



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA DE LA CAPA PICTÓRICA DEL MURAL
“TRAZOS DE COMPOSICIÓN PIRAMIDAL”
DEL ARTISTA DAVID ALFARO SIQUEIROS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico de alimentos MEJÍA GONZÁLEZ RAÚL ADRIÁN

TUTOR: DOCTORA NURIA ESTURAU ESCOFET
INSTITUTO DE QUÍMICA

CDMX, Diciembre de 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por mi formación académica-profesional en la ciencia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de posgrado. Número de becario: 629437.

Al Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) a través de los proyectos CONACYT LN 279740, LN293904 y LN299076.

Al posgrado en Ciencias Químicas por el apoyo en los procesos administrativos y por el apoyo financiero para asistir al *Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI (CSIXLI)* y la primera reunión latinoamericana de LIBS (LAMLIBS).

A la Sala de Arte Público Siqueiros (SAPS) por permitir el acceso a documentos y a La Tallera por la visita para la toma de muestra.

Al Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble del Instituto Nacional de Bellas Artes y Literatura CENCROPAM – INBAL. Al Ing. Iván Alvarado por las facilidades para realizar las visitas, el acceso a documentos y materiales necesarios para comprender mejor el caso de estudio. Al restaurador Ángel Perea por la toma de muestras y la información acerca de las intervenciones de restauración realizadas.

A la Dra. Nuria Esturau Escofet por la orientación en mis estudios de posgrado, por continuar con todo el apoyo académico y profesional, y particularmente, por el apoyo personal para mantenerme en el desarrollo de este trabajo.

A las instituciones IF, IIE y IQ por la total disponibilidad de las instalaciones y equipos, así como a los investigadores, técnicos y compañeros. Particularmente:

- Del LANCIC-IF, al Dr. José Luis Ruvalcaba Sil y al Dr. Edgar Casanova González por la orientación en el uso de técnicas analíticas para la caracterización de objetos patrimoniales, y al Dr. Miguel Ángel Maynez Rojas por la capacitación en el uso de FORS.

- Del LANCIC-IIE, a la Dra. Yareli Jáidar Benavides y la Dra. Sandra Zetina Ocaña por la información para contextualizar el presente proyecto, la orientación en el manejo de material patrimonial, la asesoría en los análisis microscópicos y también por el apoyo personal en todo momento. A la Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos por la capacitación en el uso de los microscopios óptico y estereoscópico, a Adrián Malaquías por los análisis de SEM-EDS y a Víctor Santos por el apoyo en la inclusión de muestras para los estudios microscópicos.
- Del LANCIC-IQ, a la Dra. Marisol Reyes Lezama por la capacitación en el uso del espectrofotómetro de FTIR, a la M. en C. Mayra León Santiago por los análisis de Pi-CG/EM y a la Dra. Beatriz Quiroz García por la ayuda en la adquisición de espectros a alta temperatura en el espectrómetro de RMN de 500 MHz.

Al Dr. Jorge Peón Peralta, director del IQ y al Dr. Renato González Mello por todo el apoyo moral y académico.

A los miembros del H. Jurado, por la revisión de este trabajo y sus importantes observaciones y comentarios.

Dedicatorias

A mis padres y hermano por continuar siendo mi apoyo fundamental, por el cariño absoluto y por ayudarme a mantener la plenitud y estabilidad para continuar con todas mis acciones. Este trabajo simboliza uno más de nuestros logros.

A mis amigos y compañeros por complementar y enriquecer mis experiencias, por ser mis “gurús” en distintos aspectos, por la estima legítima y por la buena compañía. Agradezco a todos sin poder priorizar a nadie.

Jurado asignado

Presidente: Dra. Araceli Patricia Peña Álvarez FQ, UNAM

Vocal: Dr. José Federico del Río Portilla IQ, UNAM

Vocal: Dr. José Luis Ruvalcaba Sil IF, UNAM

Vocal: Dra. Nora Ariadna Pérez Castellanos IIE, UNAM

Secretario: Dr. Baldomero Esquivel Rodríguez IQ, UNAM

El presente trabajo se desarrolló bajo la asesoría de la Dra. Nuria Esturau Escofet en el Laboratorio Universitario de Resonancia Magnética Nuclear (LURMN) del IQ, UNAM.

Simposios y conferencias

Los avances experimentales y resultados se presentaron como:

Cartel: **Estudio mediante reflectancia de luz visible e IR cercano del mural de "La Tallera"**, en el Simposio Interno del IQ, que se llevó a cabo del 13 al 15 de junio de 2018.

Ponencia: **Caracterización de la Capa Pictórica de la Obra Mural en la Casa Estudio de Siqueiros "La Tallera"**, en la primera reunión sobre ciencias aplicadas al patrimonio, organizada por el LANCIC y la Red CAICPC en el IF, que se llevó a cabo del 01 al 05 de Octubre de 2018.

Cartel: ***A multi-analytical approach for the characterization of the pictorial layer of the mural: "Trazos de Composición Piramidal" of Mexican artist David Alfaro Siqueiros***, en el CSIXLI-LAMLIBS, que se llevó a cabo del 9 al 14 de Junio de 2019.

Cartel: ***A multi-analytical approach for the characterization of the pictorial layer of the mural: "Trazos de Composición Piramidal" of Mexican artist David Alfaro Siqueiros***, en el Simposio Interno del IQ, que se llevó a cabo del 19 al 21 de junio de 2019.

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	OBJETIVOS	4
2.1.	Objetivo general	4
2.2.	Objetivos específicos	4
3.	ANTECEDENTES	5
3.1.	La Tallera	5
3.1.1.	Mural Trazos de composición piramidal	6
3.2.	Materiales usados por David Alfaro Siqueiros en 1964-1974	7
3.2.1.	Pinturas acrílicas	8
3.2.2.	Pinturas de nitrocelulosa	9
3.2.3.	Pigmentos	9
3.2.4.	Otros componentes	10
3.3.	Caracterización de los objetos patrimoniales	10
3.3.1.	Caracterización de los materiales usados en arte moderno	11
3.4.	Técnicas de análisis	12
3.4.1.	Técnicas microscópicas	12
3.4.2.	Técnicas espectroscópicas	14
3.4.3.	Técnicas espectrométricas.....	16
4.	METODOLOGÍA.....	17
4.1.	Muestras de la capa pictórica del mural	17
4.2.	Selección de las muestras	18
4.3.	Técnicas de análisis	20
4.3.1.	Análisis microscópico	20
4.3.2.	Análisis espectroscópico	22

4.3.3. Análisis espectrométrico	25
5. RESULTADOS	27
5.1. Capas pictóricas blancas y beige	27
5.1.1. Microscopías ópticas y microscopía electrónica	27
5.1.2. Espectroscopías analíticas y espectrometría de masas	36
5.2. Capas pictóricas rojas	57
5.2.1. Microscopías ópticas y microscopía electrónica	57
5.2.2. Espectroscopías analíticas y espectrometría de masas	67
6. CONCLUSIONES	78
7. PERSPECTIVA	80
8. REFERENCIAS	81
9. ANEXOS	85

Lista de Abreviaturas, acrónimos y símbolos

δ	Desplazamiento químico
BBP	Ftalato de butilbencilo (<i>Benzylbutyl phthalate</i>)
BSE	Electrones retrodispersados (<i>Backscattered Electrons</i>)
CDCl_3	Cloroformo deuterado
DBP	Ftalato de dibutilo (<i>Dibutyl phthalate</i>)
DEHP	Ftalato de bis (2-etilhexilo) (<i>Bis(2-ethylhexyl) phthalate</i>)
DIOP	Ftalato de diisocilo (<i>Diisooctyl phthalate</i>)
DMSO- d_6	Dimetilsulfóxido deuterado
EA	Acrilato de etilo (<i>Ethyl Acrylate</i>)
EMA	Metacrilato de etilo (<i>Ethyl Methacrylate</i>)
FORS	Espectroscopía por reflectancia en fibra óptica (<i>Fiber Optic Reflectance Spectroscopy</i>)
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear de enlaces múltiples (<i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence</i>)
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear de un único cuanto (<i>Heteronuclear Simple Quantum Coherence</i>)
IRC	Infrarrojo cercano
IRM	Infrarrojo medio
ME	Microscopía estereoscópica
MMA	Metacrilato de metilo (<i>Methyl Methacrylate</i>)
MO	Microscopía Óptica
nBMA	Metacrilato de n-butilo (<i>n-Butyl Methacrylate</i>)
Pi-CG/EM	Pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN- ^1H	Resonancia magnética nuclear de protón
SEM-EDS	Microscopía electrónica de barrido con microsonda de energía dispersiva de rayos-X (<i>Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
t_R	Tiempo de retención

1. INTRODUCCIÓN

La identificación y caracterización de los materiales constitutivos que conforman al patrimonio artístico tienen una relevancia considerable, ya que permite obtener información de gran interés cultural e histórico. Estos materiales a lo largo de su historia pueden sufrir modificaciones tanto en su apariencia, como en su composición y comportamiento; las cuales son resultado de procesos complejos producidos por diversos factores como el transcurso del tiempo y por lo tanto, el envejecimiento de materiales. Estas modificaciones se deben a las interacciones con agentes externos ya sean las variaciones de iluminación, de temperatura y de humedad; las condiciones ambientales adversas o cambios abruptos, la contaminación ambiental. Además, ocurren interacciones entre los distintos materiales que componen a la obra, las modificaciones realizadas y los materiales añadidos, el tipo de mantenimiento y/o tratamientos de conservación y restauración a las que hayan sido sometidos, entre otras. Por esta razón, la planeación de tratamientos encaminados a su conservación o restauración exige disponer de información lo más completa posible acerca de los materiales y técnicas que se utilizaron en la elaboración del objeto, así como las modificaciones que ha tenido a lo largo de su historia.

En México, el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) realiza estudios para identificar los componentes, mediante análisis químicos y físicos, de dichos materiales. Está formado por académicos y alumnos del Instituto de Física, del Instituto de Investigaciones Estéticas y del Instituto de Química, de la UNAM junto con el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y el Centro de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche.¹ Una de las líneas de investigación está enfocada en el estudio de materiales usados en arte moderno mexicano, algunos de los cuales están hechos a base de aglutinantes poliméricos sintéticos, mezclados con diversos pigmentos orgánicos e inorgánicos y aditivos con distintas funciones, que producen un sistema químico complejo y heterogéneo. Estos materiales se utilizaron ampliamente en obras de pintura de caballete y mural resguardadas al interior de inmuebles, pero también en pintura

mural al exterior como es el caso de varios murales elaborados por el reconocido pintor David Alfaro Siqueiros (1898-1974).

El taller-escuela de Siqueiros, La Tallera, se diseñó como un taller especializado para la creación de obras murales de gran formato donde el artista realizó principalmente los famosos murales de “La marcha de la humanidad” del Polyforum de la Ciudad de México. Tras su remodelación (2010-2012), La Tallera fue transformada en un museo, taller y residencia artística dedicada a la producción y crítica de arte, funcionando como centro cultural de arte moderno y contemporáneo que forma parte de la Sala de Arte Público Siqueiros (SAPS) en donde se exhiben algunos de los murales realizados en este espacio durante los últimos años del artista (Figura 1).



Figura 1. Museo y centro cultural “La Tallera” ubicado en la ciudad de Cuernavaca en Morelos, México. Murales que ornamentan el acceso principal del museo: Trazos de composición piramidal (izquierda) y Trazos de composición espacial (derecha) (1965-1967).

En abril de 2017, el grupo interdisciplinario de trabajo de LANCIC realizó una visita a La Tallera con el fin de tener un primer acercamiento a los murales que se encuentran expuestos tanto al interior como al exterior del espacio y ver la posibilidad de realizar un estudio integral de los mismos. Al observar la

complejidad de los materiales con los cuales están elaborados y el estado de conservación tan variable que presentaban dichas obras, se solicitó a las autoridades correspondientes permiso para realizar la investigación y la toma de micro-muestras en los distintos murales.

De los tres murales expuestos actualmente y por los alcances de la presente tesis, se decidió tomar como objeto de estudio sólo el mural *Trazos de composición piramidal*, debido al notable grado de deterioro que presentaba en sus estratos pictóricos y que sería el primero en restaurarse por parte del Centro Nacional Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble (CENCROPAM), dependencia del Instituto Nacional de Bellas Artes y Literatura (INBAL). Debido a que estaban por iniciar los tratamientos de restauración, no fue posible realizar el muestreo por parte del personal de LANCIC por lo que las muestras fueron proporcionadas por el restaurador encargado.

Con el fin de identificar los materiales constitutivos en las muestras se utilizaron diversas técnicas analíticas que proporcionan información complementaria entre sí. Se estudió la superficie, la estratigrafía y la microestructura de las capas pictóricas con microscopía óptica (MO) y microscopía estereoscópica de alta resolución (ME). Se identificó la composición elemental de las cargas y de los pigmentos inorgánicos con microscopía electrónica de barrido con microsonda de energía dispersiva de rayos-X (SEM-EDS). Se identificaron los pigmentos inorgánicos con espectroscopía por reflectancia de fibra óptica (FORS). Los componentes orgánicos como los aglutinantes, aditivos y pigmentos, se identificaron y caracterizaron por FORS, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), resonancia magnética nuclear (RMN) de alta resolución y pirolisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas (Pi-CG/EM).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Realizar la caracterización de los materiales constitutivos de la capa pictórica y la estratigrafía de la obra *Trazos de composición piramidal* de David Alfaro Siqueiros.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Realizar la observación y descripción de la superficie de las muestras para agruparlas en función del color de las capas pictóricas y su estado de conservación.
- ✓ Seleccionar muestras representativas de las agrupaciones para su estudio analítico.
- ✓ Analizar la superficie pictórica, estratigrafía y microestructura de las muestras seleccionadas y realizar la identificación química elemental.
- ✓ Determinar la composición orgánica por las técnicas analíticas
- ✓ Identificar los principales componentes de las capas pictóricas: Aglutinantes, pigmentos y cargas.
- ✓ Ver la posibilidad de diferenciar los materiales empleados durante el periodo de Siqueiros de los utilizados en la intervención.

3. ANTECEDENTES

México cuenta con un vasto y diverso patrimonio mural con reconocimiento internacional, por lo que la preocupación por investigar, conservar y difundir tal patrimonio tiene una larga tradición y debe ser un objetivo prioritario en nuestro país. En lo que se refiere al muralismo mexicano, uno de sus representantes es el artista David Alfaro Siqueiros del cual buena parte de su obra fue realizada con materiales industriales de origen sintético. Actualmente resulta interesante e indispensable el estudio de los materiales y las técnicas empleadas por el autor para entender como están conformadas las obras, el comportamiento de los materiales empleados y el estado de conservación en que se encuentran. Esto con el fin de que la información obtenida se utilice para la toma de decisiones para el mantenimiento y conservación de las obras.

3.1. La Tallera

En 1965, financiado por Manuel Suárez, Siqueiros inició la construcción de un taller-escuela de proporciones monumentales diseñado como una fábrica especializada para la creación de obras de gran formato, equipado con herramientas que permitían su movimiento y transporte. Este espacio de producción, ubicado en la ciudad de Cuernavaca en el estado de Morelos, fue nombrado por Siqueiros como La Tallera, ya que el artista concebía al lugar como una gran mujer que “daba a luz” a las obras.²

En este espacio se ensayaron nuevas técnicas de pinturas, materiales, perspectivas, geometría, etc. usando distintos conceptos estéticos como la integración plástica, la escultopintura y la perspectiva angular y fue donde se realizaron los murales de *La marcha de la humanidad* del Polyforum de la Ciudad de México. A la par de este proyecto Siqueiros realizó otros murales que se encontraban montados y expuestos tanto al interior como al exterior del taller. Posteriormente, en el año 2010 se iniciaron obras civiles de remodelación en La Tallera, y en 2011 por parte de especialistas del CENCROPAM se desmontaron los 4 murales exteriores: “*Trazos de composición piramidal*”, “*Trazos de composición espacial*”, “*Sin título*” (mural 3) y “*Sin título*” (mural 4); más dos

murales que estaban al interior: “*América Tropical II*” y “*La Sala Poliangular*”. De los murales exteriores, dos de ellos fueron fumigados, restaurados y reinstalados en estructuras metálicas nuevas en el año 2012: “*Trazos de composición piramidal*” y “*Trazos de composición espacial*”, cambiando su orientación original a la entrada del nuevo museo, y los otros dos se fueron resguardados en las bodegas del INBAL. En el caso de los murales interiores “*América Tropical II*” fue restaurada y resguardada en bodega y “*La Sala Poliangular*” se reinstaló en su lugar original. (Información obtenida del archivo digital que se encuentra en el acervo del CENCROPAM).

A su muerte, Siqueiros legó todo su patrimonio incluyendo La Tallera al estado mexicano a través del INBA, organismo que constituyó la SAPS en la casa habitación donde el artista vivió a finales de los años 1950 y donde actualmente se encuentra su archivo personal, que está constituido por material documental, hemerográfico, de audio y video, junto con su biblioteca.

3.1.1. Mural Trazos de composición piramidal

La presente investigación se acotó únicamente al estudio y análisis de los materiales que conforman las capas pictóricas del mural *Trazos de composición piramidal*. Éste mide 9.70 x 19.83 metros y está conformado por 25 paneles de asbesto-cemento sobre los cuales se plasmaron las capas de color. Cabe mencionar, que no se encontró información escrita acerca de la manufactura de este mural ni de los otros que se encontraban en La Tallera, sin embargo, en el archivo de la SAPS de Ciudad de México, se encontraron listas de compras de los materiales para la elaboración de los murales del Polyforum que fueron llevados a La Tallera y, que probablemente, también fueron empleados en los murales que la decoran. Dentro de las listas se encontró la compra de pinturas acrílicas marca *Carboline*. Al observar el mural se aprecia que hay varias zonas con superposición de colores, es decir, que Siqueiros hizo modificaciones en la composición y colores del diseño y que algunos paneles fueron reutilizados.

A partir del registro fotográfico y por los reportes elaborados por los restauradores del CENCROPAM, se sabe que presentaba un mal estado de

conservación antes de su restauración en el 2011-2012, presentando fracturas, manchas de oxidación, desarrollo de microorganismos, suciedad y desprendimiento de la capa pictórica. Como se mencionó líneas arriba, los murales fueron restaurados ya que se llevaron a cabo diversos tratamientos para estabilizar la capa pictórica y recuperar la lectura de la imagen, no se encontró la marca ni las especificaciones de los materiales empleados, pero se permitió la consulta de un documento digital del acervo del CENCROPAM a la Dra. Yareli Jáidar Benavides del LANCIC-IIE el cual contenía la propuesta de restauración y conservación de los murales en el 2012, en este documento se mencionan los tratamientos realizados de manera general, como limpieza (canasol al 10% en agua), pasivación de elementos metálicos (ácido tánico 6%), aplicación de aislante al reverso del mural (pintura gris alquidálica), consolidación capa de color (resina sintética) y reintegración cromática (lacas sintéticas automotivas).

Se sabe que después de la restauración los murales fueron reubicados con una estructura metálica nueva en la entrada del recinto. Cuando en 2017 que se realizó la visita por parte del equipo de LANCIC se observó que después de 5 años de su restauración los estratos pictóricos de este mural se encontraban en mal estado. Los principales efectos detectados fueron la presencia de un alto porcentaje de escamas, fisuras y grietas en la capa pictórica que en parte de los paneles derivó en desprendimientos, a tal grado que podía tomarse material pictórico del suelo. Estos efectos pueden deberse a que a lo largo del día está expuesto a la radiación solar, particularmente porque este mural quedó orientado hacia el este, además de las condiciones como la temperatura, la humedad y la presencia de microorganismos. Adicionalmente, la estructura metálica sobre la cual están instalados los paneles, fueron colocados con una inclinación menor a la que tenían en su posición original, la cual tenía como propósito principal, evitar el escurrimiento del agua de lluvia.

3.2. Materiales usados por David Alfaro Siqueiros en 1964-1974

Muy temprano en su carrera David Alfaro Siqueiros manifestó el interés por crear obras murales al exterior con la intención que fueran observadas por grandes

multitudes en espacios abiertos y también desde automóviles, esta idea estaba acompañada con el interés de nuevas técnicas y nuevos materiales. Es así que en 1936 funda en Nueva York el taller Siqueiros Experimental Workshop (Laboratory of Modern Techniques in Art), en donde experimenta con los materiales producidos por la industria. En este taller ensayó distintas técnicas con propuestas vanguardistas, un ejemplo de ello son las chorreaduras (conocidas como accidente controlado) con el esmalte Duco de DuPont y empieza a utilizar nuevos soportes y medios para lograr los murales.³ En cuanto a su última obra, el Polyforum, una revista de la compañía Rohm and Hass sostiene que Siqueiros empleó pinturas acrílicas base solvente que fueron diseñadas por Carboline Company de St. Louis, Mo. usando la resina Acriloid de Rohm and Hass.⁴

En México, el químico José López Gutiérrez (1900-1968) trabajó en la aplicación de diversos materiales procedentes de la industria en el arte moderno. Desde 1936 colaboró con Siqueiros en el diseño de nuevos procedimientos artísticos como el uso de lacas de nitrato de celulosa también llamadas piroxilinas, y más tarde, alrededor de la década de 1950 incursionaron en el uso de resinas vinílicas, alquidálicas y acrílicas como aglutinantes.^{5,6} Por otra parte Gutiérrez patentó y produjo desde el Instituto Politécnico Nacional (IPN) la pintura acrílica en emulsión de la marca Polítec.⁷

3.2.1. Pinturas acrílicas

Durante el siglo XX las resinas acrílicas fueron usadas con base solvente, es decir, estaban disueltas en solventes orgánicos y eran empleadas como aglutinantes en pinturas para casa y con aplicaciones industriales. Más tarde, estas resinas fueron empleadas con finalidad artística para la creación de pintura mural y con aplicaciones como adhesivo, barniz y consolidante.⁸ Posteriormente, las resinas mantuvieron sus aplicaciones pero fueron elaboradas en base agua para disminuir el uso de solventes orgánicos que son contaminantes, que aportan toxicidad a los materiales y por tanto, daños a la salud; la nueva formulación implicó el uso de emulsificantes para disponer de la fracción acrílica en un medio acuoso.^{9,10} La composición química de los acrílicos está dada por homopolímeros

y copolímeros de ésteres de ácidos acrílico y metacrílico, los cuales tiene cadenas alifáticas cortas, estas diferencias generan distintas propiedades en la película a formar.^{11,12,13}

3.2.2. Pinturas de nitrocelulosa

La nitrocelulosa fue desarrollada a finales del siglo XIX pero su uso como pintura aumentó en los años 1920 al ser aplicada en la industria de automóviles y posteriormente como laca para muebles, debido a que es una resina de secado rápido.^{14,13}

Las pinturas de nitrocelulosa también suelen llamarse piroxilinas, el aglutinante está compuesto por la resina natural modificada, comúnmente celulosa proveniente de algodón o fibras, que es nitrado bajo tratamiento con mezclas ácidas de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, la variación en las proporciones de estos ácidos implica que la nitración de la celulosa se llevará a cabo en distinto grado y por tanto, define algunas propiedades de esta, por ejemplo, su solubilidad y reactividad.¹⁵ La formulación del aglutinante suele complementarse con una resina secundaria para que aporte otras propiedades, usualmente se emplean las alquidálicas ya que proporcionan brillo, adherencia y dureza. Además, se le adicionan plastificantes que les confieren elasticidad, en las primeras formulaciones contenían alcanfor y recientemente ftalatos.^{16,17}

3.2.3. Pigmentos

Los pigmentos son componentes fundamentales en las pinturas, esencialmente son usados para proveer el color y la opacidad al material, además de cubrir y proteger las superficies. La composición química puede ser orgánica e inorgánica, esto comprende un gran rango de compuestos que generan distintos tonos, que a la vez, pueden cambiar en función de la modificación o adición de sustituyentes a las estructuras principales.¹⁶ Debido al inmenso número de pigmentos, la revisión de información está limitada a los colores observados en las capas pictóricas del mural de estudio.

Los pigmentos blancos están presentes en prácticamente cualquier tipo de pintura, siendo el dióxido de titanio el más común debido a que es el de menor costo y no es tóxico. Otros pigmentos que se utilizaron ampliamente son el blanco de plomo ((PbCO₃)₂·Pb(OH)₂), blanco de zinc (ZnS) y el litopón (BaSO₄·ZnS). En el caso de los pigmentos negros, se clasifican en tres clases: los que están compuestos por carbón elemental (C) en proporción mayor al 90%, los carbonosos que contiene 8-88% de C, y los óxidos de hierro (Fe₃O₄).¹⁸

Los pigmentos rojos pueden ser inorgánicos, orgánicos o combinaciones. Los principales pigmentos inorgánicos son óxidos de hierro (Fe₂O₃) y sulfoseleniuros de cadmio (CdS·xCdSe). Con respecto a los orgánicos hay familias de compuestos orgánicos que pueden generar este color, los usuales son los azoicos, quinacridonas, antraquinonas y perinonas.¹⁹

3.2.4. Otros componentes

En la formulación de las pinturas, además del aglutinante y el pigmento, es necesario el uso de distintos aditivos que aporten diferentes funciones, las cuales están en función del aglutinante, la marca productora e incluso el material donde se aplicará. Los aditivos que se encuentran en mayor proporción son las cargas que también actúan como espesantes, mientras los minoritarios pueden ser: agentes coalescentes, anticongelantes, antiespumantes, reguladores de pH, conservadores, espesantes, humectantes, dispersantes, entre otros.^{9,10}

Las cargas son sólidos considerados prácticamente inertes en la formulación que son adicionados para favorecer propiedades reológicas, de brillo y textura, además proporciona volumen a la formulación y por lo tanto la disminución del costo. Los más comunes son: carbonatos de calcio (calcita, dolomita) o de magnesio (magnesita), silicatos y dióxidos de silicio (cuarzo, caolín, tierra de diatomeas, talco) y sulfatos de bario (barita) o de calcio (yeso, anhidrita).²⁰

3.3. Caracterización de los objetos patrimoniales

Debido a la diversidad del patrimonio cultural y a sus materiales constitutivos, el uso de distintas técnicas de análisis, tanto destructivas ó no, resultan ser

fundamentales para la caracterización de una obra y así, entender su comportamiento en relación a su entorno y paso del tiempo. Es así como diversas técnicas analíticas, de observación microscópica, de formación de imágenes y de datación se emplean de forma integral para dar solución a preguntas específicas de investigación.

El estudio de un objeto implica varios pasos, el primero es la observación detallada y posteriormente el análisis de la composición elemental y molecular. La observación proporciona un primer acercamiento a los materiales y su proceso de manufactura (análisis de patrones relacionados con herramientas específicas o superposición de materiales) y por otro lado determinar su estado de conservación. Por otra parte, el análisis de la composición elemental y molecular es fundamental para la identificación de los materiales ya que usualmente coexisten como mezclas complejas, más aún, cuando se encuentran deterioradas.²¹

3.3.1. Caracterización de los materiales usados en arte moderno

En el caso del arte moderno, y en particular de la pintura del siglo XX, los estudios de Thomas Learner han sido referentes en las investigaciones de pinturas y aglutinantes compuestos por resinas sintéticas.¹⁶

El LANCIC-IQ en colaboración con LANCIC-IIE ha estudiado pinturas comerciales acrílicas en emulsión, donde se han identificado y caracterizado a aglutinantes, pigmentos y a los principales aditivos orgánicos e inorgánicos, que además han sido tratados bajo envejecimiento acelerado para estudiar cómo es la interacción entre los materiales y las condiciones empleadas, y así notar la estabilidad o susceptibilidad a la degradación de los mismos.²² Análogamente, otros grupos de investigación a nivel mundial están realizando trabajos similares, de forma puntual también se cuestiona el comportamiento de los acrílicos en emulsión tras envejecimiento simulado,²³ lo cual recalca la importancia del estudio y demuestra el interés por estudiar este tipo de sistemas.

En cuanto al estudio de la composición del material de la obra de Siqueiros, hay trabajos de caracterización química realizados por LANCIC-IIE, el ININ y el

LANCIC-IF donde se cuenta con la experiencia en la aplicación de métodos espectroscópicos no invasivos de patrimonio cultural e histórico nacional, además de la caracterización de diversos materiales de referencia.^{24,25} En conjunto abordaron el análisis de obras que el artista creó entre 1931 y 1949, en estos estudios se analizó la composición de la capa pictórica por medio de distintas técnicas y se distinguieron las obras creadas con medios oleosos de las que están compuestas por nitrocelulosa.^{6,26}

3.4. Técnicas de análisis

Las técnicas de análisis empleadas en el estudio de patrimonio cultural permiten identificar los componentes originales y los que han sido empleados en intervenciones, así como evaluar su estabilidad y las condiciones de aplicación. Las técnicas suelen ser complementarias entre sí y aplicarse de forma secuencial al objeto de estudio o a una muestra tomada de dicho objeto, pueden tener carácter *no invasivo* y preferentemente *no destructivo*. Se considera *no invasivo* al estudio con aquellas técnicas que permiten adquirir información sin retirar material de la obra, tal es el caso de las técnicas de imagen (fotografía UV, IR, visible, IR de falso color) y las técnicas espectroscópicas con equipos portátiles para análisis *in situ* (FTIR, FRX, FORS, Raman). En los caso que implica la toma de fragmentos de muestra, las técnicas pueden ser *no destructivas* cuando la muestra no se altera, esto sucede con las técnicas microscópicas (MO, SEM-EDS), algunas técnica espectroscópicas (FTIR, FRX, FORS, Raman) o en las que tras su disolución la muestra puede ser recuperada (RMN). Mientras que otras técnicas *destructivas* implican que el fragmento de muestra se altera y no puede ser recuperado tras su análisis, como en el caso de algunas técnicas cromatográficas acopladas a instrumentos o detectores en los que la muestra se piroliza o se quema (Pi-CG/EM).^{27,28}

3.4.1. Técnicas microscópicas

La observación a detalle de las muestras permite, como primer paso en la caracterización de materiales, la toma de decisiones sobre otros métodos que deben emplearse.²⁹ Estos estudios son fundamentales para comprender las capas

pictóricas compuestas por diferentes estratos y materiales. Las técnicas microscópicas son invasivas pero no destructivas. En este trabajo se empleó ME, MO y SEM-EDS.

3.4.1.1. Microscopía óptica y microscopía estereoscópica

La microscopía óptica emplea luz visible para su funcionamiento, la cual puede ser reflejada o transmitida, la selección de la modalidad dependerá del material a estudiar y la información que se requiere obtener. La luz reflejada es utilizada para la observación de sólidos opacos con grosor mayor a decenas de micrómetros, mientras que, la luz transmitida suele usarse para observar capas delgadas traslúcidas. En el ámbito patrimonial, los microscopios ópticos se utilizan para obtener imágenes amplificadas de la muestra y realizar la observación detallada de las superficies y microestructuras. En el estudio de cortes transversales de las muestras, la técnica permite obtener información de la secuencia estratigráfica, como la identificación del número de capas y su espesor.²⁹

La microscopía estereoscópica también es óptica ya que emplea la luz reflejada, tiene como principal diferencia que la observación tridimensional del objeto es generada por la disposición binocular del equipo. Normalmente este tipo de microscopios son de aumentos menores debido a que son empleados para observar superficies de materiales sólidos como polímeros, minerales y materiales vegetales. En el estudio de material patrimonial, el uso de microscopios con alta resolución permite obtener mayor información de la estratigrafía, la topografía, la morfología y el estado de conservación de las superficies.³⁰

3.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido

Es una técnica microscópica que a diferencia de los fotones empleados en la MO, utiliza un haz de electrones acelerados para producir la imagen con mayor resolución y magnificación. Tras la incidencia del haz sobre la muestra se generan diferentes tipos de interacciones energía-materia como los electrones retrodispersos (BSE, por sus siglas en inglés) y la emisión de la fluorescencia de rayos-X la cual es detectada con una microsonda de espectroscopía de energía

dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés). Con los BSE se obtiene una imagen en tonos grises que proporcionan información de los elementos químicos que componen la muestra. Los tonos más claros indican zonas de elementos de mayor número atómico, mientras que los más oscuros corresponden a elementos ligeros. Por otro lado los electrones secundarios (SE) generan un contraste que permiten el estudio de la micromorfología. El análisis químico elemental se realiza de manera puntual, por área o por medio de la obtención de mapeos.³¹

En el estudio de material patrimonial las microscopias se han utilizado para la caracterización de materiales de restauración y conservación, así como para el análisis de pinturas comerciales tratadas bajo envejecimiento acelerado.^{32,33}

3.4.2. Técnicas espectroscópicas

Debido a la alta complejidad de los materiales patrimoniales realizar su caracterización es un gran reto, ya que además de que son mezclas muy complejas sus componentes pueden ser afectados por el envejecimiento. Por estas razones, es muy importante el empleo conjunto de técnicas analíticas como las espectroscópicas que permiten tener un acercamiento considerable a la caracterización de estos materiales.²⁹

3.4.2.1. Espectroscopía de reflectancia con fibra óptica

La técnica espectroscópica FORS no es invasiva ni destructiva, es utilizada para estudiar fenómenos que ocurren en la región de luz visible y el infrarrojo cercano (IRC). En la región visible (350-700 nm) se estudia la reflexión del color de los pigmentos inorgánicos y orgánicos, los cuales son adquiridos como puntos de inflexión en el espectro, para determinar el valor de estos puntos, se procesan para adquirir la primera derivada y así, identificar las longitudes de onda como puntos máximos.³⁴ En el IRC (700-3000 nm), se estudian las bandas correspondientes a sobretonos y a combinaciones de vibraciones fundamentales de los enlaces: C-H, O-H, N-H y S-H, que son relacionados principalmente, con los aglutinantes y componentes que pudieran estar incluidos como aditivos.³⁵

En los estudios de caracterización se observa que las señales puedan diferir en unos nanómetros dada la interacción entre los componentes, el tamaño de partícula del pigmento e incluso por la degradación que se manifiesta como amarilleamiento.^{36,37} Esta técnica se utiliza en la identificación de pigmentos inorgánicos, orgánicos, tintas en textiles y en la caracterización de aglutinantes sintéticos y al óleo.^{38,39}

3.4.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Con la espectroscopía FTIR se pueden estudiar los grupos funcionales de los compuestos orgánicos y de algunos inorgánicos, debido a los movimientos vibracionales, rotacionales y traslacionales que ocurren en la molécula al ser excitados, que en respuesta, son adquiridos como frecuencias específicas en el infrarrojo medio (4000 - 400 cm^{-1}).

