

El tercer grupo es el que tiene calcio como elemento predominante, es decir el grupo que posee los pigmentos 173 y 39. En este grupo no se puede llegar a una conclusión acerca del pigmento del que se trate porque el calcio no tiene pigmentación azul. Probablemente se trate de un colorante orgánico y se necesitan otras técnicas de análisis para identificarlo.

Al observar sus espectros de fluorescencia se observa la gran cantidad de calcio presente, sin embargo en el pigmento 39 es muy evidente la presencia de cobre mientras que el 173 de hierro, por lo que posiblemente estos dos pigmentos se encuentren cortados por carbonato de calcio o sulfato de calcio en el segundo caso.

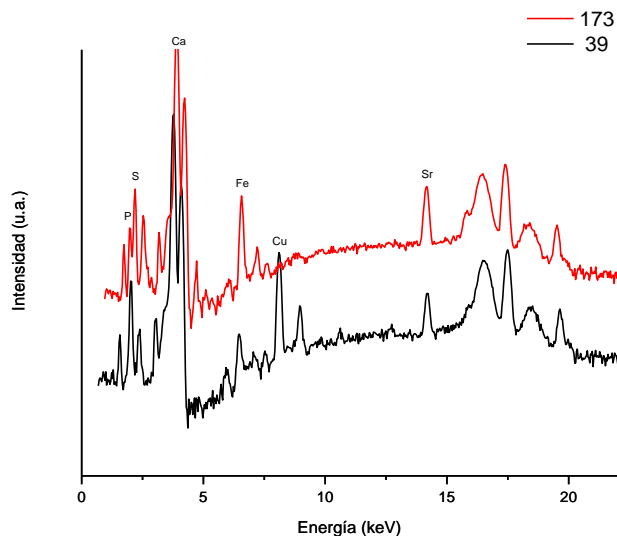


Figura 67. Espectros de fluorescencia de rayos X de los pigmentos 39 y 173

El cuarto grupo está integrado sólo por el pigmento 245. Su elemento principal es cobre por lo que hay cuatro principales opciones. Bien podría tratarse de azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), de azul de Bremen ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), de azul de Egipto ($\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$) o de ftalocianina de cobre (ver anexo I).

La ausencia de un intenso fondo (figura 68) en los espectros de fluorescencia no sugiere la presencia de un colorante orgánico – como en otros casos – por lo que es menos probable que se trate de ftalocianina de cobre. La presencia de elementos secundarios como el silicio y el calcio pueden indicar que se trata de azul de Egipto, aunque sería muy extraño encontrar este pigmento ya que en el siglo XX más bien se replicaba este tono con pigmentos orgánicos. Sin embargo, no se descarta esta posibilidad. Por último, el pigmento 160 tiene una gran cantidad de bario y también contiene hierro por lo que probablemente se trate también de azul de Prusia con una mayor proporción de barita.

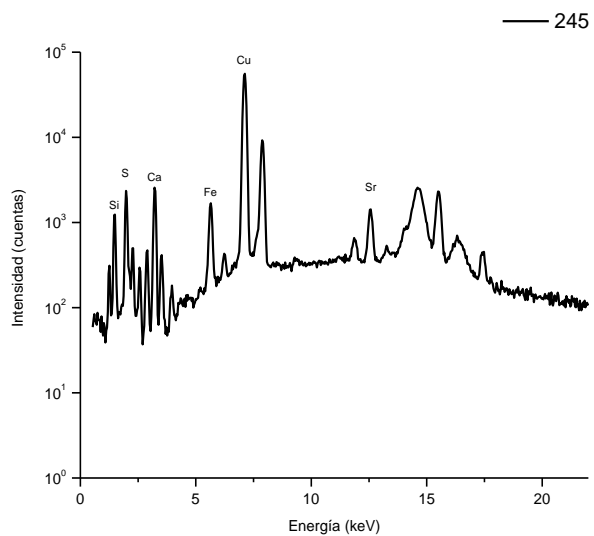


Figura 68. Espectro de fluorescencia de rayos X del pigmento 245

7.8- Morados

Observando los resultados de los pigmentos morados, se pudieron clasificar en dos grupos. El subgrupo morados está formado por 6 muestras mientras que el grupo lilas está formado por 4.

7.8.1- Colorimetría

Las mediciones correspondientes se muestran en la figura 69 y 70:

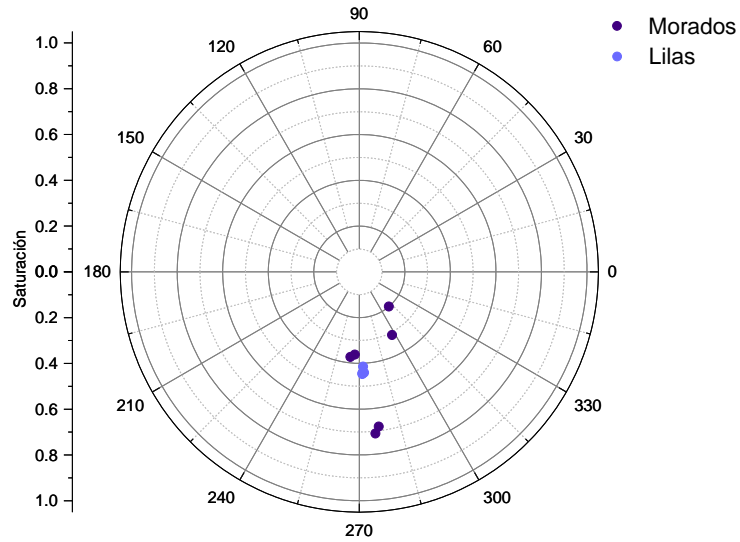


Figura 69. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos clasificados como "morados"

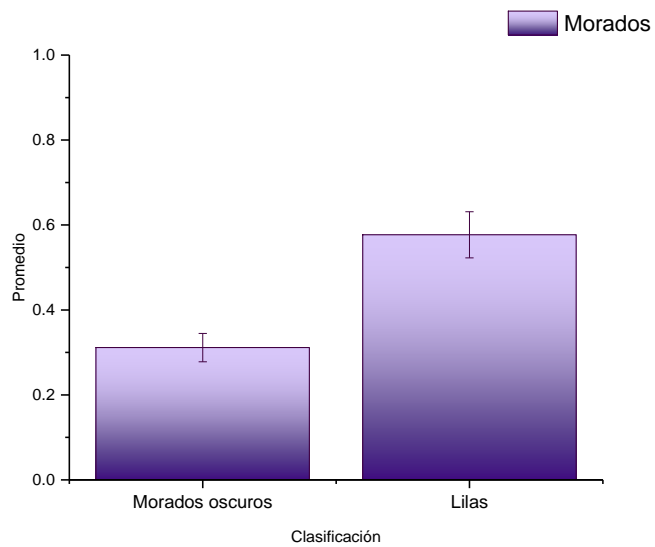


Figura 70. Promedio de la luminosidad de los pigmentos morados

7.8.2- Fluorescencia de rayos X

7.8.2.1- Morados oscuros

En los pigmentos 140, 155 y 261 se tiene en su totalidad hierro y probablemente se trate de hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$), ya que esta tiene tonalidades desde rojo pardo

hasta tonos más violetas (figura 71 y 72). No se descarta la posibilidad de que sea una mezcla entre un óxido de hierro rojo y un pigmento azul de hierro. El pigmento 94 tiene un poco de calcio, lo cual podría ser una impureza del óxido de hierro, o bien es carbonato de calcio, que es blanco, lo cual explicaría la coloración más clara del pigmento. Los pigmentos 221 y 34 se parecen en que ambos contienen plomo, bario, cobalto y hierro. El bario puede provenir de cargas soporte. El pigmento 34 que contiene fósforo, hierro y cobalto, puede deberse a una mezcla de purpurita ($\text{MnPO}_4 \times \text{FePO}_4$) con violeta de cobalto ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$), mientras que el pigmento 221, que también contiene cobalto y hierro, pero no fósforo, requiere de un mayor análisis. Sin embargo, en estos casos, la fluorescencia de rayos X por sí sola no puede determinar el pigmento del que se trata, por lo que se requiere hacer análisis complementarios a todos los pigmentos. Uno bastante útil sería la difracción de rayos X para identificar el tipo de estructura cristalina que tiene cada pigmento.

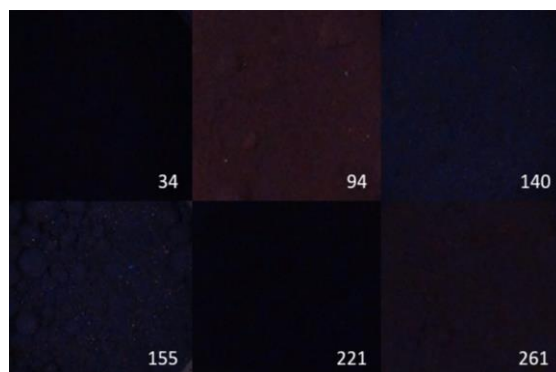


Figura 71. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "morados"

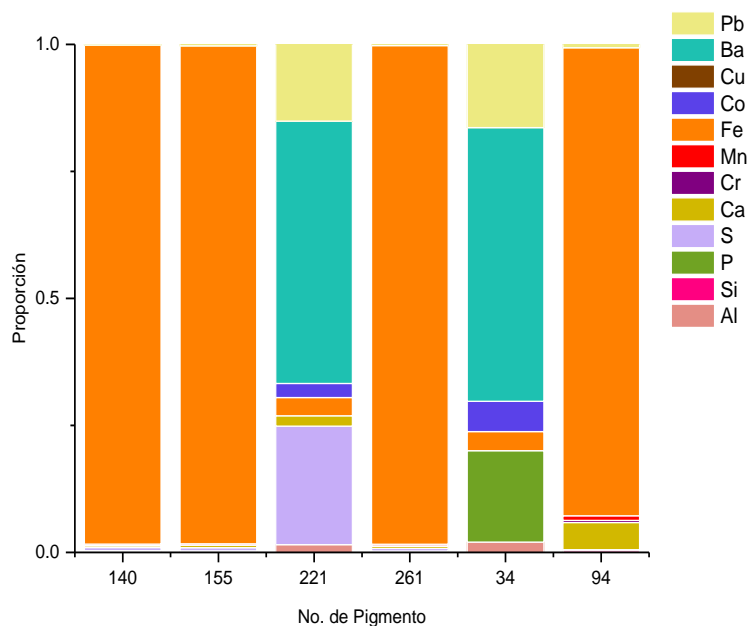


Figura 72. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "morados"

7.8.2.2- Lilas

Se pueden apreciar similitudes en los 4 pigmentos (figuras 73 y 74), pero la información que arroja la fluorescencia de rayos X es insuficiente ya que las combinaciones de elementos no corresponden a ningún pigmento violeta o a ninguna posible mezcla entre pigmentos rojos y azules, por lo que no se descarta que se trate de pigmentos orgánicos.

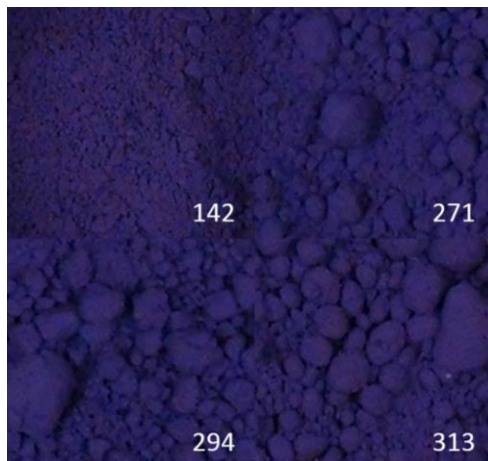


Figura 73. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "lilas"

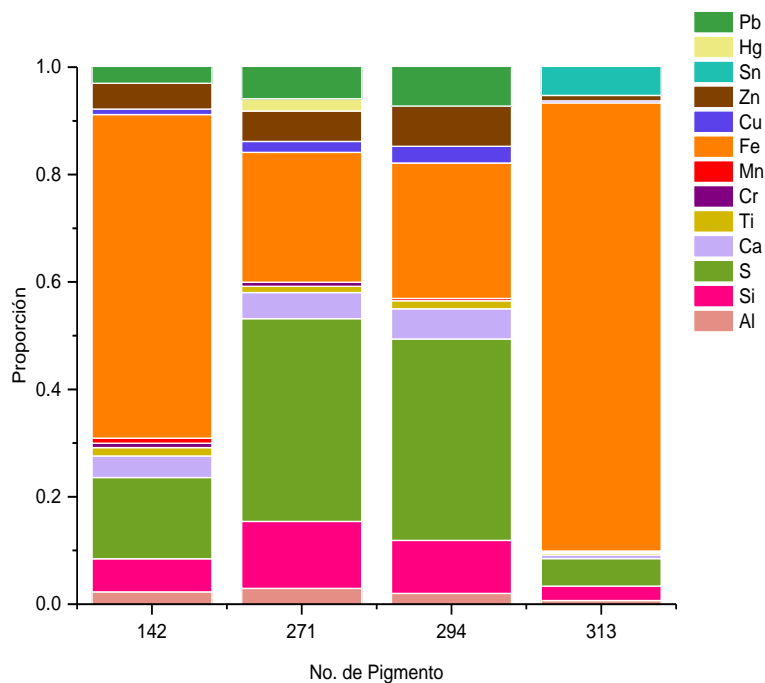


Figura 74. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "lilas"

Como se observa (figura 75), los espectros son básicamente iguales, con excepción con el último que tiene además estaño. Los cuatro muestran un ruido de fondo muy alto por lo que probablemente se trate de un pigmento orgánico, sin embargo, se necesita realizar otro análisis como espectroscopia infrarroja que permita conocer

los grupos funcionales en caso de que efectivamente se trate de un pigmento orgánico.

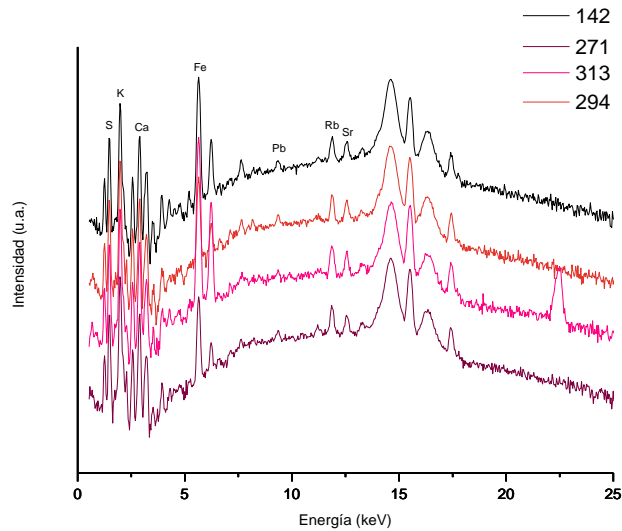


Figura 75. Espectros de fluorescencia de rayos X de los pigmentos 142, 271, 294 y 313

7.9- Blancos

7.9.1- Colorimetría

En esta categoría (figura 76) se incluyeron 12 muestras cuyas mediciones se muestran en la figura 77 y 78.

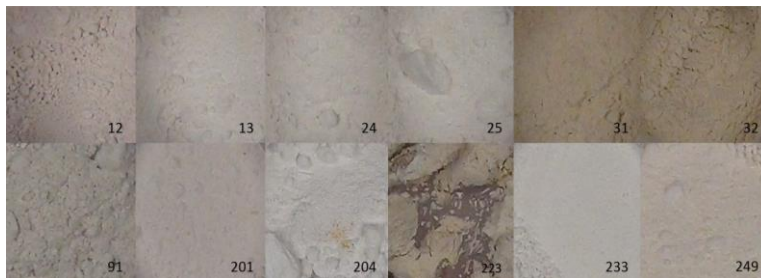


Figura 76. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "blancos"

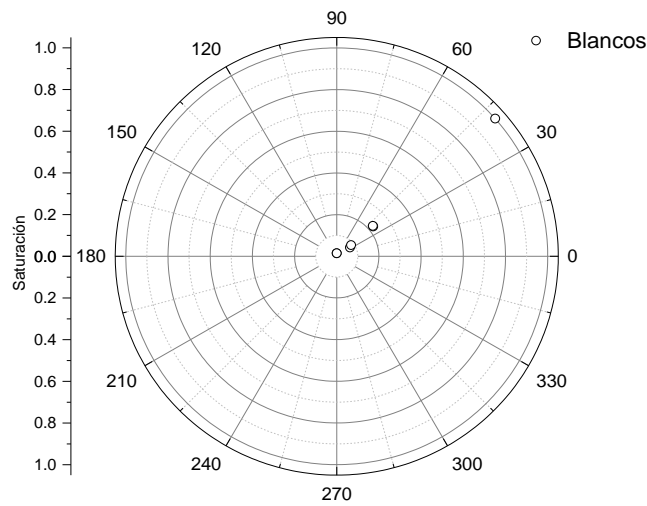


Figura 77. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos clasificados como "blancos"

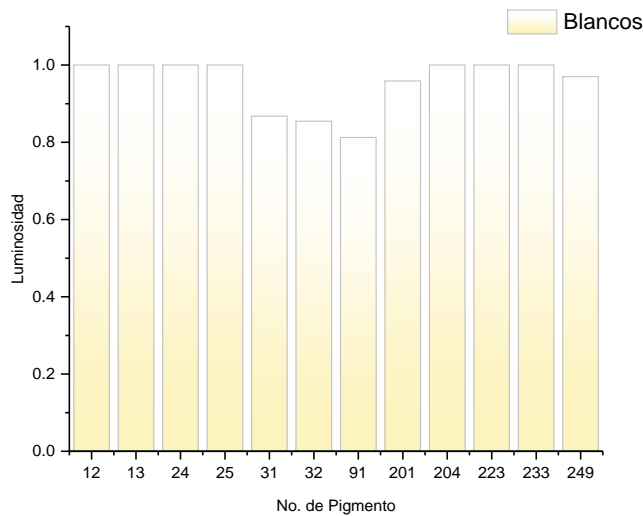


Figura 78. Representación de la luminosidad para cada uno de los pigmentos clasificados como "blancos"

7.9.2- Fluorescencia de rayos X

La identificación de los pigmentos blancos resultó mucho más sencilla que las anteriores (figura 79); a simple vista se puede ver que los pigmentos 12, 13, 223, 24, 249 y 25 son similares siendo su elemento principal el zinc por lo que se trata de blancos de zinc (ZnO) con pequeñas cargas minerales. Los pigmentos 204 y 233

son blancos de titanio (TiO_2) y los pigmentos 201, 31, 32 y 91 son carbonato de calcio (CaCO_3).

Dentro de esta última clasificación se puede observar que el pigmento 31 y 32 son prácticamente iguales por lo que puede suponerse que provienen del mismo lote. Se destaca también la cantidad de azufre en el pigmento 91 lo cual indica la presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en la composición.

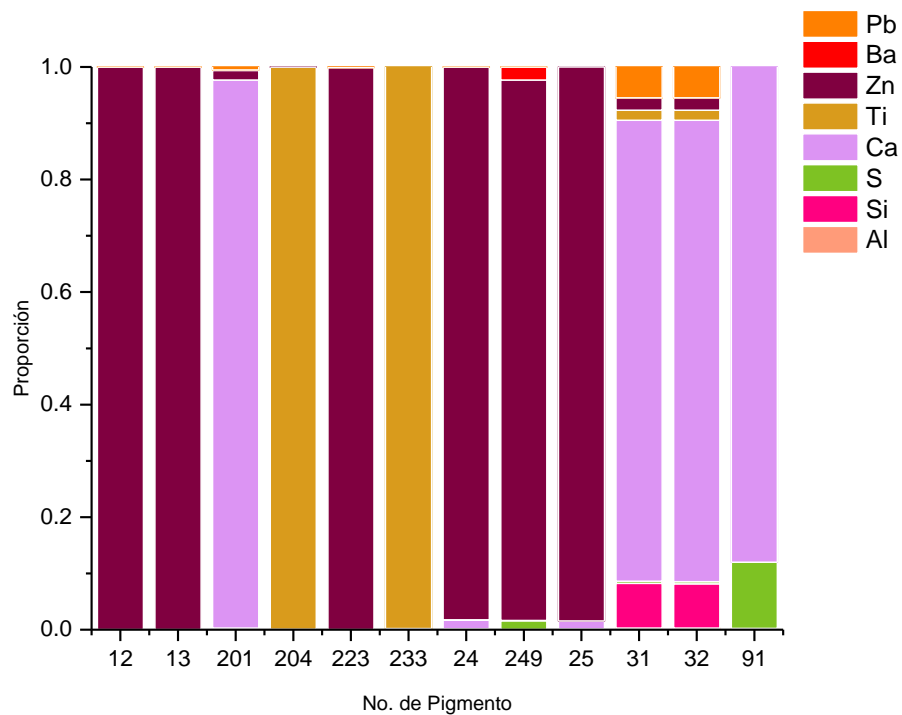


Figura 79. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "blancos"

7.10- Negros

Dentro del grupo de los negros, se tienen 26 pigmentos negros y 1 muestra de color gris.

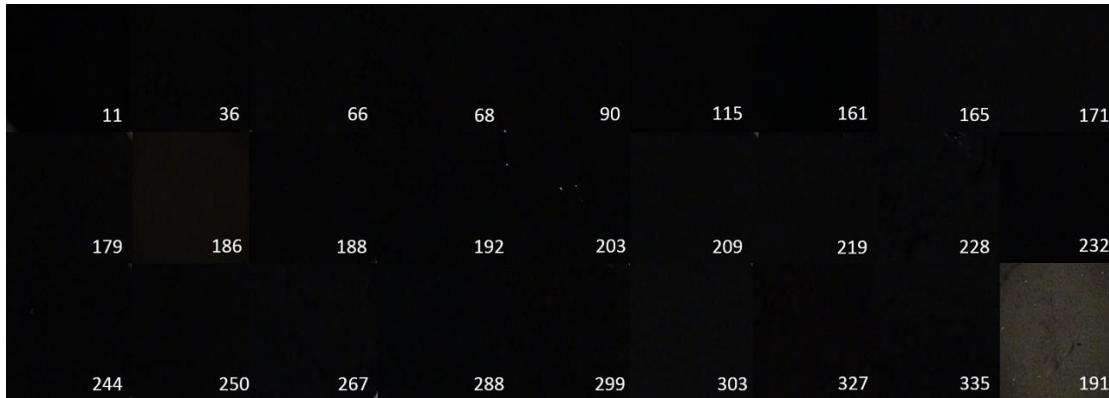


Figura 80. Imagen con luz visible de los pigmentos clasificados como "negros"

7.10.1-Colorimetría

Las mediciones correspondientes se muestran en la figura 81 y 82.

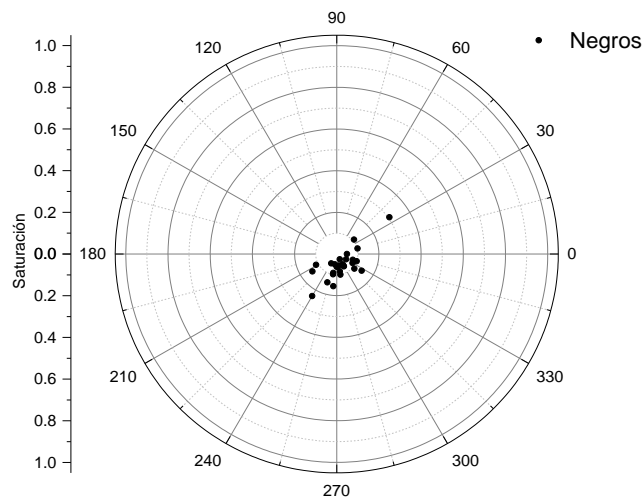


Figura 81. Representación gráfica de los resultados de colorimetría para los pigmentos clasificados como "negros"

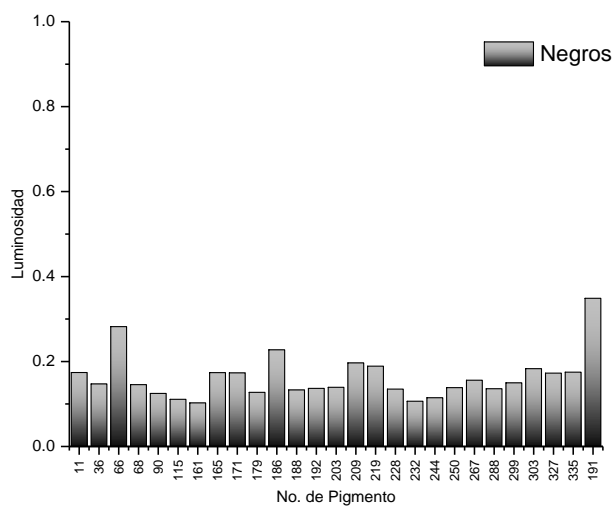


Figura 82. Representación de la luminosidad para cada uno de los pigmentos clasificados como "negros"

7.10.2- Fluorescencia de rayos X

La composición elemental de los negros no es regular debido a que la mayoría se fabrican quemando materia orgánica, pero aun así se pueden observar principalmente dos elementos predominantes en la gráfica, el calcio y el hierro. El carbón responsable del color negro no puede detectarse con esta configuración de XRF, pero la presencia de otros elementos permite inferir en muchos casos el pigmento presente.

Los primeros pigmentos con composición similar (figura 82) son los pigmentos 11, 115, 179, 299, 36, 66 y 68. Estos pigmentos tienen principalmente calcio en su composición, aunque también tienen una baja proporción de hierro y estroncio, junto con una pequeña cantidad de fósforo. Debido a esto, debe tratarse de negros marfil o hueso ya que ambos se caracterizan por tener como principal componente al CaPO_4 .