Es una técnica no invasiva al emplear equipos portátiles y no es destructiva. En el estudio de los materiales en el ámbito patrimonial, esta espectroscopía ha permitido realizar el análisis de resinas sintéticas como las acrílicas,⁴⁰ alquidálicas,⁴¹ y vinil-acetatos,⁴² además, es una herramienta importante para la identificación de componentes inorgánicos como pigmentos y cargas.⁴³

3.4.2.3. Resonancia magnética nuclear

La RMN es una técnica espectroscópica invasiva no destructiva, comúnmente utilizada para estudiar a los núcleos magnéticamente activos como el protón (RMN- ^1H) y el carbono (RMN- ^{13}C), que en conjunto con experimentos bidimensionales como los de correlación homonuclear de ^1H - ^1H (experimento COSY) y de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C (HSCQ, HMBC), permite entre otras cosas, realizar la identificación y elucidación estructural de compuestos orgánicos.

Gracias al desarrollo de imanes con intensidad de campo magnético alto y al uso complementario de sondas enfriadas con helio líquido que aumentan la sensibilidad de la técnica, se ha convertido en una poderosa herramienta en el estudio de mezclas complejas. En la última década se ha incursionado en el

análisis patrimonial, ya que las muestras que se estudian están disponibles en poca cantidad y como mezclas.⁴⁴

Esta técnica se ha utilizado en estudios donde se han caracterizado a los principales compuestos orgánicos de pinturas acrílicas comerciales como los aglutinantes, surfactantes y pigmentos, junto con estudios de envejecimiento,^{22,45} además, se han caracterizado pinturas alquidáticas,⁴⁶ de nitrocelulosa y al oleo.⁴⁷

3.4.3. Técnicas espectrométricas

La aplicación de las técnicas espectrométricas en el ámbito patrimonial tiene gran importancia ya que el uso de métodos acoplados como la Pi-CG/EM han aumentado considerablemente la posibilidad de distinguir mezclas complejas e identificar componentes en cantidades muy pequeñas.

3.4.3.1. Pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas

La Pirólisis es una forma de extender la utilidad de la cromatografía de gases al análisis de materiales no volátiles como son los sólidos con altos pesos moleculares, tal es el caso de los polímeros sintéticos. Se emplean temperaturas entre 500-800 °C de forma controlada y en un medio sin oxígeno para romper la macromolécula (polímero) en fragmentos volátiles pequeños (monómeros, oligómeros) y así, ser transferidos al CG para su separación y detección por EM.⁴⁸

En materiales usados en obra patrimonial, la técnica ha sido empleada en la caracterización de resinas naturales,⁴⁹ barnices⁵⁰ y ambar,⁵¹ entre otras aplicaciones en el arte y la arqueología.⁵²

4. METODOLOGÍA

En este capítulo se presentan las técnicas utilizadas para la identificación y caracterización de los materiales de las muestras de las capas pictóricas del mural: *Trazos de composición piramidal*.

4.1. Muestras de la capa pictórica del mural

Se presenta la fotografía del mural (Figura 2) donde se indica la ubicación donde el restaurador Ángel Perea del CENCROPAM - INBAL tomó las 26 muestras. Estas muestras nos fueron proporcionadas como “escamas”, es decir, fragmentos de las películas que estaban por desprenderse del mural, o bien, capas que se encontraban sobre resanes que no pudieron ser reintegrados a la obra. Para el desarrollo de este trabajo, se mantuvo la numeración de las muestras proporcionada por el restaurador y se les asignó el término “TTP” como referencia al lugar de estudio y al nombre del mural (*La Tallera, Trazos de composición piramidal*). Las muestras fueron estudiadas por el lado anverso, reverso y de forma transversal debido a la diferencia en la composición estratigráfica.

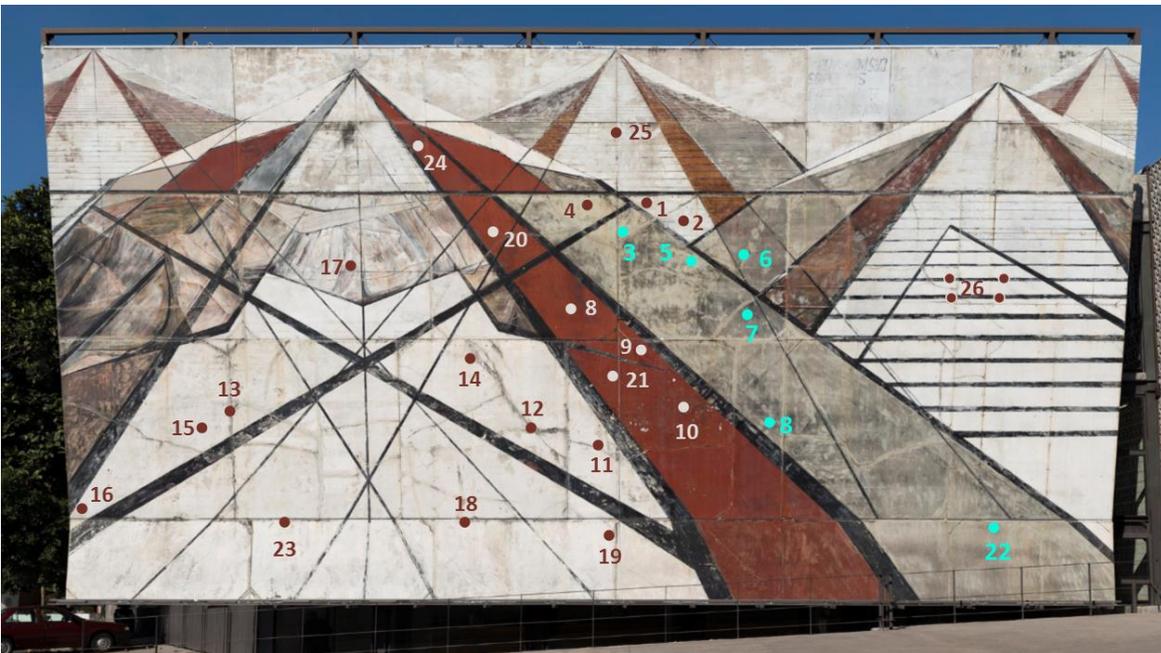


Figura 2. Mural *Trazos de composición piramidal*. Con números se indica los puntos donde fueron tomadas las muestras. Foto: Mtro. Ricardo Alvarado Tapia, IIE-UNAM.

4.2. Selección de las muestras

Por observación directa y con el ME se describieron el anverso y reverso de cada una de las muestras (Anexo I). A partir de esta descripción general, se agruparon en función del color predominante de la capa superficial en: blanca (14), beige (7) y roja (5), en el caso del color negro, este se presenta superpuesto en las muestras blancas y rojas por lo que se necesitó tomar una fracción de dichas muestras. Las muestras se observaron con un microscopio estereoscópico para realizar un muestreo selectivo, el cual se basó en:

- Elegir al menos una muestra de cada color en la capa superficial.
- Considerar que a pesar de tener el mismo color, las diferencias en la apariencia podrían indicar distinta composición o estado de conservación.
- Considerar la ubicación de donde fueron tomadas.
- Evitar muestras iguales, a menos que contuvieran distinta estratigrafía.
- Priorizar el estudio de las escamas de capa pictórica en lugar de la de los resanes, para evitar la interferencia de otros materiales.
- Evitar muestras que aparentaran tener contaminación excesiva. (polvo, tierra, manchas y degradación microbiológica, principalmente)

De esta manera, de las 26 muestras totales se seleccionaron 8 para el estudio analítico. Las micrografías de estas 8 muestras se presentan en la Figura 3. Así, las muestras a estudiar son las capas pictóricas blancas TTP2, TTP13 y TTP14 (Figura 3a-c), la beige TTP7 (Figura 3d) y las rojas TTP9, TT10, TTP20 y TTP24 (Figura 3e-h). La capa pictórica negra se analizó del fragmento de mayor tamaño de la muestra roja TTP20 (Figura 3g)

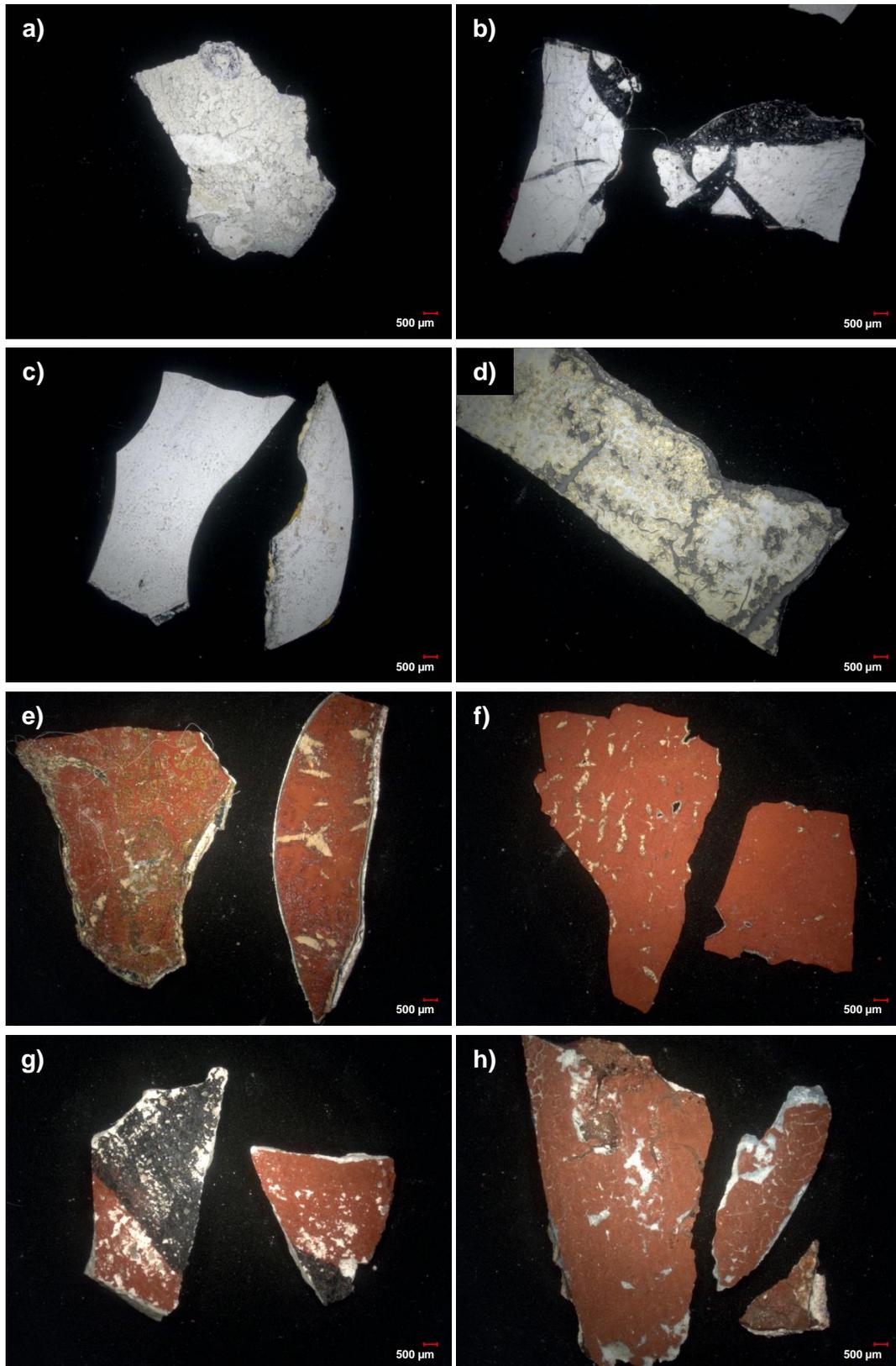


Figura 3. Micrografías digitales (20x) del anverso de las capas pictóricas. Blancas: a) TTP2, b) TTP13 y c) TTP14, beige: d) TTP7 y rojas: e) TTP9, f) TTP10, g) TTP20 y h) TTP24.

4.3. Técnicas de análisis

Debido a la complejidad en la composición de los materiales y en la estratigrafía, se usaron distintas técnicas microscópicas y analíticas para llevar a cabo el análisis integral de la obra pictórica.

4.3.1. Análisis microscópico

La observación de los lados anverso y reverso de cada muestra se realizó directamente a los fragmentos sin que se les aplicara algún tipo de preparación o tratamiento.

Para llevar a cabo el análisis estratigráfico se tomó una fracción minoritaria de las muestras seleccionadas, con un bisturí bajo la observación con el microscopio estereoscópico. Las muestras se incluyeron de forma transversal en resina comercial cristal® (Poliformas Plásticas SA. de CV.), la cual está compuesta por una mezcla de resina poliéster insaturada (80-100%) y estireno (10-20%). Los fragmentos se incluyeron con la respectiva identificación y se dejaron secar por 24 horas. Se trataron manualmente con lijas de distinto calibre: las lijas de grano grueso se emplearon para desbastar el exceso de la resina, gradualmente se usaron lijas de granos medios para dejar la muestra expuesta y por último, con las lijas de grano fino se pulieron las superficies.

4.3.1.1. Microscopía óptica

Para la observación por MO se utilizaron las muestras incluidas en la resina, se pusieron sobre portaobjetos y así, se colocaron en el soporte con fondo oscuro de cada microscopio para la observación.

La observación general se realizó a través de un microscopio estereoscópico Stemi 2000-C (Zeiss, Alemania), con oculares modelo W-PL 10x/23 y luz halógena como fuente de iluminación.

El estudio de las superficies y el registro de micrografías se realizaron en un microscopio estereoscópico de alta resolución Keyence VHX-2000 (Keyence Corp., Japón). Las observaciones preliminares se realizaron a 20x y 50x, mientras que las observaciones para el análisis de microestructuras a 100x y 200x. Previo a

la captura de las imágenes se aplicó de forma manual el balance de blancos para ajustar el color, la resolución de las imágenes fue de 1600 x 1200 píxeles.

El estudio estratigráfico para identificar el número de capas y medir el grosor de las mismas, se realizó en un microscopio de investigación AXIO imager Z2 (Zeiss, Alemania), con la fuente de iluminación HAL100 y con la cámara digital Axiocam 506 color. Se usó la luz en modo de reflexión con campo oscuro como técnica de contraste. Previo a la captura de las imágenes se aplicó de forma manual el balance de blancos para ajustar el color, la resolución de las imágenes fue de 2700 x 2200 píxeles. A las capas de cada muestra se asignó un número romano, empezando con I en la capa más cercana al soporte (Figura 4).

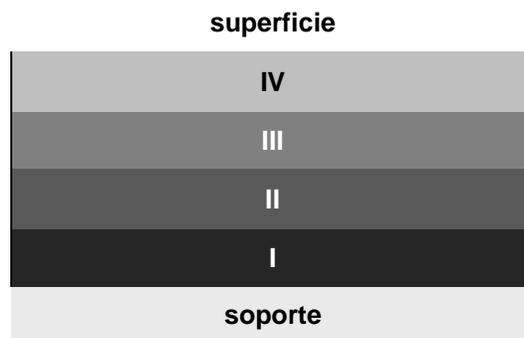


Figura 4. Esquema de la asignación numérica de las capas estratigráficas.

4.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido

Para el estudio por SEM-EDS las mismas muestras que se usaron para el estudio por MO se colocaron en el soporte del equipo con una cinta de carbón para promover la conductividad y bajo flujo de nitrógeno para evitar cargas electrostáticas en la superficie de las muestras.

Se empleó un microscopio ZEISS EVO MA25 (Zeiss, Alemania), equipado con un sistema de microanálisis Bruker EDS de 30mm (Bruker, Alemania). El voltaje de aceleración de electrones aplicado se varió entre 10-20 keV, bajo presión variable a 80 Pa. Las micrografías se adquirieron bajo la detección de electrones retrodispersados (*BSE*, por sus siglas en inglés) y electrones secundarios (*SE*). La composición elemental se adquirió con el sistema EDS, a través de análisis por puntos en la superficie de la muestra, con selección de

áreas específicas y con mapeos elementales en modo de barrido. Las condiciones y parámetros están descritos al pie de cada micrografía.

4.3.2. Análisis espectroscópico

Se analizaron ambos lados de las muestras no incluidas en la resina por medio de FORS y FTIR. Un segundo fragmento de cada muestra se estudió por FTIR y RMN, de estas, se separaron algunas de las capas estratigráficas intentando evitar la toma de material de las capas subyacentes para disminuir la interferencia de los componentes de los estratos contiguos. Sin embargo, debido al tamaño de las muestras, no fue posible aislar todas ya que algunas de estas eran muy delgadas o estaban mezcladas.

4.3.2.1. Espectroscopía de reflectancia con fibra óptica

Para el análisis de FORS las muestras se analizaron directamente sin ninguna preparación. Antes la adquisición de los espectros se empleó un panel blanco de referencia para verificar y optimizar la reflectancia del equipo. Las muestras se agruparon en función del color de la capa pictórica del lado anverso y así se estudiaron.

Se empleó el espectroradiómetro FieldSpect® 4 Hi-Res (ASD Inc. USA), que cuenta con sonda de detección de fibra óptica. El equipo utiliza tres detectores que captan la región espectral entre 350 y 2500nm de forma simultánea, uno es de matriz de silicio que es sensible a la región del espectro visible (350-850 nm) y una fracción del IRC (850-1000 nm), mientras que, dos detectores independientes InGaAs complementan la adquisición de información en la región del IRC (1001-1800 nm y 1801-2500 nm). Los espectros FORS se adquirieron con los software ViewSpec Pro 6.0 y RS³ 6.5 de ASD Inc. Los espectros se adquirieron con 64 scans y resolución de 4 cm⁻¹ y se procesaron en el software de adquisición y con Origin v.8.5.

Se analizó la región visible de los espectros FORS tras ser procesados con la primera derivada para identificar las longitudes de onda de los pigmentos. Se estudiaron los sobretonos en la región del IRC de los mismos espectros para

obtener información del aglutinante, a diferencia, no se aplicó el procesamiento por la primera derivada. La identificación general de las bandas se realizó por comparación contra las bandas que se analizaron en el espectro FORS de un aglutinante acrílico comercial (Anexo IIa) y el espectro FORS de una pintura a base de piroxilina (Anexo IIb), que a la vez se analizaron con base en referencias.⁵³ El aglutinante acrílico usado como referencia se caracterizó en un estudio previo, ya que es el material que se espera forme parte del mural. La referencia de nitrocelulosa se introdujo debido a que hay indicios de la presencia de este compuesto en el mural.

4.3.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Para el análisis por FTIR se adquirieron los espectros de ambos lados de las muestras y de las capas aisladas sin algún procedimiento adicional.

Los espectros de FTIR se adquirieron con el equipo Cary 600 (Agilent Technologies, EUA). El rango de análisis empleado para la adquisición de los espectros de IR fue de 4000-400 cm^{-1} . Los espectros de las capas por el lado anverso y reverso se adquirieron con 128 scans mientras que los espectros de las capas aisladas con 300 scans, se procesaron en el programa Origin v. 8.5.

Se identificaron las señales de los componentes principales en los espectros FTIR de las dos muestras de referencia (Anexo IIIa y Anexo IIIb), en los cuales, el estudio sirvió como apoyo en la identificación de los grupos funcionales de los componentes de las capas pictóricas del mural, aunado a esto, las señales se confirmaron con espectros de bases de datos y con referencias particulares en las que estudian materiales usados en arte moderno y conservación^{16,43}

4.3.2.3. Resonancia Magnética Nuclear

Para el análisis por RMN se colocaron entre 1-3 mg de las capas aisladas en viales con capacidad para 4 mL a los que se adicionó 0.6-0.7 mL de disolvente deuterado: cloroformo (CDCl_3) o dimetilsulfóxido (DMSO-d_6) con grado de deuteración 99.8 y 99.9% respectivamente y se sonicaron durante 5 minutos. Se dejó reposar y una vez sedimentada la parte insoluble se transfirieron 0.6 mL a

tubos para RMN de 5 mm de diámetro por medio de pipetas Pasteur. El espectrómetro empleado (Figura 5) es un equipo Bruker Avance III HD 700 MHz para ^1H (campo magnético de 16.4 T), equipado con una sonda criogénica CPTCI de tres canales para $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{15}\text{N}$ con bobina de gradientes en el eje Z.



Figura 5. Espectrómetro Bruker Avance III HD 700 MHz (campo magnético de 16.4 T).

Los espectros se adquirieron a 298.0 K, sin giro del tubo de RMN y con las secuencias de pulsos estándar de la librería de Bruker: *zg30* para la adquisición de RMN- ^1H , *hsqcedetgp* para HSQC y *hmbcgp/pndqf* para HMBC. Se procesaron con el software TopSpin 3.5 (Bruker-BioSpin, Alemania) y el programa MestReNova 12.0.1 (Santiago de Compostela, España). A los experimentos de RMN- ^1H se les ajustó la fase de forma manual; se corrigió la línea base con el método de ajuste polinomial; y se apodizó con la función exponencial a 0.3 Hz. A los experimentos bidimensionales HSQC se les corrigió la fase de forma manual.

Para el análisis de los espectros RMN- ^1H de las muestras en CDCl_3 se referenciaron a la señal del singulete a $\delta^1\text{H}$ 7.26 ppm correspondiente al disolvente no deuterado residual (CHCl_3). En el caso de las muestras preparadas en DMSO-d_6 se referenciaron al quintuplete a $\delta^1\text{H}$ 2.50 ppm del DMSO. Para la elucidación estructural de los componentes, se analizaron los desplazamientos químicos,

multiplicidad y constantes de acoplamiento de las señales. Los experimentos HSQC y HMBC proporcionaron información de la correlación entre ^1H - ^{13}C a 1 y a 2-3 enlaces de distancia respectivamente.

4.3.3. Análisis espectrométrico

4.3.3.1. Pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas

Para el análisis por Pi-CG/EM de cada muestra, se colocó aproximadamente 1mg en un tubo de cuarzo de 1 ½" para pirólisis (CDS Analytical Inc., EUA). Los experimentos se realizaron con un pirolizador CDS 5250 (CDS Analytical Inc., EUA) acoplado a un cromatógrafo de gases Agilent 7890B (Agilent Technologies, EUA) el cual está equipado con una columna capilar HP-5ms (5%-fenil)-metilpolisiloxano (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm). Se empleó como sistema de detección un espectrómetro de masas Agilent 5977A (Agilent Technologies, EUA) operado en modo positivo con ionización por impacto electrónico (70 eV).

La pirólisis se realizó a 600°C por 10 s. (La interfase se ajustó a 250 °C y el inyector a 280 °C). La temperatura inicial de la columna capilar fue de 50 °C, se mantuvo por 3 min, con incremento de 10 °C min^{-1} hasta 300 °C y se mantuvo por 5 min. La temperatura de la línea de transferencia fue de 300 °C, la de la fuente de ionización 230 °C y la del cuadrupolo 150 °C. El caudal de helio fue de 1 mL min^{-1} . El intervalo de detección del espectrómetro de masas se ajustó a 40–800 m/z. Los pirogramas y los espectros de masas se procesaron con MestReNova 12.0.2.

La identificación de los componentes se realizó a través de la búsqueda en la biblioteca de masas NIST v. 14. y con el análisis de los patrones de fragmentación y de los iones característicos en los espectros de masas adquiridos.

Es así como las técnicas en conjunto se implementaron para el estudio integral de los materiales que componen a las muestras patrimoniales (Figura 6).

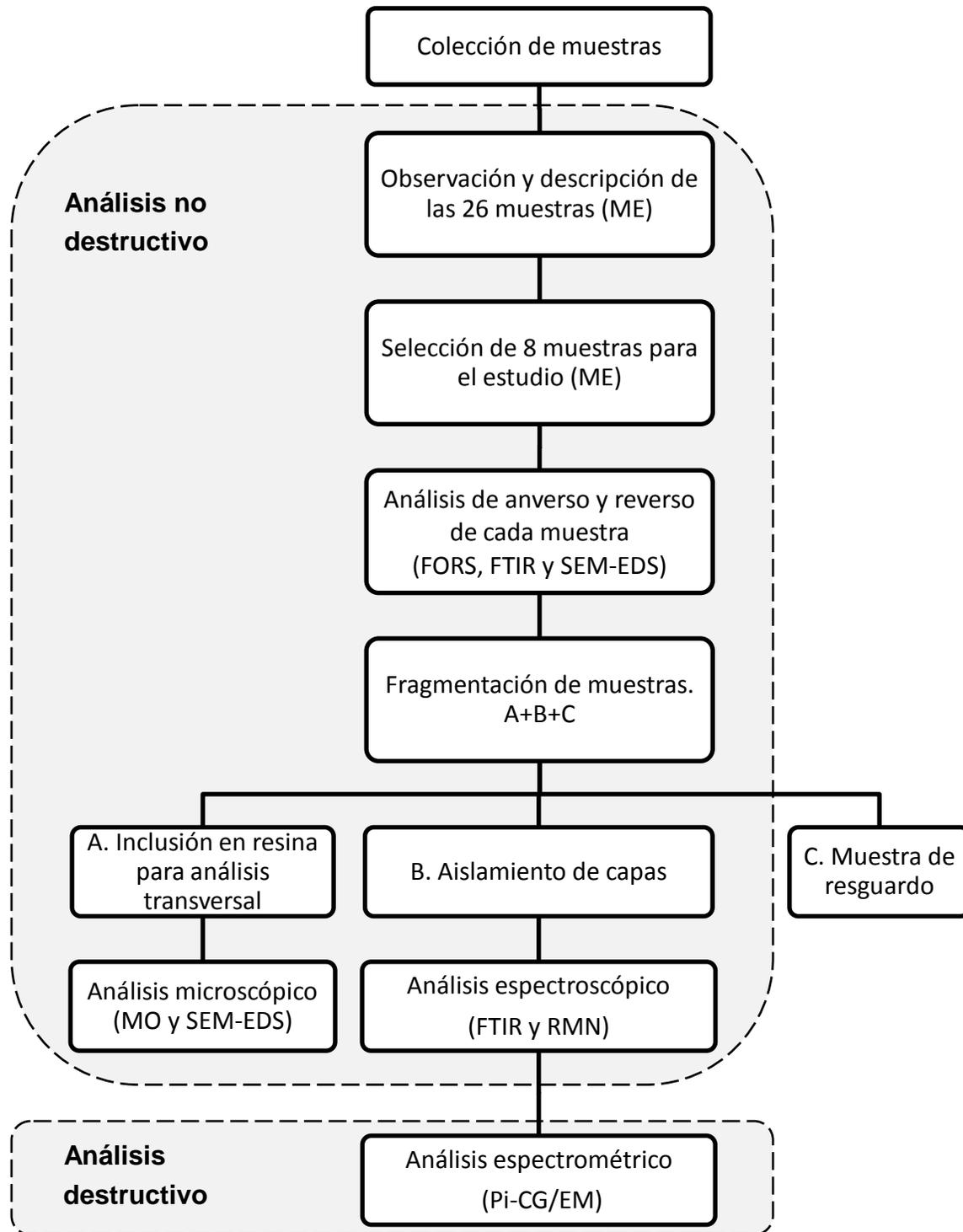


Figura 6. Diagrama general del análisis de las muestras. Microscopías: estereoscópica (ME), óptica (MO) y electrónica de barrido con microsonda de energía dispersiva de rayos-x (SEM-EDS). Espectroscopías: por reflectancia de fibra óptica (FORS), infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN). Espectrometría: pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas (Pi-CG/EM).

5. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de los análisis de las muestras organizados según el color del lado anverso de la capa pictórica (blanco, beige o rojo). Dentro de cada sección se detallan los resultados por las diferentes técnicas empleadas.

5.1. Capas pictóricas blancas y beige

5.1.1. Microscopías ópticas y microscopía electrónica

La presente sección contiene los resultados obtenidos de la observación de las muestras de forma transversal y del lado reverso, junto con los análisis por SEM-EDS respectivos. Las micrografías están organizadas de la siguiente manera: a) MO de la secuencia estratigráfica, b) SEM-EDS con los puntos y áreas de análisis elemental, respectivos a las capas observadas por MO, c) SEM del reverso de la muestra y d) mapeo elemental del mismo reverso.

Muestra TTP2

Al analizar el corte estratigráfico (Figura 7a), se determinó la presencia de ocho capas: I) gris oscura (lado reverso), II-IV) blancas, V) morada, VI) gris clara y VII) y VIII) blancas (lado anverso). Mediante SEM-EDS (Figura 7b) se identificaron a los elementos que componen a las capas pictóricas (Tabla 1), en conjunto con el estudio de las microestructuras del lado reverso de la muestra (Figura 7c) y el respectivo análisis elemental (Figura 7d-Figura 7g), se determinó que:

- La capa gris oscura (I) tiene espesor menor a 50 μm , lo cual implica que es la capa pictórica más delgada de la muestra, se estudió como el reverso de la muestra (Figura 7c) y no de forma transversal como el resto de las capas, en la capa se observaron cargas de distintas dimensiones predominantemente con tamaño menor a los 20 μm . Se buscaron exoesqueletos de diatomeas ya que suelen usarse como cargas en la formulación de las pinturas acrílicas, así, la capa se observó a mayores magnificaciones para poder localizarlas, una de estas es presentada en la micrografía la cual tiene longitud aproximada a 40

μm ; con el mapeo elemental se identificaron los elementos predominantes: Ti, Si, Al y Cl. Puntualmente, el Ti (Figura 7d) se identificó distribuido en distintas regiones, puede corresponder al dióxido de titanio (TiO_2) que suele usarse como pigmento y como carga. El Si y el Al (Figura 7e y Figura 7f) se observan en zonas similares entre sí, lo cual podría implicar que hay aluminosilicatos, además, el Si se detectó en el exoesqueleto de la diatomea ya que estas estructuras están compuestas por silicatos. El Cl (Figura 7g) se observó disperso en toda la capa pictórica, el cual puede que no corresponde a un compuesto usual de estos materiales. Se identificaron otros elementos como el Ca, Na, Mg, S y Pb, que están en menor proporción, probablemente el Ca sea parte del CaCO_3 , el Na y el Mg como contraiones de los aluminosilicatos y/o como parte de otras cargas como el MgCO_3 , mientras el S y el Pb puede relacionarse con contaminación.

- Las tres capas blancas: blanca amarillenta (II y IV) y blanca (III) pueden ser diferenciadas por su tonalidad, por la interfase definida entre estas y por el espesor: en las capas amarillentas es aproximado a 50-80 μm mientras que la capa blanca mide alrededor de 140 μm . La composición elemental es similar entre sí, contienen mayor proporción de Ti y Si (alrededor del 5 y 15 %, respectivamente), y menor al 1% se identificaron: Cl, Al, Mg, Na, Ca y K, la diferencia en la tonalidad podría indicar que son distintas capas de aplicación y con distinta proporción de material orgánico.
- La capa morada (V), tiene composición similar a las capas previamente descritas con menor cantidad de Ti (8%) y espesor cercano a 100 μm .
- El estrato gris (VI) tiene espesor similar a la capa morada y la composición mantiene la relación con las otras capas, particularmente contiene mayor cantidad de Al (2 %) y Cl (5 %).
- Las dos capas blancas superficiales (VII y VIII) mantienen la similitud en cuanto a composición, al contener mayor concentración de Ti, sin Pb ni Ca, podría implicar que el pigmento es blanco de titanio (TiO_2). No fue posible distinguir diferencias en composición entre ambas capas, lo que indica que puede tratarse de dos aplicaciones del mismo material. El Si podría corresponder a

aluminosilicatos o silicatos dado que no se observaron exoesqueletos de diatomeas tras la observación del anverso de la muestra.

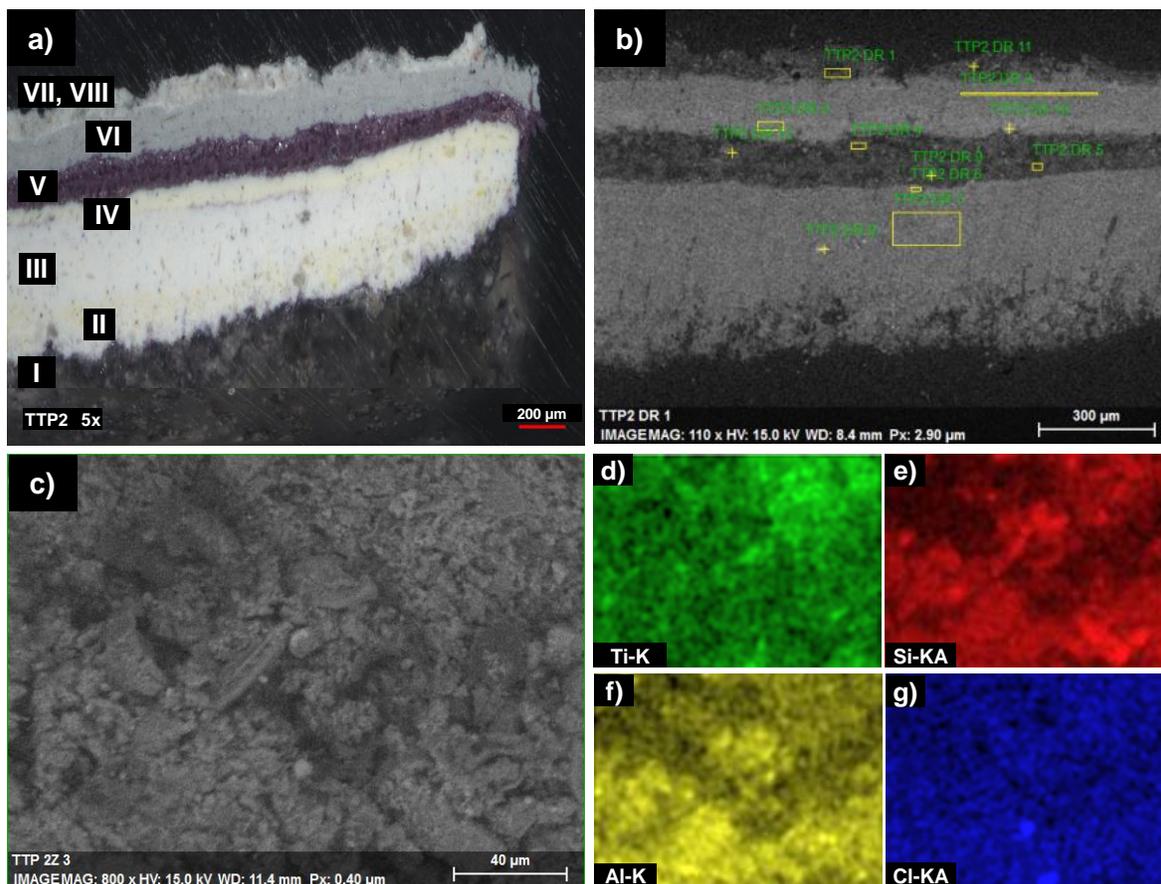


Figura 7. Micrografías de la muestra TTP2. a) imagen de MO (5x), b) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 110x), c) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 800x). Mapeos (EDS, 15.0 kV, 800x) de elementos predominantes: d) Ti, e) Si, f) Al y g) Cl.