Después de este grupo, se tiene al de los pigmentos 165, 209, 219 y 335. Este grupo tiene una mayor proporción de estroncio lo que es normal en los pigmentos obtenidos mediante la quema de huesos como el negro marfil y hueso, ya que el estroncio tiene una química similar a la del calcio por lo que es usual que se presente

en huesos. Sin embargo no hay presencia de fósforo, por lo que se requiere hacer análisis posteriores.

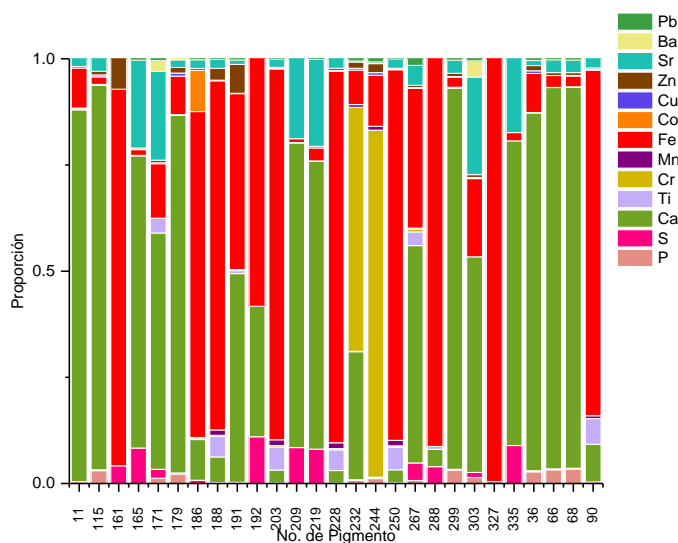


Figura 83. Resultados de la fluorescencia de rayos X para los pigmentos clasificados como "negros"

Los pigmentos 171 y 267 tienen casi la misma composición química, probablemente son mezclas de carbonato de calcio con óxido de hierro, ambos tienen también titanio y bario, por lo que tal vez provengan del mismo lote. Los pigmentos 188, 203, 228, 250 y 90 tienen composiciones químicas muy parecidas, en donde cabe destacar la presencia de titanio y manganeso, lo cual implica también la posible presencia de negro de manganeso (MnO_2) y en donde el óxido de hierro (II) es el principal compuesto colorante. Los otros pigmentos que pueden tener como principal composición óxido de hierro (II) son el 161, 186 y 327 aunque todos presentan elementos secundarios diferentes. En cuanto al pigmento 161, su espectro de fluorescencia tiene un fondo muy intenso, lo que puede indicar la naturaleza orgánica del pigmento.

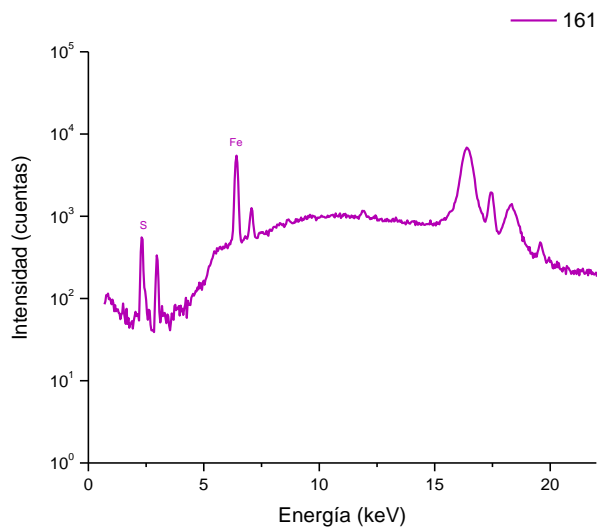


Figura 84. Espectro de fluorescencia de rayos X del pigmento 161

En cuanto a los pigmentos 232 y 244 se observa sus altas concentraciones de cromo por lo que probablemente se trate de una mezcla de óxido de hierro y un óxido de cromo. Observando los espectros de fluorescencia de los pigmentos 192 y 288 se observa también mucho ruido de fondo, asociado comúnmente con la presencia de compuestos orgánicos, por lo que deben ser analizados con algún método espectroscópico estructural, como espectroscopia infrarroja.

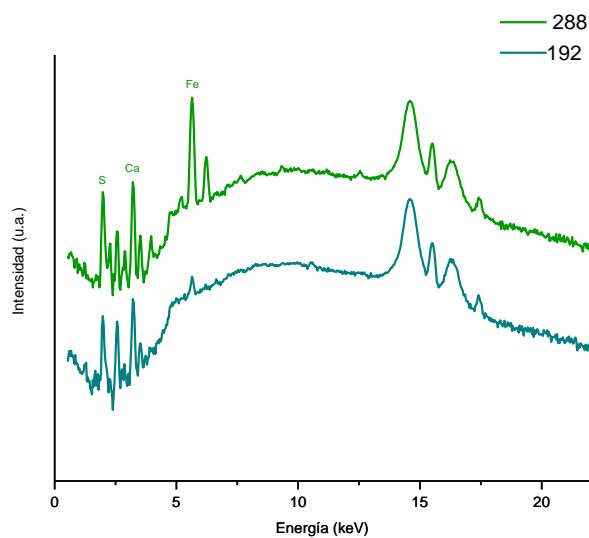


Figura 85. Espectros de fluorescencia de rayos X de los pigmentos 192 y 288

El pigmento 191 es diferente a todos los anteriores ya que es gris y no negro, por lo que probablemente el calcio que se observa pueda más bien provenir de carbonato de calcio utilizado para lograr la tonalidad grisácea. Además, no se observó fósforo en el espectro, con lo que puede descartarse la presencia de fosfato de calcio. Por último, el pigmento 303 puede ser una mezcla de negro de hueso y de óxido de hierro.

7.11- Síntesis de resultados

A continuación se presentan algunas tablas resumiendo la discusión de resultados. Cabe recalcar que la columna nombrada como “compuesto propuesto y elementos secundarios” es únicamente una aproximación de lo que podría ser cada pigmento. En algunos casos, se encontraron muestras dentro del mismo grupo de color que arrojaron una composición elemental similar, pero con una diferente proporción de estos elementos. Estos pigmentos se presentan de manera separada, aunque el compuesto propuesto sea el mismo.

Es importante recordar que en los rojos, cafés y ocreos las categorías están también separadas por color, y por eso no se agrupan en una sola. Las categorías agrupan los pigmentos de tal manera que facilite los siguientes análisis para confirmar su composición.

Tabla 10. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos rojos

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Rojos vino	111, 113, 132, 211, 218, 231, 275, 276, 289, 322, 61, 71, 79, 93	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$
	16, 163, 2, 200, 240, 246, 63, 8	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{As}$
	263, 4, 63, 84, 86, 97	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{Ca}$
	81	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{Zn}$
	14	Orgánico
Tierras rojas	10, 114, 122, 144, 158, 194, 207, 210, 29, 30, 52, 55, 62, 64, 9, 222, 254, 257, 258, 259, 260, 268, 273, 281, 291, 297, 314, 317, 333	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
	137, 139, 193, 180, 20, 205, 74, 220, 225, 252, 264, 265, 315, 319	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{As}$
	197, 199, 215, 27, 54, 78, 237, 257, 269, 274, 279, 286, 307, 331	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{Ca}$
	63, 73	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{Cd, Se, Zn}$
Rojos brillantes	169, 310	$\text{CdSe} \times \text{CdS}$
	87	$\text{CdSe} \times \text{CdS, HgS}$
	177, 181	$\text{CdSe} \times \text{CdS, 2PbO} \times \text{PbO}_2$
	17, 46	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$, orgánico
	26	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$, orgánico
	22, 27	Sin identificar
	88	HgS
	287	$2\text{PbO} \times \text{PbO}_2$

Tabla 11. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos naranjas

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Naranjas	50	$2\text{PbO} \times \text{PbO}_2$
	339	$2\text{PbO} \times \text{PbO}_2, \text{CaCO}_3$

Tabla 12. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos cafés

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Cafés oscuros	3, 40, 53, 106, 131, 175	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n, \text{Mn}$
	92, 135	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n, \text{As}$
	100, 148, 185	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n, \text{Pb}$
	102, 145, 176	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n, \text{As}$
Ocres cafés	101, 103, 104, 105, 153, 213, 226, 242, 312, 320, 47, 58	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$
	170, 326, 57	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n, \text{As}$
	195, 49	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n, \text{Pb, Ca}$
	130, 141, 133, 147, 149, 15, 172, 18, 189, 21, 212, 23, 243, 48, 251, 253, 255, 325, 41, 48, 5, 56, 7, 80	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n, \text{Mn, Ca}$

Tabla 13. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos amarillos

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Amarillos	118, 121, 125, 126, 128, 96, 247, 270, 277, 282, 283, 293, 295, 309, 311, 324, 330, 332	FeO(H ₂ O) _n
	156, 166, 167, 214, 217	FeO(H ₂ O) _n , K, Ca
	285, 290, 292	FeO(H ₂ O) _n , Pb, Ca, Zn, Sr
	311, 324, 270	FeO(H ₂ O) _n , Pb, Zn
	247, 330, 168	FeO(H ₂ O) _n , Ca
	112, 134, 157, 59, 85, 174, 202, 216, 230	CdS
	108, 127	CdS, Pb ₂ Sb ₂ O ₇
	109	CdS, Zn
	19, 42	SrCrO ₄ , PbCrO ₄
	33	PbCrO ₄
	28	Sin identificar
	65	Sin identificar
	75	Sin identificar

Tabla 14. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos verdes

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Verdes secos	1, 107, 110, 119, 120, 123, 124, 164, 77, 98	KMgFe ³⁺ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	162, 190	KMgFe ³⁺ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ , Ca
Verdes limón	6, 328	Sin identificar
Verdes bandera	183	CrO/Cr ₂ O ₃
	308	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ + PbCrO ₄
	35	Sin identificar
	43	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ . SrCrO ₄ , PbCrO ₄
Verdes esmeralda	300, 67, 45, 70	CrO/Cr ₂ O ₃
	234	CrO/Cr ₂ O ₃ , Mn
	235	Sin identificar
	72, 83	Sin identificar

Tabla 15. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos turquesas

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Turquesas	138	CrO/Cr ₂ O ₃ , SrCrO ₄
	146	CrO/Cr ₂ O ₃ , As ₂ S ₃ ó Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ x 3Cu(AsO ₂) ₂
	182, 284	CoO, ZnO
	51	(NH ₄) ₂ Mn ₂ (P ₂ O ₇) ₂ , SrCrO ₄

Tabla 16. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos azules

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Azules	136, 150, 178, 304, 329, 334, 76	CoO x Al ₂ O ₃
	116, 117, 129, 143, 187, 189, 196, 208, 227, 229, 241, 266, 278, 280, 323, 160	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃
	173	Sin identificar
	39	Sin identificar
	245	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ / Cu(OH) ₂ / CuCaSi ₄ O ₁₀

Tabla 17. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos morados

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Morados	140, 155, 261	Fe ₂ O ₃ (H ₂ O) _n
	94	Fe ₂ O ₃ (H ₂ O) _n , Ca
	34	MnPO ₄ x FePO ₄ , Co ₃ (AsO ₄) ₂ / Co ₃ (PO ₄) ₂
	221	Sin identificar
Lilas	142, 271, 294	orgánico
	313	Orgánico, Sn

Tabla 18. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos blancos

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Blancos	12, 13, 223, 24, 249, 25	ZnO

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
	204, 233	TiO ₂
	31, 32	CaCO ₃
	201	CaCO ₃
	91	CaCO ₃ , S

Tabla 19. Resumen de resultados de colorimetría y fluorescencia de rayos X de los pigmentos negros

Clasificación	No. de Pigmento	Compuesto propuesto y elementos secundarios
Negros	11, 115, 179, 299, 36, 66, 68	CaPO ₄
	165, 209, 219, 335	CaPO ₄ , Sr
	171, 267	CaCO ₃ , FeO, Ti, Ba
	188, 203, 228, 250, 90	MnO ₂
	186	FeO, Ca, Co, Sr
	327	FeO
	161	Orgánico
	232	FeO, CrO ₂
	244	FeO, CrO ₂
	192, 288	Orgánico
	191	CaPO ₄ , CaCO ₃
	303	CaPO ₄ , FeO

De acuerdo a estos resultados, 230 del total de los 339 pigmentos analizados (67%) se pudieron identificar con una mayor certeza. Este grupo incluye todos los óxidos de hierro, para los que la caracterización elemental combinada con la información colorimétrica permite realizar una identificación preliminar del pigmento. Sin embargo, esta identificación debe ser refinada y confirmada mediante métodos de análisis molecular, para determinar el número de oxidación del hierro así como el grado de hidratación del compuesto, no es necesario saberlo para nombrar el nombre del pigmento del que se trata. Estos métodos de análisis pueden incluir las espectroscopias FTIR y Raman, entre otros. Este primer grupo está compuesto también por los azules de cobalto, los azules de hierro, los blancos y algunos

negros. Al igual que para los óxidos de hierro, esta identificación debe ser complementada mediante otras técnicas de análisis.

Por otro lado, pigmentos como los verdes y los morados arrojaron información con la que no se puede llegar a una conclusión en este punto de la investigación, por lo que se necesita forzosamente análisis complementarios no destructivos como la espectroscopia Raman, FTIR, FORS y XRD. Diez de las muestras se presume que contienen sustancias orgánicas, por lo que se necesitará de métodos moleculares para determinar su composición química.

8- Conclusiones

Se analizaron las 339 muestras obtenidas de los materiales utilizados por Diego Rivera recolectados en el Acervo del Museo Casa Estudio Diego Rivera en CENCROPAM-INBA mediante colorimetría y fluorescencia de rayos X.

La fluorescencia de rayos X funcionó muy bien como primer acercamiento a las particularidades de cada pigmento. Al ser una espectroscopia elemental, proporciona información muy general de cada muestra incluyendo elementos traza y menores, por lo que se pudieron agrupar pigmentos con composición elemental similar, reduciendo así la cantidad de muestras a analizar posteriormente con otras espectroscopías. En el 67% de los casos pudo identificarse el pigmento presente, pero para la mayoría de las muestras son necesarios análisis complementarios para confirmar la identificación inicial.

Gracias al análisis por colorimetría se obtuvieron 10 grupos de pigmentos: rojos, naranjas, marrones, amarillos, verdes, turquesa, azules, morados, blancos y negros. A partir de esta clasificación se obtuvieron 83 grupos diferentes de pigmentos mediante fluorescencia de rayos X. En un pequeño número de muestras (11) no pudo ser identificado el pigmento o colorante presente. Para este grupo es necesario utilizar métodos espectroscópicos moleculares que permitan conocer la estructura química de las moléculas que son responsables de la coloración. Aunque se realizó una identificación inicial de los pigmentos presentes en cada grupo, en la gran mayoría de los casos este resultado no es definitivo y es necesario realizar estudios complementarios.

En general se puede decir que los materiales analizados aquí corresponden al periodo histórico de la realización de las obras de Diego Rivera, sin embargo hay algunos casos que son necesarios de revisarse debido a su composición particular como se mencionó en la parte de discusión de resultados.

La metodología utilizada para este caso de estudio permitió hacer una prospección general de una gran cantidad de muestras y es un primer paso para diseñar las estrategias de análisis subsecuentes. La colorimetría fue muy útil para hacer una primera agrupación tomando en cuenta sólo el color, mientras que la fluorescencia permitió agrupar pigmentos de acuerdo a su composición elemental. A partir de estos resultados se realizarán análisis mediante espectroscopias infrarroja por transformada de Fourier, Raman, reflectancia por fibra óptica y difracción de rayos X, entre otras técnicas analíticas.

Finalmente, esta base de información de los pigmentos de Diego Rivera permitirá aproximarse a las obras de pintura mural y de pintura de caballete del artista para comprender de manera más cabal el proceso de ejecución de las obras y las técnicas pictóricas empleadas en su realización con estos pigmentos.

Por otra parte, permitirá establecer una evaluación del grado de alteración de los colores mismos y en las obras de Rivera mediante mediciones colorimétricas y espectroscópicas. Esta información es particularmente útil para establecer metodologías de conservación preventiva, condiciones de iluminación en exposiciones y resguardo; y estrategias más adecuadas para un diagnóstico y seguimiento de procesos de restauración.

9- Referencias

1. Caple, C. *Objects: Reluctant Witnesses to the Past*. (2006). doi:10.4324/9780203409060
2. Sánchez del Río, M., Martinetto, P., Solís, C. & Reyes-Valerio, C. PIXE analysis on Maya blue in Prehispanic and colonial mural paintings. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **249**, 628–632 (2006).
3. Ruvalcaba-Sil, J. L. *et al.* Study of Mexican Colonial Mural Paintings: An In-situ Non-Invasive Approach. *MRS Proc.* **1656**, mrsf13-1656-pp02-05 (2015).
4. *La revolución mexicana: crónicas, documentos, planes y testimonios*. (Universidad Nacional Autónoma de México, Coordinación de Humanidades, 2003).
5. Mainero del Castillo Luz Elena. El muralismo y la Revolución Mexicana. Available at: <http://revistasocialismorevolucionario.blogspot.mx/2014/05/el-muralismo-y-la-revolucion-mexicana.html>. (Accessed: 6th November 2017)
6. Edgar, I. Muralismo mexicano. 1–8 (1922).
7. Sánchez Vázquez, A. Diego Rivera: Painting and Partisanship. *Third Text* **28**, (2014).
8. Hotel del Prado y el traslado del mural. Available at: <http://www.museomuraldiegorivera.bellasartes.gob.mx/historia/hotel-del-prado.html>. (Accessed: 3rd October 2017)
9. Castellan, G. W. & Costas Basín, M. E. *Fisicoquímica*. (Addison-Wesley Longman, 1987).
10. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., Cervantes González, S. & Anzures, M. B. *Principios de análisis instrumental*. (Cengage Learning, 2008).
11. Techniques, A., Conservation, A., Giovanni Brunetti, B., Sgamellotti, A. & Clark, A. J. Advanced techniques in art conservation. *Acc. Chem. Res.* **43**, 693–694 (2010).
12. Clark, M. Light for art. *Light. Dimens.* **19**, 86 (1995).
13. Ohta, N. & Robertson, A. R. *Colorimetry: fundamentals and applications*. (J. Wiley, 2005).
14. Christie, R. M. & Ferrando Navarro, A. C. *La química del color*. (Acribia, 2003).
15. James E. Huheey, Ellen A. Keiter, R. L. K. *Inorganic Chemistry*. **180**, 1964–1966 (1965).
16. Si-PIN vs CdTe Comparison – Amptek – X-Ray Detectors and Electronics. Available at: <http://amptek.com/si-pin-vs-cdte-comparison/>. (Accessed: 20th June 2017)
17. Ortega, M. & Dafne, M. Análisis no destructivo por técnicas espectroscópicas de las piedras verdes del ajuar funerario del rey maya Pakal.
18. Gil, M. *et al.* Blue Pigment Colors from Wall Painting Churches in Danger (Portugal 15th to 18th Century): Identification, Diagnosis, and Color Evaluation. doi:10.1366/10-06172
19. Favero, P. A. *et al.* Reflectance imaging spectroscopy and synchrotron radiation X-ray fluorescence mapping used in a technical study of The Blue Room by Pablo Picasso. *Herit. Sci.* **5**, 13 (2017).

20. Garofano, I., Perez-Rodriguez, J. L., Robador, M. D. & Duran, A. An innovative combination of non-invasive UV–Visible-FORS, XRD and XRF techniques to study Roman wall paintings from Seville, Spain. *J. Cult. Herit.* **22**, 1028–1039 (2016).
21. Doerner, M. *Los materiales de pintura y su empleo en el arte.* (Reverté, 2001).
22. Milanese, C. *et al.* Deterioration of medieval painting in the chapel of the Holy Nail, Siena (Italy) partially treated with Paraloid B72. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **63**, 844–850 (2009).
23. Mejía, E., Campos, P. & Herrera Muñoz, A. J. MINAS Y MINEROS: PRESENCIA DE METALES EN SEDIMENTOS Y RESTOS HUMANOS AL SUR DE LA SIERRA GORDA DE QUERÉTARO EN MÉXICO * MINES AND MINERS: METALS IN SEDIMENTS AND HUMAN REMAINS FROM SOUTHERN SIERRA GORDA, QUERÉTARO, MEXICO. **45**, (2013).
24. Mayer, R. *Materiales y técnicas del arte.* (Tursen/Hermann Blume, 1993).
25. Dart, R. C. *Medical toxicology.* (Lippincott, Williams & Wilkins, 2004).
26. Claro, A. *et al.* Identification of red colorants in van Gogh paintings and ancient Andean textiles by microspectrofluorimetry. *J. Cult. Herit.* **11**, 27–34 (2010).
27. Rojo Ultramar B, Rosa oscuro | Pigmentos Ultramar | Pigmentos modernos | Pigmentos | Kremer Pigmente GmbH & Co.KG. Available at: <http://www.kremer-pigmente.com/es/pigmentos/pigmentos-modernos/pigmentos-ultramar/1388/rojo-ultramar-b-rosa-oscuero>. (Accessed: 11th May 2017)
28. Sanz, J. C. & Gallego, R. *Diccionario del color.* (Akal Ediciones, 2001).
29. Palet Casas, A. & Universitat de Barcelona. Departament de Pintura. *Identificación química de pigmentos artísticos.* (EUB, 1997).
30. Trevor-Roper, H. R. (Hugh R. *Europe's physician: the various life of Sir Theodore de Mayerne.* (Yale University Press, 2006).
31. Los pigmentos azules. Available at: <http://www.atelier-st-andre.net/es/paginas/tecnica/colores/pages/bleus.html>. (Accessed: 24th May 2017)
32. Dahlen, M. A. THE PHTHALOCYANINES . I A New Class of Synthetic Pigments and Dyes.
33. Purpurite: Purpurite mineral information and data. Available at: <https://www.mindat.org/min-3311.html>. (Accessed: 11th September 2017)
34. Tierra verde Bohemia | Tierras de color | Pigmentos | Kremer Pigmente GmbH & Co.KG. Available at: <http://www.kremer-pigmente.com/es/pigmentos/tierras-de-color/1341/tierra-verde-bohemia>. (Accessed: 24th May 2017)
35. Celadonita | Pigmentos propios e históricos | Pigmentos | Kremer Pigmente GmbH & Co.KG. Available at: <http://www.kremer-pigmente.com/es/pigmentos/pigmentos-propios-e-historicos/114/celadonita>. (Accessed: 29th May 2017)
36. Los pigmentos verdes. Available at: <http://www.atelier-st-andre.net/es/paginas/tecnica/colores/pages/verts.html>. (Accessed: 29th May 2017)
37. Pigments through the Ages - Overview - Malachite. Available at: <http://www.webexhibits.org/pigments/individ/overview/malachite.html>.

- (Accessed: 29th May 2017)
38. Cardenillo. Available at: <http://www.quimica.es/enciclopedia/Cardenillo.html>. (Accessed: 29th May 2017)
 39. Información técnica del Acetato cuprico (acetato de cobre ii). Available at: <https://www.cosmos.com.mx/wiki/acetato-cuprico-acetato-de-cobre-ii-cxxz.html>. (Accessed: 29th May 2017)
 40. Los pigmentos marrones. Available at: <http://www.atelier-st-andre.net/es/paginas/tecnica/colores/pages/bruns.html>. (Accessed: 29th May 2017)
 41. Walker, R. G. & Watkins, K. O. A Study of the Kinetics of Complex Formation between Hexacyanoferrate(II) Ions and Iron(II) to Form FeFe(CN)₆ (Prussian Brown).
 42. Manganite: Manganite mineral information and data. Available at: <https://www.mindat.org/min-2519.html>. (Accessed: 31st May 2017)
 43. Eastaugh, N. *The pigment compendium: a dictionary of historical pigments*. (Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004).
 44. Barat, B. R. *et al.* IDENTIFICACIÓN DEL TIPO DE AMARILLO DE PLOMO Y ESTAÑO UTILIZADO EN MUESTRAS PICTÓRICAS DE LA ESCUELA ESPAÑOLA PRIMEROS RESULTADOS.
 45. Pigments through the Ages - Overview - Bone black. Available at: <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/boneblack.html>. (Accessed: 31st May 2017)
 46. Reynolds, J. R., Skotheim, T. A. & Skotheim, T. A. *Conjugated polymers: processing and applications*. (CRC, 2007).
 47. negro de anilina - vctrac. Available at: https://vctrac.es/index.php?title=negro_de_anilina. (Accessed: 2nd June 2017)

10- Anexos

10.1- Anexo I

El presente anexo es un compendio muy resumido de los principales pigmentos utilizados a lo largo del tiempo, todos incluyen su estructura química y sus principales características. Cabe destacar que sólo se incluyen los pigmentos más relevantes, ya que el objetivo de este apartado es tener una idea general de la posible identidad de los pigmentos antes analizados para su seguimiento. Algunas ocasiones será necesario referirse a otras fuentes de información, en particular con los pigmentos orgánicos ya que existen muchos.

Los pigmentos violetas se incluyen en la sección de pigmentos azules y rojos, mientras que los naranjas aparecen divididos entre la sección de los pigmentos rojos y los amarillos.

10.1.1- Pigmentos rojos

10.1.1.1- Ocre rojo quemado y tierras rojas

Si los pigmentos amarillo ocre se ponen al fuego, se convierten en rojos ocre. Esto sucede porque se produce una deshidratación y se pierden las moléculas de agua que están enlazadas al óxido de hierro (III). Dependiendo de la intensidad del fuego y del tiempo de exposición de los pigmentos a este, resultará más o menos intenso el tono de rojo. A calor más intenso, más rojo. Sin embargo, los ocre utilizados para la formación de tonos rojizos deben ser puros, es decir sin yeso, ya que este al ser sulfato de calcio hidratado, se oxida a óxido de calcio al calentarse.