Tabla 1. Elementos identificados por SEM-EDS de las capas pictóricas de TTP2

Capa pictórica	Espesor aproximado (μm)	Porcentaje en peso (wt%)									
		C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti
II) y IV) blanca amarillenta	80	42.7	33.4	0.4	0.8	0.6	5.2	0.6	0.1	0.3	16.0
III) blanca	140	41.9	34.2	0.4	1.7	0.5	6.1	0.5	-	0.3	14.5
V) morada	100	53.7	28.9	0.3	0.6	0.7	6.1	1.4	0.1	0.2	8.1
VI) gris	100	50.0	26.4	0.1	0.3	1.9	3.7	4.9	0.2	-	12.4
VII) blanca	75	50.2	32.8	0.4	0.3	1.3	5.9	1.3	0.3	-	7.6

Muestra TTP13

Tras el observación estratigráfica de la muestra (Figura 8a), se identificaron seis capas pictóricas: I) roja oscura (lado reverso), II) anaranjada, III) blanca, IV) negra y V) y VI) blancas (lado anverso). Con el análisis elemental a través de SEM –EDS (Figura 8b) se detectaron los elementos que componen a las capas (Tabla 2), así se determinó que:

- Las capas roja y anaranjada (I y II) están parcialmente mezcladas, forman una capa de espesor cercano a 300 μm y con composición similar entre sí. Se observan cargas de distintas dimensiones incluidos los exoesqueletos de las diatomeas (Figura 8c). Los elementos predominantes son Si (Figura 8d), Ca (Figura 8f) y Mg (Figura 8g) el cual se detectó en las cargas de mayor tamaño. El Al (Figura 8e) se detectó en concentraciones bajas, con la posible relación con el Si y distribuido en la superficie como el Ti, Cl, Na y K, así, los elementos se asociaron con los compuestos descritos en el análisis de la muestra previa. No se detectó Fe ni elementos como Hg, S o Pb que indiquen que el pigmento es inorgánico, además, se observa material con color sepia que está inmerso en la capa roja oscura con la misma característica, por lo tanto, las coloraciones se pueden atribuir a pigmentos orgánicos.
- La capa blanca (III) tiene espesor relativamente homogéneo y cercano a 100 μm , está compuesta por gran cantidad de Ti (13%) que está relacionado con el pigmento. En relación a las cargas hay Si y Al con proporciones similares entre sí (2-3%) y los elementos con porcentaje menor al 1% son Ca, Mg, K y Na. Esta capa contiene la mayor concentración de Cl (mayor a 5%).
- La capa negra (IV) tiene espesor similar a la capa blanca descrita previamente y con la apariencia más homogénea de los estratos. Está compuesta por los mismos elementos pero en menores concentraciones, incluido el Ti (menor a 4%). Es la segunda capa con mayor concentración de Cl (mayor al 2%).
- Las capas blancas (V y VI) Tiene mayor similitud en apariencia con la capa negra, incluso en la composición, la principal diferencia está dada por contener mayor concentración de Ti (mayor a 13%). Al ser analizada como el anverso, se

buscaron diatomeas con las mismas magnificaciones de observación empleadas en la muestra previa, no se encontraron en la superficie.

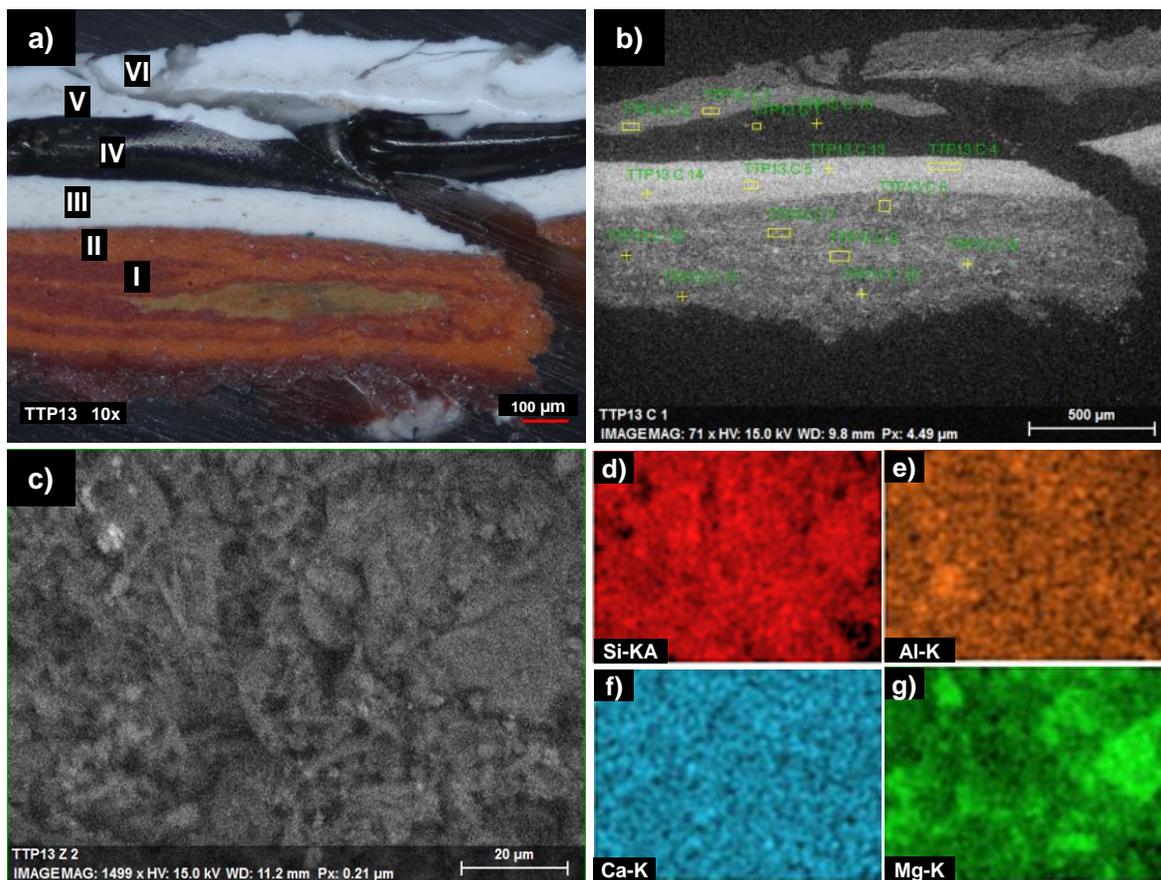


Figura 8. Micrografías de la muestra TTP13 a) imagen de MO (10x), b) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 70x), c) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 1500x). Mapeos (EDS, 15.0 kV, 1500x) de elementos predominantes: d) Si, e) Al, f) Ca y g) Mg.

Tabla 2. Elementos identificados por SEM-EDS de las capas pictóricas de TTP13

Capa pictórica	Espesor aproximado (μm)	Porcentaje en peso (wt%)										
		C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti
I) roja oscura	300	47.8	33.6	0.3	3.0	-	7.0	-	1.0	0.1	5.7	1.6
II) anaranjada		47.7	33.8	0.5	2.2	0.6	8.9	-	1.8	0.2	2.0	2.4
III) blanca	100	46.3	28.6	0.1	0.5	2.3	3.0	-	5.4	0.2	0.5	13.0
IV) negra	100	64.4	26.6	0.1	0.4	0.4	1.6	0.2	2.4	-	0.3	3.6
V y VI) blanca	80	53.0	29.9	0.1	0.2	0.4	0.8	0.2	1.9	-	0.2	13.4

Muestra TTP14

En la estratigrafía de la muestra (Figura 9a) se observó que la muestra está compuesta por seis capas pictóricas: I) roja (lado reverso), II) amarilla, III) blanca, IV) negra y V) y VI) blancas (lado anverso). Las capas III) a VI) son similares a las observadas en la muestra TTP13, al igual que la secuencia estratigráfica. Por esta razón, el análisis elemental (Figura 9b) se enfocó en las capas restantes (Tabla 3), los resultados son los siguientes:

- La capa roja (I) se analizó como el reverso de la muestra (Figura 9c), tiene espesor cercano a los 50 μm . Se observan cargas que mantienen dimensiones menores a 20 μm , incluidos las diatomeas. Ya que se identificaron los principales elementos de las cargas: Si (Figura 9d), Al (Figura 9e), Ca (Figura 9f) y Mg (Figura 9g) se asociaron puntualmente a los compuestos respectivos.
- La capa amarilla (II) tiene un espesor variable, en promedio es cercano a 90 μm , la interface entre esta y la capa blanca consecutiva (III), está menos definida, lo cual puede estar relacionado con la forma en que se aplicaron. Tiene composición similar a las capas previas, con respecto al pigmento se podría considerar que es un compuesto orgánico, ya que al igual que la capa roja (I) no contienen elementos típicos relacionados con pigmentos inorgánicos.

Tabla 3. Elementos identificados por SEM-EDS de las capas pictóricas de TTP14

Capa pictórica	Espesor aproximado (μm)	Porcentaje en peso (wt%)								
		C	O	Na	Mg	Si	Cl	K	Ca	Ti
II) amarilla	90	55.0	29.4	0.3	1.4	7.0	0.7	-	0.5	5.6
III) blanca	70	47.5	32.1	0.4	0.7	7.3	0.4	-	0.2	11.4

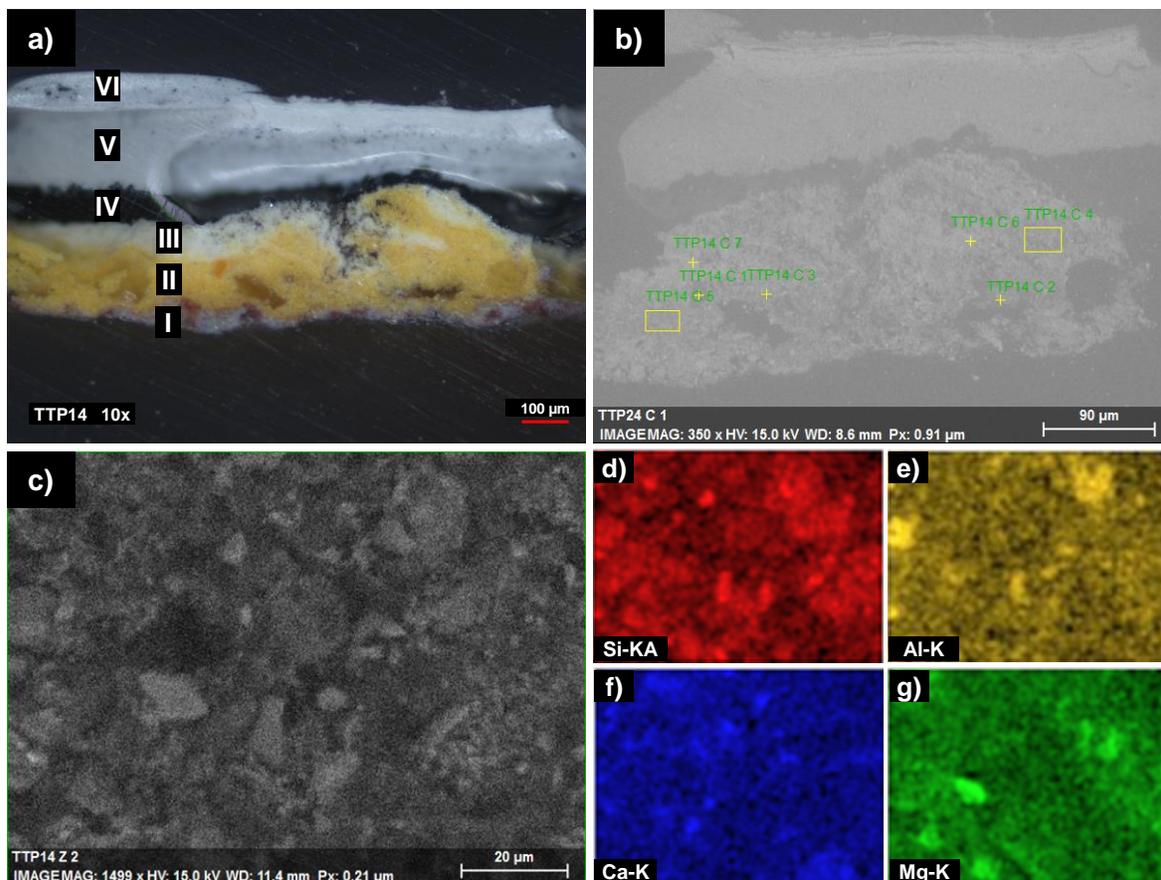


Figura 9. Micrografías de la muestra TTP14 a) imagen de MO (10x), b) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 350x), c) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 1500x). Mapeos (EDS, 15.0 kV, 1500x) de elementos predominantes: d) Si, e) Al, f) Ca y g) Mg.

Muestra TTP7

Se analizó esta muestra que tiene capa pictórica beige en el anverso, la observación de la estratigrafía (Figura 10a) indicó que está compuesta por las capas: I) morada (lado reverso), II)-VI) blancas con distintas tonalidades, VII) negra, VIII) gris, IX) beige con blanco y X) beige (lado anverso). En el estudio elemental (Tabla 4) de las capas pictóricas (Figura 10b) se identificó:

- De forma general, los elementos minoritarios Al, Ca, Na y Cl se encontraron en cantidades inferiores al 1 %. En el caso del Si y Mg, tendieron a aumentar hacia las capas más profundas. La proporción de Ti fue mayor en las capas blancas. Un par de elementos a destacar son Fe y Pb que se detectaron en la mayoría de las capas estudiadas.

- La capa morada (I) se estudió como el reverso de la muestra (Figura 10c), al igual que el reverso de las capas estudiadas previamente se encontraron diatomeas y cargas de tamaños variables. Se confirmó la composición de Si (Figura 10d) en las diatomeas, en las regiones restantes se observó la similitud con las respectivas en el mapeo de Al (Figura 10e) lo cual implica a los aluminosilicatos. En el caso del Ti (Figura 10f) y Fe (Figura 10g) se detectaron como parte de otras cargas. No se identificó algún elemento al que se atribuya el pigmento inorgánico.
- Las capas blancas (II-VI) se analizaron de acuerdo a las tonalidades: II) blanca amarillenta, III) blanca, IV) blanca grisácea, V) blanca morada y VI) blanca. Son capas homogéneas, con espesores variables y composición similar: Ti (entre 15-17%), Si (6-7%) y Mg (1-3%). Los elementos minoritarios: Al, Ca, Na, Cl, se detectaron con concentraciones menores al 1%.
- La capa negra (VII) mantiene la apariencia uniforme como la capas en la muestra TTP13 y TTP14, contiene Ti en menor proporción (6%) a las otras capas de la misma muestra. No se detectaron elementos relacionados con algún pigmento, podría considerarse que es negro de carbón.
- La capa gris (VIII) mantiene las proporciones de Ti, Si y los elementos minoritarios, hay diferencias a remarcar como: la mayor porción de Fe y la ausencia de Pb.
- La capa beige/blanca (IX) es un estrato con desprendimiento del pigmento, por esta razón contiene ambas coloraciones, lo cual podría estar relacionado con el menor contenido de Si. El aporte de Ti está relacionado con el pigmento blanco que tiene como base y las altas concentraciones de Fe podrían estar relacionadas por el contacto con la capa gris (VIII).
- En la capa beige (X), se observó similitud con la capa IX en la concentración elemental, porcentualmente se detectó menor proporción de Si a comparación con las capas blancas pero es mayor que en la capa beige/blanca (IX), lo cual podría confirmar que la coloración es proporcionada por algún silicato. Al igual que lo observado en el anverso de las muestras previas, no se encontraron exosqueletos de diatomeas.

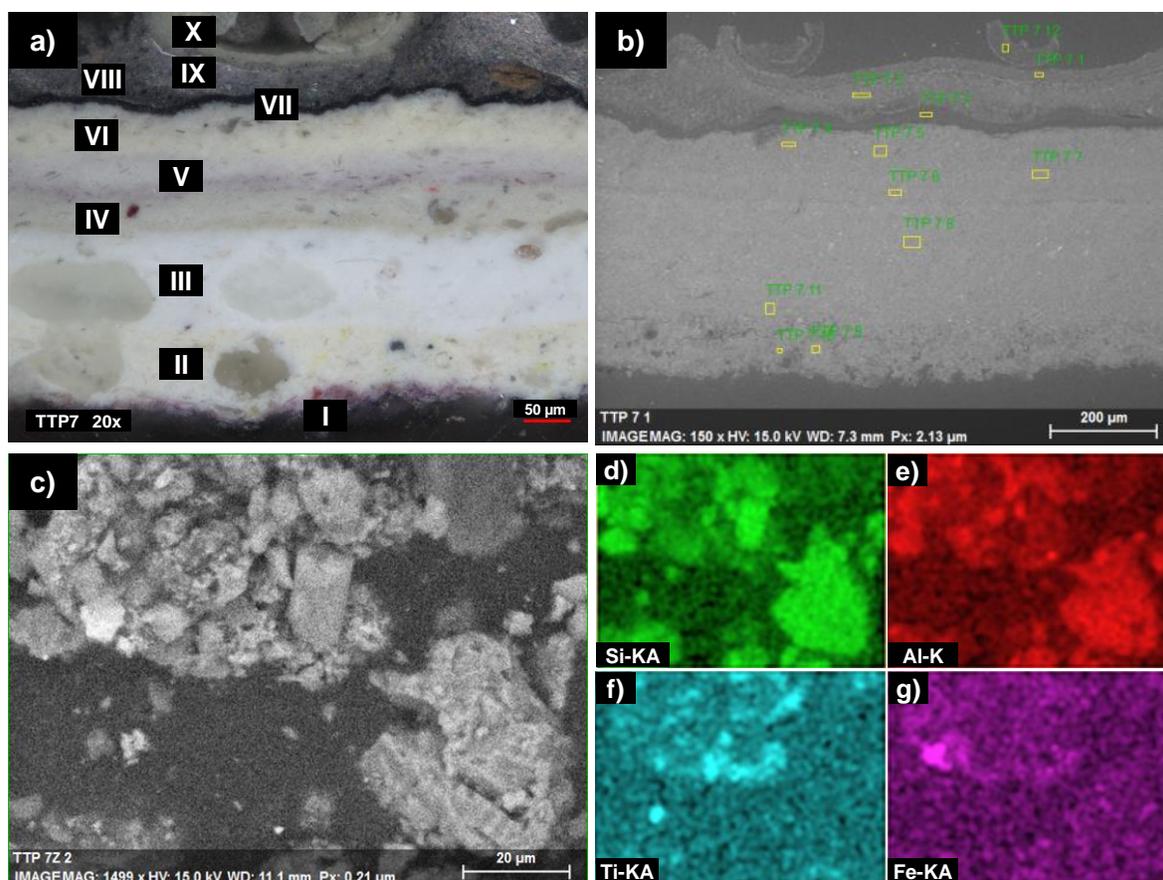


Figura 10. Micrografías de la muestra TTP7 a) imagen de MO (20x), b) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 150x), c) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 1500x). Mapeos (EDS, 15.0 kV, 1500x) de elementos predominantes: d) Si, e) Al, f) Ti y g) Fe.

Tabla 4. Elementos identificados por SEM-EDS de las capas pictóricas de TTP7

Capa pictórica	Espesor aprox. (μm)	Porcentaje en peso (wt%)										
		C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Pb
II) blanca amarillenta	70	40.6	34.2	0.3	2.3	0.4	6.9	-	0.4	14.6	0.1	0.1
III) blanca	110	40.8	33.1	0.3	1.4	0.4	6.1	0.1	0.4	17.1	-	-
IV) blanca grisácea	40	41.8	32.3	0.4	1.7	0.4	5.9	0.2	0.5	16.4	0.2	0.2
V) blanca morada	50	42.1	33.2	0.4	1.3	0.4	6.5	0.2	0.3	15.2	0.2	0.2
VI) blanca	60	45.4	31.6	0.4	0.9	0.5	5.7	0.3	0.3	14.7	0.2	-
VII) negra	15	65.2	24.8	0.2	0.5	0.2	2.1	0.7	0.1	5.8	0.2	0.1
VIII) gris	50	56.1	29.3	0.3	0.4	0.3	2.0	0.6	0.1	9.6	1.2	-
IX) beige con blanco	15	55.6	30.0	0.1	0.3	0.4	1.5	0.3	0.1	10.5	1.2	-
X) beige	15	62.0	28.3	0.1	0.3	0.1	3.7	0.2	0.9	3.9	0.3	0.2

Es así como se determinó la composición elemental de las capas pictóricas. En las capas que componen a las muestras blancas los elementos predominantes son: Ti, Si, Al, Mg, Cl y en menores cantidades: Ca, K y Na. El Ti puede corresponder al pigmento blanco, el Si, Al y Mg están relacionados con las cargas: tierras de diatomeas, aluminosilicatos y $MgCO_3$, los elementos minoritarios podrían corresponder a contraiones de los aluminosilicatos y otras cargas como $CaCO_3$. El Cl se detectó en todas las capas a pesar de no estar asociado a algún compuesto usual de las pinturas

A través de las capas que constituyen a la muestra con capa beige en el anverso se detectaron como elementos predominantes al Ti, Si y Mg, los elementos minoritarios Ca, Na, Al, Cl y K, donde destaca el Pb y Fe que puede atribuirse a algún tipo de contaminación.

5.1.2. Espectroscopías analíticas y espectrometría de masas

En esta sección se presentan los resultados de los análisis por FORS, FTIR, Pi-CG/EM y RMN aplicados a las capas pictóricas del anverso, reverso y las capas intermedias aisladas.

5.1.2.1. Espectroscopía por reflectancia de fibra óptica

Anverso de las muestras. Región del espectro visible en FORS.

Se estudiaron las capas pictóricas blancas TTP2, TTP13 y TTP14, y la capa beige TTP7. En la primera derivada de los espectros FORS se identificaron las longitudes de onda asociadas a los pigmentos de las capas pictóricas (Figura 11), con línea punteada se indican la similitud entre las mismas.

- En los espectros de las capas blancas (Figura 11a-c) se identificaron las longitudes de onda correspondientes a las estructuras cristalinas del TiO_2 : rutilo y anatasa (370 y 404 nm, respectivamente); la consideración del blanco de titanio como pigmento se complementó por la identificación de Ti en SEM-EDS en la mayor parte de las capas.
- En el espectro de la capa beige (Figura 11d), está presente una señal en 380 nm que podría estar vinculada al material que aporta la coloración. Además, se

localizó la señal en 368 nm que podría corresponder al rutilo mientras la intensidad de la señal correspondiente a la anatasa es menor en comparación con las capas blancas.

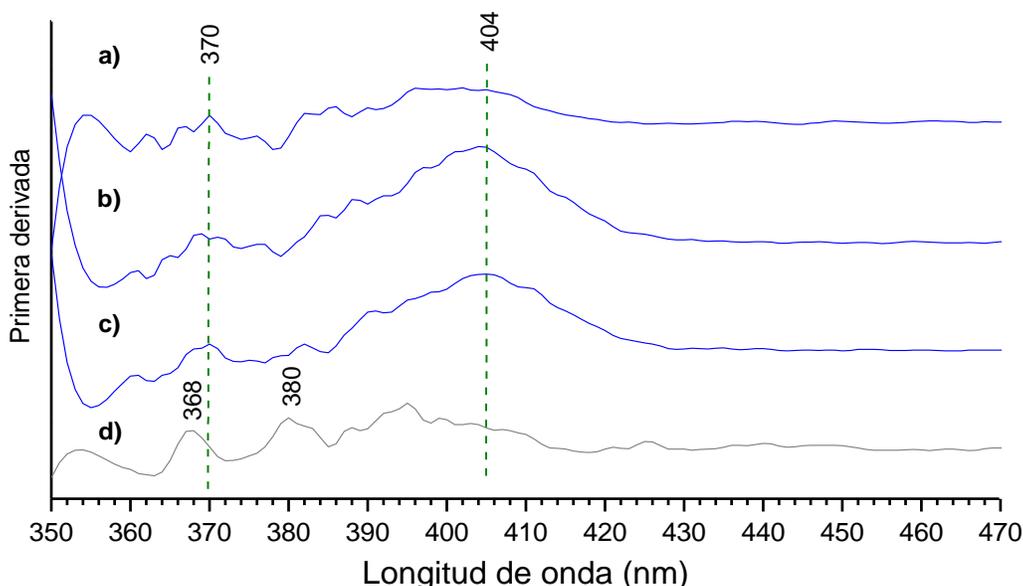


Figura 11. Primera derivada de los espectros FORS dentro del intervalo de luz visible. Capas pictóricas blancas: a) TTP2, b) TTP13, c) TTP14 y d) beige TTP7.

Reverso de las muestras. Región del espectro visible en FORS.

También se estudió el lado reverso de las muestras TTP2 (gris), TTP13 (guinda), TTP14 (roja) y TTP7 (morada), al igual que en el anverso se analizaron las primeras derivadas de los espectros FORS (Figura 12).

- En la cuatro capas se observan las bandas del pigmento blanco de titanio en las longitudes onda a 368 y 398 nm, al igual que las tres señales entre 556 y 601 nm que no se identificaron pero que podrían corresponder al mismo componente (Figura 12a-d).
- En el espectro del sustrato gris (Figura 12a) no se observó alguna señal adicional.
- Se identificaron las longitudes de onda correspondientes a los pigmentos respectivos: el guinda en 629 nm (Figura 12b), el rojo como posible mezcla de dos pigmentos, 656 y 751 nm (Figura 12c), y el morado como posible mezcla de un componente azul y otro rojo, ya que se identificaron dos bandas anchas en 400 y 661 nm (Figura 12d). Los pigmentos podrían ser de naturaleza orgánica

lo cual coincide con los resultados de SEM-EDS donde no se observaron elementos típicos que indicaran que se tratara de pigmentos inorgánicos.

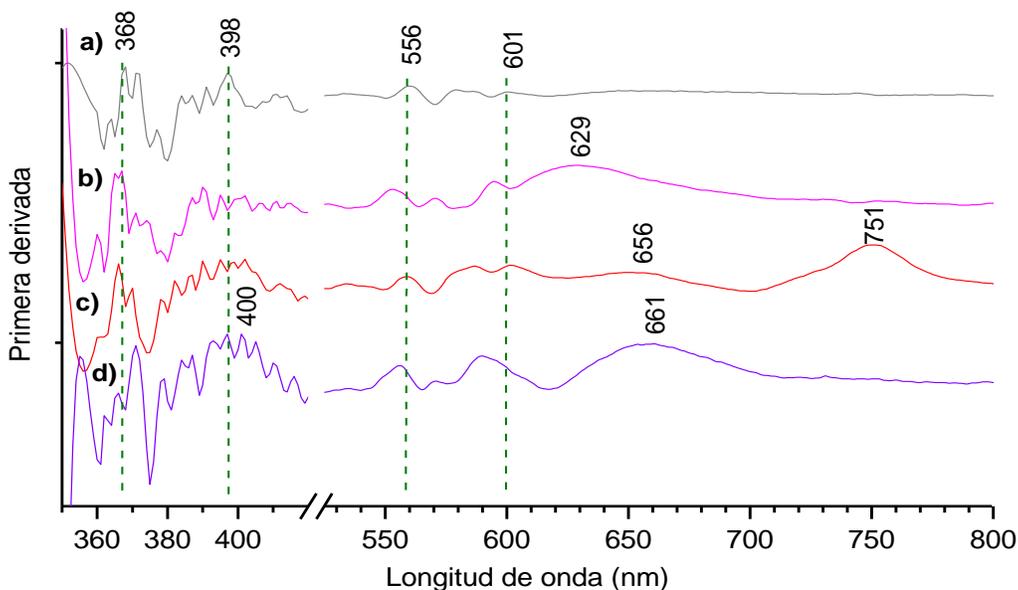


Figura 12. Primera derivada de los espectros FORS en el intervalo de luz visible. Lado reverso de las muestras: a) gris TTP2, b) guinda TTP13, c) roja TTP14 y d) morada TTP7.

Anverso y reverso de las muestras. Región del IRC en FORS.

Se analizó la región del IRC de los espectros correspondientes a las capas pictóricas blancas: TTP2, TTP13 y TTP14, y la capa beige TTP7 (Figura 13). La identificación de las bandas se basó en los espectros FORS de las referencias (Anexo II). Los resultados se presentan a continuación:

- En los espectros FORS de las capas pictóricas blancas (Figura 13a-c), se indican las bandas (*) con las longitudes de onda: 1194, 1438, 1722, 1758, 1922, 2144, 2166, 2306, 2349 y 2450 nm, que son equivalentes con las observadas en el espectro de referencia de la pintura a base de nitrocelulosa, con línea punteada se indica la similitud de las frecuencias entre los espectros de las capas.
- En el espectro de la capa blanca TTP13 (Figura 13b), se localizaron dos bandas adicionales en 1194 y 2450 nm, esta señales tienen consistencia con las señales del espectro de referencia a pesar que en el resto de los espectros las señales están atenuadas.

- El espectro de la capa beige TTP7 (Figura 13d) las señales se adquirieron con menor intensidad, debido a la irregularidad de la superficie que no permitió tener un mejor contacto con la sonda de análisis. En esta muestra hay señales en 1052 y 1274 nm que no pudieron ser identificadas y no se observaron ni en el espectro de referencia ni en el de las capas pictóricas blancas.

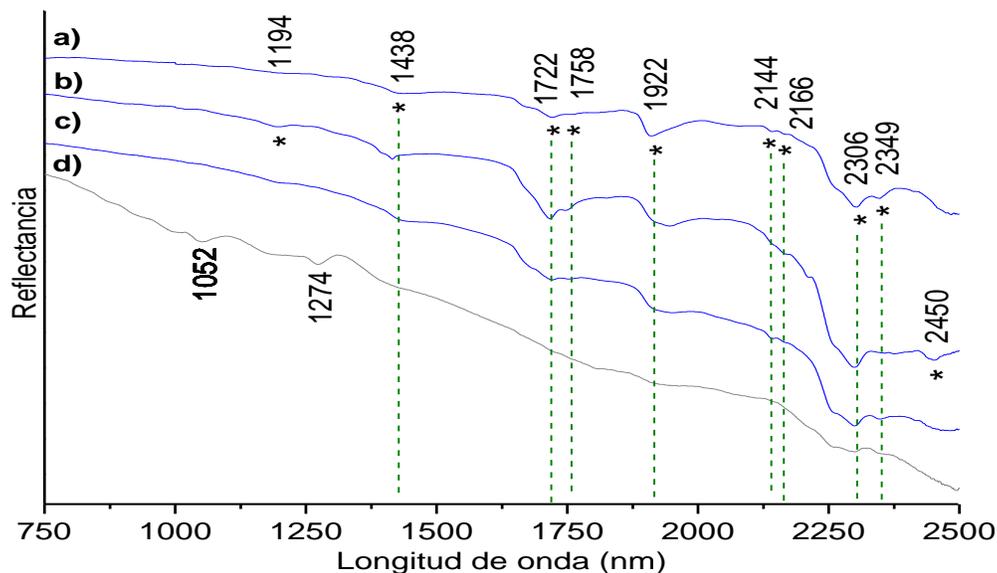


Figura 13. Espectros FORS en el intervalo del IRC del anverso de las capas pictóricas blancas: a) TTP2, b) TTP13 y c) TTP14, y la capa beige: d) TTP7.

Los resultados correspondientes al estudio del lado reverso respectivo de las mismas muestras (Figura 14) se presentan en seguida:

- El espectro de la capa reversa gris TTP2 (Figura 14e), aparenta contener de forma atenuada a las bandas que están señaladas (*) con las longitudes de onda: 1691, 1726, 1913, 1949, 2138, 2259, 2293, 2395 y 2440 nm, las cuales son consistentes con las identificadas en el espectro del aglutinante acrílico comercial.
- En los espectros restantes (Figura 14f-h), son más notables las señales asociadas a la muestra de referencia, además, en los mismos espectros se identificó una señal fina en 1392 nm que no puede corresponder a un compuesto aún no identificado.

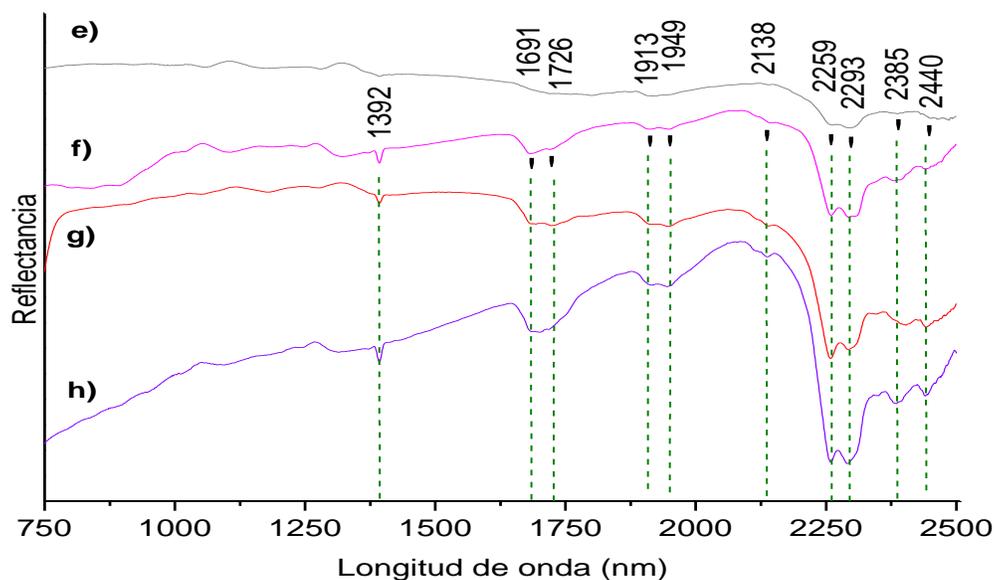


Figura 14. Espectros FORS en el intervalo del IRC del reverso de las muestras: e) gris TTP2, f) guinda TTP13, g) roja TTP14 y h) morada TTP7.