Los rojos óxido naturales, las tierras rojas, surgen en regiones volcánicas y suelen tener tonalidades más suaves, y a veces tienden a ser rosas, sin embargo, también hay óxidos de hierro preparados artificialmente. Se sintetizan a partir de minerales de hierro o de desechos industriales y cambian de tonalidad también al calentarse, pero se llegan a obtener tonos muy oscuros tendiendo al violeta o al marrón. Tienen una estructura química prácticamente igual a las tierras naturales y poseen las mismas propiedades. Algunos de estos pigmentos se rebajan con yeso, como el

rojo inglés o el rojo claro, lo cual es desfavorable si se va a trabajar en fresco, sin embargo, si son pigmentos puros, se pueden utilizar.²¹

En esta categoría se encuentran la tierra de Treviso, el rojo Nápoles, la tierra de Puzzoli, la siena tostada, el rojo inglés, rojo de Venecia, rojo Persia, rojo indio, el almagre, rojo de Falum, rojo toscano, el rojo herrumbre, caput mortuum, entre otros.

10.1.1.2- Bermellón/ Cinabrio

El compuesto que le da color es el sulfuro de mercurio. El producto natural, encontrado principalmente en Europa en España y Eslovenia (en México hay yacimientos en Querétaro²³) ya no se comercializa por practicidad. Las propiedades químicas y físicas del cinabrio natural y el bermellón sintético, son prácticamente las mismas.

El bermellón se vuelve negro cuando se expone a la luz por mucho tiempo, aunque el cambio no es uniforme se muestra en forma de pequeños puntos negros. Para evitar este cambio de coloración se puede poner una capa de cera para protegerlo o de igual manera, una capa de laca de rubia que también ayuda a intensificar el color.

Existen variaciones en la fabricación del bermellón. El bermellón más hermoso es el bermellón de China, que tiende un poco al violeta, y en teoría es sulfuro de mercurio puro, el bermellón carmesí es una mezcla de bermellón con rojo inglés, mientras que el bermellón de antimonio es un trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3) muy venenoso y poco durable.

Actualmente hay muchos colorantes con tonos cercanos al bermellón, sin embargo, se trata de sustitutos orgánicos de compuestos azoicos, que muchas veces no son muy resistentes a la luz.

10.1.1.3- Minio/ Plomo rojo/ Azarcón/ Rojo Saturo/ Rojo de Paris

Es una mezcla de óxidos de plomo ($2\text{PbO} \times \text{PbO}_2$).²⁴ Se produce a partir de la oxidación del blanco de plomo. Es un pigmento muy venenoso; debido a que se trata de un ácido blando, tiene alta afinidad con grupos funcionales que contienen azufre, como la cisteína, aminoácido presente en las proteínas. También debido a su estado de oxidación y a su tamaño similar al del Ca^{2+} , desplaza fácilmente a este en algunas enzimas dependientes de él como la quinasa, encargada de regular muchos procesos celulares. Debido a esto es considerado altamente venenoso (al igual que todos los pigmentos que contienen plomo).²⁵ Cuando se conserva en polvo, se oxida con la luz y se oscurece, lo cual no ocurre cuando se pone en un medio oleoso, por lo tanto, es sólo factible usarlo en pintura al óleo. Si se quiere utilizar en pintura al fresco, se debe hacer sólo para piezas que no estén en el exterior.

10.1.1.4- Cromo rojo/ Rojo Derby/ Rojo de Adrianópolis

Es similar al amarillo de cromo y está formado por cromato de plomo (II) y óxido de plomo (II) Antiguamente era muy utilizado pero su uso actualmente está restringido o suele considerarse ilegal.²¹

10.1.1.5- Rojo Helios/ Pigmento escarlata/ Pigmento rojo 3/ Rojo de Toluidina

Este colorante tiene muchos nombres y se comercializa con todos ellos, pero su fórmula química es $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$; es una laca que proviene del alquitrán y que posee un color rojo muy brillante. No es una laca azoica.

Cuando se trabaja con lacas provenientes de alquitrán se debe ser muy cuidadoso ya que sus propiedades físicas pueden cambiar dependiendo del medio utilizado, la exposición a la luz, la base de preparación, etc., por lo que siempre se realizan pruebas químicas antes de aplicar a cualquier superficie.

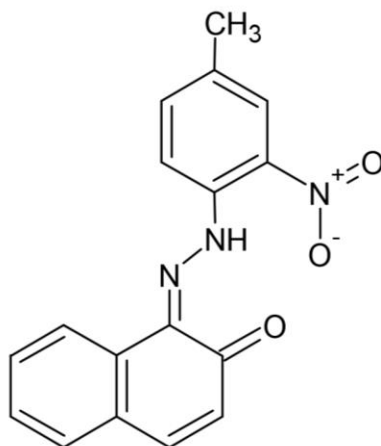


Fig. 1 Estructura química del rojo de Toluidina

10.1.1.6- Rojo de cadmio

Es el mejor sustituto para el bermellón. El rojo de cadmio es una mezcla de seleniuro de cadmio (CdSe) y sulfuro de cadmio (CdS). Sus tonalidades pueden variar del naranja al púrpura pasando por el rojo. Se sabe que el rojo de cadmio se vuelve café en la pintura al fresco cuando se deja al aire libre por tiempos muy largos, por lo que su uso debe hacerse con precaución.

Con los rojos de cadmio sucede lo mismo que con el bermellón; actualmente hay lacas azoicas que pueden reemplazarlo, sin embargo, su durabilidad bajo la luz es cuestionable.

10.1.1.7- Laca de alizarina/ laca de rubia/ rojo de granza

Su fórmula química es $C_{14}H_8O_4$; antiguamente se obtenía de las plantas de rubia, pero actualmente se sintetiza a partir de antraceno y es mucho más perdurable que la laca obtenida naturalmente debido a que esta última posee purpurina en su composición lo que afecta la durabilidad. A pesar de ser una laca con buena permanencia no se suele usar en la pintura al fresco. Posee diversas tonalidades que se comercializan con nombres diferentes como el rosa de rubia que tiene una tonalidad más rosa como el nombre lo dice, o la rubia de Rubens que es más bien marrón.¹⁴

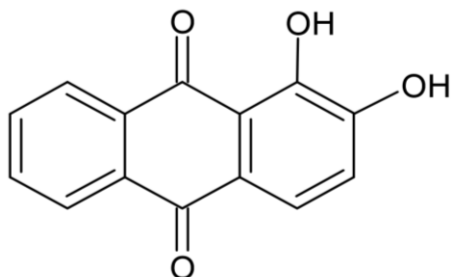


Fig 2. Estructura química de la laca de alizarina

10.1.1.8- Carmín/ Cochinilla

Originalmente se extraía de la grana cochinilla y sintéticamente se prepara como derivado del petróleo. El nombre del compuesto químico que le da su particular coloración es ácido carmínico y su fórmula química es $C_{22}H_{20}O_{13}$. Es mucho más permanente que la alizarina y se puede utilizar en pintura al fresco.²¹

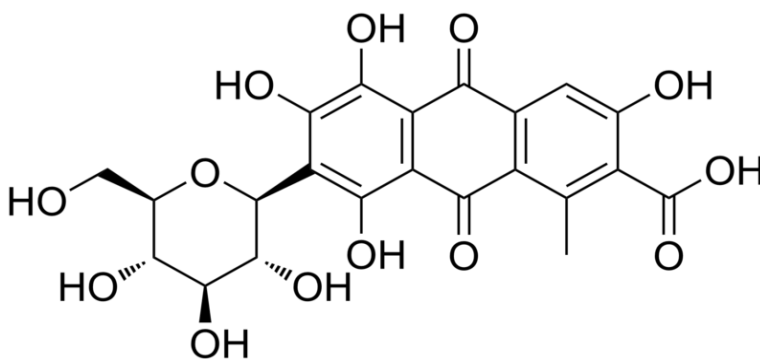


Fig 3. Estructura química del ácido carmínico

10.1.1.9- Rojo de quinacridona

Las rutas sintéticas para las lacas de quinacridona pueden ser variadas y poco triviales por lo que no se profundizará en ellas. Su fórmula molecular es $C_{20}H_{12}N_2O_2$ y se caracterizan por tener alta resistencia a la intemperie por lo que su uso es de amplio espectro en el ámbito industrial. También posee variaciones en cuanto a su color; el rosa Thalo es en realidad una tonalidad menos intensa del rojo de quinacridona.²⁴

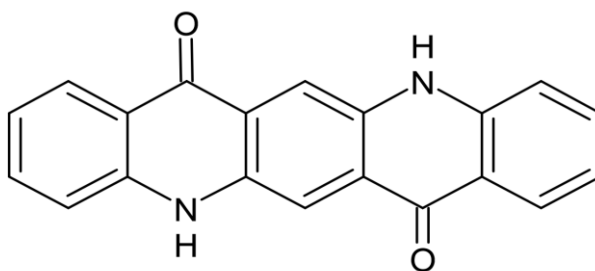


Fig 4. Rojo de quinacridona

10.1.1.10- Para rojo/ Rojo de metilo/ rojo ácido 2

Fue el primer colorante azoico descubierto. Tiene un matiz azulado, y su color es intenso, casi como un rojo cereza. No es muy perdurable y corre en el óleo, por lo que su uso no es recomendado en pinturas permanentes.²⁴ Suele usarse como indicador de pH, donde su rojo intenso se convierte en amarillo por encima de pH= 6.2.

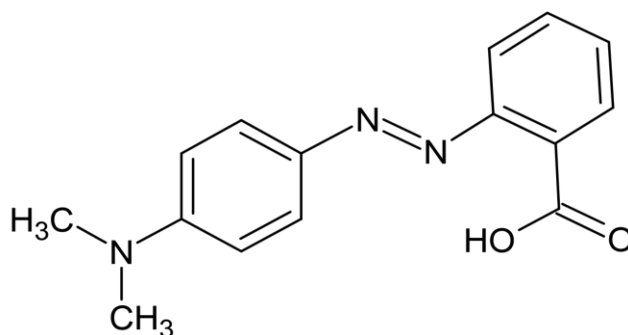


Fig 5- Estructura química del rojo de metilo

10.1.1.11- Eosina/ Rojo real/ Lago Geranio

Laca hecha a partir de Eosina. A pesar de tener una coloración rosa muy llamativa, tiene muy baja permanencia, en especial a la luz.²⁴ Inclusive se han encontrado restos de laca de eosina en cuadros de Van Gogh en donde el color rosa está prácticamente ausente.²⁶ Existen dos variaciones de este compuesto, uno ligeramente más amarillo (a) y el otro más azulado (b).

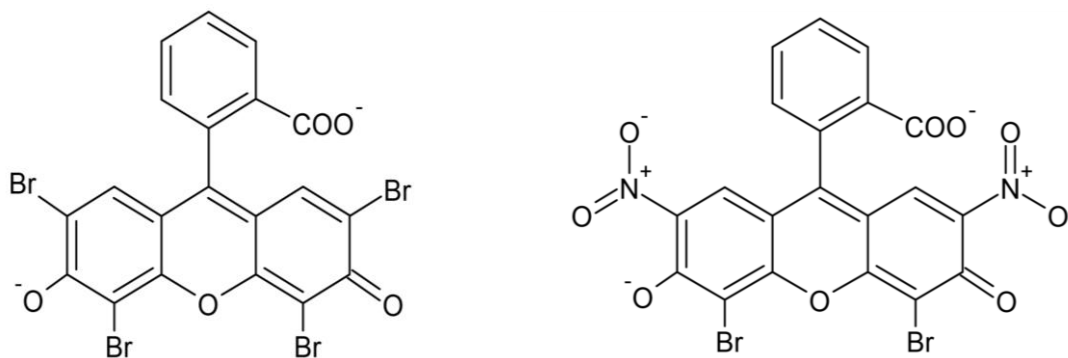


Fig. 5- Estructura química de la Eosina, la forma (a) del lado izquierdo, la forma (b) del lado derecho.

10.1.1.12- Rojo Dan Dyck/ Pardo de cobre/ Pardo florentino

Tiene una composición parecida al azul Prusia que es un ferrocianuro de hierro, pero en el rojo de Van Dyck se sustituye el hierro central por un átomo de cobre, $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Es resistente a la luz y se puede encontrar en diversas tonalidades que van del rojo pardo al violeta rojizo.²⁴ Se sintetiza a partir de ferrocianuro de potasio y sal de cobre precipitándolo con amoníaco y carbonato de calcio.²¹

10.1.1.13- Rojo ultramar

Puede ser de tonalidades rosa, rojo e inclusive violeta dependiendo de su basicidad.²⁷ Se obtiene exponiendo el rojo ultramar a los vapores de ácido clorhídrico, por lo que la composición esperada es la misma que la del azul ultramar, es decir, una mezcla de silicatos de aluminio y sodio.²⁸ La reacción provoca la eliminación de sodio y azufre lo que provoca el cambio de coloración. Su composición química aproximada es $\text{H}_2\text{Na}_{(4-6)}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$.²⁴

10.1.1.14- Rojo de molibdeno

Es un cristal mixto de molibdato de plomo y cromato de plomo. Tiene propiedades técnico-pictóricas muy parecidas a las del amarillo de cromo. Es perjudicial a la salud y su composición química aproximada es $25\text{PbCrO}_4 \times \text{PbMoO}_4 \times \text{PbSO}_4$.²⁹

10.1.1.15- Rojo naftol

Su estructura química está muy relacionada con la del rojo de Toluidina, sin embargo, este muestra una mayor resistencia a los disolventes debido a su gran tamaño molecular y debido a que los presentes grupos amida proporcionan mayores fuerzas intermoleculares.¹⁴

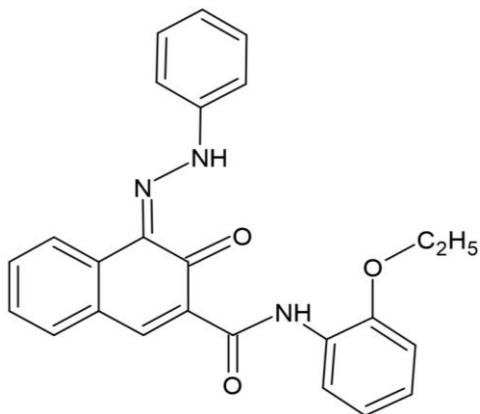


Fig. 6- Estructura química del Rojo naftol.