Debido a las limitantes propias de la técnica, como el uso de luz visible que a comparación con otras técnicas tiene menor energía, la irregularidad de las superficies que tras la incidencia de la luz generan reflexión difusa y el tamaño reducido de las muestras, se dificultó la adquisición de las señales lo cual confirma la necesidad del empleo de otras técnicas para complementar el estudio. Ya que esta técnica es novedosa en este campo de aplicación, las señales no identificadas abren la posibilidad de realizar el estudio de materiales de referencia y así, generar bases de datos para usarse en trabajos posteriores.

5.1.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Debido a que al estudiar las muestras por FORS se presentó la posibilidad que los materiales constitutivos no solo fueran acrílicos y que la piroxilina también puede ser parte de las capas pictóricas, se complementó el estudio con FTIR para obtener información de las señales en la región del infrarrojo medio (IRM).

Anverso de las muestras. Región del IRM.

Se adquirieron los espectros FTIR del anverso de las tres muestras blancas y la beige. A continuación, se muestra el análisis realizado al espectro FTIR de la capa pictórica blanca TTP2 (Figura 15) donde se indican las señales identificadas, que

se enlistan asociadas a los grupos funcionales de los compuestos (Tabla 5). El mismo procedimiento se llevó a cabo con las muestras blancas TTP13, TTP14 y beige TTP7 (Anexo IVa-c).

- Se observaron bandas consistentes con la absorción del grupo nitro (NO_2) en: 1639, 1375, 1277 y 841cm^{-1} , al estiramiento típico de los grupos hidroxilo (OH) en 3442cm^{-1} y a la vibración C-O de la glucopiranososa en 1069cm^{-1} , que es una señal ancha e intensa que podría contener información de otros grupos funcionales.
- Es posible considerar que la resina secundaria que complementa la formulación es de tipo alquidámica y/o a ftalatos ya que hay consistencia entre las bandas y las absorciones características de los estiramientos: C-H en 2924 y 2858cm^{-1} , C-O en 1724cm^{-1} , y en la región de la huella digital las vibraciones de C-C, C-O y C-H en 1277, 1121 y 1069cm^{-1} respectivamente y el hombro en 743cm^{-1} correspondiente a C-H aromático de los ftalatos.
- Se relacionó la banda observada en 1451cm^{-1} con los carbonatos, que está desplazada con respecto a las referencias en 1400cm^{-1} porque se sospecha de la presencia de agua y de la combinación generada por las diferentes estructuras cristalinas y amorfas del CaCO_3 .⁵⁴ La misma señal cuenta con el aporte del MgCO_3 el cual además presenta una banda en 3694cm^{-1} que corresponde al sobretono del C=O.
- La señal en 1069cm^{-1} también forma parte del estiramiento Si-O sin implicación de alguna estructura específica de los silicatos; lo que es consistente con la alta concentración de Si observada por SEM-EDS.
- Las señales anchas intensas en 506 y 619cm^{-1} pueden corresponder con el estiramiento de Ti-O del pigmento blanco de titanio,⁵⁵ los cuales varían en función de la estructura cristalina, en este caso, las señales tienen mayor coincidencia con la estructura de la anatasa que puede estar predominando en el pigmento y a la vez, la señal de la misma fue más intensa en los espectros FORS.

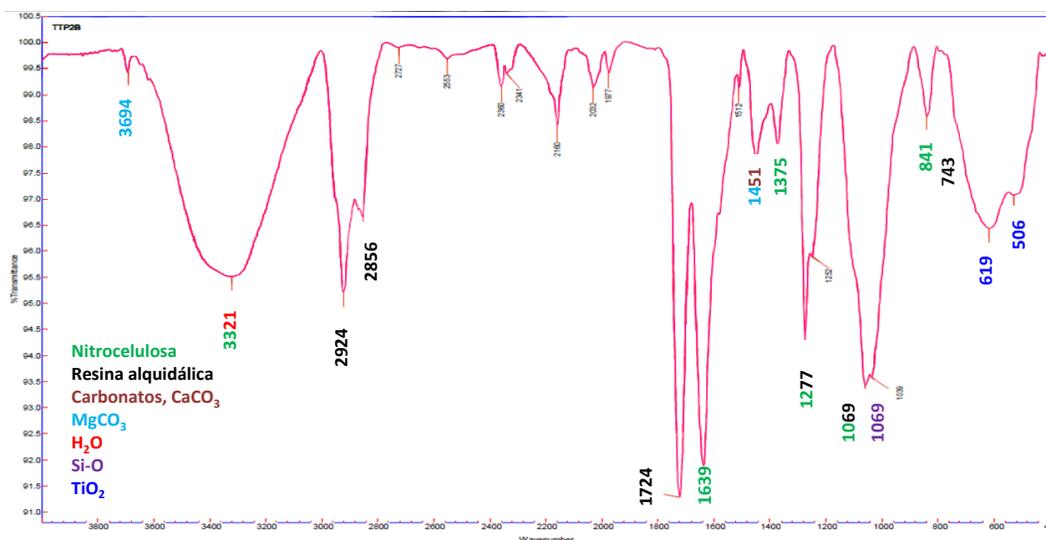


Figura 15. Espectro FTIR de la capa pictórica blanca TTP2. Se indican las longitudes de onda de los compuestos identificados.

Tabla 5. Asignación de bandas identificadas a los grupos funcionales de los componentes de la capa pictórica blanca TTP2

Absorción (cm^{-1})	Tipo de enlace	Compuesto identificado
3321	Estiramiento simétrico de O-H	Nitrocelulosa
1639	Estiramiento asimétrico de O-NO ₂	
1375	N-O vibración simétrica	
1277	Estiramiento simétrico de O-NO ₂	
1069	Estiramiento asimétrico de O-C-O (glucopiranos)	
841	Estiramiento asimétrico de N-O	
2924, 2856	Estiramiento de C-H combinado	Resina alquidámica / ftalatos
1724	Estiramiento de C=O	
1277, 1069	Estiramiento asimétrico de C-O	
743	Flexión fuera del plano de C-H aromático	CaCO ₃
1451	Estiramiento asimétrico (ν_3) de [CO ₃]	
3694	Sobretono de C=O	MgCO ₃
1451	Estiramiento asimétrico (ν_3) de [CO ₃]	
1069	Estiramiento asimétrico de Si-O-Si	Silicatos (Si-O)
619, 506	Estiramiento simétrico de Ti-O-Ti	TiO ₂

El análisis comparativo entre los espectros FTIR de las capas blancas indicó que contiene los mismos componentes pero en distinta proporción ya que el ancho y la intensidad de las bandas varían, mientras que el espectro de la capa

beige presenta las mismas señales, con la disminución considerable de las señales relativas al TiO_2 .

Reverso de las muestras. Región del IRM.

Los espectros FTIR del lado reverso de las mismas: gris, guinda, roja y morada, se analizaron usando el mismo procedimiento que en las capas del anverso, así, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Se observó en el espectro de la capa gris de TTP2 (Figura 16) que las señales son similares a las señales identificadas en el espectro FTIR de la referencia acrílica: el polímero acrílico, el CaCO_3 y los silicatos, las cuales están asociadas a los respectivos grupos funcionales (Tabla 6).

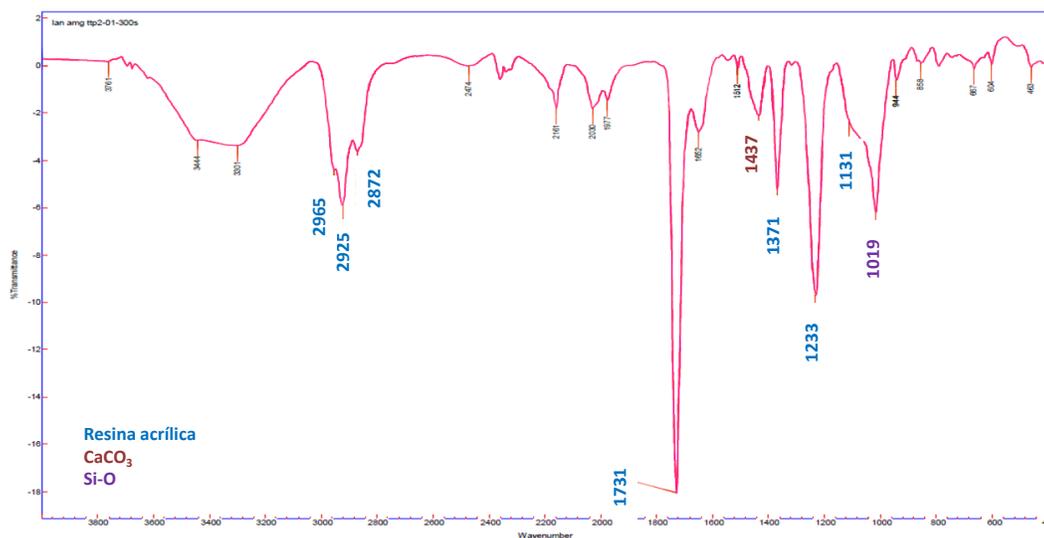


Figura 16. Espectro FTIR de la capa reversa gris de TTP2. Se indican las longitudes de onda de los compuestos identificados.

Tabla 6. Asignación de bandas identificadas a los grupos funcionales de los componentes de la capa reversa de la muestra TTP2.

Absorción (cm^{-1})	Tipo de enlace	Compuesto identificado
2965-2872	Estiramiento de C-H combinado	Aglutinante Acrílico
1731	Estiramiento de C=O	
1371	Flexión simétrica de CH_3	
1233, 1131	C-O y C-C stretching	
1437	Estiramiento asimétrico (ν_3) de $[\text{CO}_3]$	CaCO_3
1019	Estiramiento asimétrico de Si-O-Si	Silicatos (Si-O)

Se observaron señales análogas en los espectros del reverso de las muestras TTP13 (guinda), TTP14 (roja) y TTP7 (morada) (Anexo Va-c).

Así, el estudio de las capas del anverso de las muestras indica que posiblemente están compuestas por pintura con base de nitrocelulosa mientras que en las capas reversas se confirma que están compuestas por pintura acrílica.

Capas intermedias aisladas. Región del IRM

Como complemento se aislaron y estudiaron capas intermedias. Para ello se seleccionó la muestra TTP14, cuyas capas subsecuentes a la capa roja del reverso de la muestra, son: amarilla, roja anaranjada, anaranjada, morada, negra y por último la capa blanca superficial identificada como piroxilina.

En el espectro FTIR de la capa anaranjada se ejemplifica la identificación de las señales que podrían indicar que está compuesta por acrílico, sin nitrocelulosa y con predominio de las cargas: $MgCO_3$, $CaCO_3$ y silicatos (Figura 17).

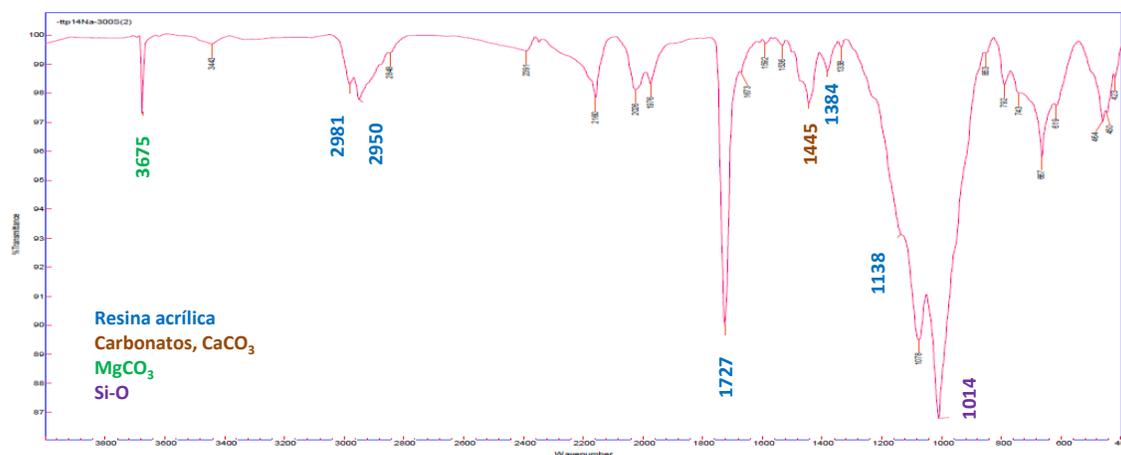


Figura 17. Espectro FTIR de la capa intermedia anaranjada de TTP14. Se indican las longitudes de onda de los compuestos identificados.

Las capas amarilla, morada y negra se analizaron, y de igual manera se identificaron a los mismos componentes (Anexo VIa-c), lo cual podría indicar que las capas que componen la estratigrafía de la muestra, están compuestas por pinturas acrílicas.

5.1.2.3. Pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas

Se adquirieron los pirogramas de capas aisladas representativas, las cuales se seleccionaron en función de los resultados observados con las técnicas previas.

Capas de nitrocelulosa: blanca y beige del anverso

Se seleccionaron las capas del anverso blanca TTP14 y de la capa beige la TTP3 en lugar de la TTP7, ya que de acuerdo al mural y a la observación por ME, se observaron como equivalentes, y de la TTP3 se tenía mayor cantidad. Adicionalmente se adquirió el pirograma de la referencia de nitrocelulosa (Anexo VII). Debido a la descomposición térmica de la nitrocelulosa por las condiciones empleadas por esta técnica y a la ausencia de señales derivadas que pudieran ser detectadas y relacionadas,⁵⁶ el análisis se empleó para confirmar la presencia de las estructuras y/o derivados de los compuestos alquidálicos y/o los ftalatos relacionados con este tipo de pinturas. Los resultados son presentados a continuación:

- En el pirograma de la capa blanca TTP14 (Figura 18) se indican los tiempos de retención (t_R) de los compuestos predominantes identificados, se observa que hay compuestos con los t_R similares a los de la referencia de nitrocelulosa.
- En ambas muestras se identificó al anhídrido ftálico en $t_R = 12.55$ min, el cual es un compuesto aromático estable que es característico en la pirólisis de ftalatos dialquídicos,⁵⁷ se confirmó en el espectro de masas (Anexo VIIa).
- El ácido palmítico en el $t_R = 19.01$ min que podría ser parte de las cadenas que forman la estructura química del compuesto alquidálico modificado. (Anexo VIIb).
- Por otro lado se identificaron a los monómeros acrílicos metacrilato de metilo (MMA) y metacrilato de n-butilo (nBMA), los cuales se observaron en los $t_R = 2.35$ y 7.11 min, respectivamente y serán descritos en la sección de las capas acrílicas. Los monómeros son ajenos a la formulación pero estuvieron presentes ya que la muestra aislada pudo contener parte del material de la capa

subyacente, lo cual tiene consistencia con la identificación de acrílicos en las capas intermedias de esta muestra.

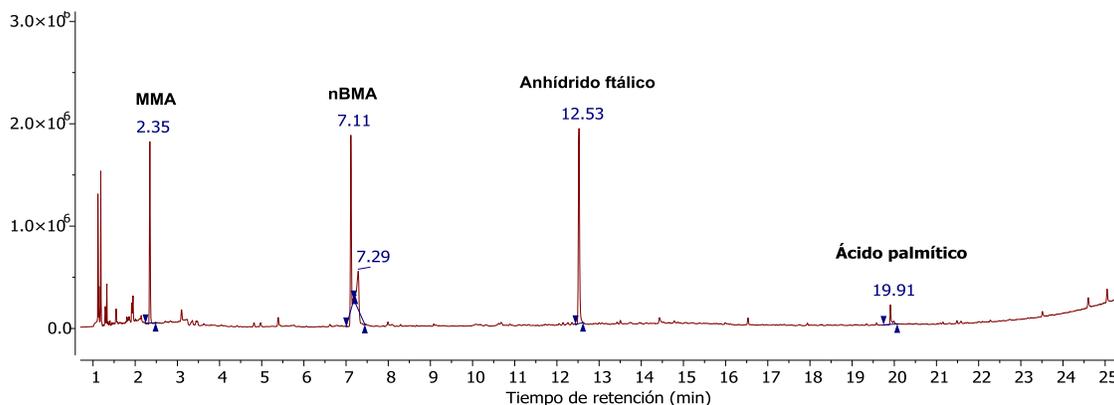


Figura 18. Pirograma de la capa blanca TTP14. Se indican los componentes correspondientes a la pintura de nitrocelulosa: anhídrido ftálico y ácido palmítico, y los monómeros MMA y nBMA de la capa subyacente acrílica.

En el pirograma de la capa beige TTP3 (Anexo VIII), se identificó el pico del anhídrido ftálico, adicionalmente, se observó un pico en el $t_R = 28.90$ min que no estuvo presente en la muestra de referencia, se identificó por medio de la base de datos y por el análisis del espectro de masas (Anexo VIIIa) como el compuesto: ftalato de bis(2-etilhexilo) (*DEHP*, por sus siglas en inglés), el cual es un plastificante de uso común en este tipo de formulaciones.

No se localizaron las señales relativas a los monómeros acrílicos, lo cual podría confirmar que las capas pictóricas están compuestas por un solo tipo de aglutinante y no por mezclas.

Capas acrílicas: intermedias de la muestra TTP14

Se seleccionaron para el análisis tres de las capas intermedias de la muestra TTP14: anaranjada, roja y negra, ya que en los estudios previos se determinó que están compuestas por un aglutinante acrílico. Como referencia de los acrílicos se comparó con los análisis realizados en estudios previos.²² A continuación se presentan los resultados:

- En el pirograma de la capa anaranjada (Figura 19), se identificaron los picos correspondientes a monómeros acrílicos, a una fracción del pigmento orgánico

y a plastificantes. Los componentes se confirmaron por medio de los espectros de masas (Anexo IX).

- Se identificaron los monómeros acrílicos MMA y nBMA (Anexo IXa y Anexo IXb) que también se detectaron en el pirograma de la capa blanca de nitrocelulosa (Figura 18). El pico en el $t_R = 1.16$ min y el espectro de masas (Anexo IXc) corresponden al 2-buteno que es un derivado de la pirolisis del nBMA, el cual sirvió como confirmación.⁵⁸
- Adicionalmente, en los $t_R = 2.48$ y 3.63 min, se identificaron los monómeros respectivos acrilato de etilo (EA) y metacrilato de etilo (EMA), los cuales se confirmaron por los espectros de masas (Anexo IXd y Anexo IXe). Debido a que hay formación de EMA durante la pirólisis de polímeros acrílicos compuestos por EA-MMA, se descartó como monómero de la formulación del acrílico ya que no se observaron picos de dímeros, trímeros y/o oligómeros que lo contuvieran.^{59,60}
- En el $t_R = 10.02$ min se identificó al fragmento de la *orto*-cloroanilina (Anexo IXf) que puede ser parte del pigmento orgánico, probablemente de tipo azoico, que es una familia de compuestos aromáticos que pueden estar clorados y han sido identificados en estudios previos.^{19,22}
- Se localizaron los picos correspondientes al anhídrido ftálico y al DEHP, previamente identificados en las capas de nitrocelulosa.
- Adicionalmente, se identificaron dos plastificantes en los $t_R = 22.60$ min y 26.96 min respectivamente, el ftalato de dibutilo (*DBP*, por sus siglas en inglés) (Anexo VIIg) y el ftalato de butilbencilo (*BBP*, por sus siglas en inglés) (Anexo VIIh), los cuales también podrían ser asociados a residuos de la capa de nitrocelulosa tras el aislamiento de las capas.

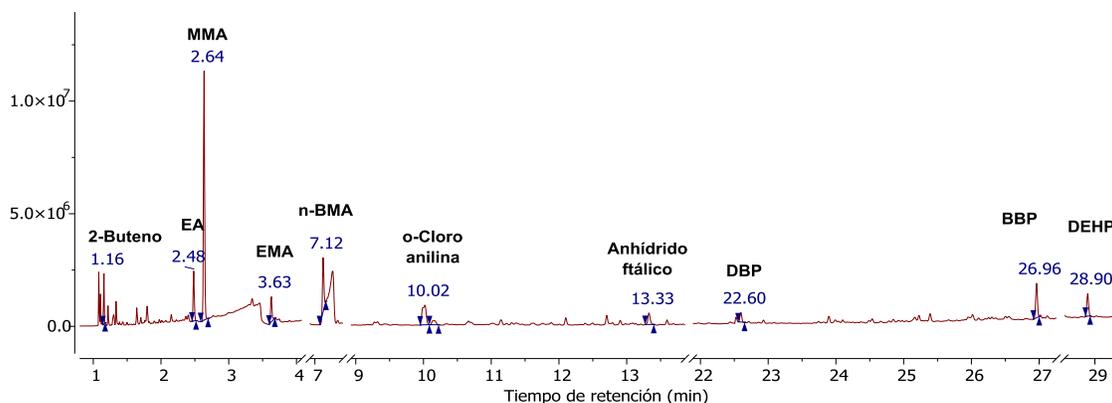


Figura 19. Pirograma de la capa intermedia anaranjada de TTP14. Se indican los componentes correspondientes a la pintura acrílica: EA, MMA, EMA, nBMA, 2-buteno y el fragmento de pigmento o-cloro anilina. De la pintura de nitrocelulosa: el anhídrido ftálico y los plastificantes: DBP, BBP y DEHP.

En el análisis de la capa roja, se detectaron los mismos componentes a excepción del BBP. Mientras que en el pirograma de la capa negra (ANEXO X) se identificaron los picos correspondientes al MMA, al nBMA, al 2-buteno, el anhídrido ftálico, los plastificantes DBP y BBP, y un plastificante adicional: el ftalato de diisocilo (*DIOP*, por sus siglas en inglés) (ANEXO Xa).

Debido a que no se observaron los tres monómeros acrílicos en las tres capas estudiadas, implica que la formulación general de las capas acrílicas es distinta entre sí, de igual manera en las capas de nitrocelulosa, ya que no se encontraron los mismos plastificantes en cada capa estudiada (Tabla 7).

Tabla 7. Compuestos identificados en las capas acrílicas anaranjada, roja y negra de la muestra TTP14.

Components	Compuestos identificados	Iones característicos m/z	anaranjada	roja	negra
Monómeros Acrílicos	EA	99, 85, 73, 55, 45	X	X	
	MMA	100, 99, 69, 41	X	X	X
	nBMA	87, 69, 56, 41	X	X	X
Fragmento de pigmento orgánico	<i>orto</i> -cloroanilina	127, 100, 92, 65,52	X	X	
Ftalatos	Anhídrido ftálico	148, 104, 76, 50	X	X	X
	DBP	223, 205, 149	X	X	X
	BBP	206, 91, 149	X		X
	DIOP	279, 167, 149			X
	DEHP	279, 167, 149	X	X	

5.1.2.4. Resonancia Magnética Nuclear

El análisis de las muestras culminó con los estudios de las capas aisladas por medio de RMN para elucidar y confirmar las estructuras químicas de los componentes orgánicos.

Ftalatos polimerizados

La identificación de los ésteres de ácidos ftálicos comúnmente llamados ftalatos, se realizó tras el análisis de los espectros de RMN en CDCl_3 de la capa blanca del anverso de TTP14. Por medio del análisis de las correlaciones entre los núcleos ^1H y ^{13}C de los experimentos bidimensionales HSQC y HMBC se confirmó la estructura química (Figura 20) y se determinaron los δ de ^1H y ^{13}C (Tabla 8). Se consideró que el compuesto está polimerizado ya que las señales observadas son anchas. Además, la muestra está formada por una mezcla de distintos ftalatos que se detectaron por Pi-CG/EM. Las señales de los ftalatos se encuentran entre 7.1-7.75 ppm y no se localizaron señales que pudieran indicar que estuvieran unidas a cadenas de ácidos grasos, que es una forma común de modificar a los ftalatos para generar un compuesto alquidálico. Los dos tripletes identificados como C3 y C4 ($\delta^1\text{H}$ 7.71 y 7.53 ppm) tienen correlación con otras señales de intensidad similar que implican al ftalato que será presentado en el estudio del plastificante DEHP.

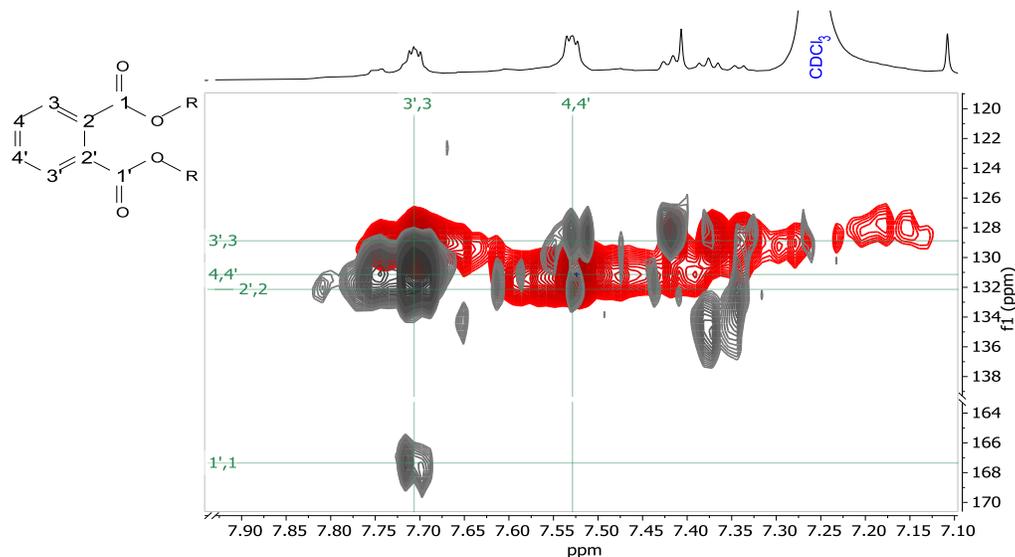


Figura 20. Expansión de la región aromática de los espectros (700 MHz, CDCl_3) HSQC (rojo) y HMBC (gris) de la capa blanco de la muestra TTP14. Se muestra la estructura química y la asignación de las señales correspondientes al ftalato polimerizado.

Tabla 8. Desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl₃) del ftalato polimerizado

Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm
1	167.44	-
2	132.16	-
3	128.88	7.71
4	131.14	7.53

Plastificante DEHP

En los mismos espectros HSQC Y HMBC donde se identificó al polímero de los ftalatos, se analizaron y confirmaron las señales correspondientes al DEHP (Figura 21), uno de los plastificantes que se encontraron en la mayor parte de las capas analizadas a través de Pi-CG/EM. Se presentan las señales asignadas a la estructura química, adicionalmente, se indican los δ de ^1H y ^{13}C correspondientes (Tabla 9).

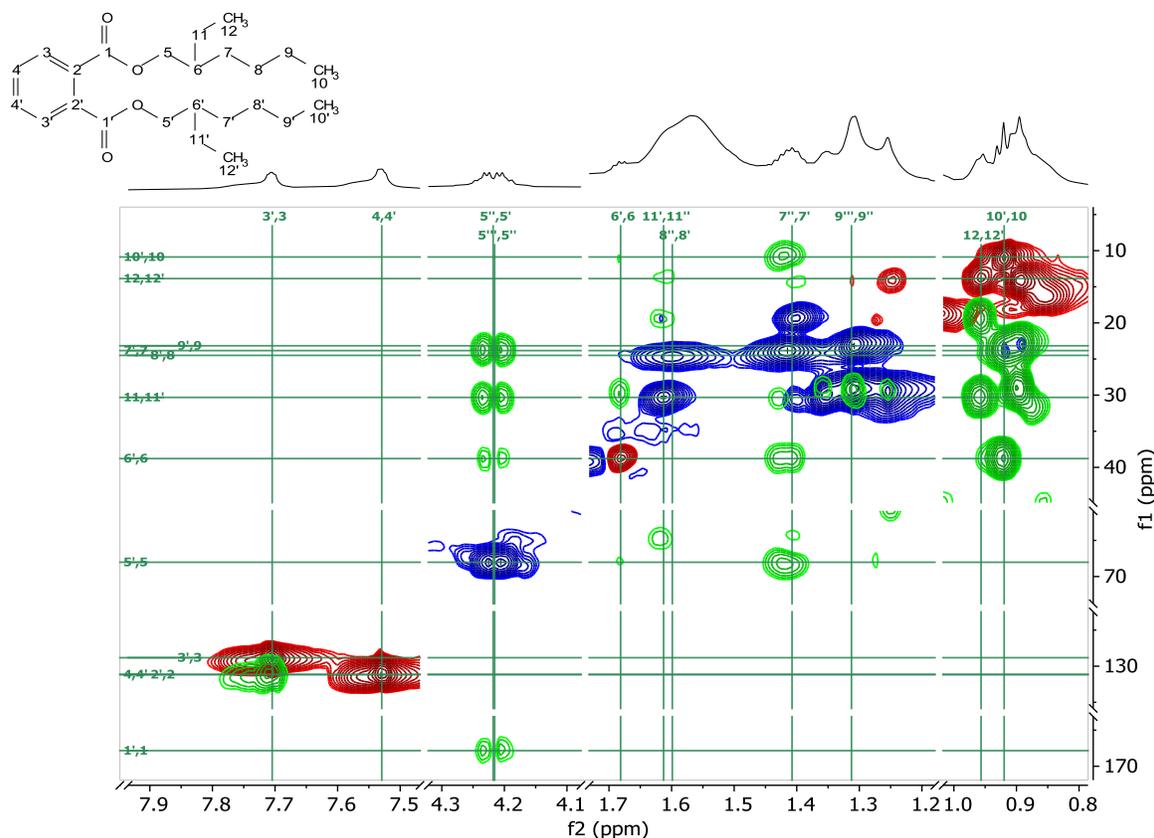


Figura 21. Espectros (700 MHz, CDCl₃) HSQC (rojo-azul) y HMBC (verde) del plastificante DEHP de la capa blanca de la muestra TTP14. Se muestra la estructura química y la asignación de señales.

Tabla 9. Desplazamientos químicos, multiplicidad y constantes de acoplamiento (700 MHz, CDCl₃) del plastificante DEHP

Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J / Hz)	Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm (multiplicidad, J / Hz)
1, 1'	167.81	-	7, 7'	23.83	1.41 (m)
2, 2'	131.16	-	8, 8'	24.50	1.60 (m)
3, 3'	128.82	7.70 (dd, 5.7/3.3)	9, 9'	23.17	1.31 (m)
4, 4'	131.15	7.53 (dd, 5.7/3.3)	10, 10'	10.88	0.92 (t, 6.9)
5, 5'	68.02	4.22 (ddt, 11.0/6.0)	11, 11'	30.15	1.61 (dq, 7.3/2.3)
6, 6'	38.78	1.68 (tt, 12.3/6.1)	12, 12'	13.87	0.96 (t, 7.5)

dd= doble de dobles, ddt= doble de doble de triples, tt= triple de triples, m= multiplete, t= triplete, dq= doble de quintuples

Adicionalmente, en esta capa se determinó por medio de Pi-CG/EM, que están presentes los monómeros acrílicos, los cuales serán descritos en la sección de las capas intermedias donde se identificaron los mismos.

Aglutinante de nitrocelulosa

Debido a que en los espectros de FTIR se identificaron las señales de las vibraciones del grupo *nitro* y a que se relacionaron con la presencia de la nitrocelulosa, en los espectros de RMN se buscaron señales relativas a su estructura química. Después de estudiar esta muestra en CDCl₃ debido a que la nitrocelulosa no es soluble en dicho disolvente, se buscó otro para realizar el estudio, se seleccionó DMSO-d₆ y el experimento se realizó a 60 °C, que son condiciones reportadas favorables para la identificación del compuesto.^{61,62}

Se analizó la capa beige TTP3 por ser la muestra aislada en mayor cantidad, se realizó un experimento HSQC que se adquirió con 256 trascientes, el cual se analizó y comparó con los experimentos realizados en referencias.⁶³ El espectro bidimensional (Figura 22), se presenta con la asignación dada a las estructuras identificadas como: 2, 3, 6-trinitrocelulosa (TNC) y 2,6-dinitrocelulosa (2,6-DNC). Los $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^1\text{H}$ respectivos se encuentran enlistados (Tabla 10).

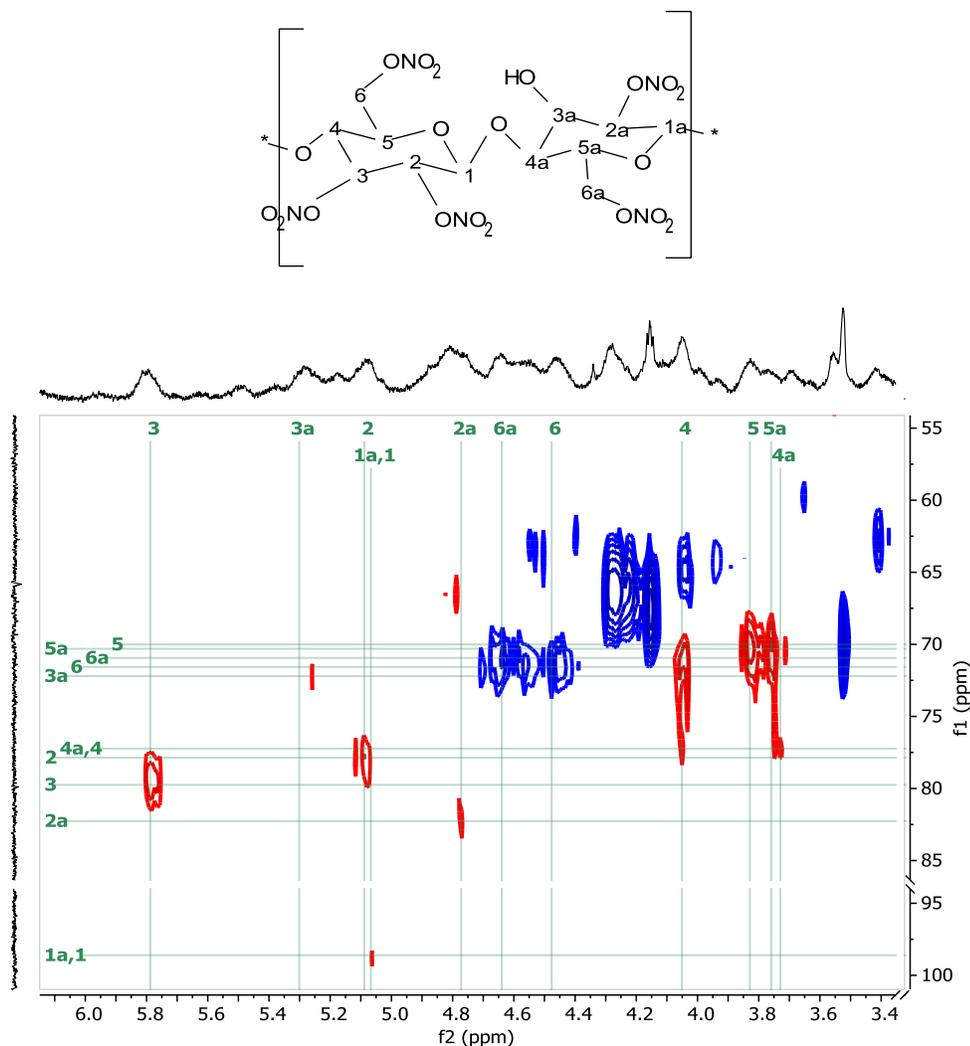


Figura 22. Expansión del espectro HSQC (500 MHz, DMSO- d_6 a 60 °C) de la capa pictórica beige TTP3. Se muestra la estructura y asignación de las señales de la TNC y la 2,6-DNC.

Tabla 10. Desplazamientos químicos (500 MHz, CDCl_3) de la TNC y la 2,6-DNC

Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm	Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm
1	98.81	5.07	1a	97.19	5.16
2	77.86	5.09	2a	82.26	4.77
3	79.25	5.84	3a	72.20	5.26
4	76.44	4.10	4a	77.02	3.73
5	70.47	4.02	5a	70.29	4.02
6	71.22	4.72-4.50	6a	71.22	4.72-4.50

Posteriormente, se adquirió el espectro HSQC de la misma muestra en el espectrómetro de 700 MHz a 25 °C con 64 scans (Figura 23). El espectro adquirido mostró notablemente que las señales se adquirieron con mayor

intensidad y por lo tanto permitieron la confirmación de la presencia de la nitrocelulosa en la capa pictórica

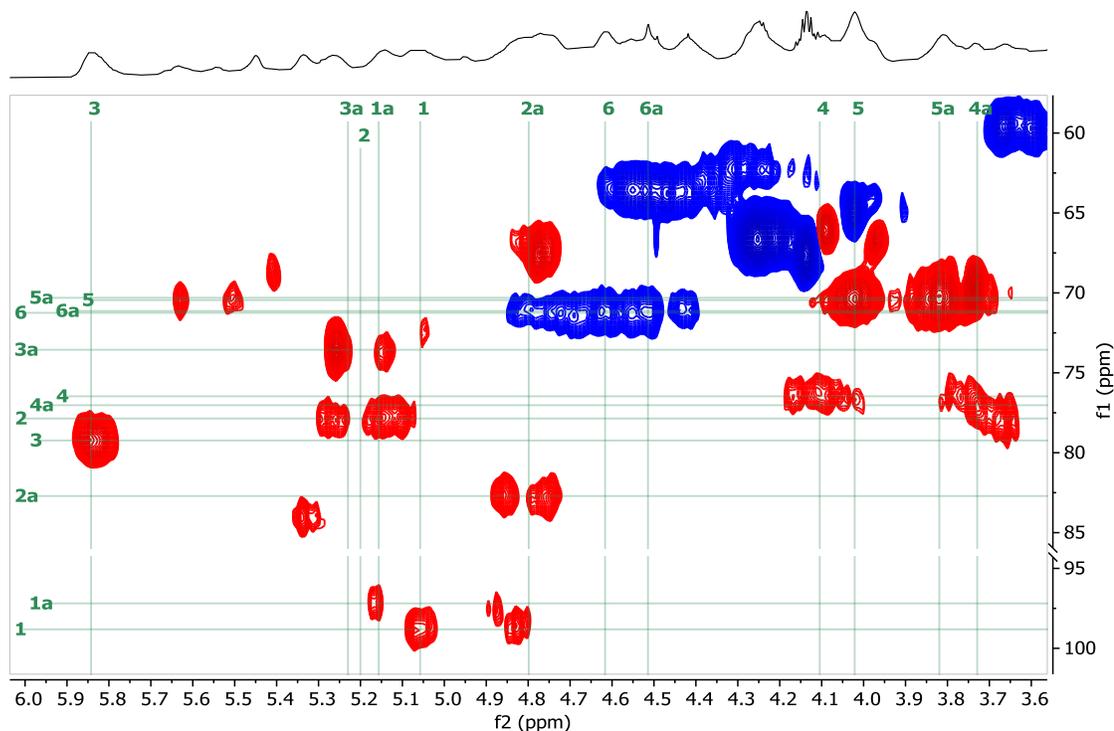


Figura 23. Expansión del espectro HSQC (700 MHz, DMSO- d_6 a 25 °C) de la capa pictórica beige TTP3. Se muestra la estructura y asignación de las señales de la TNC y la 2,6-DNC.

Una vez obtenidos los resultados del análisis de la capa pictórica, se adquirió el espectro de HSQC de la muestra de referencia para confirmar la estructura química de la nitrocelulosa, el espectro se adquirió en el equipo de 700 MHz a 60 °C con 64 scans (Anexo XI)

Aglutinante acrílico

Las capas de composición acrílica se solubilizaron en $CDCl_3$ para realizar los estudios. Se presenta como ejemplo del análisis a los experimentos HSQC y HMBC (Figura 24) que corresponden a la capa reversa guinda de TTP13. Se elucidaron las estructuras químicas de los monómeros acrílicos: EA, MMA y nBMA, de los cuales se enlistan los δ de 1H y ^{13}C determinados (Tabla 11).

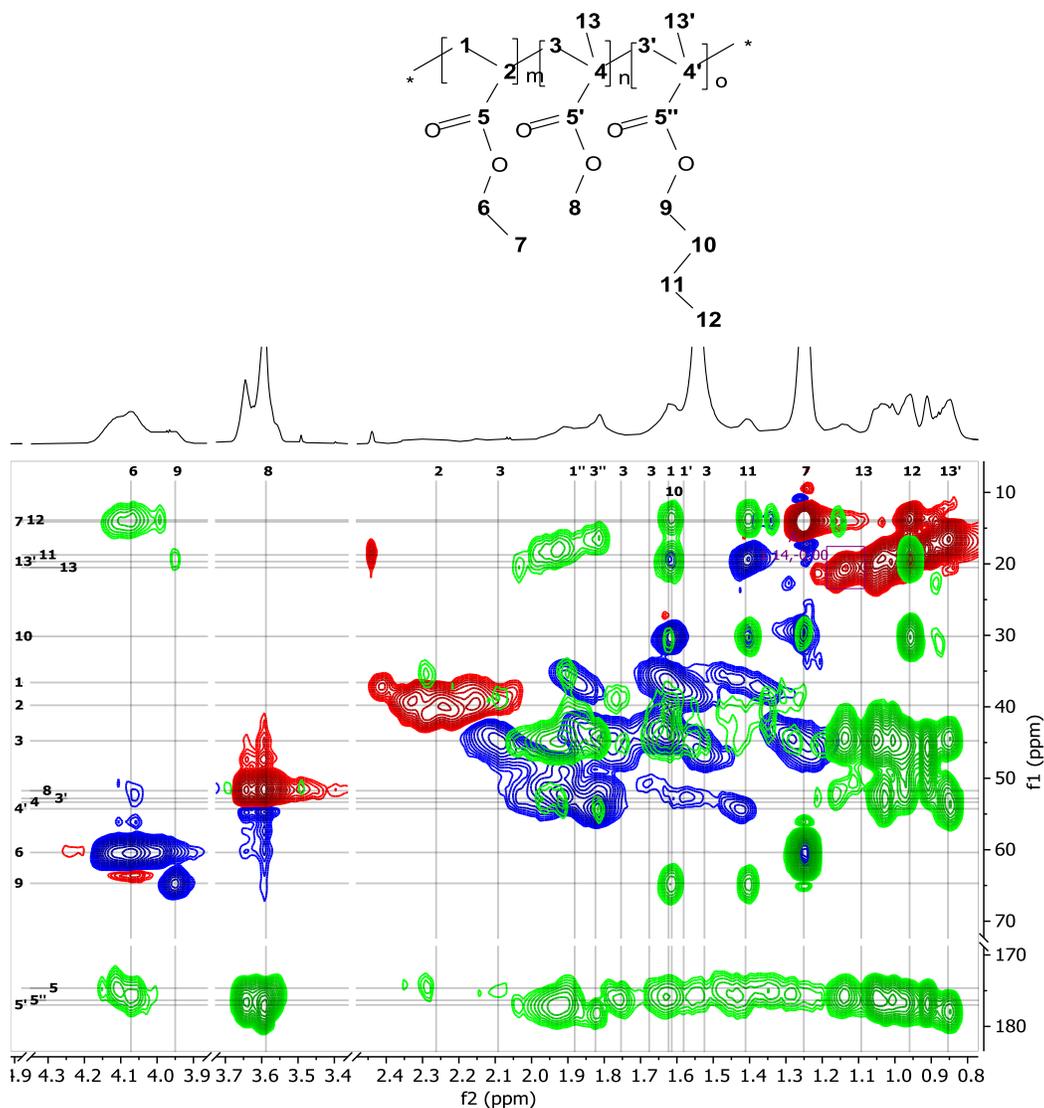


Figura 24. Espectros (700 MHz, CDCl_3) HSQC (rojo-azul) y HMBC (verde) del aglutinante acrílico de la capa reversa guinda de TTP13. Se muestra la estructura y asignación de señales de los monómeros acrílicos EA-MMA-nBMA.

Tabla 11. Desplazamientos químicos (700 MHz, CDCl_3) de los monómeros acrílicos EA-MMA-nBMA

Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm	Asignación	$\delta^{13}\text{C}$ / ppm	$\delta^1\text{H}$ / ppm
1, 1', 1''	36.60	1.58 - 1.88	8	51.74	3.59
2	39.78	2.26	9	64.77	3.95
3, 3'	44.77 – 52.82	1.52 - 2.09	10	30.15	1.61
4, 4'	53.33 – 54.26	-	11	18.75	1.41
5, 5', 5''	174.64 – 176.34	-	12	13.87	0.96
6	60.38	4.07	13	20.51	1.09
7	14.11	1.25			

Identificación de los componentes en las capas pictóricas nitrocelulosa

Posterior a la identificación de las señales en los espectros de RMN de los componentes principales de la capa blanca TTP14, en los espectros de RMN-¹H de las capas beige TTP3 y TTP7 se identificaron las señales correspondientes a los mismos componentes. En el espectro de la muestra TTP14 (Figura 25a) se indican los compuestos: 1) ftalato polimerizado, 2) el plastificante DEHP, 3) los monómeros acrílicos MMA y nBMA, y 4) las cadenas alifáticas de ácidos grasos, posiblemente como se observa por Pi-CG/EM el ácido palmítico. Análogamente, en los espectros de RMN-¹H de las capas beige TTP3 y TTP7 se identificaron las señales correspondientes a los mismos componentes (Figura 25b y Figura 25c).

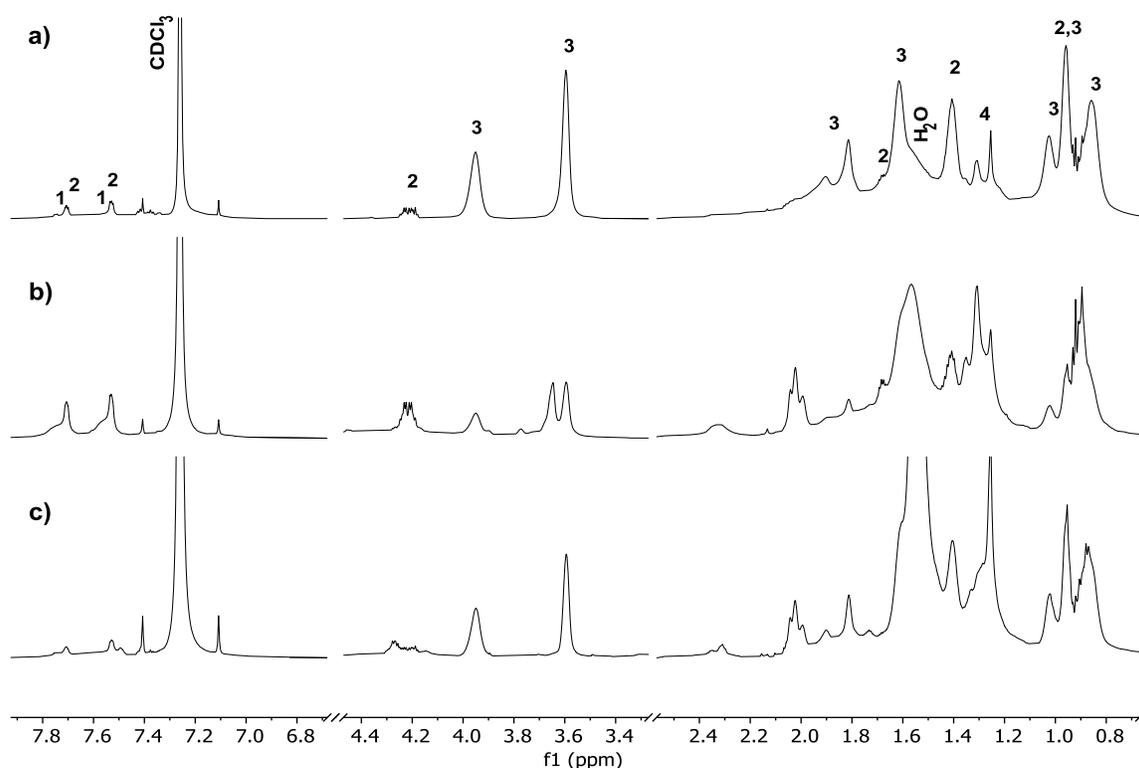


Figura 25. Espectros de RMN-¹H (700 MHz, CDCl₃) de las capas: blanca a) TTP14, beige b) TTP3 y c) TTP7. Se indican las señales correspondientes a: 1) Polímero de ftalato. 2) Plastificante DEHP. 3) Monómeros acrílicos MMA y nBMA y 4) Cadenas de ácidos grasos.

Identificación de componentes en las capas pictóricas acrílicas

Una vez que se asignaron las señales de los monómeros acrílicos EA, MMA y nBMA en los espectros HSQC y HMBC de la capa reversa guinda de TTP13, se analizaron las señales respectivas de los espectros de RMN-¹H de las capas donde se habían localizado señales relativas a compuestos acrílicos (Figura 26). Los resultados se presentan a continuación:

- En el espectro de RMN-¹H de la capa reversa guinda de TTP13 en la región alifática se indican los monómeros EA (1), MMA (2) y nBMA (3) (Figura 26a). Mientras que en la región aromática (7-9 ppm) se observaron señales con intensidades semejantes y un singulete en 12 ppm que pueden corresponder al pigmento orgánico.
- En los espectros de las capas moradas: lado reverso de TTP7 y una de las intermedias de TTP14 (Figura 26b y c), se localizaron las señales de los mismos monómeros acrílicos y además, se observó que las señales aromáticas son similares entre ambos, a excepción del singulete en 9.84 ppm que tiene mayor intensidad, dicha similitud podría implicar el mismo pigmento.
- Al igual que en las capas moradas, se observó el mismo comportamiento con el par de capas intermedias anaranjadas de TTP14 (Figura 26d y e). A pesar de estar contiguas, se observa una tonalidad rojiza en la capa más profunda (Figura 26e), posiblemente por la presencia de algún componente inorgánico que generara el cambio en la coloración.
- Por último, en los espectros de las capas intermedias: amarilla y negra de TTP14 (Figura 26f y g), no se observó la señal ancha en 4.07 ppm ni la señal intensa en 1.25 ppm que se asignaron a la ramificación etoxilada (-OCH₂CH₃) del EA, por lo tanto, estas capas solo contienen a los monómeros MMA y nBMA. Con respecto a los pigmentos, en ambas capas estuvieron ausentes señales aromáticas, lo cual confirma que son compuestos inorgánicos.

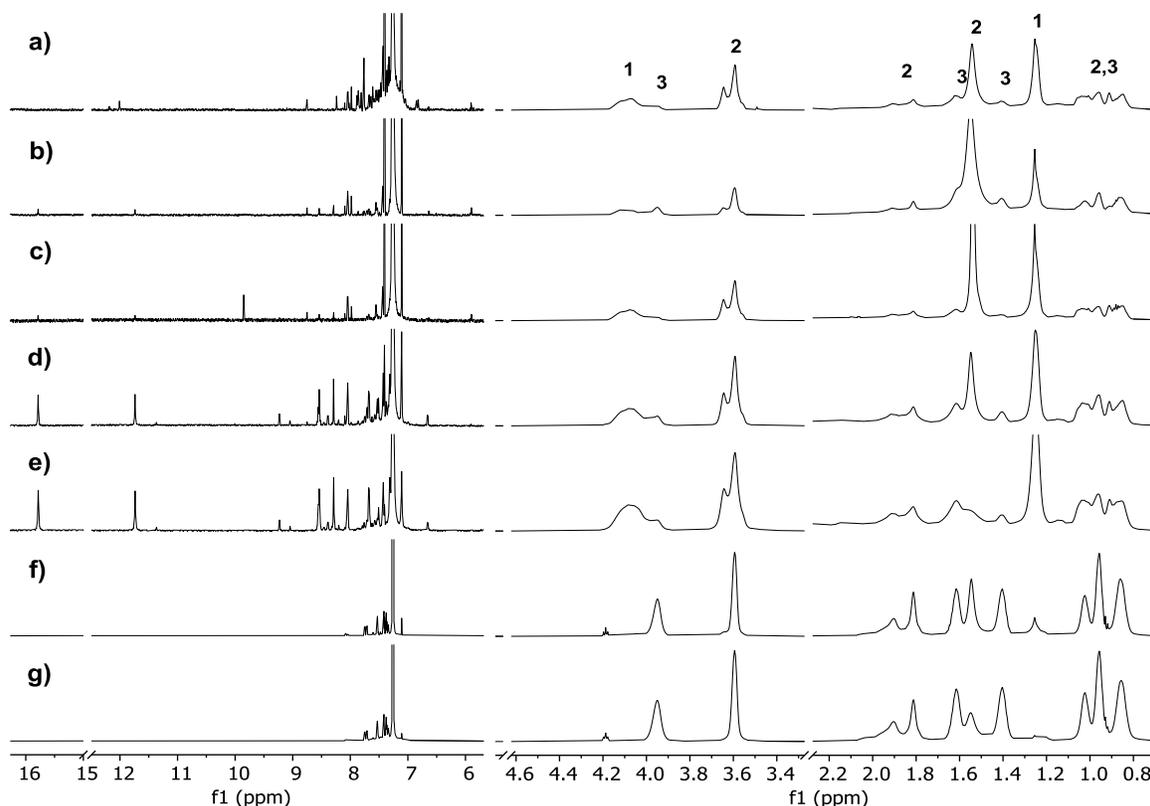


Figura 26. Espectros RMN- ^1H (700 MHz, CDCl_3) de las capas pictóricas acrílicas. Lado reverso: a) guinda de TTP13 y b) morada de TTP7. Intermedias de TTP14: c) morada, d) anaranjada, e) anaranjada rojiza, f) amarilla y g) negra. Se indican las señales correspondientes a los monómeros: 1) EA, 2) MMA y 3) nBMA.

5.2. Capas pictóricas rojas

5.2.1. Microscopías ópticas y microscopía electrónica

La observación de las muestras con capa pictórica roja en el anverso: TTP9, TTP10, TTP20 y TTP24, se llevó a cabo de la misma forma como se planteó con las capas blancas y beige.

Muestra TTP9

La observación transversal de la muestra indica la complejidad de la estratigrafía, se identificaron las capas: I) blanca, II) roja, III) blanca con amarillo, IV) verde/negro, V) amarilla, VI) negra, VII) rosa, VIII) roja oscura, IX) café y X) roja (Figura 27a). Con el estudio simultáneo de los puntos de análisis por SEM-EDS (Figura 27b) se determinó la composición de las capas pictóricas (Tabla 12), con lo cual se obtuvieron los siguientes resultados:

- De forma general, al igual que en la muestra TTP7: se detectó Pb en la mayoría de los estratos, en los mapeos elementales se observó que está en las capas superficiales al igual que el Cl, además fue notable que el Si y el Mg tendieron a aumentar en las capas más profundas y que el Ti mantuvo las altas concentraciones, adicionalmente, se detectó la presencia de Cr en las capas superiores (IV-X).
- Las capas blancas (I y III), tienen composición similar con cargas traslucidas inmersas de distinto tamaño y forma. La capa blanca (I) se analizó como el reverso de la muestra (Figura 27c), al igual que en las capas previamente observadas, se localizaron exoesqueletos de diatomeas como parte de las distintas cargas, que, tras los mapeos elementales (Figura 27d-j), se detectó el predominio de Ti, Si, Mg y Al, y en cantidades menores al 1 % Ca, Pb, Fe y Cl.
- La capa blanca (III) tiene pigmentación amarilla que es distinta al amarilleamiento observado en otros estratos blancos, predomina la concentración de Ti (12 %) como parte del pigmento, en cuanto a los elementos que componen las cargas hay Si (7 %), Mg (mayor al 1 %) y Al y Ca (menor a 1 %), en estas cantidades también se encuentra Fe y Cl.
- La capa roja (II) no es continua y tiene espesor menor a 10 μm , lo cual puede implicar que no sea una capa pictórica, está ubicada entre las capas blancas previamente descritas y tiene composición equivalente.
- La capa verde con negro (IV) se consideró como la mezcla entre ambas. Los elementos predominantes son Ti y Si, y los menores al 1 % Cl, Mg, Pb, Fe, Al, Ca y Cr. A pesar del uso de pigmentos verdes de cromo, la baja concentración favorece la idea que el pigmento es orgánico.
- La capa amarilla (V) se encuentra parcialmente mezclada con los estratos verde y negro, tiene la misma tonalidad que la coloración de la capa blanca (III), lo cual puede generar la idea de difusión de los pigmentos a través de las capas pictóricas. Ya que es la capa que contiene las mayores concentraciones de Cr (mayor a 1 %) y Pb (4 %) podría considerarse que el pigmento es inorgánico.

- La capa negra (VI), tiene composición y espesor similar (20 μm) a la capa negra que forma parte de la muestra TTP7 lo cual podrían indicar que forman parte de la misma capa pictórica.
- La capa rosa (VII) contiene Ti (11 %) y Fe (3 %) como elementos en mayor concentración, los cuales podrían indicar que el color se obtuvo por mezclar ambos tipos de pigmentos. La mayor concentración de Si, con respecto a Al, Ca y Mg, mantiene la idea que los silicatos son las cargas principales.
- La capa roja oscura (VIII) tiene alta concentración de Fe (mayor a 4 %), lo cual es consistente con el óxido de hierro como pigmento. Además, es la segunda con mayor concentración de Pb (cerca de 3 %), debido al valor observado se podría considerar que hay un pigmento con este elemento, como el rojo de plomo (Pb_3O_4) el cual tiene coloración roja anaranjada y por tal, hay otra tonalidad en la capa pictórica; adicionalmente se observó menor cantidad de Ti (4 %).
- La capa roja (IX) tiene la mayor concentración de Fe (6 %) y la menor de Ti (menor a 3 %) lo cual podría implicar la intensidad del color. Los elementos que se han detectado en concentración menor al 1 % mantienen esa proporción; el Pb sigue siendo detectado en la muestra.

Tabla 12. Elementos identificados por SEM-EDS de las capas pictóricas de TTP9

Capa pictórica	Espesor aproximado (μm)	Porcentaje en peso (wt%)										
		C	O	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Cr	Fe	Pb
I) blanca	50	46.0	33.0	1.2	0.5	6.9	0.1	0.3	11.4	-	0.2	-
II) roja	5	48.0	32.2	1.9	0.4	7.6	0.2	0.4	8.4	-	0.5	-
III) blanca con amarilla	100	44.2	33.4	1.4	0.5	7.1	0.2	0.4	12.0	-	0.3	0.2
IV) verde con negro	80	59.7	27.4	0.7	0.3	3.3	0.7	0.2	6.4	0.1	0.4	0.6
V) amarilla	20	53.4	26.6	0.4	0.3	2.0	0.6	0.1	10.6	1.2	0.6	4.2
VI) negra	20	64.4	25.2	0.3	0.6	1.8	0.8	0.1	5.2	0.1	0.8	0.5
VII) rosa	90	54.3	27.7	0.2	0.5	1.3	0.8	0.2	11.3	0.2	2.8	0.7
VIII) roja oscura	60	59.0	25.6	0.3	0.2	1.3	1.0	0.3	4.1	0.7	4.2	2.9
IX) roja	20	61.7	25.8	0.2	0.1	1.0	0.4	0.2	2.8	0.2	6.4	1.0

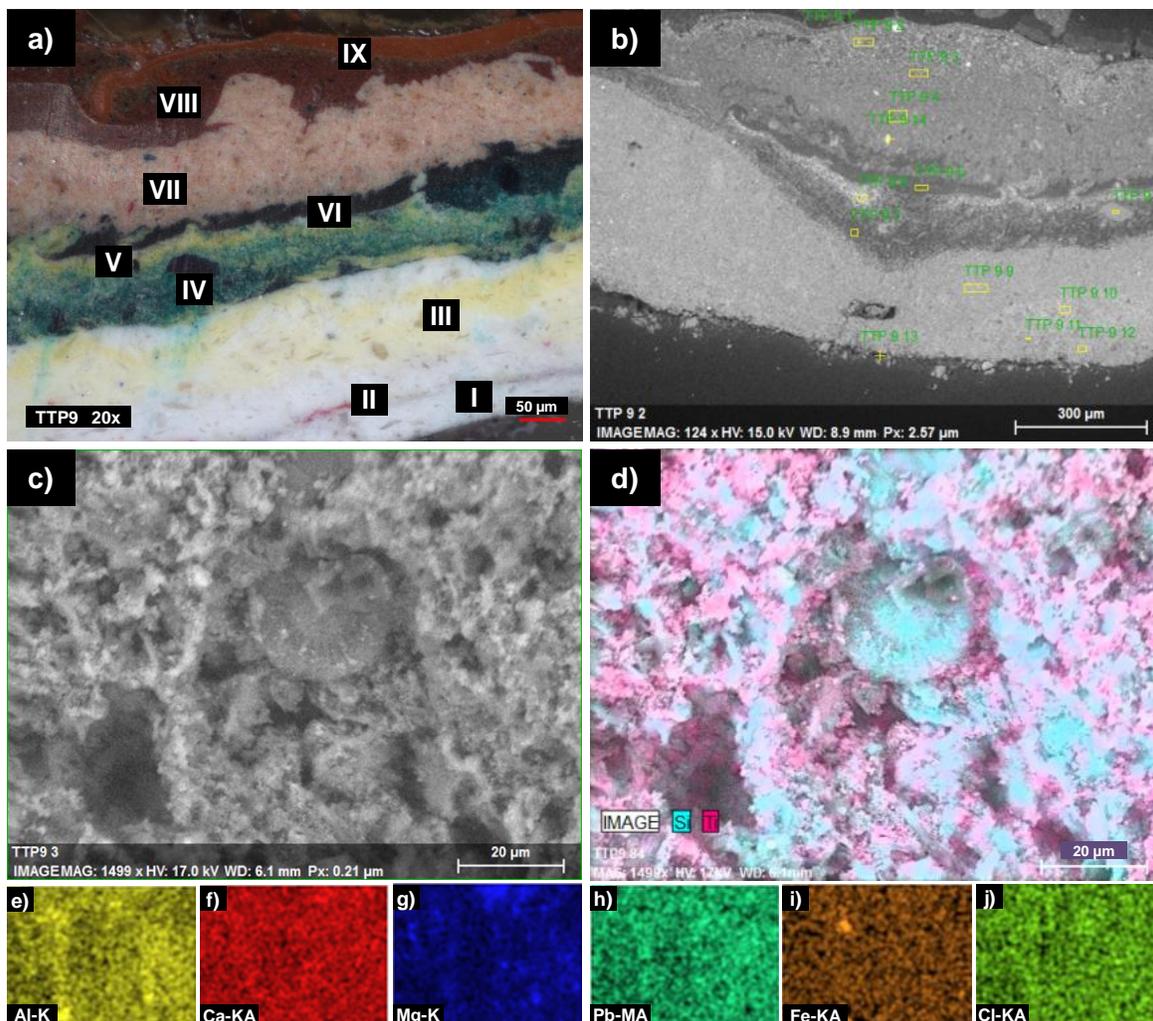


Figura 27. Micrografías de la muestra TTP9. a) imagen de MO (20x), b) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 125x), c) imagen de SEM (BSE, 17.0 kV, 1500x). Mapeos (EDS, 17.0 kV, 1500x) de elementos predominantes: d) Si y Ti, e) Al, f) Ca g) Mg, h) Pb, i) Fe y j) Cl.

Muestra TTP10

Esta muestra también contiene capa pictórica roja en el anverso de la muestra, a pesar que se tomaron de una lugar cercano a la muestra TTP9 y que hay similitud entre la estratigrafía de las capas superiores (VII-X), se observó variación en las capas inferiores, por esta razón, el interés en estudiarla. Las capas identificadas son I) morada, II) negra, III) blanca, IV) gris V) rosa, VI) roja oscura, VII) café y VIII) roja (Figura 28a). La identificación elemental (Tabla 13) en el estudio de las capas pictóricas (Figura 28b) indicó que:

- La capa morada (I) contiene Ti y Mg, al ser estudiada como el reverso de la muestra (Figura 28c) se relacionaron los elementos con las diatomeas y cargas observadas, las cargas son de distintos tamaños al igual que en las muestras previamente analizadas, se diferenciaron de forma general con los mapeos elementales (Figura 28d) y de forma puntual se determinó que los elementos predominantes son: Ti Si, Mg (Figura 28e-g) y los minoritarios: Al, S y Pb (Figura 28h-j). La coloración morada de la capa puede deberse a algún pigmento orgánico.
- La capa negra (II) tiene espesor aproximado a los 10 μm , contiene alta concentración de Ti (8 %) posiblemente porque está subyacente a una capa blanca, los elementos Si (4 %) y Mg (mayor a 1 %) son parte de las cargas en mayor cantidad mientras que los elementos en cantidad menor al 1 % son: Al, Fe, Ca, Na y Cl; con respecto al Pb no se detectó en esta capa.
- La capa blanca (III) tiene composición similar a las capas blancas analizadas en las muestras previas, aunque es menor la concentración de Ti (4 %) y Si (7 %), en cantidades inferiores al 1 % se mantienen los elementos Mg, Ca, Fe, Al, Na y Cl, al igual que en la capa negra no se detectó Pb.
- La capa gris (IV) está compuesta con los mismos elementos en común principalmente Si (5 %) y Ti (4 %), el resto de elementos tiene concentración similar a lo identificado en las otras capas, adicionalmente se detectó Pb.
- Se confirmó que las capas pictóricas superiores: V-VIII) son equivalentes entre ambas muestras debido a la composición elemental.
- La capa delgada café (VII) que no fue posible estudiar en la muestra TTP9 se analizó en esta muestra, tiene espesor cercano a 10 μm , en esta se detectó la mayor concentración de Fe (7.5 %) que podría relacionarse con un pigmento de óxido de hierro; la composición elemental de las cargas podría estar dada por Si, Ca y Mg, aunque está la limitante de la concentración ya que están presentes en cantidades menores al 1 %.