10.1.2- Azules

10.1.2.1- Azul ultramar/ Lapislázuli/ Lazulita/ Azul francés/ Azul oriental/ Azul real/ Ultramarino francés

El azul ultramar natural, está hecho de lapis lázuli, sin embargo, esta piedra es muy dura y contiene muchos minerales lo que hace muy difícil su obtención al igual que su purificación. También es un pigmento muy caro y usualmente solo se utilizaba para poner detalles en las pinturas. Se sabe que Van Dyck acostumbraba mucho utilizarlo con tempera sobre sus pinturas al óleo.³⁰ Este pigmento dejó de utilizarse alrededor del siglo XIX debido a su alto costo (se llegó a comparar con el oro), a su sensibilidad a los ácidos y a que existe un sustituto mucho más accesible.

El azul ultramar artificial es un poco más intenso que el natural debido a que el tamaño de sus partículas es más pequeño y uniforme. El método de preparación de este pigmento lo descubrió el industrial francés Jean Baptiste Guimet en 1826 y

consistía en hornear una mezcla de arcilla, sosa cáustica, azufre y carbón. La fórmula química del azul ultramar es $3\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{SiO}_2 \times 2\text{Na}_2\text{S}$.²¹

No se debe utilizar en pintura al fresco expuesta al exterior porque el ácido sulfúrico contenido en el aire puede ocasionar que se decolore la pintura. También debe tenerse mucho cuidado ya que este pigmento suele adulterarse con yeso pudiendo causar eflorescencias. Suele combinarse con blanco Cremnitz para dar tonalidades más claras.

10.1.2.2- Azul de cobalto

Se trata de una mezcla de óxido de cobalto (II) (CoO) y óxido de aluminio (Al_2O_3). No es venenoso y no es atacado por agentes ácidos ni básicos. Tiene un alto poder secativo por lo que a veces puede generar grietas en las pinturas.²¹

10.1.2.3- Azul cerúleo/ Azul verde/ Azul de Bremen

Se comenzó a utilizar a principios del siglo XIX y ha ido cambiando su composición a lo largo del tiempo, la composición del pigmento original es $\text{CoO} \times n\text{SnO}_2$. Es un color muy durable ²¹. Sin embargo este pigmento ha sido sustituido desde la mitad del siglo XX por uno basado en ftalocianina de cobre ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$), el cual posee las mismas características que el pigmento original, aunque es un poco más verdoso.³¹

10.1.2.4- Violeta de cobalto

Es arseniato de cobalto, es muy venenoso y también muy caro por lo que su uso se vio sustituido por el violeta de manganeso. Tiene un color muy brillante, sin embargo, es poco cubriente. Existe también una variante más oscura con fosfato en lugar de arseniato, el cual es muy permanente, pero no es resistente ni a la cal ni al cemento.²¹ Ambas estructuras químicas son $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ y $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ respectivamente.²⁹

10.1.2.5- Violeta de manganeso/ Violeta de Nümborg

Es un violeta permanente, a diferencia del violeta de cobalto, este no es venenoso. Es muy utilizado en pintura al fresco. Se fabrica partiendo de pirolusita y ácido fosfórico en presencia de amoníaco. No es utilizable a la cal, pero con todas las demás técnicas es un buen pigmento. Su fórmula química es $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.²¹

10.1.2.6- Azul Prusia / Azul de Berlín/ Azul de París/ Azul de Milori/ Azul húsar

Tiene un gran poder colorante y no es tóxico, pero no es usado en fresco en donde pierde su intenso color y es muy sensible a las sustancias alcalinas ya que lo descomponen en óxido de hierro. El azul de ftalocianina es un muy buen sustituto de este pigmento y si se puede usar en fresco. Su fórmula química es $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ y suele mezclarse con barita como carga mineral, ya que es un pigmento que necesita rebajarse debido a su poder colorante.²¹

10.1.2.7- Azul índigo/ Índigo/ Añil

Se extrae de la planta llamada índigo y se produce principalmente en la india. Es un color muy poco cubriente y tiene poca permanencia.³¹ Su principal uso es como colorante para telas.

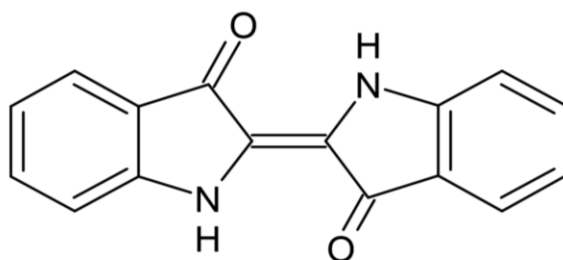


Fig. 7- Estructura química del índigo

10.1.2.8- Azul de ftalocianina/ ftalocianina de cobre

La ftalocianina de cobre es un pigmento orgánico que se descubrió a principios del siglo XX. Es un azul transparente con un poder colorante bastante elevado³¹ y que puede utilizarse bien al fresco. Su nombre químico es ftalocianina de cobre, y como su nombre lo dice, se trata de un compuesto macrocíclico que puede coordinarse con el átomo de algún metal, en este caso el cobre, formando un enlace Cu-N. El número de coordinación del cobre en este compuesto es 4 y posiblemente se trate de una geometría cuadrada plana.³²

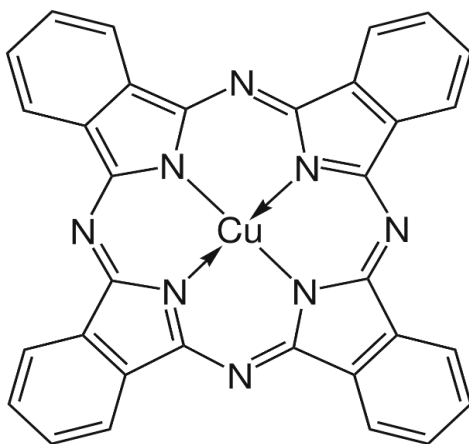


Fig 8- Estructura química del ftalocianina de cobre

10.1.2.9- Azul de Bremen/ Azul ceniza

Se trata de hidróxido de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) y se fabricó sobre todo en el siglo XIX. Parecido en tonalidad al azul de manganeso y es muy resistente a la cal.²¹

10.1.2.10- Azul de Egipto/ Azul de Pompeya/ Azul de Italia

La composición química del azul egipcio es $\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$ y es uno de los pigmentos artificiales más antiguos. Actualmente su uso se sustituye por otros azules de cobalto como los anteriormente mencionados.²⁴

10.1.2.11- Azul de Indantreno

Este pigmento se caracteriza por su alta compatibilidad con una gran cantidad de medios, entre los cuales se encuentra el fresco, acuarela, óleo, pastel, temple, entre otros. Tiene buena permanencia y se puede utilizar como colorante para textil y para alimentos.

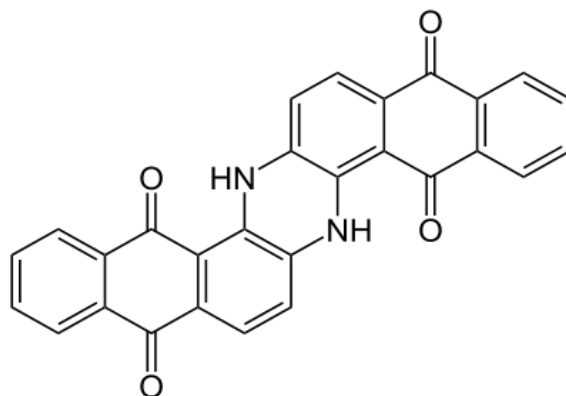


Fig. 9- Estructura química del azul de indantreno

10.1.2.12- Purpurita

La purpurita es un mineral con una coloración morada intensa. Es un fosfato anhídrido de hierro y manganeso ($MnPO_4 + FePO_4$). Al ser un mineral, puede contener elementos traza de minerales secundarios. Usualmente se incrementa su color púrpura con agentes ácidos.³³

10.1.2.13- Violeta Han/ Violeta de China

Se trata de un compuesto inorgánico de bario cobre y silicio desarrollado en China. Su fórmula química es $BaCuSi_2O_6$. Es un poco inestable por lo que se descompone con sustancias ácidas.²⁴

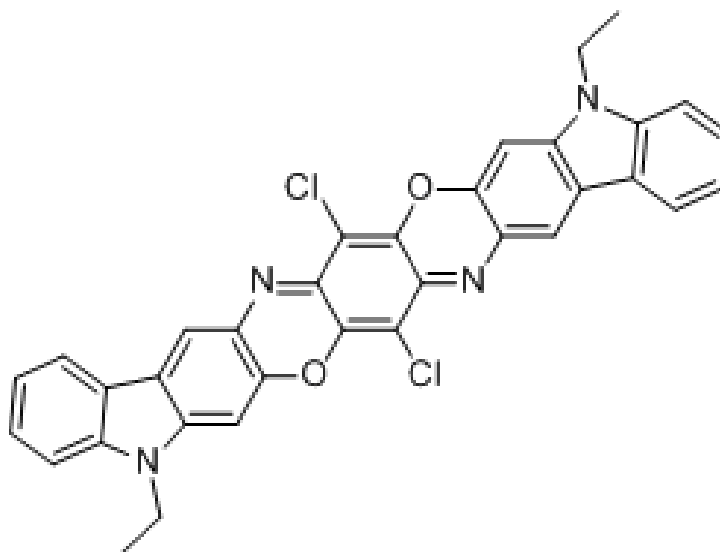
10.1.2.14- Sodalita

Es un mineral que puede tener diferentes coloraciones, puede ser azul celeste, gris, verde, violeta o blanco, pero la que se comercializa como pigmento usualmente es

la forma violeta. Este violeta tiene una coloración muy tenue lo que la vuelve muy útil para pintar transparencias. Su fórmula química es $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$. Debido a que es considerada una gema y a que es difícil encontrarla, tiene un alto costo, sin embargo hay marcas como Kremer, que la comercializan hoy en día.

10.1.2.15- Violeta de carbazol/ Violeta de dioxacina

Es un pigmento orgánico sintético con un gran poder de tinción. Es bastante resistente por lo que se puede utilizar al fresco sin problema. Su estructura química es la siguiente



10.1.3.1- Verdes

10.1.3.1- Verde esmeralda/ verde de Schweinfurt/ Verde Veronés/ Verde de París

Se trata de un acetoarseniato de cobre. Tiene un color verde muy brillante, pero debido a su poca compatibilidad con los pigmentos azufrados como el amarillo de cadmio o el bermellón, su uso debe ser limitado. También se trata de un pigmento altamente tóxico por lo que su uso desapreció a finales del siglo XIX.²¹ Su fórmula química condensada es $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$.

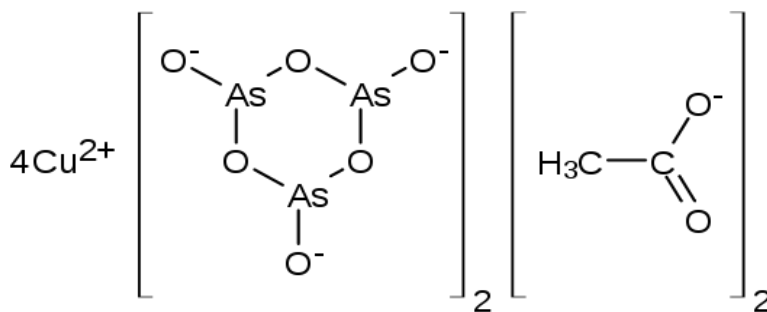


Fig 10. Representación química del acetoarseniato de cobre.

10.1.3.2- Óxido de cromo

Es un color transparente que no se ve afectado ni por sustancias ácidas o alcalinas y no es venenoso. Es bastante permanente en todas las técnicas por lo tanto es ideal para utilizarse al fresco. Su fórmula química es Cr_2O_3 . En ocasiones puede venir muy adulterado con barita para obtener así un color más apagado.²¹

10.1.3.3- Verde de cobalto/ Verde de zinc/ Verde turquesa/ Verde de Gellert/ Verde de Rinmann's

Es un pigmento compuesto por óxido de cobalto (II) (CoO) y por óxido de zinc (ZnO). Son resistentes a materiales ácidos, no así a los alcalinos, por lo que no se utiliza en fresco. Es muy poco cubriente por lo que en general se utilizaba para encarnaciones.