Tabla 13. Elementos identificados por SEM-EDS de las capas pictóricas de TTP10

Capa pictórica	Espesor aproximado (μm)	Porcentaje en peso (wt%)										
		C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Pb
I) morada	20	57.1	30.0	0.5	1.2	0.5	6.2	0.2	0.6	3.1	0.4	-
II) negra	10	55.0	29.5	0.3	1.1	0.6	4.2	0.2	0.4	8.3	0.5	-
III) blanca	10	59.8	27.4	0.3	0.7	0.3	6.7	0.2	0.4	3.8	0.3	-
IV) gris	20	58.2	30.2	0.3	0.7	0.3	5.3	0.2	0.2	3.8	0.6	0.1
V) rosa	30	64.2	25.4	0.2	0.4	0.3	1.5	0.3	0.1	6.1	1.5	0.1
VI) roja oscura	40	65.0	25.3	0.1	0.1	0.1	0.8	0.2	0.1	1.0	6.6	0.7
VII) café	10	63.7	25.1	0.2	0.2	0.1	0.8	0.2	0.4	0.9	7.5	0.9
VIII) roja	20	68.6	25.7	0.1	0.2	0.1	1.0	0.1	0.1	0.9	2.8	0.4

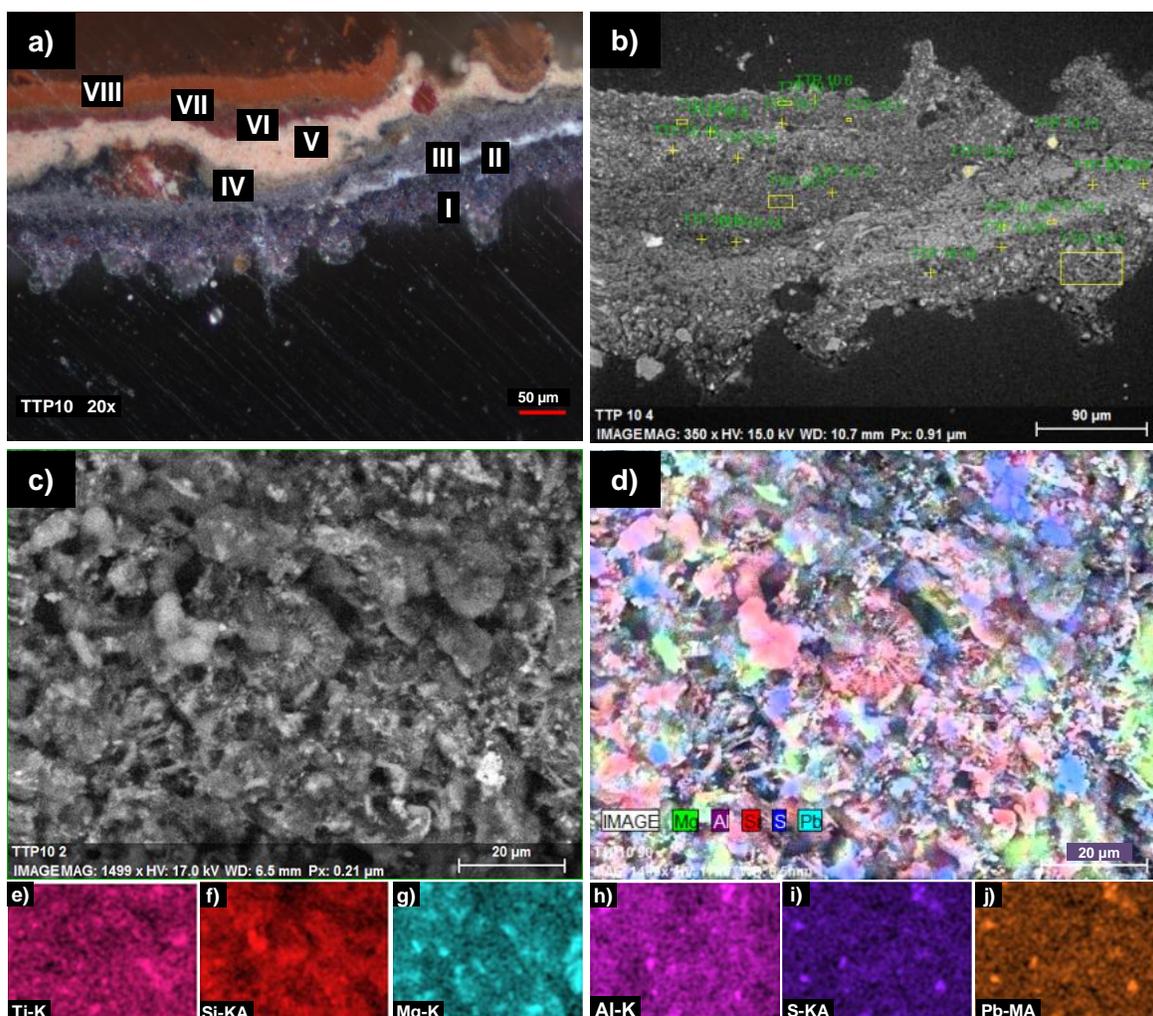


Figura 28. Micrografías de la muestra TTP10. a) imagen de MO (20x), b) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 350x), c) imagen de SEM (BSE, 17.0 kV, 1500x), d) Mapeo elemental (EDS, 17.0 kV, 1500x), mapeos por elemento: e) Ti, f) Si, g) Mg, h) Al, i) S y j) Pb.

Muestra TTP20

De acuerdo al restaurador, la muestra TTP20 contiene materiales que podrían ser “originales” y es notable que la estratigrafía es más sencilla a comparación con las otras muestras (Figura 29a), las capas observadas son: I) blanca, II) roja y III) negra. Tras el análisis en diferentes puntos de las capas (Figura 29b), se identificaron los elementos que les componen (Tabla 14), así, se determinó que:

- La capa blanca (I), está compuesta por cargas de distintos tamaños y morfologías, lo cual se visualizó en la observación transversal de la muestra completa (Figura 29c). Con los mapeos elementales se determinó que el Ca está distribuido en toda la capa y que forma parte de las cargas de mayor tamaño (Figura 29d). Con respecto a Si y Al se encuentran en la fase mayoritaria lo cual puede relacionarles con aluminosilicatos y a la vez, ser consistente con la ausencia de diatomeas (Figura 29e y f). Se adquirió el mapeo de Ti para determinar si forma parte como pigmento blanco, el cual estuvo ausente (Figura 29g). Debido a la observación predominante de cargas que contienen alta concentración de Ca (mayor a 20 %) con presencia de Si y Al (1-2 %) y a la ausencia de diatomeas, podría implicar que se trata de una base de preparación y no una capa pictórica.
- La capa roja (II) es homogénea con espesor cercano a 60 μm sin estar mezclada con la capa negra subyacente. Tiene gran cantidad de Fe (6 %), que es congruente con la presencia del pigmento inorgánico Fe_2O_3 , con respecto a las cargas se detectó alta concentración de Ca (7 %) y en proporción menor al 1 %: Si, Ti y Al.
- La capa negra (III) es similar a la capa roja pero con espesor menor (20 μm), tienen Ca (mayor a 7 %) y Si (1 %) como parte de las cargas, mientras que el Fe posiblemente esté relacionado con el pigmento de la capa pictórica roja o incluso a un pigmento negro, la limitación está dada por la concentración a la cual se detectó (menor a 1 %).

Tabla 14. Elementos identificados por SEM-EDS de las capas pictóricas de TTP20

Capa pictórica	Espesor aproximado (µm)	Porcentaje en peso (wt%)								
		C	O	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe
I) blanca	480	31.6	40.6	0.2	0.7	2.3	0.1	24.4	-	-
II) roja	60	54.8	30.6	-	0.1	1.0	-	6.8	0.4	6.2
III) negra	20	59.7	30.7	-	0.2	1.1	0.1	7.5	-	0.8

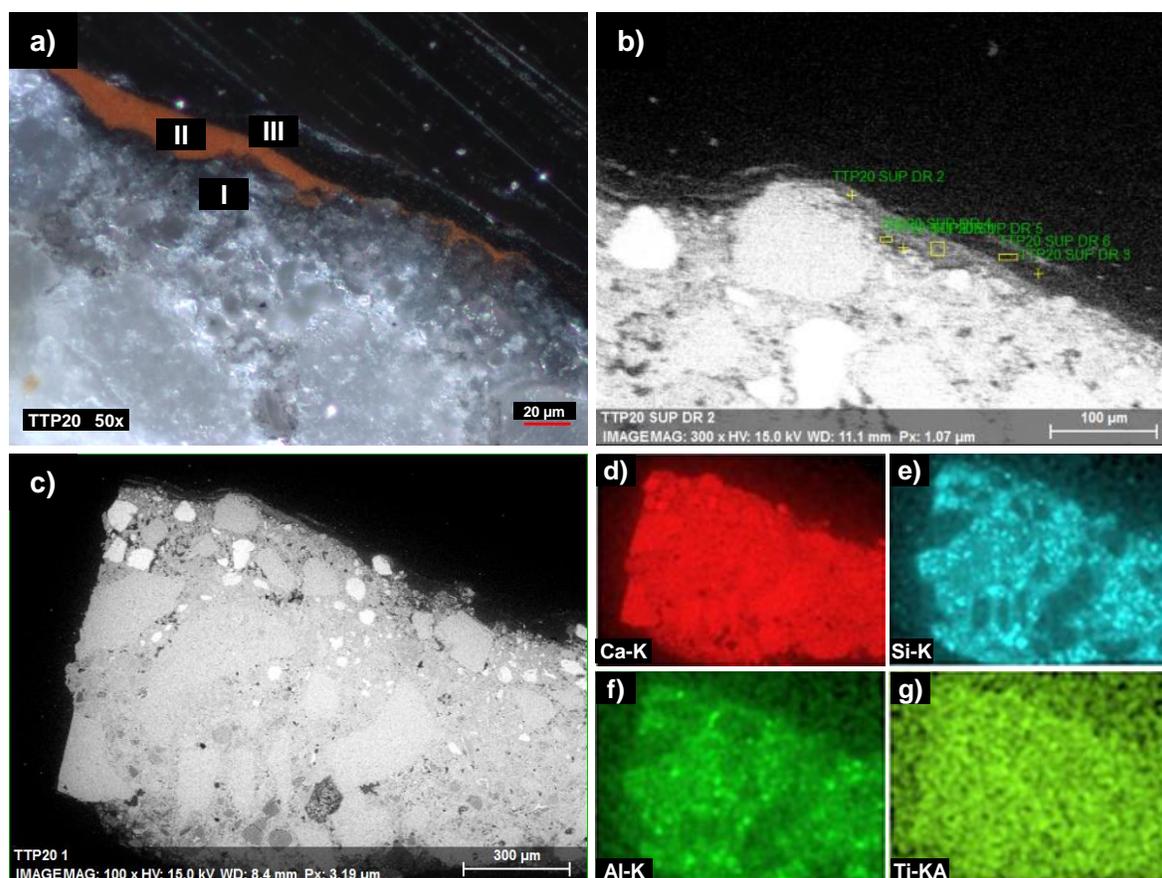


Figura 29. Micrografías de la muestra TTP20 a) imagen de MO (50x), b) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 300x), c) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 100x). Mapeos (EDS, 15.0 kV, 100x) de elementos predominantes: d) Ca, e) Si, f) Al y g) Ti.

Muestra TTP24

La capa pictórica roja TTP24 a diferencia de la TTP20, tiene distinta tonalidad, composición y estado de conservación, lo cual podría implicar a los materiales de la intervención. Se identificaron distintas capas tras la observación transversal de la muestra (Figura 30a): I) gris azulada, II) roja oscura, III) rosa, IV) roja oscura, V) blanca, VI) roja oscura, VII) negra, VIII) azul clara y (IX) roja. Al igual que las

muestras previas, se realizó el análisis elemental (Tabla 15) de distintos puntos de la estratigrafía (Figura 30b), con el cual se identificó:

- La capa gris azulada (I) tiene apariencia homogénea y no es similar a las capas pictóricas previamente estudiadas, por su ubicación en la muestra se podría considerar como material del soporte, por esta razón no se analizó como reverso de la muestra, los elementos predominantes son: Si, Ti, y Mg e incluso el Cl, y en cantidades menores al 1 %: Al, Ca, Fe y Na.
- Las dos capas rojas oscuras (II y IV) están compuestas por Ti, Si, Al, Cl y Fe (1-3 %) y menores al 1 %: Ca, Mg, Cr y S, los elementos se encuentran en distintas proporciones a pesar que ambas tienen apariencia semejante.
- La capa rosa (III) tiene espesor cercano a 30 μm que es similar en las capas previas, la composición elemental prácticamente es equivalente a la capa IV ya que contienen gran cantidad de Ti (9 %), menor aporte de Fe (menor a 2 %), Si, Cl y Al entre 1-2 % y en menor cantidad Mg, Ca y K.
- La capa blanca (V) es uno de los estratos de la muestra con mayor espesor (300 μm), se observaron cargas cristalinas translucidas distribuidas homogéneamente que tienen tamaños irregulares y están compuestas por diversos elementos como K, Al, Si y Mg, además se observaron cargas opacas de dimensiones mixtas compuestas por Ti; con respecto al Ca y Fe disminuyeron en concentración a comparación con las otras capas estudiadas.
- La capa roja oscura (VI) está parcialmente mezclada con la capa blanca subyacente, predomina el Fe y Ti que se relacionan con los pigmentos comunes y Pb que también podría serlo ya que se detectó en alta concentración (mayor al 1 %) en esta capa más oscura al igual que la analizada en la capa café (VII) de TTP9. El Cl continúa con cantidad superior al 1 % mientras los elementos minoritarios son: Si, Ca, Mg, Al y Cr.
- La capa negra (VII) es uniforme, con espesor relativamente homogéneo y cercano a 30 μm como la mayoría de las capas de esta muestra, en cuanto a la composición elemental contiene Ca, Si, Fe, Ti, Mg y Cl (1-3 %) e inferior, Al.
- La capa azul clara (VIII) es la de mayor espesor (400 μm), la apariencia es distinta a comparación con las otras capas, tiene gran cantidad de burbujas y

cargas inmersas, tiene alta concentración de Ca (8 %) que forma parte de las cargas de mayor tamaño, el Si (5 %) y Mg (3 %) forman parte de las más pequeñas que de igual forma están distribuidas en toda la capa. Los elementos minoritarios son: Ti, Fe y Cl.

- La capa roja (IX) es homogénea con espesor similar a las otras capas de la muestra (40 μm), tiene la mayor concentración de Fe (superior a 5 %), el Ca, Si y Ti se detectaron entre 1-2 % cada uno y en menor proporción: Mg, Al y Cl.

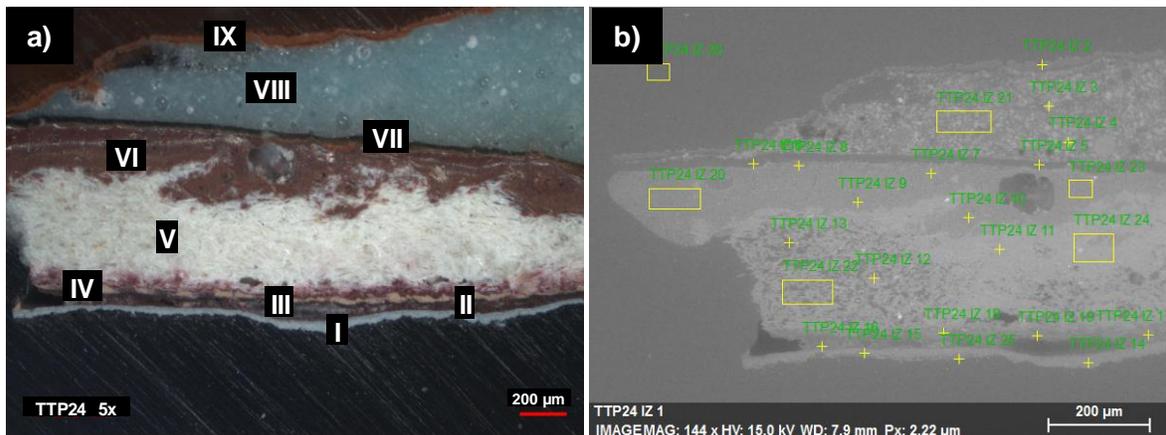


Figura 30. Micrografías de la muestra TTP24. a) imagen de MO (5x) y b) imagen de SEM (BSE, 15.0 kV, 150x).

Tabla 15. Elementos identificados por SEM-EDS de las capas pictóricas de TTP24

Capa pictórica	Espesor aproximado (μm)	Porcentaje en peso (wt%)										
		C	O	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Pb
I) gris azulada	30	59.3	27.0	1.3	0.8	5.3	2.0	0.1	0.7	2.7	0.5	-
II) roja oscura	30	66.0	23.6	0.6	1.0	1.5	3.3	0.1	0.2	2.9	0.8	-
III) rosa	30	54.6	28.4	0.9	1.2	1.9	1.6	0.1	0.2	9.3	1.7	-
IV) roja oscura	30	53.6	28.9	1.0	1.7	2.2	1.6	0.2	0.2	8.9	1.6	-
V) blanca	300	45.3	35.3	3.4	3.6	5.1	2.1	0.5	0.2	3.3	1.1	-
VI) roja oscura	160	58.8	27.4	0.3	0.3	0.7	1.7	-	0.4	3.8	4.8	1.4
VII) negra	30	59.0	29.6	1.1	0.5	2.7	1.2	0.0	3.2	1.3	1.4	-
VIII) azul clara	400	47.4	34.1	2.8	-	5.7	0.4	-	8.3	0.6	0.6	-
IX) roja	40	59.3	28.9	0.8	0.3	1.8	0.2	-	1.9	1.0	5.6	-

En las muestras con capa roja en el anverso se observó que la diversidad estratigráfica es mayor a comparación con las muestras con capas blancas y beige, de forma general los elementos predominantes son: Fe, Ti, Si, Mg y Ca y las minoritarias: Al, Pb y Cl, las cuales variaron en concentración a través de las muestras. La detección de Fe en mayores concentraciones podría estar relacionada al pigmento rojo. Ya que los demás elementos son comunes entre estas muestras y las capas blancas y beige, se podría considerar que las cargas tienen composición similar, en el caso del Pb puede mantenerse la idea que está por contaminación aunque en las capas pictóricas en las que se detectó a mayores concentraciones podría implicar la presencia de un pigmento.

5.2.2. Espectroscopías analíticas y espectrometría de masas

De forma análoga al estudio por FORS, FTIR, Pi-CG/EM y RMN de las capas blancas y beige, se analizaron las capas rojas, los resultados se presentan en la siguiente sección.

5.2.2.1. Espectroscopía por reflectancia de fibra óptica

Anverso y reverso de las muestras. Región del espectro visible en FORS.

Se estudiaron las cuatro muestras con capa pictórica roja: TTP9, TTP10, TTP20 y TTP24, por el lado anverso (Figura 31a-d) Los resultados se presentan a continuación:

- En todos los espectros FORS se observaron las señales entre 557 y 600 nm similares a las encontradas en los espectros de las capas pictóricas blancas y beige que se relacionaron con cargas (Figura 12).
- En la capa roja del anverso de TTP9 (Figura 31a) se consideró que la señal en 593 nm podría estar solapada con alguna de las señales atribuidas a las cargas, ya que junto con la banda ancha en 701 nm corresponden a la reflectancia del pigmento óxido de hierro III (Fe_2O_3), comúnmente llamado rojo de hierro. El sustento de la identificación del pigmento se basa en la detección de Fe por SEM-EDS y por la observación de señales en 592 y 701 nm en el espectro de la pintura comercial rojo óxido de la marca Politec® (Anexo XII),

que a la vez coincide con las señales reportadas en un estudio previo.³⁷ Adicionalmente, se detectó una señal en 742 nm que aún no se ha identificado, la cual podría corresponder a un grupo funcional equivalente al que genera la señal en 744 nm (Figura 32f).

- En los espectros de las capas rojas TTP10 y TTP20 (Figura 31b y c) se identificaron las mismas señales relativas al pigmento rojo de hierro.
- En el caso del análisis de la capa roja TTP24 (Figura 31d), el espectro del pigmento tiene poca intensidad lo cual se relacionó con la irregularidad de la superficie.

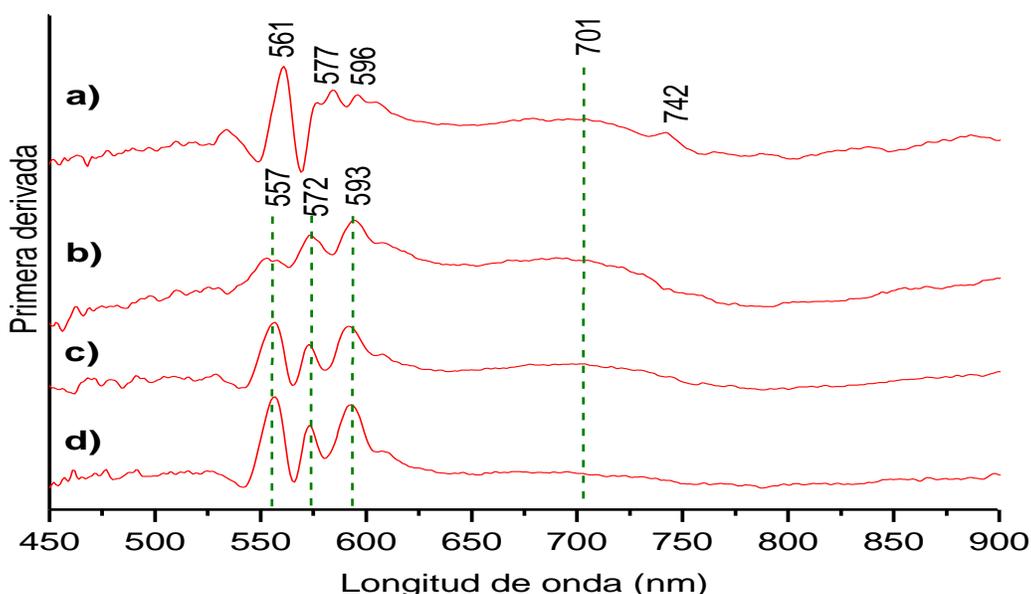


Figura 31. Primera derivada de los espectros FORS en el intervalo de luz visible. Capas pictóricas rojas: a) TTP9, b) TTP10, c) TTP20 y d) TTP24.

- Con respecto al espectro de la capa blanca en el reverso de la muestra TTP9 (Figura 32e), se observan señales intensas correspondientes al TiO_2 que es consistente con la mayor cantidad de Ti.
- La señal ancha en 652nm observada en los espectros de la capa blanca de TTP9 y el soporte de TTP10 (Figura 32e y f), también se observó en el espectro de la capa acrílica roja del reverso de la muestra TTP14 (Figura 12c), debido a que no se determinó la relación entre las coloraciones, se podría atribuir la señal a otro compuesto.

- El reverso de las muestra TTP20 y TTP24 (Figura 32g y h), que son la base de preparación y material de soporte, respectivamente, no presentaron señales adicionales, lo cual podría confirmar que las señales forman parte de las cargas.

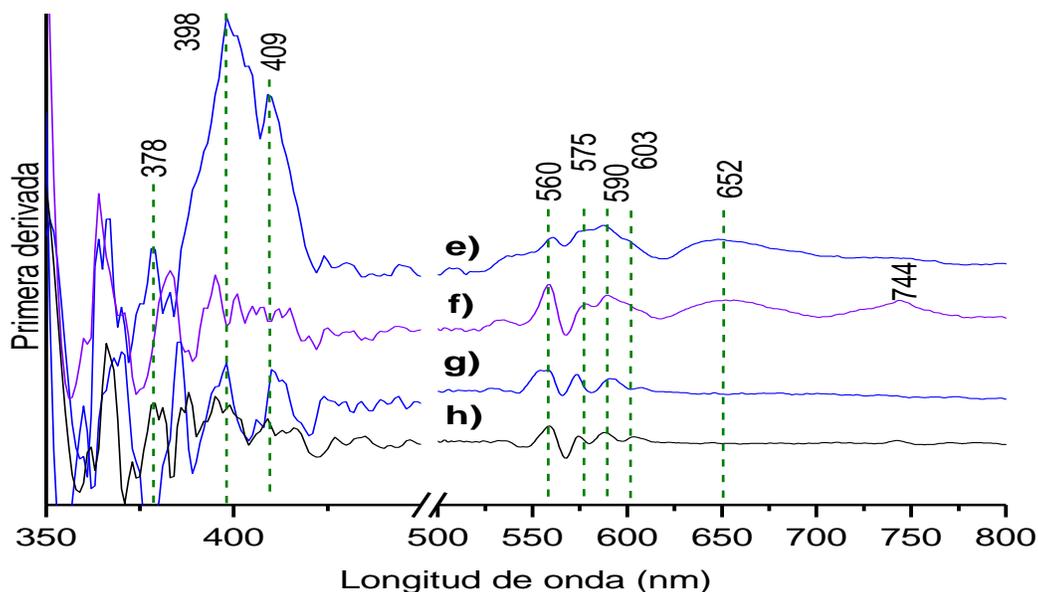


Figura 32. Primera derivada de los espectros FORS en el intervalo de luz visible. Lado reverso de las muestras: e) capa pictórica blanca TTP9, f) y h) material de soporte de TTP10 y TTP24, y g) base de preparación de TTP20.

Anverso y reverso de las muestras. Región del IRC en FORS.

Al analizar la región del IRC en los espectros de las mismas muestras (Figura 33), la información obtenida se explica a continuación:

- En los espectros de las cuatro capas rojas TTP9, TTP10, TTP20 y TTP24 (Figura 33a-d), se detectaron bandas anchas en común en 876 nm, la cual puede corresponder con algún compuesto que no forma parte de la formulación de la pintura de referencia.
- En el espectro de la muestra roja TTP9 (Figura 33a), se identificaron dos bandas: 1924 y 2306 nm, que son similares a las encontradas en los espectros de referencia de nitrocelulosa y las capas pictóricas blancas y beige que se estudiaron en la sección anterior (*). La banda en 1924 puede corresponder a la vibración de los grupos O-H y/o Si-O, mientras, la banda en 2306 nm a la

combinación de vibraciones de las estructuras alifáticas y aromáticas. Ambas señales están presentes en los espectros de TTP10, TTP20 y TTP24 (Figura 33b-d).

- El espectro de la muestra roja TTP10 (Figura 33b) no presentó señales adicionales, las identificadas se encontraron atenuadas.
- Al estudiar las señales en el espectro de la muestra TTP20 (Figura 33c) se observaron señales en común con la base de preparación del reverso de la misma muestra (Figura 34g) ya que las capas pictóricas son delgadas. Así, las señales identificadas en 1430 y 1924 podrían estar asociadas con grupos O-H, que es uno de los posibles grupos que generen señal en estas frecuencias y que están considerados en el análisis del espectro FORS de la referencia de piroxilina. Los grupos OH pueden corresponder a la humedad que pueden retener las cargas y posiblemente a los hidroxilos de la nitrocelulosa.
- Con respecto al espectro de la capa TTP24 (Figura 33d), el espectro contiene además, las señales en 1726, 2144 y 2166 nm, que a pesar de estar atenuadas coinciden con las bandas detectadas en el espectro de referencia de la pintura a base de nitrocelulosa.

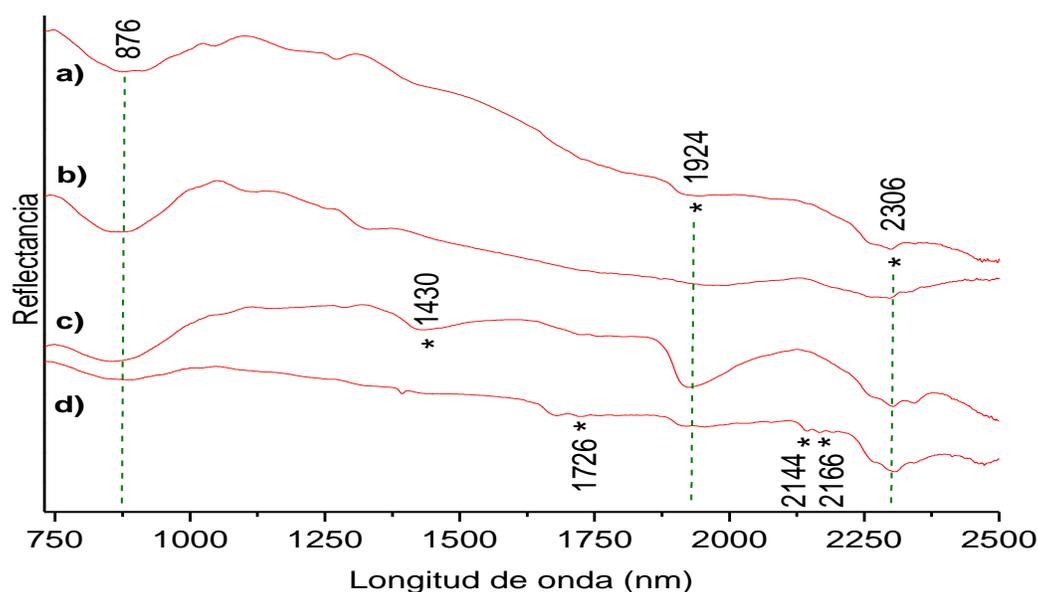


Figura 33. Espectros FORS en el intervalo del IRC. Capas pictóricas rojas: a) TTP9, b) TTP10, c) TTP20 y d) TTP24.

- Por otra parte en el espectro de la capa pictórica blanca (Figura 34e) se identificaron bandas que tuvieron similitud con el espectro de referencia del aglutinante acrílico (*), incluso se detectó la señal pequeña en 1393 nm que también se detectó en el reverso de las capas blancas y beige (Figura 14f-12h) que de acuerdo a la caracterización analítica se determinó están compuestas por un aglutinante acrílico.
- Los estratos de TTP10 y TTP24 (Figura 34f y h), contienen mayor cantidad del material de soporte y mayor heterogeneidad en el tamaño de los componentes, estas razones podrían implicar la ausencia de señales que aportaran información de aglutinantes.

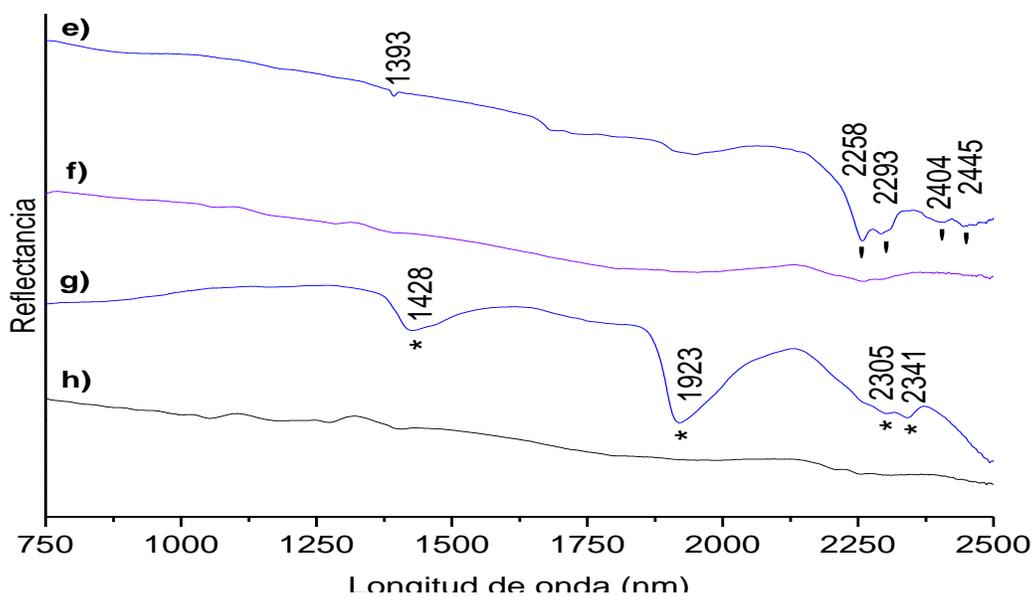


Figura 34. Lado reverso de las muestras: e) capa pictórica blanca TTP9, f) y h) material de soporte de TTP10 y TTP24, y g) base de preparación de TTP20.

En el análisis de la mitad de las muestras, no se logró la adquisición de información ya que los fragmentos tenían superficies más irregulares. Por otro lado, en los espectros donde se adquirieron señales con información de los aglutinantes, se encontraron atenuadas y con coincidencia parcial con las señales identificadas en los espectros FORS de las muestras de referencia.

5.2.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Se adquirieron los espectros FTIR de ambos lados de las muestras, el análisis se realizó de la misma forma que en el estudio de las capas blancas y beige.

Anverso de las muestras. Región del IRM.

Se presenta como ejemplo del análisis el espectro FTIR de la capa roja TTP9 (Figura 35), se determinó que también está constituida por nitrocelulosa, ya que se identificaron las señales correspondientes a este compuesto, junto con las señales respectivas a: la resina alquidámica y/o los ftalatos, las cargas como el CaCO_3 y los silicatos, además del blanco de titanio. Las bandas del pigmento rojo se localizaron en 699 y 522 cm^{-1} , y coinciden con el espectro de la hematita⁴³ que es una estructura cristalina del óxido de hierro III (Fe_2O_3). Las señales se enlistan asociadas a los grupos funcionales de los compuestos identificados (Tabla 16).

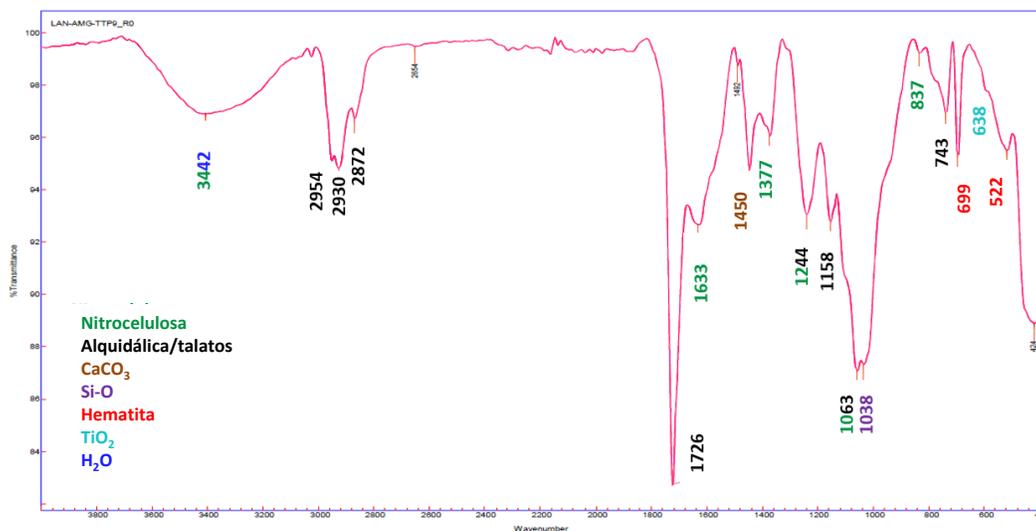


Figura 35. Espectro IR de la capa pictórica roja TTP9. Se indican las longitudes de onda de los compuestos identificados.

Tabla 16 Identificación de los componentes de la capa pictórica roja TTP9

Absorción (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Compuesto identificado
3442	Estiramiento simétrico de O-H	Nitrocelulosa
1633	N-O vibración	
1377	Estiramiento asimétrico de O-NO ₂	
1244	Estiramiento simétrico de O-NO ₂	
1063	Estiramiento asimétrico de O-C-O (glucopiranos)	
837	Estiramiento asimétrico de N-O	
2954, 2930, 2872	Estiramiento de C-H combinado	Resina alquidámica / ftalatos
1726	Estiramiento de C=O	
1244, 1063	Estiramiento asimétrico de C-O	
743	C-H aromático	
1450	Estiramiento asimétrico (ν_3) de [CO ₃]	CaCO ₃
1038	Estiramiento asimétrico de Si-O-Si	Silicatos (Si-O)
638	Estiramiento simétrico de Ti-O-Ti	TiO ₂
699, 522	Vibración A _{2u} (W _L y W _T) de α -Fe ₂ O ₃	Hematita

Al ser comparado el análisis de la capa TTP9 con los resultados de las otras capas rojas TTP10, TTP20 y TTP24 (Anexo XIII), se observó el predominio de señales en común. Las diferencias identificadas son las siguientes:

- En el espectro de la capa TTP10 (Anexo XIIIa) se localizaron las bandas similares a las observadas en el espectro de la capa TTP9.
- En el caso del espectro de la capa TTP20 (Anexo XIIIb), se observaron las señales en: 2514, 1796, 1401, 872 y 711 cm⁻¹ las cuales son consistentes con el espectro de la calcita,⁴³ que es una de las estructuras cristalinas del CaCO₃.
- Con respecto al espectro de la capa TTP24 (Anexo XIIIc), se observó una señal en 3675 cm⁻¹ que podría corresponder al MgCO₃.
- Adicionalmente, se adquirió el espectro de la capa negra (Anexo XIId), la cual se aisló ya que estaba sobrepuesta en una fracción de la muestra TTP20 y se determinó que también está compuesta por pintura a base de nitrocelulosa.

Reverso de las muestras. Región del IRM.

Los resultados de los análisis de las capas reversas: TTP9 (capa blanca), TTP10 (material de soporte), TTP20 (base de preparación) y TTP24 (material de soporte) son presentados a continuación:

- En el espectro de la capa blanca del reverso de TTP9 (Figura 36) se observa menor cantidad de señales y con menor intensidad que en el resto de las muestras estudiadas. Se identificaron algunas bandas que pueden corresponder a los materiales de la pintura de nitrocelulosa y otras relacionadas con los acrílicos, es posible que haya una mezcla de pinturas o que se adquirió información de capas contiguas.

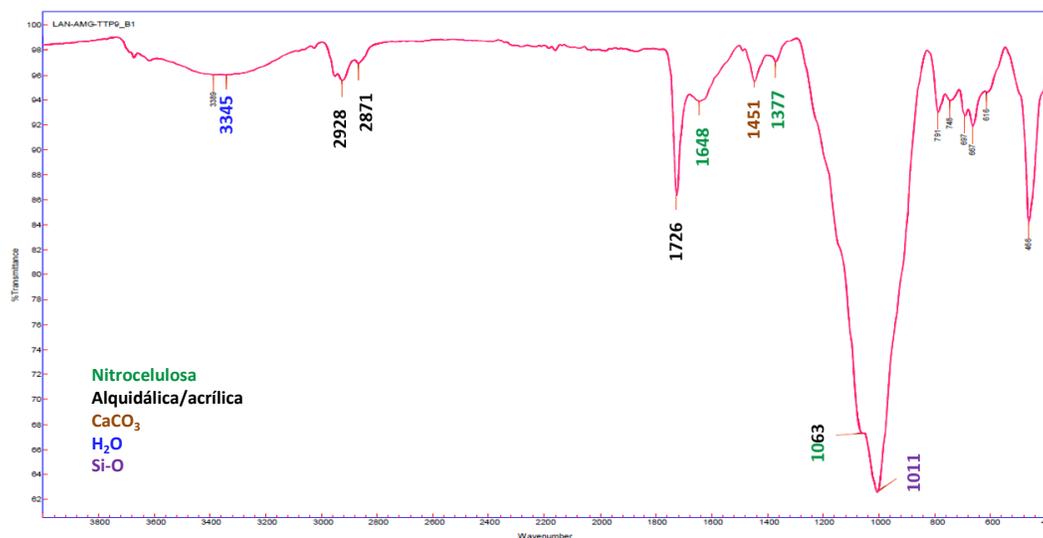


Figura 36. Espectro FTIR de la capa reversa de TTP9. Se indican señales de los posibles compuestos.

- En el espectro del soporte de TTP10 (Anexo XIVa) se observaron las bandas similares a las estudiadas en el espectro de TTP9 (Figura 36), con la diferencia que la señal correspondiente a los carbonatos se observó más intensa, la cual puede deberse a que están en mayor proporción en el soporte.
- Con respecto al espectro de la base de preparación de la muestra TTP20 (Anexo XIVb), se identificaron las señales de la calcita que también se adquirieron en el espectro el lado anverso de la misma.
- Debido a que el reverso de la muestra TTP24 contiene una resina empleada como material del soporte (posiblemente mastique), que podría corresponder a la intervención del año 2012, no se adquirió el espectro FTIR.

De esta forma se determinó que las capas reversas estudiadas contienen información de los dos aglutinantes estudiados. La razón podría deberse a que las

capas son delgadas y por eso, en la adquisición de los espectros se obtuvo información adicional de las capas subyacentes.

5.2.2.3. Pirólisis acoplada a cromatografía de gases y espectrometría de masas

Para realizar el análisis por Pi-CG/EM de estas capas, se seleccionaron dos capas pictóricas aisladas: la roja y parte de la fracción negra, ambas de TTP20, a continuación se presentan ambos pirogramas (Figura 37).

En el pirograma de la capa roja de TTP20 (Figura 37a), se observó el pico intenso con $t_R = 13.33$ min del anhídrido ftálico y en $t_R = 2.64$ min se detectaron trazas de MMA, el resto de señales presentes no corresponden a ftalatos o monómeros acrílicos como en el caso del estudio de las capas blancas y beige. En el caso del pirograma de la capa negra de TTP20 (Figura 37b), se analizaron e identificaron los picos correspondientes al MMA, al anhídrido ftálico y a los plastificantes DBP y DEHP.

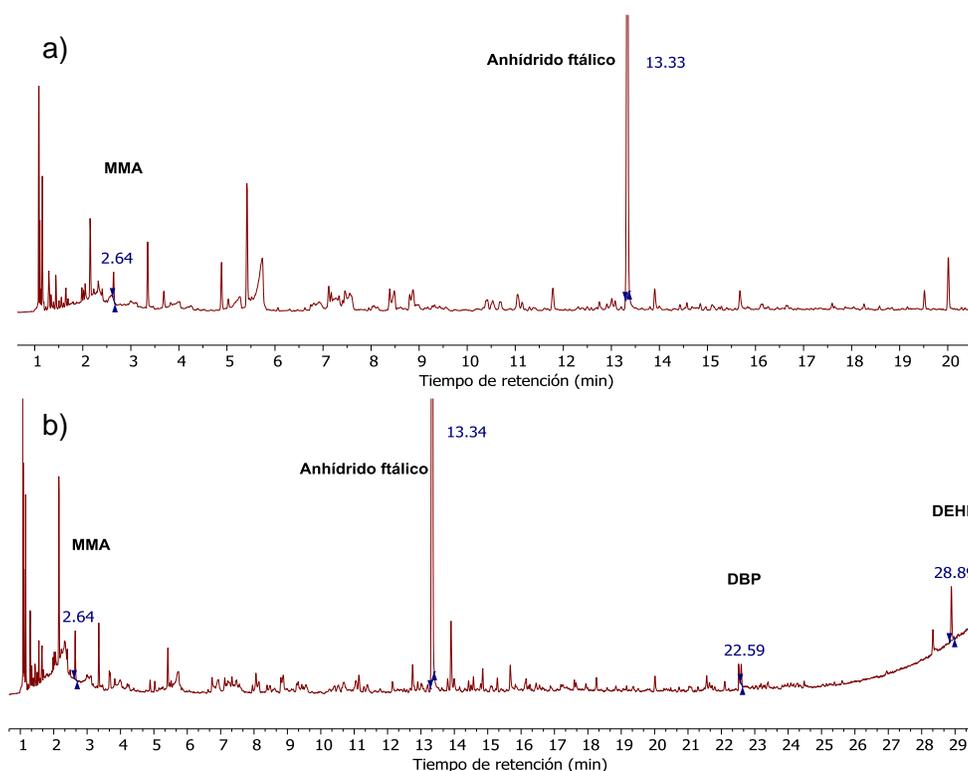


Figura 37. Pirogramas de las capas del anverso de TTP20, se señalan los componentes identificados. a) Capa roja con MMA y anhídrido ftálico, y b) capa negra con MMA, anhídrido ftálico, DBP y DEHP.

5.2.2.4. Resonancia Magnética Nuclear

Se adquirieron los espectros de RMN en CDCl_3 de las capas rojas de TTP10, TTP20 y TTP24, además, de la capa negra de TTP20. De acuerdo a los resultados previos, se consideró que estas capas están compuestas a base de nitrocelulosa y con composición similar a la determinada en las capas de las muestras blancas y beige. A continuación se presentan los espectros de RMN- ^1H junto con el análisis respectivo (Figura 38).

- El espectro de RMN- ^1H de la capa roja de TTP10 contiene la numeración asignada de los compuestos identificados: 1) ftalatos polimerizados, 2) el plastificante DEHP, 3) los monómeros acrílicos MMA y nBMA y 4) ácidos grasos (Figura 38a), que tienen congruencia con las estructuras elucidadas con los experimentos de RMN del análisis de las capas blancas y beige.
- En los espectros de RMN- ^1H de las capas de TTP20: roja y negra (Figura 38b y Figura 38c), respectivamente, se observaron las mismas señales que en el espectro de la capa TTP10, a diferencia, se observó que en los espectros de las capas de TTP20 el monómero acrílico solo contenía nBMA sin MMA y que en el espectro de la capa negra está presente el plastificante DEHP.
- En el caso del espectro de RMN- ^1H de la capa de TTP24 (Figura 38d) se detectaron a los compuestos sin las señales de los monómeros acrílicos, lo cual también confirma que las capas pictóricas no contienen mezcla de aglutinantes.

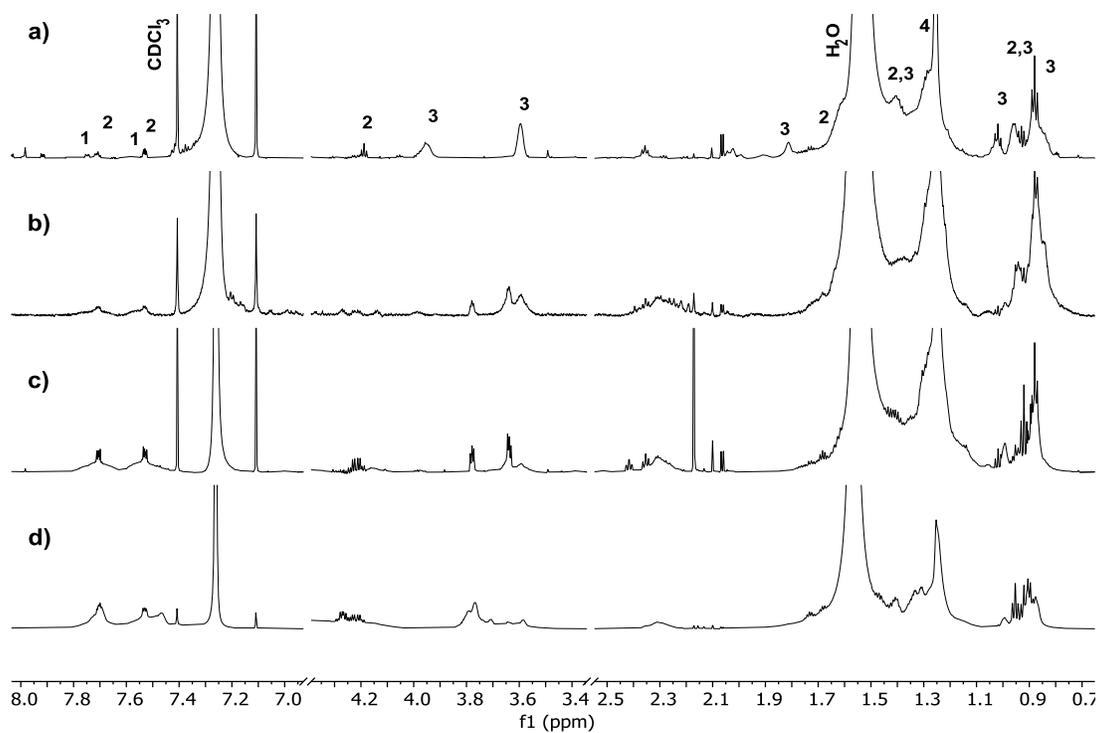


Figura 38. Espectros RMN- ^1H (700 MHz, CDCl_3) de las capas: rojas a) TTP10, b) TTP20 y d) TTP24., y negra c) TTP20. Se indican las señales correspondientes a: 1) Polímero de los ftalatos. 2) DEHP. 3) Monómeros acrílicos MMA y nBMA y 4) Cadenas de ácidos grasos.

6. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales presentados confirman que el estudio integral por medio de las técnicas analíticas y microscópicas permitió identificar los componentes mayoritarios de las capas pictóricas que forman el mural “*Trazos de composición* piramidal”, lo que aporta información muy relevante para la generación de protocolos de restauración y conservación. En concreto se pueden citar como contribuciones de la tesis lo siguiente:

- En el fragmento de la capa pictórica beige se determinó que la estructura química de la nitrocelulosa contenía los monómeros 2,3,6-trinitrocelulosa y 2,6-dinitrocelulosa (TNC y 2,6-DNC).
- El ftalato polimerizado se identificó como un polímero sin poder confirmar la presencia de ácidos grasos como sustituyentes.
- Los plastificantes identificados fueron: ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP), ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de butilbencilo (BBP) y ftalato de diisocilo (DIOP). En cada capa estudiada se detectó al menos uno.
- Las capas pictóricas superficiales: blanca, beige, roja y negra, podrían estar compuestas por nitrocelulosa (aglutinante principal) y ftalatos (resina secundaria y plastificantes).
- Las capas pictóricas más profundas de cada muestra, así como las intermedias analizadas de la muestra TTP14, están compuestas por un aglutinante acrílico, lo que confirma que Siqueiros empleó este material en la obra.
- El aglutinante acrílico identificado en la mayoría de las capas analizadas está formado por los monómeros: acrilato de etilo, metacrilato de metilo y metacrilato de n-butilo (EA-MMA-nBMA), mientras que en otras solo contenían MMA-nBMA o únicamente nBMA.
- Los pigmentos identificados en las capas superficiales fueron compuestos inorgánicos: TiO_2 en el blanco, Fe_2O_3 en el rojo y posiblemente negro de carbón en las capas negras.
- La capa beige es una mezcla aún más compleja ya que tiene tonalidades heterogéneas en el mural. En la muestra que se estudió, se detectó TiO_2 en

menor concentración y Si en concentración similar a las capas blancas, por lo que se podría considerar que los silicatos contribuyen a la coloración beige.

- Se confirmó que el TiO_2 es un componente común en las formulaciones de las pinturas acrílicas y de nitrocelulosa ya que se localizó en todas las capas estratigráficas estudiadas.
- Se determinó por RMN que las capas intermedias como la anaranjada, verde, roja y morada contienen pigmentos orgánicos.
- Se planteó la posibilidad que otras capas intermedias contengan pigmentos inorgánicos, como la capa color café de TTP9 y TTP10 que contiene alta concentración de Fe, la roja oscura de TTP9 que contiene mayor cantidad de Pb y la amarilla de TTP14 que contiene Cr.
- Las cargas identificadas en los distintos estratos de las muestras fueron: CaCO_3 y MgCO_3 , silicatos, aluminosilicatos y en algunas también tierra de diatomeas. Las diatomeas se observaron como exoesqueletos en las capas que contenían el aglutinante acrílico.
- Se detectó Pb a través de los distintos estratos de las muestras TTP9, TTP10 y TTP24 que están ubicadas en la parte central derecha del mural y cercanas entre sí. La presencia de este elemento es inusual en este tipo de materiales y no se identificó el origen.
- Se identificó Cl en distintas proporciones en la mayor parte de las capas pictóricas, su presencia tampoco es usual en estos materiales.
- Las capas pictóricas forman un sistema estratigráfico complejo, la variación entre los estratos podría deberse a las modificaciones realizadas por Siqueiros. Debido a la diversidad de materiales y a que Siqueiros usaba ambos tipos de formulaciones, aún no es posible identificar si las capas superficiales de nitrocelulosa corresponden a la intervención en el año 2012 o son una última capa aplicada por el artista.
- A pesar de las limitantes propias de cada técnica usada, se aprovecharon los alcances de las mismas para obtener gran cantidad de información a través del análisis de muestras en cantidades restringidas.

7. PERSPECTIVA

Los resultados obtenidos servirán como referencia para estudio posteriores de caracterización de materiales empleados en obras patrimoniales del arte moderno mexicano. Puntualmente, la metodología empleada podrá ser utilizada para continuar los estudios de los murales contemporáneos de La Tallera, estos son: *Trazos de composición espacial, mural 3 (sin título) y la sala poliangular.*

Con la información obtenida y junto con el grupo interdisciplinario de historiadores del arte, conservadores y científicos, será posible orientar los esfuerzos en el diseño de tratamientos de conservación y restauración de patrimonio nacional moderno.

8. REFERENCIAS

1. UNAM, I. F. CONACYT. Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural. 2018. <http://laboratorios.fisica.unam.mx/home?id=15>. Acceso 14 Nov 2019.
2. Sierra Kehoe, M. M., *David Alfaro Siqueiros: Polyforum Cultural Siqueiros. entre el éxtasis y la reinterpretación*. Universidad Nacional Autónoma de México: México, 2016.
3. Herner de Larrea, I., *Siqueiros, del paraíso a la utopía*. CONACULTA: México, 2004.
4. Röhm, O.; Haas, O., *Mexico... Land of murals*. Rohm and Hass Company: Pennsylvania, USA, 1968.
5. Gutierrez, J., *Del Fresco a los materiales plásticos. Nuevos materiales para pintura de caballete y mural*. Domés, S. A.: D. F., 1986.
6. Arroyo, E.; Aviram, A.; Delgado, M. Á. F.; Mello, R. G.; Juárez, A.; McGlinchey, C.; Zetina, S.; Siqueiros, S. D. A. P., *Baja viscosidad: el nacimiento del fascismo y otras soluciones*. Universidad Nacional Autónoma de México: Instituto de Investigaciones Estéticas, México, 2013.
7. Gutiérrez, J.; Roukes, N. *Painting with acrylics*. Watson Guptill publications: New York, USA, 1966.
8. Horie, C. V., *Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings*. Reed Educational and Professional Publishing Ltd.: Woburn M. A., 1998.
9. Horn, M. B., *Acrylic Resins*. Reinhold Publishing Corporation: New York, USA, 1960.
10. Kappelmeier, C. P. A., *Chemical Analysis of Resin-Based Coating Materials*. Interscience Publishers, Inc.: New York, USA, 1959.
11. Luskin, L. S., *Acrylic acid, methacrylic acid and the related esters*. 1970. *Acrylic Acid, Methacrylic Acid, and the Related Esters*. Wiley-Interscience: New York, USA, 1970.
12. Flick, E. W., *Handbook of paint raw materials*. 2 ed.; Noyes Data Corporation: N. J., USA, 1982.
13. Goldschmidt, A.; Streitberger, H.-J., *BASF Handbook on Basics of Coating Technology (American Coatings Literature)*. Vincentz Network: Münster, Germany, 2007.
14. Lodge, R. G. In *A history of synthetic painting media with special reference to commercial materials*, The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. Preprints of papers presented at the sixteenth annual meeting, New Orleans, Louisiana, June 1-5, 1988.
15. Ladero, R. R.; Ruiz, C. G.; López López, M.; Roldán, M. T. *La nitrocelulosa en explosivos: propiedades y caracterización química*, Anales de la Real Sociedad Española de Química, Real Sociedad Española de Química: España, 2009.
16. Learner, T. J. S., *Analysis of Modern Paints*. J. Paul Getty Trust: Los Angeles, USA, 2004.
17. Stoye, D.; Freitag, W., *Paints, Coatings and Solvents*. 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998.

18. Koleske, J. V., *Paint and Coating Testing Manual: Fifteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook*. ASTM International: USA, 2012.
19. Morgans, W. M., *Outlines of Paint Technology*. 3rd ed.; Halsted Press: New York, USA, 1990.
20. Katz, H. S.; Milewski, J. V., *Handbook of Fillers and Reinforcement for Plastics*. Van Nostrand Reinhold: New York, USA, 1978.
21. Caple, C., *Objects: Reluctant Witnesses to the Past*. Routledge: New York, USA, 2006.
22. Mejía-González, A.; Zetina, S.; Espinosa-Pesqueira, M. E.; Esturau-Escofet, N., Characterization of commercial artists' acrylic paints and the influence of UV light on aging. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2017**, 22 (6), 473-482.
23. Ciccola, A.; Guiso, M.; Domenici, F.; Sciubba, F.; Bianco, A., Azo-pigments effect on UV degradation of contemporary art pictorial film: A FTIR-NMR combination study. *Polymer Degradation and Stability* **2017**, 140, 74-83.
24. Ruvalcaba-Sil, J. L.; Wong-Rueda, M.; Garcia-Bucio, M. A.; Casanova-Gonzalez, E.; Manrique-Ortega, M. D.; Aguilar-Melo, V.; Claes, P.; Aguilar-Tellez, D. M., Study of Mexican Colonial Mural Paintings: An In-situ Non-Invasive Approach. *MRS Online Proceedings Library Archive* **2017**, 1656, 75-93.
25. Manrique-Ortega, M.; Mitrani, A.; Casanova-González, E.; Jiménez-Galindo, L.; Ruvalcaba-Sil, J., Methodology for the non-destructive characterization of jadeite-jade for archaeological studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2019**, 217, 294-309.
26. McGlinchey, C.; Aviram, A.; Zetina, S.; Arroyo, E.; Ruvalcaba Sil, J. L.; Espinosa Pesqueira, M. E., David A. Siqueiros: His modification of oil - and cellulose nitrate - base paint and his advocacy for innovation, 1931–1949. *Journal of the American Institute for Conservation* **2013**, 52 (4), 278-289.
27. Español, I. d. P. H., *La ciencia y el arte: ciencias experimentales y conservación del patrimonio histórico*. Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Bienes Culturales, Subdirección General del Instituto del Patrimonio Histórico Español: España, 2008.
28. Giannini, C.; Roani, R.; Viñas, A., *Diccionario de restauración y diagnóstico*. Nerea: España 2008.
29. Varella, E. A., *Conservation science for the cultural heritage. Applications of Instrumental Analysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Germany, 2013; Vol. 79.
30. Bergstrom, J. S., *Mechanics of Solid Polymers: Theory and Computational Modeling*. Elsevier Science: 2015.
31. Goldstein, J., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*. Plenum Press: New York, USA, 1992.
32. Matteini, M.; Moles, A., *Ciencia y Restauración. Método de investigación*. Nerea: España, 2001; Vol. 6.
33. Domenech-Carbo, M. T.; Silva, M. F.; Aura-Castro, E.; Fuster-Lopez, L.; Kroner, S.; Martinez-Bazan, M. L.; Mas-Barbera, X.; Mecklenburg, M. F.; Osete-Cortina, L.; Domenech, A.; Gimeno-Adelantado, J. V.; Yusa-Marco, D. J., Study of behaviour on simulated daylight ageing of artists' acrylic and poly(vinyl acetate) paint films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2011**, 399 (9), 2921-37.

34. Bisulca, C.; Picollo, M.; Bacci, M.; Kunzelman, D., UV-VIS-NIR Reflectance Spectroscopy of Red Lakes in Paintings. In *9th International Conference on NDT of Art*, NDT, Ed.: Jerusalem, Israel, 2008.
35. Siesler, H. W.; Ozaki, Y.; Kawata, S.; Heise, H. M., *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*. WILEY-VCH: Weinheim, Germany, 2002.
36. Picollo, M.; Bacci, M.; Magrini, D.; Radicati, B.; Trumpy, G.; Tsukad, M.; Kunzelman, D., Modern White Pigments: Their Identification by Means of non Invasive Ultraviolet, Visible and Infrared Fiber Optic Reflectance Spectroscopy. In *Modern Paints Uncovered*, Learner, T. J. S.; Smithen, P.; Krueger, J. W.; Schilling, M. R., Eds. Getty Conservation Institute: Tate Modern, London, 2007.
37. Bacci, M.; Baldini, F.; Carla, R.; Linari, R., A Color Analysis of the Brancacci Chapel Frescoes. *Applied Spectroscopy* **1991**, *45* (1), 26-31.
38. Maynez-Rojas, M.; Casanova-González, E.; Ruvalcaba-Sil, J., Identification of natural red and purple dyes on textiles by fiber-optics reflectance spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2017**, *178*, 239-250.
39. Dooley, K. A.; Coddington, J.; Krueger, J.; Conover, D. M.; Loew, M.; Delaney, J. K., Standoff chemical imaging finds evidence for Jackson Pollock's selective use of alkyd and oil binding media in a famous 'drip' painting. *Analytical Methods* **2017**, *9* (1), 28-37.
40. Stringari, C.; Pratt, E., The identification and characterization of acrylic emulsion paint media. In *Symposium '9 1: Saving the Twentieth Century-the Degradation and Conservation of Modern Materials*, Ottawa: Canadian Conservation Institute, 1993.
41. Hodson, J.; Lander, J. A., The analysis of cured paint media and a study of the weathering of alkyd paints by Fourier transform infra-red/photoacoustic spectroscopy. *Polymer* **1987**, *28* (2), 1-56.
42. Hansen, E. F.; Derrick, M. R.; ing, M. R. S. I. I.; Garcia, R., The effects of solution application on some mechanical and physical properties of thermoplastic amorphous polymers used in conservation: Poly(vinyl acetate). *Journal of the American Institute for Conservation* **1991**, *30* (2), 203-213.
43. Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. J. Paul Getty trust: Los Angeles, USA, 1999.
44. Spyros, A.; Anglos, D., Studies of organic paint binders by NMR spectroscopy. *Applied Physics A* **2006**, *83* (4), 705-708.
45. Aguilar-Rodríguez, P. A. Estudio de envejecimiento acelerado de pinturas acrílicas de uso artístico por técnicas analíticas y microscópicas. Tesis, UNAM, CDMX, 2019.
46. Bartolozzi, G.; Marchiafava, V.; Mirabello, V.; Peruzzini, M.; Picollo, M., Chemical curing in alkyd paints: an evaluation via FT-IR and NMR spectroscopies. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *118*, 520-5.
47. Spyros, A.; Anglos, D., Study of Aging in Oil Paintings by 1D and 2D NMR Spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2004**, *76*, 4929-4936.

48. Wampler, T. P., Pyrolysis-Gas Chromatography. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier: Netherlands, 2014.
49. Chiavari, G.; Fabbri, D.; Mazzeo, R.; Bocchini, P.; Galletti, G. C., Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of natural resins used for artistic objects. *Chromatographia* **1995**, *41* (5), 273-281.
50. van den Berg, J. D.; Boon, J. J.; van den Berg, K. J.; Fiedler, I.; Miller, M. A., Identification of an original non-terpenoid varnish from the early 20th century oil painting "The White Horse"(1929), by H. Menzel. *Analytical chemistry* **1998**, *70* (9), 1823-1830.
51. Shedrinsky, A.; Wampler, T.; Chugunov, K., The examination of amber beads from the collection of the state hermitage museum found in Arzhan-2 burial memorial site. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2004**, *71* (1), 69-81.
52. Shedrinsky, A. M.; Wampler, T. P.; Indictor, N.; Baer, N. S., Application of analytical pyrolysis to problems in art and archaeology: a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1989**, *15*, 393-412.
53. Workman Jr, J.; Weyer, L., *Practical guide and spectral atlas for interpretive near-infrared spectroscopy*. 2nd ed. CRC press: Florida, USA, 2012.
54. Rodriguez Blanco, J. D.; Shaw, S.; G., B. L., The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale* **2011**, *3*, 265-271.
55. Nolan, N. T.; Seery, M. K.; Pillai, S. C., Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (36), 16151-16157.
56. Huwei, L.; Ruonong, F., Studies on thermal decomposition of nitrocellulose by Pyrolysis-Gas Chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1988**, *14*, 163-169.
57. Hiltz, J. A., Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry identification of styrene cross-linked polyester and vinyl ester resins. *Analytical and Applied Pyrolysis* **1991**, *22* (1-2), 113-128.
58. Irwin, W., Analytical pyrolysis—an overview. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1979**, *1* (2), 89-122.
59. Wallisch, K. L., Pyrolysis of random and block copolymers of ethyl acrylate and methyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, *18* (1), 203-222.
60. Chiantore, O.; Scalarone, D.; Learner, T., Characterization of Artists' Acrylic Emulsion Paints. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2003**, *8* (1), 67-82.
61. Ryzhova, G.; Novikova, N., Use of ¹³C NMR spectroscopy for the study of cellulose nitrates. *Polymer Science USSR* **1985**, *27* (7), 1749-1753.
62. Gismatulina, Y. A.; Budaeva, V. V.; Sakovich, G. V., Nitrocellulose Synthesis from Miscanthus Cellulose. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2018**, *43* (1), 96-100.
63. Curtis, N. J.; Vanaltena, I. A.; Hounslow, A. M., New and Revised Spectral Assignments of Nitrocelluloses: the ¹H and ¹³C NMR Spectra of Cellulose 2, 3, 6-Trinitrate and Cellulose 3, 6-Dinitrate. *Australian Journal of Chemistry* **1992**, *45* (3), 627-634.

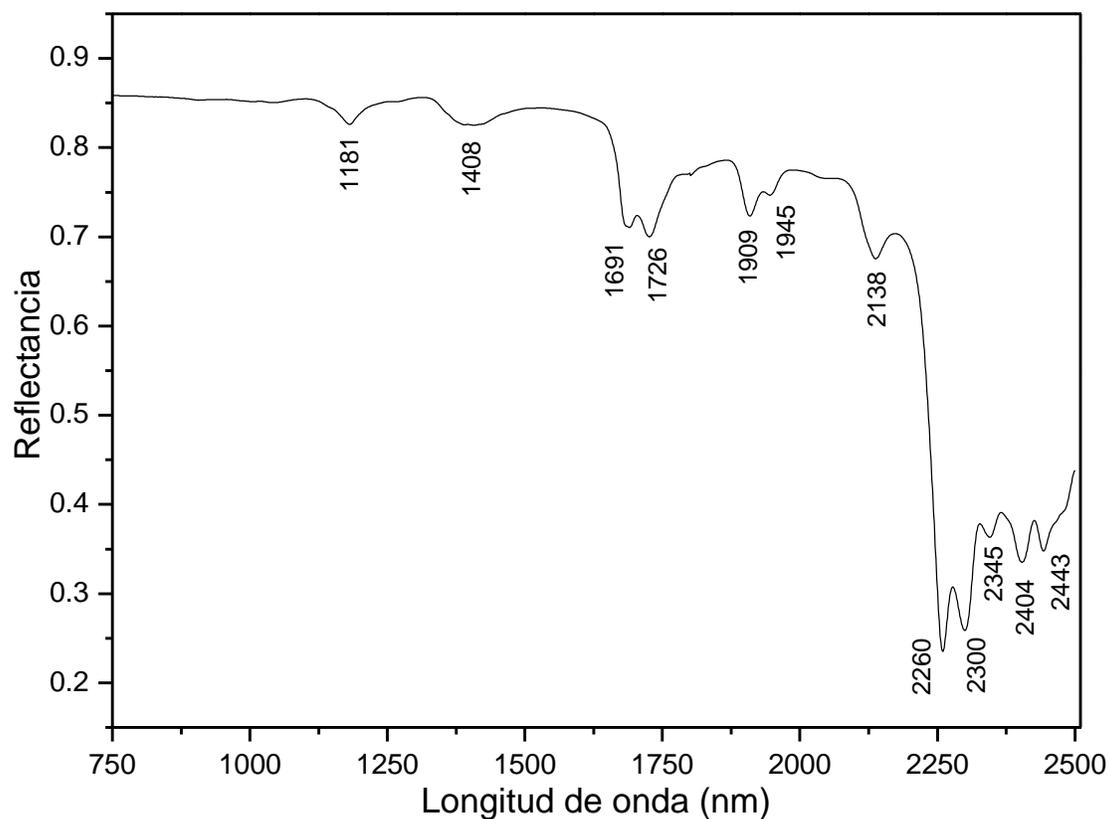
9. ANEXOS

Anexo I. Descripción general de las muestras.

Muestra	Escamas de capa pictórica
TTP1 TTP2	Anverso: dos capas blancas sobrepuestas, debajo hay capa gris y se percibe una capa morada. Tienen distinto grado de craquelado (grietas en la capa pictórica) y contaminación. Reverso: Capa gris oscura continua con gran cantidad de cargas.
TTP3 TTP5 TTP6 TTP7 TTP8	Anverso: Capa “beige” con poca continuidad. Subyacente está una capa blanca con mayor continuidad y menor grado de craquelado, debajo, capa gris oscura con apariencia “plástica” en mejores condiciones. Reverso: Material similar al observado en reverso de TTP1 y TTP2, además de pigmentación morada.
TTP9 TTP10	Anverso: Capas rojo “almagro” con craqueladuras y distinto grado de deterioro, es notable la composición por múltiples capas de distintos colores de manera subyacente. Reverso: TTP9 tiene capa blanca, TTP10 capa gris continua con cargas, algunos fragmentos tienen pigmentación morada como en el reverso de las capas “beige”.
TTP13 TTP14	Anverso: Capas blancas sobrepuestas, con menor grado de craquelado y mayor apariencia “plástica”. Ambas muestras contienen capa pictórica negra. Reverso: Ambas muestras contienen pigmentación roja aunque es perceptible distinta tonalidad, la TTP14 contiene capa intermedia amarilla.
TTP20	Anverso: Capas rojas similares a TTP9 y TTP10 sin presencia de capas coloridas subyacentes, en algunas escamas hay capa pictórica negra. De acuerdo al restaurador “es material original”. Reverso: Capa blanca, aparenta ser la base de preparación, contiene cargas de distintos tamaños, blancos opacos e incoloros translúcidos.
Capas pictóricas sobre fragmento de resane	
TTP4	Comprende dos piezas. a) capas similares a TTP1 y TTP2 sin la coloración “beige”, sobre yeso. b) capa blanca y negra con desprendimiento, sobre un resane de mastique.
TTP11 TTP12 TTP15	Capas similares a TTP1 y TTP2, sobre resane de yeso con contaminación, posiblemente musgo. Se observa “lagrimeo” morado similar al visto en el reverso de las capas color “beige”.
TTP16	Capas similares a TTP1 y TTP2, sobre resane de yeso con contaminación, hay presencia de pintura azul.
TTP17 TTP18 TTP22 TTP25	Capas similares a TTP1 y TTP2. TTP17 No se observan los colores de la mezcla de acuerdo a la ubicación de, ni la presencia del “beige” en TTP22. Todas, sobre resane de plaste automotivo como intervención.
TTP19	Capas blancas con distinto grado de craquelado, una sección contiene capa negra, sobre esquina original de un panel no reintegrado.
TTP21 TTP24	Ambas muestras comprenden dos tipos de piezas. a) capas rojas sobre base de preparación, similar a TTP20. b) capas rojas de tonalidad más oscura con menor grado de craquelado, sobre fragmento de mastique como intervención.
TTP23	Capas similares a TTP1 y TTP2, sobre resane de yeso “original” con parte de mármol.
TTP26	Capas similares a TTP1 y TTP2, no coincide con capa pictórica negra señalada por el restaurador, se encuentran sobre 4 resanes de yeso “original”, en el reverso contienen óxido correspondiente a los remaches que cubrían.