10.1.3.4- Tierras verdes

Contiene ácido silícico y es parecido al ocre, y como tal, también existen muchos tipos y tonalidades que varían según sus minerales traza. La tierra de Bohemia y la tierra verde de Tirolesa, se distinguen de la tierra de Verona por ser tonos cálidos a diferencia del último que es más bien un tono frío.²¹ Su composición es óxido de cromo (II) y las sales minerales que son causantes de sus variaciones de color. Se puede tener presencia de Fe, Al, Si y K.³⁴

10.1.3.5- Glauconita

Pertenece al grupo de los filosilicatos y tiene como fórmula química $\text{KMgFe}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ y suele tener impurezas como el magnesio, calcio y sodio ³⁵. Tiene diferentes tonalidades dependiendo de su contenido en hierro. Al ser un pigmento mineral es ideal para usarse al fresco ³⁶. Actualmente se obtiene de *Côte d'Azur*, Francia.³⁶

10.1.3.6- Malaquita/ Verde de malaquita/ azurita

Su fórmula química es $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Fue el pigmento más utilizado hasta mediados del siglo XVIII en toda Europa. En general este pigmento es útil en todas las técnicas y debido a su estabilidad ante las sustancias alcalinas también se puede utilizar al fresco.³⁷ Posee una amplia gama de tonalidades que van desde el azul verdoso hasta el rojizo y este tono depende tanto del grado de hidratación como del tamaño de los granos.²¹

10.1.3.7- Verde de ftalocianina

Es un compuesto de coordinación similar al del azul de ftalocianina, sin embargo, en este caso el cobre de ftalocianina se halogena con átomos de cloro. A mayor grado de halogenación, mayor coloración verde, siendo así la molécula con 16 átomos de cloro la que posee el tono de verde más profundo. Sus propiedades químicas son las mismas que las del pigmento azul análogo.³²

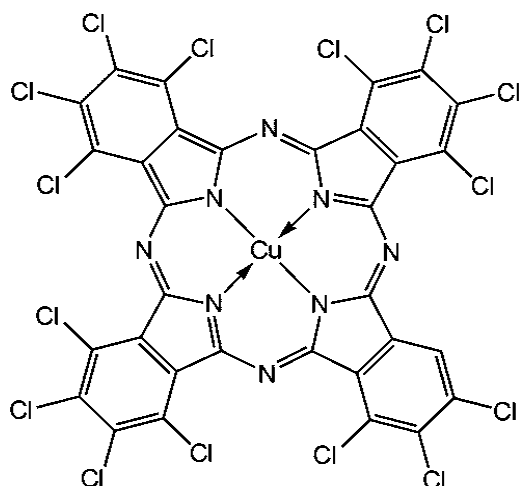


Fig. 11 Estructura química del verde de ftalocianina.

10.1.3.8- Verde de veronés

Es una mezcla de amarillo Hansa, verde de ftalocianina y cargas minerales. Es estable a la luz y es bueno para la pintura al fresco.³⁶

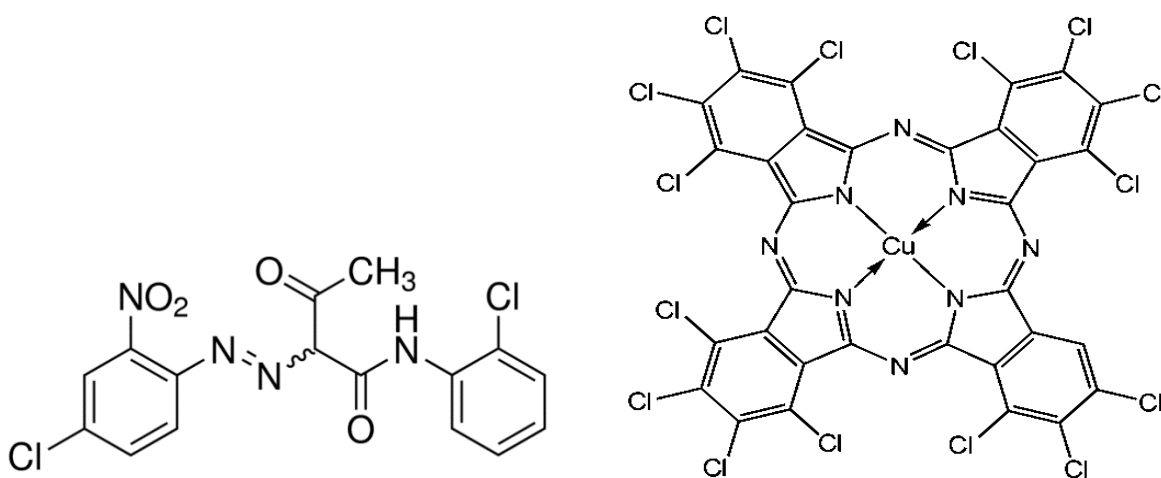


Fig 12. Componentes del verde de veronés

10.1.3.9- Verdigris/ Cardenillo/ Verdín

Se trata de acetato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) el cual se forma sobre superficies de cobre, bronce o latón. También es común que se llame cardenillo a las pátinas formadas por carbonato de calcio (II). Fue el pigmento verde más utilizado hasta el siglo XIX y es ideal en pintura al óleo sin embargo su resistencia es cuestionable

en otras técnicas, en especial su resistencia a la luz.³⁸ También es sensible a los álcalis por lo que no se puede utilizar al fresco.²¹ Su uso se fue disminuyendo con la creación de pigmentos verdes más estables y también debido a su alta toxicidad³⁹.

10.1.3.10- Mezclas comunes para obtener verdes

10.1.3.10.1- Verde Victoria

Usualmente se prepara con azul Prusia y amarillo de zinc ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{ZnCrO}_4$).²¹

10.1.3.10.2- Verde de cromo

Además de referirse al óxido de cromo, también se puede comercializar bajo ese nombre la mezcla de azul Prusia con amarillo de cromo ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4$).

10.1.3.10.3- Verde-amarillo de cromo/ Zinc verde

La mezcla de óxido de cromo con amarillo de zinc ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnCrO}_4$). Este nombre también es usado incorrectamente para el verde de cobalto.²¹

10.1.4- Cafés

10.1.4.1- Óxidos de hierro (III)

A pesar de que tienen como principal componente el óxido de hierro, tienen variaciones entre los elementos trazas que contienen, por lo que tienen diferentes tonalidades. Entre estos pigmentos se encuentran la sienas quemada y la sienas naturales que son tierras ocres que difieren en su tonalidad siendo la primera la más oscura. Se cumplen las mismas características antes descritas para los óxidos de hierro rojos, por lo tanto se puede utilizar al fresco.⁴⁰ La sombra natural es un tipo de ocre que contiene óxido de manganeso (IV) al igual que hidróxido de hierro (II). La sombra tostada posee las mismas características que la sombra natural, pero esta tiende a ennegrecer más con la exposición a la luz por lo que su uso al fresco debe ser limitado²¹. El café Cassel o café Van Dyck es un óxido de hierro (III) con

óxido de manganeso (IV) y una gran cantidad de carbono en forma de humus. No es apto para usar en fresco debido a su tendencia a volverse gris (al quemarse el carbono).²¹

10.1.4.2- Tierra verde quemada

Tiene la misma composición química que las tierras verdes con la única diferencia de que tiene menos agua debido al proceso de deshidratación, y por lo tanto es más densa. Es permanente en todas las técnicas pictóricas.²¹

10.1.4.3- Café de Prusia

Se prepara poniendo el azul Prusia al fuego hasta obtener una coloración café. La diferencia química de estos dos pigmentos está en el número de oxidación de ambos átomos de hierro en el compuesto de coordinación; en el café de Prusia ambos poseen número de oxidación de (III).⁴¹ Su fórmula química es $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

10.1.4.4- Café De Florencia/ Café romano/ Pardo de Hatchett/ Pardo de cobre

Se trata de hexacianoferrato (II) de cobre ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) y debido a su toxicidad, suele no utilizarse. Es una de las tonalidades del rojo de Van Dyck.²⁴

10.1.4.5- Bistre

Es una laca hecha a partir del hollín de la incineración de la madera. Dicho esto es un pigmento muy poco permanente que no sirve para su uso en fresco.²¹ No tiene una estructura química definida.

10.1.4.6- Sepia

El nombre de este pigmento se lo da el molusco del que proviene. La sepia es un molusco cefalópodo al cual se le remueve el saco de tinta que posteriormente se pone a secar para después pulverizar y mezclar con el medio pictórico que se desee. A pesar de ser bastante resistente a la luz su naturaleza orgánica lo vuelve

poco apto para utilizarse en fresco.²¹ La molécula que le da su color es la eumelanina, un tipo particular de melanina que se da como producto en la oxidación de la tirosina.

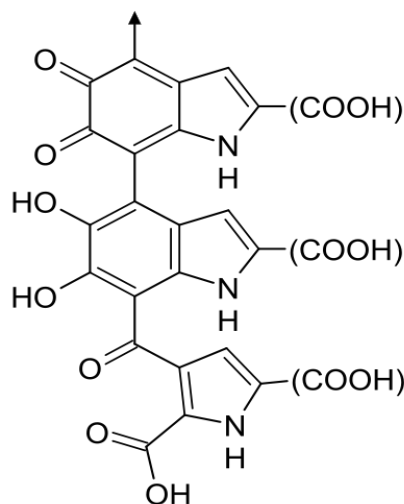


Fig 12. Estructura química de la eumelanina.

10.1.4.7- Gilsonita/ Asfalto/ Bitumen

Se trata de una sustancia que es levemente viscosa o semisólida. Es un tipo de petróleo conocido como asfalto y como tal tiene un alto contenido de carbono y en ocasiones azufre o nitrógeno. Debido a su origen y a su composición, no es recomendable para el fresco ²¹. No se puede determinar su estructura debido a que se trata de una mezcla de hidrocarburos policíclicos, azufre y metales pesados como Ni, V, Pb, Cr, Hg, As y Se.

10.1.4.8- Marrón de Bismarck/ Marrón de Manchester

Es un azo compuesto y una de las primeras lacas de mayor consumo. En la antigüedad su uso era más extenso, hoy en día se usa principalmente en histología para colorear tejidos.¹⁴

10.1.4.9- Marrón de manganeso/ Marrón Van Dyck

Lo componen óxidos de manganeso y el mineral del que proviene es el $Mn^{3+}O(OH)$ y por lo general contiene Fe, Ba, Pb, Cu, Al y Ca^{42} como elementos traza. Sirve muy bien como pigmento a la cal, pero hoy en día casi no se utiliza.²¹

10.1.5- Amarillos

10.1.5.1- Amarillo Nápoles/ Amarillo napolitano/ Amarillo de antimonio

Es un pigmento pesado y denso y por lo mismo es muy cubriente. Su fórmula química es $Pb_2Sb_2O_7$ por lo que se trata de un compuesto de plomo y se debe de tener cuidado debido a su toxicidad. Es muy permanente en sus tonalidades amarillas, sin embargo el Nápoles rojizo por lo general contiene trazas de colorantes orgánicos o de pigmentos como minio que pueden comprometer su perdurabilidad.²¹

Desde el siglo XIX algunos pigmentos o minerales son añadidos al amarillo de Nápoles para modificar su tonalidad, por ejemplo amarillo de cadmio, óxidos de plomo como la mascotita que tiene una tonalidad amarilla, o pigmentos orgánicos con base en (paracloro)-ortonitranilina.⁴³

Es un buen pigmento para utilizarse al fresco, no es afectado por sustancias alcalinas y no se ve afectado por la luz.

10.1.5.2- Amarillo de cromo/ Amarillo de plomo/ Amarillo de París

Este pigmento tiene diversas tonalidades que van desde el amarillo limón muy claro hasta el naranja. Su fórmula química es $PbCrO_4$. El color es brillante, es muy cubriente y seca rápido, sin embargo, las tonalidades más claras son poco estables en la luz. Es venenoso.

10.1.5.3- Amarillo de zinc

Su fórmula química es $ZnCrO_4$ y es un pigmento venenoso de coloración amarillo limón. En fresco puede causar eflorescencias si hay suficiente humedad por lo que se debe usar con precaución.

10.1.5.4- Amarillo de bario/ Amarillo permanente

No hay muchas diferencias entre la tonalidad de este pigmento y el amarillo de zinc pero su fórmula química es $BaCrO_4$. El cromato de bario es un poco venenoso por lo que se debe trabajar con cuidado. En cuanto a la permanencia, el amarillo de bario es superior al de zinc.²¹

10.1.5.5- Amarillo de estroncio

Su nombre químico es cromato de estroncio ($SrCrO_4$) y posee un amarillo ligeramente más intenso que el del amarillo de bario y de zinc, aunque las diferencias son tan imperceptibles que comúnmente pueden aparecer mezclados entre sí.²¹

Las tonalidades de estos últimos tres pigmentos son casi las mismas y, como se trata en todos los casos de sales de cromo, tienden a ponerse verdes con el tiempo debido a la formación de óxido de cromo (III).

10.1.5.6- Amarillo de cadmio

Su fórmula química es CdS , es un pigmento con buena permanencia y no es tóxico. Posee tonalidades desde el amarillo limón hasta el naranja dependiendo de la cantidad de blanco añadido. En general el blanco que es utilizado como base es blanco de titanio.

Es sensible a la luz por lo que se debe de probar en cal antes de la aplicación en fresco.²¹

10.1.5.7- Amarillo de cobalto/ Aureolina

Es un pigmento de alta toxicidad de una tonalidad similar al amarillo indio. Se trata de un complejo de cobalto y potasio de fórmula química $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$, aunque también puede ser de sodio.⁴³ Se ve afectado por los medios alcalinos y ácidos, por lo que no es ideal para su uso en fresco. Su resistencia a la luz es cuestionable²⁴. Muchas veces se comercializa bajo el nombre de amarillo indio.

10.1.5.8- Amarillos y cafés ocres

Son tierras naturales cuya coloración se debe al óxido de hierro (II) $FeO(H_2O)_n$ hidratado. Dependiendo del grado de hidratación que tenga, será la tonalidad del ocre. Todos los ocres naturales son en diferente grado impuros, sin embargo, son estas impurezas las que les brindan su particular tonalidad y brillo.

Los ocres más puros y bellos provienen de Francia, como el amarillo Amberg que era ampliamente utilizado en fresco en la antigüedad.

De acuerdo a su grado de brillo, se pueden distinguir entre ocres claros, ocres medios, ocres dorados, ocres oscuros, tierras italianas, ocre romano, ocre café, por decir algunos. Estas tierras son muy populares porque son estables en todas las técnicas pictóricas.²¹

10.1.5.9- Amarillo marte.

Es un ocre artificial, mucho más transparente que los ocres naturales y mucho más caro también. Se elabora desde el siglo XIX a partir de sales de hierro, alumbre ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) y álcalis. Se precipitan con cal en disoluciones de cloruro de hierro.²¹

10.1.5.10- Siena natural

Es un ocre con gran contenido de ácido silícico. Se encuentra normalmente en Toscana en Italia. No es muy utilizado en óleo debido a que necesita una gran cantidad de aceite para poder pintar con él, lo que favorece el rápido ennegrecimiento de la pintura, sin embargo su uso en fresco es muy común.²¹

10.1.5.11- Amarillo de plomo estaño

Fue un pigmento sintético muy utilizado desde el siglo XIV al XVIII, posteriormente fue sustituido por el amarillo de Nápoles,⁴⁴ aunque actualmente marcas como Kremer todavía lo comercializan. Hay dos tipos de amarillo de plomo estaño que se diferencian en su composición, el tipo I tiene como fórmula química Pb_2SnO_4 y el tipo II es $Pb(Sn, Si)O_3$ (aún no se conoce con certeza la estequiometría).

10.1.5.12- Amarillo Hansa/ Amarillo monoazo/ Amarillo de anilina/ Amarillo naftol

Es un pigmento utilizado desde 1960 hecho a base de alquitrán con buena permanencia en fresco, incluso superior a la del amarillo de cadmio. Se elabora a partir de la acetoanilina. Sus tonalidades van del amarillo limón al amarillo anaranjado.²¹

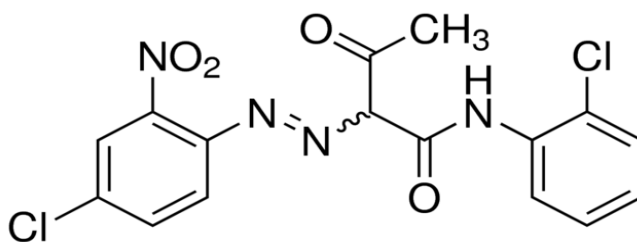


Fig 13. Estructura química del amarillo Hansa

10.1.5.13- Amarillo indio/ Euxantino

Se trata de una laca orgánica natural y se cree que era obtenida de la orina de las vacas que habían sido alimentadas con hojas de mango.²¹ Es muy permanente, pero es sensible al fresco. Es una sal de magnesio muy estable derivada del ácido euxántico. El pigmento es especialmente vívido y muy brillante bajo la luz del sol, también es muy caro por lo que usualmente se adultera con otros pigmentos, antiguamente el más común era amarillo de cromo, pero con la aparición de lacas y pigmentos sintéticos usualmente se sustituye con azocompuestos amarillos. Esto

puede solucionar la cuestión económica, pero debido a la poca permanencia de la mayoría de las lacas orgánicas, puede no ser factible su uso si se va a exponer a la luz. El pigmento original dejó de comercializarse en 1921.

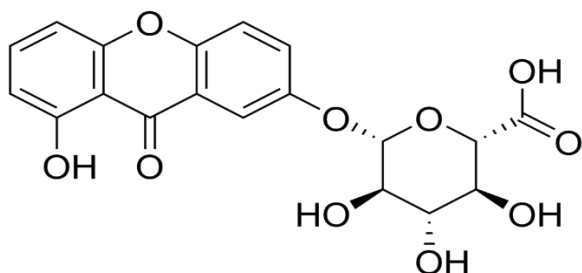


Fig 13. Estructura química del ácido euxántico.

10.1.5.14- Amarillo de flavantrona

Pertenece a los pigmentos carbonílicos conocidos como antraquinonas, los cuales tienen muy buena permanencia en técnicas plásticas como la pintura acrílica, aunque inicialmente eran lacas que se utilizaban para textiles.¹⁴ Tiene buena durabilidad ²⁴.

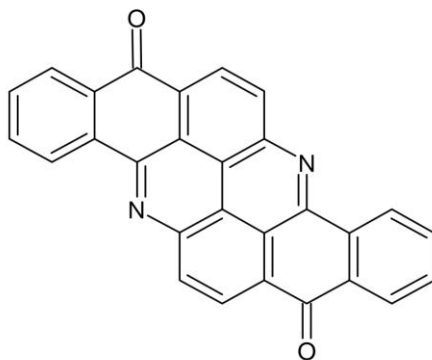


Fig 14- Estructura química del amarillo de flavantrona

10.1.5.15- Oropimente

Este mineral de arsénico (As_2S_3) es muy abundante en todo el mundo. Contiene un 60.91% de arsénico y un 39.09% de azufre e impurezas como el mercurio y el

germanio. Fue un amarillo muy utilizado como pigmento hasta entrado el siglo XIX donde fue sustituido por el amarillo de cadmio y otros pigmentos. Su uso fue perdiendo popularidad debido a su alta toxicidad, inclusive se llegó a utilizar como veneno. Se puede confundir con el rejalgar cuya fórmula química es As_2S_2 .

10.1.6- Blancos

10.1.6.1- Blanco de plomo/ Blanco Cremnitz/ Blanco de plata/ Blanco Klagenfurt

Es un carbonato básico de plomo cuyo compuesto químico es $2\text{PbCO}_3 \times \text{Pb}(\text{OH})_2$. El blanco de plomo en general está muy rebajado con barita, en algunos casos, incluso llega a ser el 80% del pigmento total, sin embargo esto no llega a afectar notoriamente la calidad del pigmento.²¹ El blanco de plomo comercial no es químicamente puro, puede contener trazas de diversos metales como hierro o plata. También es importante saber que es un pigmento altamente tóxico. Su uso en fresco es nulo debido a la oxidación que puede sufrir.

10.1.6.2- Blanco de zinc/ Blanco de China/ Blanco nieve

El blanco de zinc cuando es de excelente calidad es prácticamente óxido de zinc puro. En comparación con el blanco de plomo, es un pigmento mucho más “suelto” y ligero, con una tonalidad más bien fría y es menos cubriente. Es mucho más económico que el blanco de plomo, no es venenoso y es muy resistente a la luz. No se utiliza en fresco ya que su uso está sustituido por la cal.

10.1.6.3- Blanco de titanio

Es dióxido de titanio y a diferencia del blanco de plomo, no es tóxico y es utilizado en muchas técnicas y a veces también en fresco seco, y es común su mezcla con óxido de zinc porque este reduce su tendencia a amarillear y aumenta su poder secativo.

10.1.6.4- Litopon

Es una mezcla de sulfuro de zinc y barita artificial ($\text{BaSO}_4 \times \text{ZnS}$) donde la barita no se utiliza para rebajar el pigmento, si no como un material en su manufactura. No se puede mezclar con pigmentos que tienen cobre, y se utiliza comúnmente como base de preparación. Su uso es muy difícil para muchas técnicas pictóricas ya que tiende a ponerse negro, sobre todo si no es de buena calidad y también su proceso de secado es más lento. En teoría se podría utilizar en fresco, pero su uso es innecesario ya que se cuenta con carbonato de calcio.²¹

10.1.6.5- Arcilla blanca/ Arcilla china/ Caolinita

Es un silicato de aluminio hidratado de fórmula química $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Es la arcilla más blanca y más pura y es muy resistente a ácidos y sustancias alcalinas. Es utilizado para bases de preparación, aunque suele desprenderse de la base por lo que no es muy recomendado. También se utiliza en pintura al pastel y gouache, pero nunca se utiliza al óleo.

Las arcillas guardan una gran cantidad de agua por lo que tiende a generar descomposición debido a los microorganismos que pueden crecer en ella y favorecer la poca conservación de la obra. En general los ocres, ultramarinos, sombras y tierras verdes contienen una cierta cantidad de arcilla aunque no necesariamente arcilla blanca.²¹

10.1.6.6- Yeso

Es sulfato de calcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). No es utilizado en fresco por su tendencia a causar eflorescencias y tampoco se utiliza en óleo porque es poco cubriente. Las técnicas en las que se utiliza son en pintura al pastel y en acuarela.

10.1.6.7- Barita

Es un mineral natural con fórmula química BaSO_4 . No tiene poder colorante pero sirve para darle cuerpo a los pigmentos. La barita artificial no cambia en nada sus propiedades químicas o físicas. Nunca se utiliza como base de preparación.²¹

10.1.6.8- Blanco de antimonio

Es óxido de antimonio (III) (Sb_2O_3). El óxido de antimonio utilizado como pigmento es sintético a pesar de que existen dos formas minerales, la valentinita y la senarmonita, pero no hay registro de uso como pigmento.⁴³

10.1.6.9- Carbonato de calcio/ Espato de cal/ Mármol molido/ Creta de piedra

Su composición química es CaCO_3 y es el principal ingrediente de la pintura al fresco. Los blancos en un mural al fresco usualmente son carbonato de calcio.

10.1.7- Negros

10.1.7.1- Negro marfil

Se prepara por la calcinación de huesos y cuernos de animales en ausencia de aire. Se puede usar con todas las técnicas pictóricas. Es el negro más puro y profundo que hay en el mercado.²¹ En su composición tiene alrededor de 10% de carbono, 84% de fosfato de calcio y 6% de carbonato de calcio. Su composición reportada es CaPO_4 .⁴⁵

10.1.7.2- Negro de vid/ Negro Kernel/ Negro levadura

Se obtiene de la quema de hojas de uva por lo que tiene un alto contenido de carbono. No se puede utilizar en pintura al fresco ya que puede contener impurezas que pueden causar eflorescencias,²⁴ sin embargo, si se tiene un pigmento puro, es posible utilizarse. Este pigmento posee las mismas propiedades que el negro humo.

10.1.7.3- Negro hueso

Se obtiene quemando huesos y contiene solamente alrededor de 20% de carbono, aproximadamente un 60% y 20% de fosfato y sulfato de calcio respectivamente. Produce eflorescencias en el fresco²⁴ y es el menos permanente de todos los negros.²¹

10.1.7.4- Óxido de hierro negro/ Negro marte

La fórmula química de este negro es FeO y es un pigmento utilizado de muchas maneras, tanto para técnicas pictóricas como para cosméticos o para tintas de tatuajes ²¹. Se fabricó en el siglo XX y es muy permanente por lo que es bueno en el fresco. Es ferromagnético.²⁴

10.1.7.5- Negro de manganeso

Se fabrica artificialmente calentando intensamente el marrón de manganeso y su fórmula química es MnO_2 . Es más parduzco que el óxido de hierro negro, pero tienen propiedades similares. El mineral natural se llama pirolusita.²⁴

10.1.7.6- Negro de anilina

Es una laca negra sintetizada a partir de la polimerización de la anilina en un medio ácido. Se descubrió en 1862, tiene gran estabilidad química y térmica y presenta conductividad eléctrica; actualmente es muy estudiado por este motivo aunque su uso en un principio fue el de pigmento.⁴⁶

La síntesis de este pigmento tiene muchas reacciones simultáneas y por lo tanto diferentes productos, por lo que no se puede determinar una fórmula estructural exacta, aunque se puede decir que está formado por una cadena de fenilos unidos entre grupos NH o átomos de nitrógeno.⁴⁷