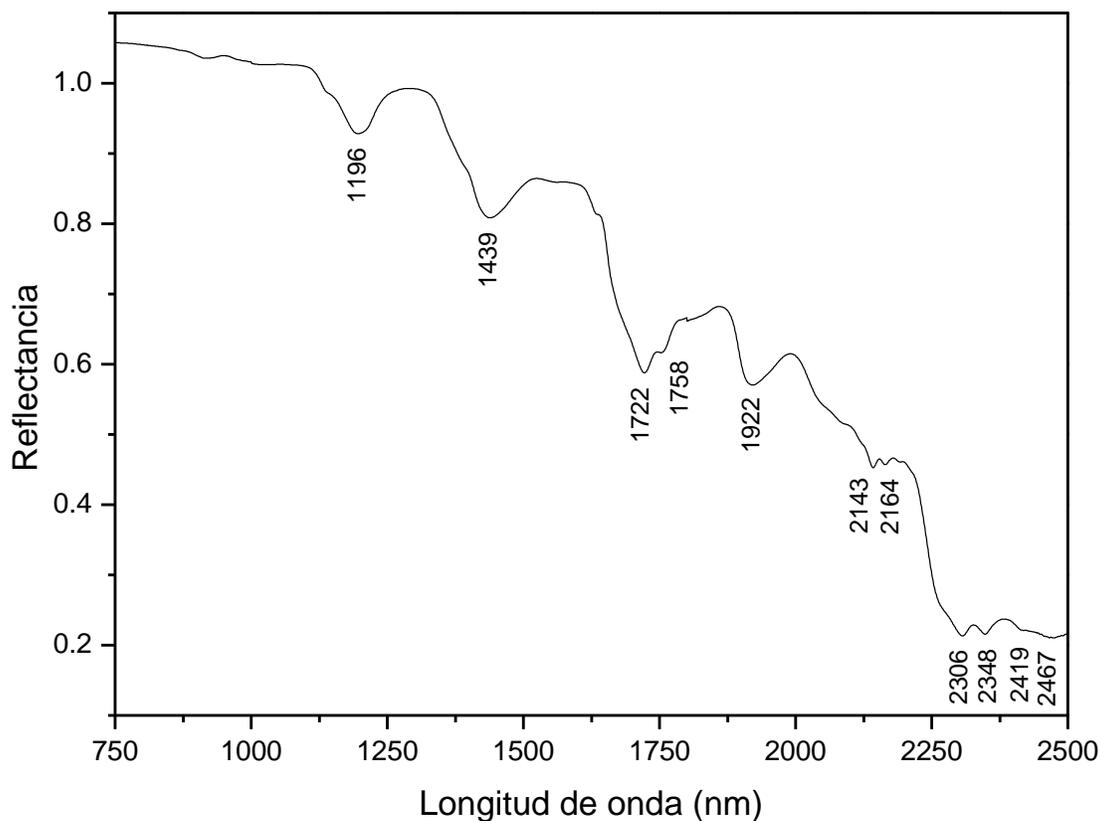
Anexo II. Espectros FORS de las muestras comerciales.

Anexo IIa. Espectro FORS de pintura comercial acrílica Politec® Rojo 314



Aglutinante acrílico	
λ (nm)	Grupo funcional
1181	CH ₂ (3vC-H)
1408	CH ₂ (Combinación de bandas C-H ₂) y/o OH (2vO-H)
1691	CH ₃ (2vC-H, asimétrico)
1726	CH ₂ (2vC-H, asimétrico)
1910	C=O (3vC-O)
1945	C=OOR (3vC-O)
2138	CH Aromático (vC-H + vC=C)
2260- 2450	CH Combinación de bandas (2vC-H ₂ + δ CH ₂) y CH Aromático (vC-H + vC=C)

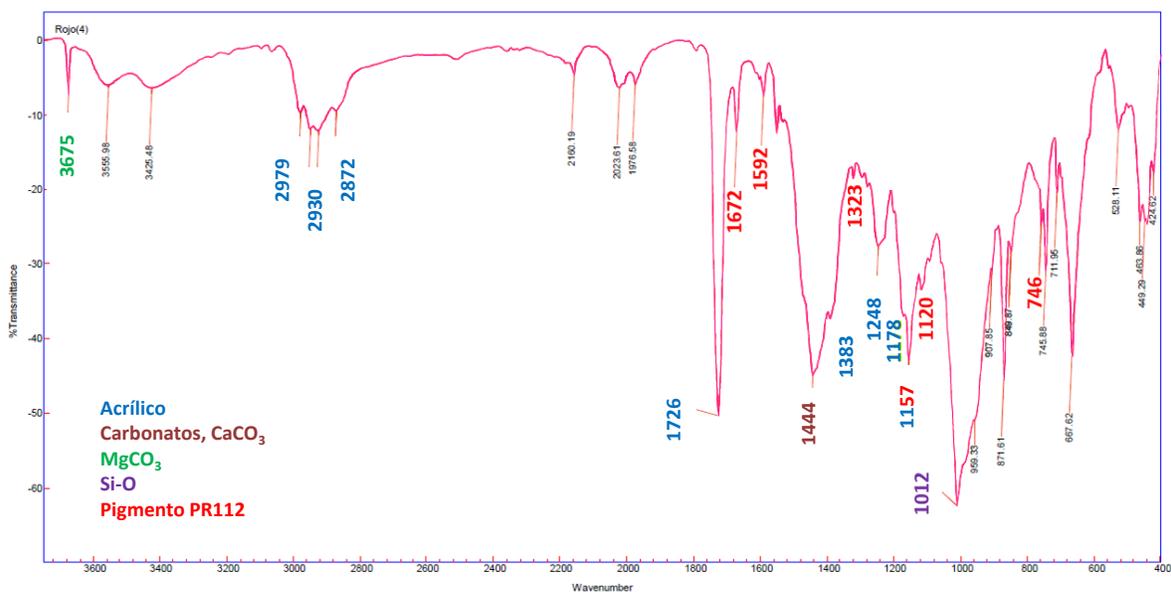
Anexo IIb. Espectro FORS de pintura comercial blanca con base de nitrocelulosa.



Aglutinante a base de piroxilina	
λ (nm)	Grupo funcional
1196	CH ₃ (3vC-H)
1439	CH ₂ (Combinación de bandas C-H ₂) y/o OH (2vO-H)
1722	CH ₂ (2vC-H, asimétrico)
1758	CH ₂ (2vC-H, simétrico)
1922	OH (3vO-H) Si-O
2144- 2164	CH Aromático (vC-H + vC=C) OH (3vO-H)
2300- 2450	CH Combinación de bandas (2vC-H ₂ + δ CH ₂) y CH Aromático (vC-H + vC=C)

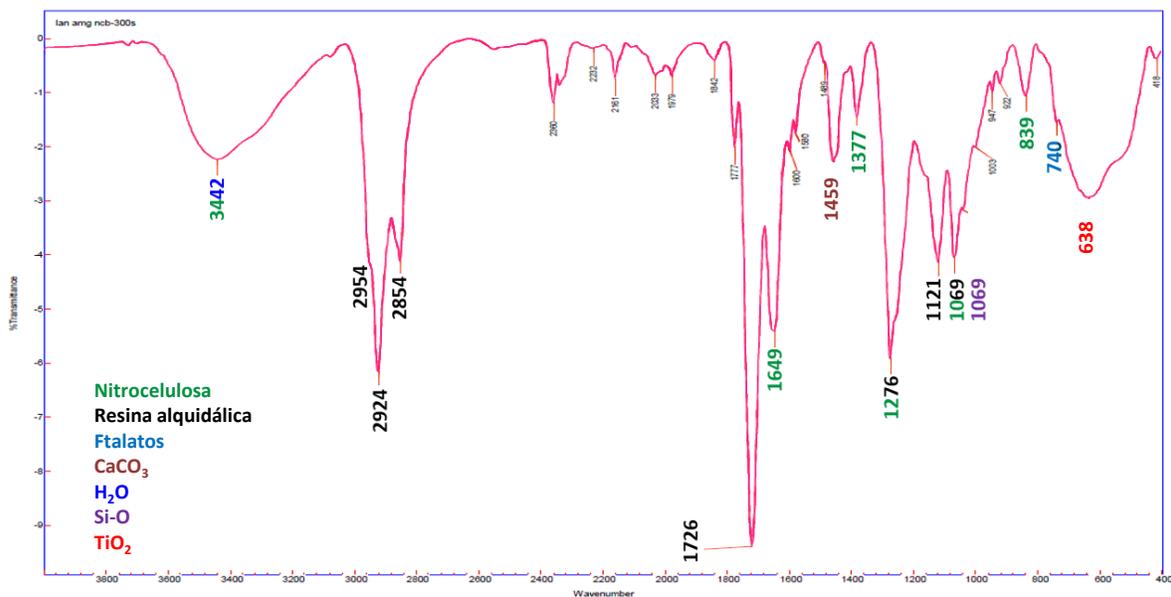
Anexo III. Espectros FTIR de muestras de referencia.

Anexo IIIa. Espectro FTIR de pintura comercial acrílica Politec® Rojo 314.45



Absorción (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Compuesto identificado
2979-2872	Estiramiento de C-H combinado	Aglutinante acrílico
1726	Estiramiento de C=O	
1383	Flexión simétrica de CH ₃	
1248,1178,1157	C-O y C-C stretching	
1444	Estiramiento asimétrico (ν ₃) de [CO ₃]	CaCO ₃
3675	Sobretono de C=O	MgCO ₃
1444	Estiramiento asimétrico (ν ₃) de [CO ₃]	
1012	Estiramiento asimétrico de Si-O-Si	Silicatos (Si-O)
1672	Estiramiento C=O estiramiento de amida	Pigmento PR112
1592	Estiramiento de arC-C	
1157	Flexión dentro del plano de arC-H	
1120	Flexión dentro del plano de arC-H	
746	Tijereteo en el plano de N-H	

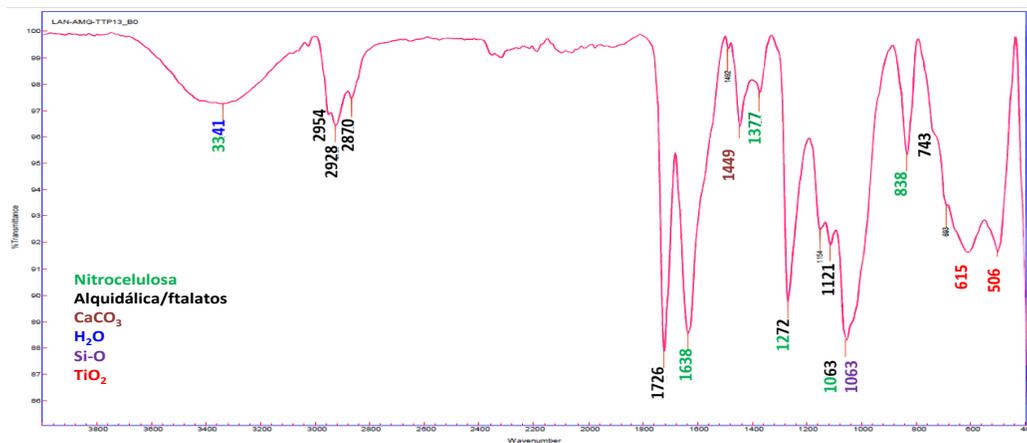
Anexo IIIb. Espectro FTIR de la pintura comercial blanca con base de nitrocelulosa.



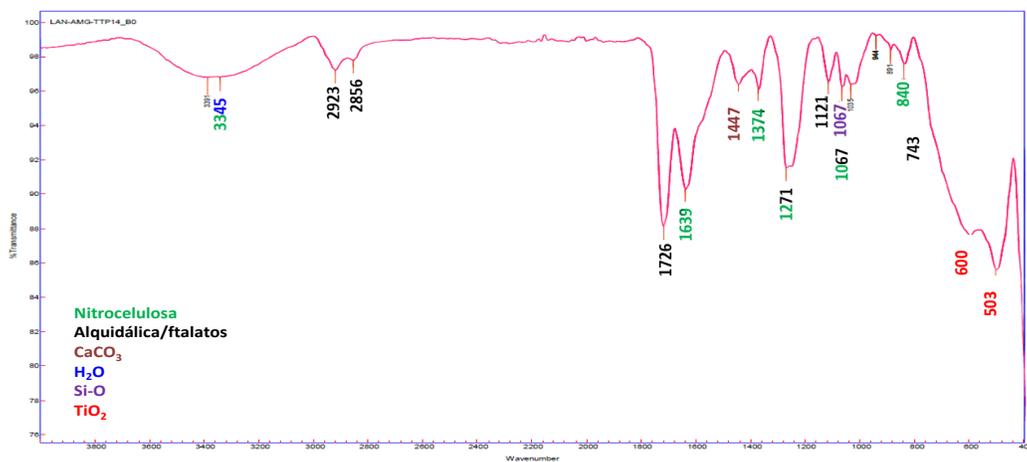
Absorción (cm ⁻¹)	Tipo de enlace	Compuesto identificado
3442	Estiramiento simétrico de O-H	Nitrocelulosa
2954-2854	Estiramiento de C-H combinado	
1649	Estiramiento asimétrico de O-NO ₂	
1377	N-O vibración simétrica	
1276	Estiramiento simétrico de O-NO ₂	
1069	Estiramiento asimétrico de O-C-O (glucopiranos)	
839	Estiramiento asimétrico de N-O	
2954-2854	Estiramiento de C-H combinado	Resina alquidática / ftalatos
1726	Estiramiento de C=O	
1069	Estiramiento asimétrico de C-O	
740	Flexión fuera del plano de arC-H	CaCO ₃
1459	Estiramiento asimétrico (ν ₃) de [CO ₃]	
1069	Estiramiento asimétrico de Si-O-Si	Silicatos (Si-O)
638	Estiramiento simétrico de Ti-O-Ti	TiO ₂

Anexo IV. Espectros FTIR de las capas pictóricas del anverso.

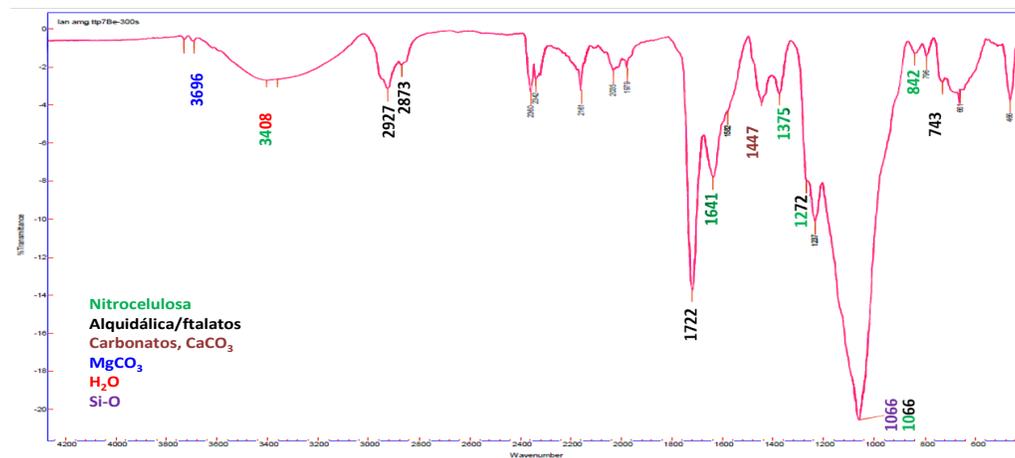
Anexo IVa. Espectro FTIR de la capa blanca TTP13



Anexo IVb. Espectro FTIR de la capa blanca TTP14

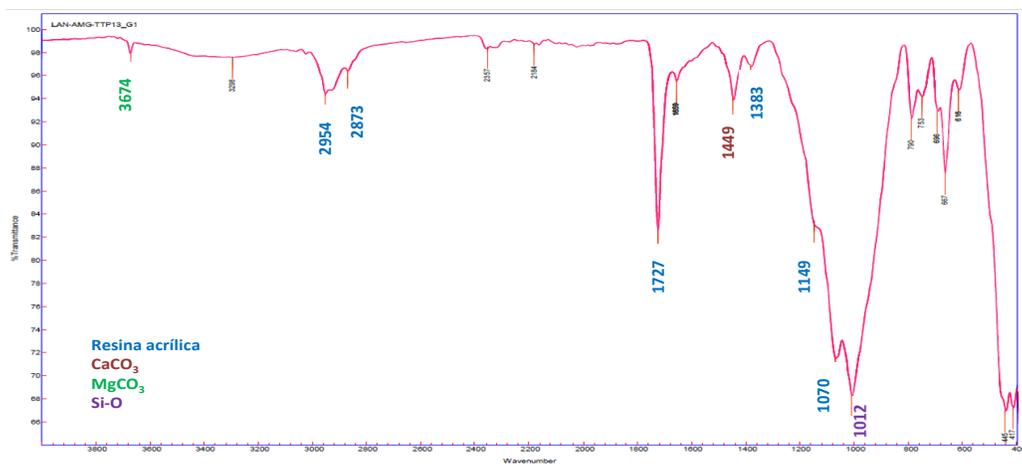


Anexo IVc. Espectro FTIR de la capa beige TTP7

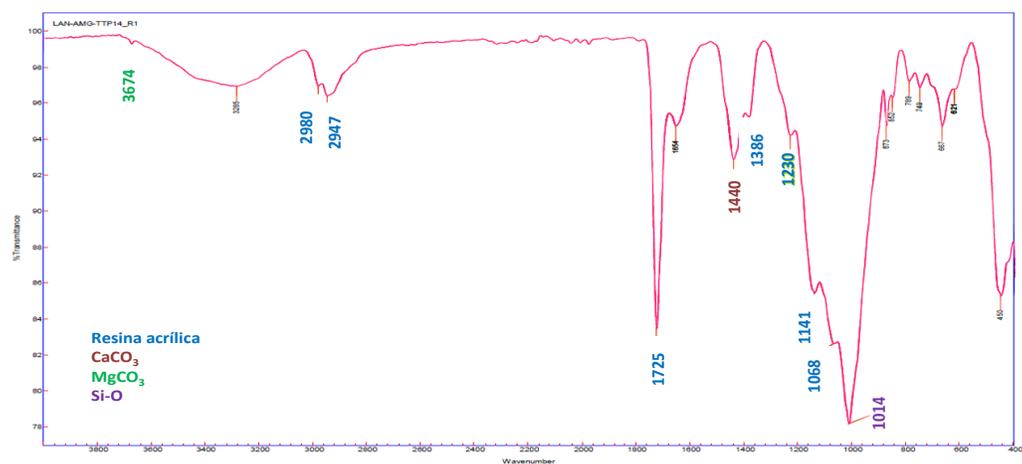


Anexo V. Espectros FTIR de las capas pictóricas del reverso

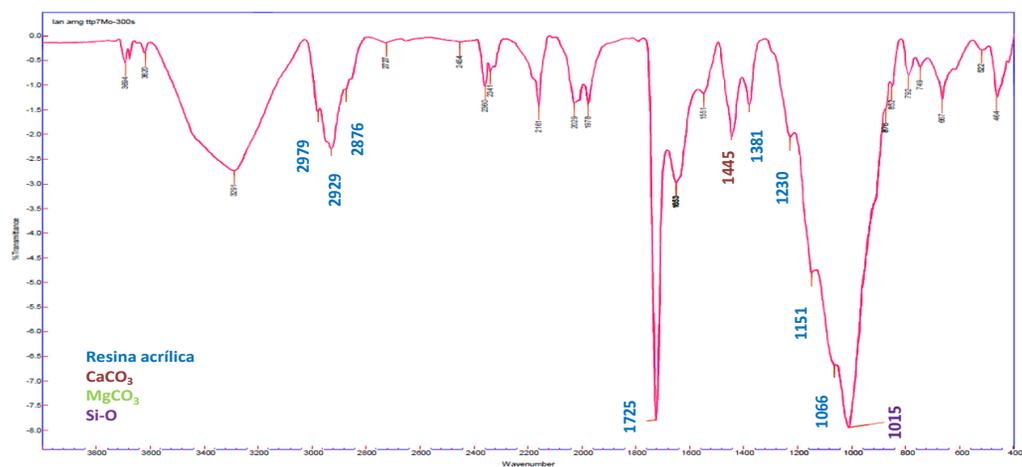
Anexo Va. Espectro FTIR del reverso de TTP13, capa guinda.



Anexo Vb. Espectro FTIR del reverso de TTP14, capa roja.

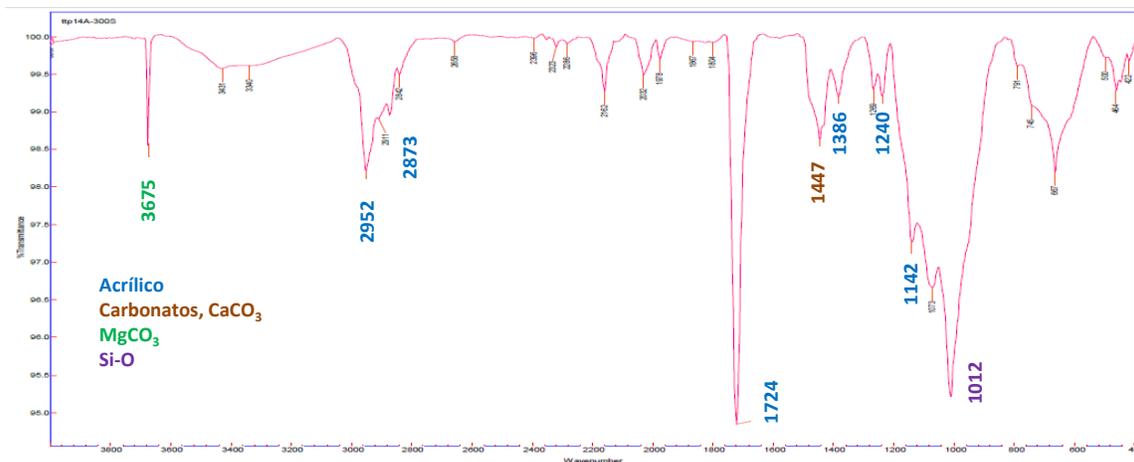


Anexo Vc. Espectro FTIR del reverso de TTP7, capa morada.

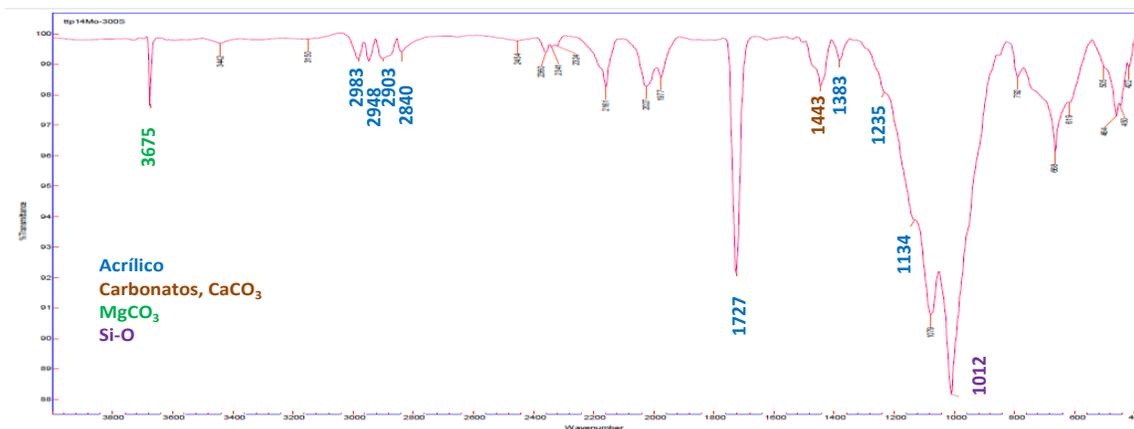


Anexo VI. Espectros FTIR de las capas intermedias de la muestra TTP14.

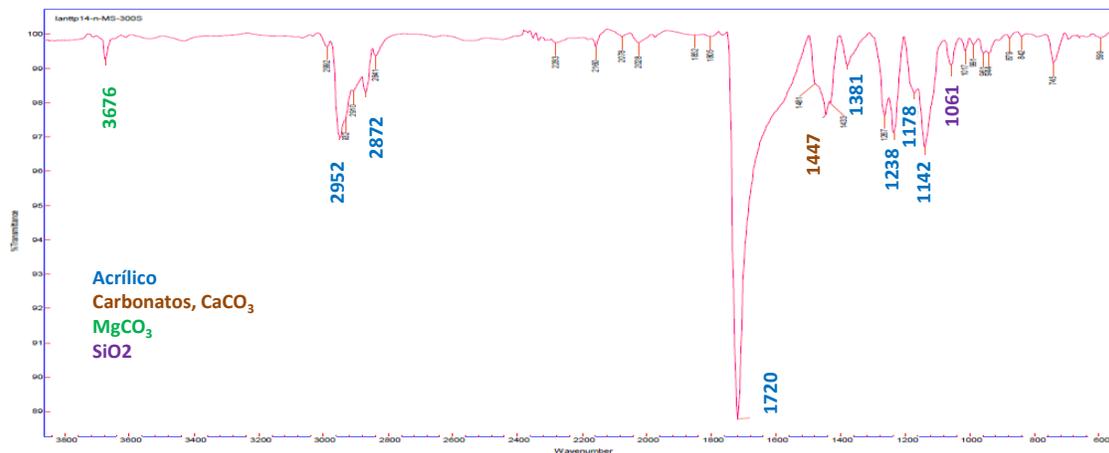
Anexo VIa. Espectro FTIR de la capa amarilla de TTP14.



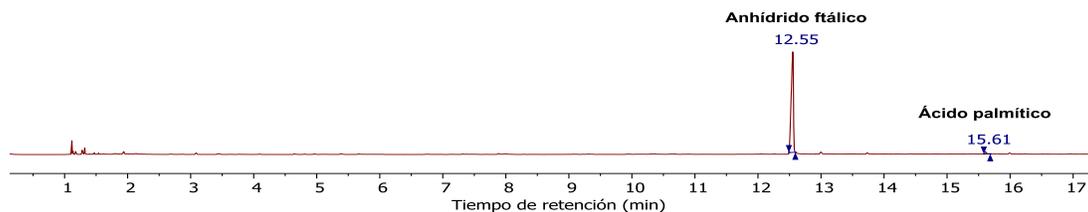
Anexo VIb. Espectro FTIR de la capa morada de TTP14.



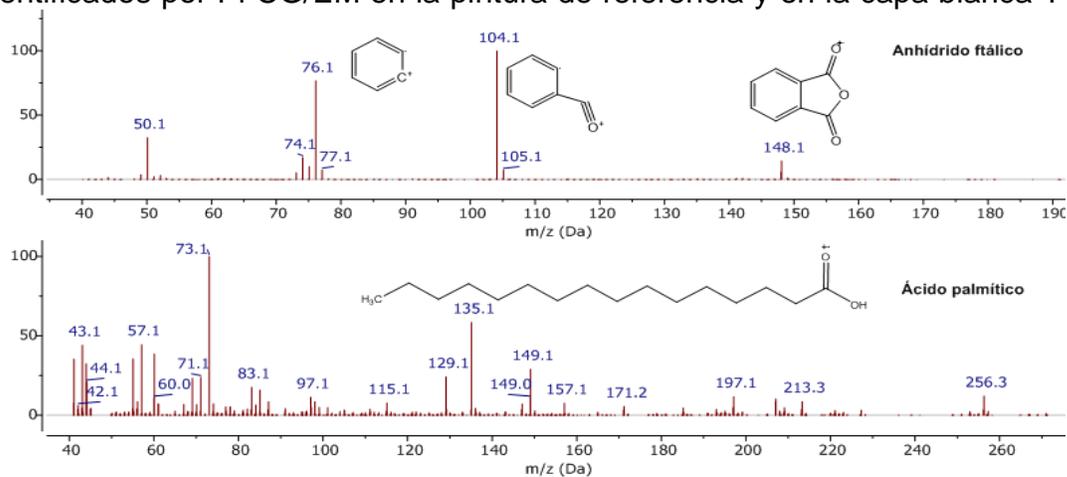
Anexo VIc. Espectro FTIR de la capa negra de TTP14.



Anexo VII. Pirograma de la pintura comercial con base de nitrocelulosa usada como referencia.



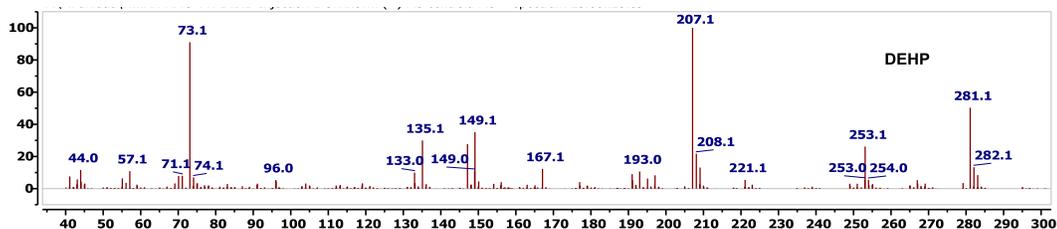
VIIa y VIIb. Espectros de masas del anhidrido ftálico y el ácido palmítico identificados por Pi-CG/EM en la pintura de referencia y en la capa blanca TTP14.



Anexo VIII. Pirograma de la capa beige TTP3. Se indican los componentes correspondientes a la pintura de nitrocelulosa: anhidrido ftálico y DEHP.

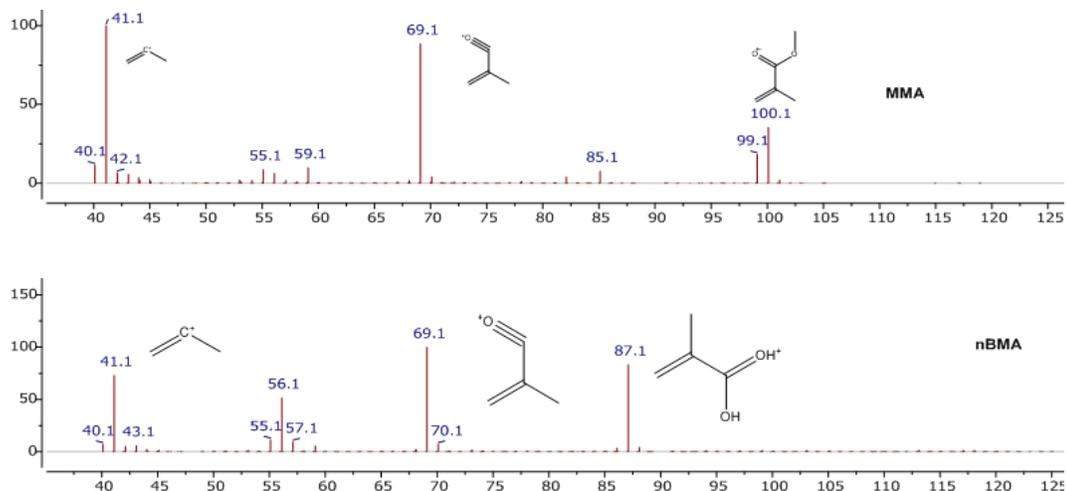


Anexo VIIIa. Espectro de masas del plastificante DEHP identificado por Pi-CG/EM en la capa pictórica beige TTP3.

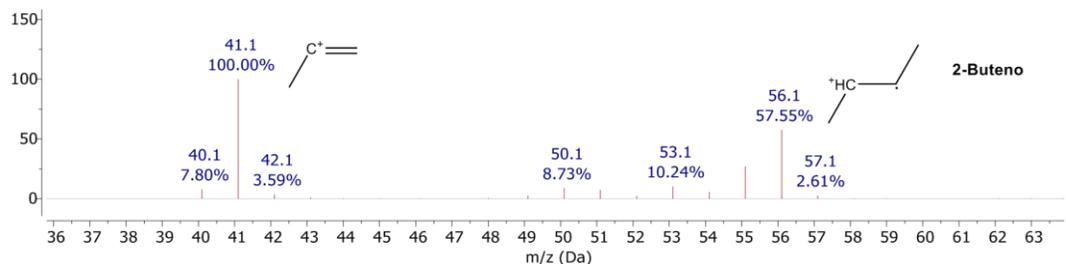


Anexo IX. Espectros de masas de los compuestos identificado por Pi-CG/EM en la capa pictórica intermedia anaranjada de TTP14.

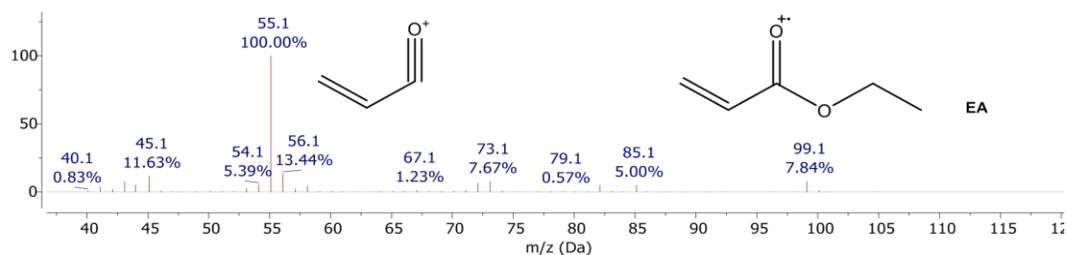
Anexo IXa y Anexo IXb. Espectro de masas de los monómeros acrílicos MMA y nBMA.

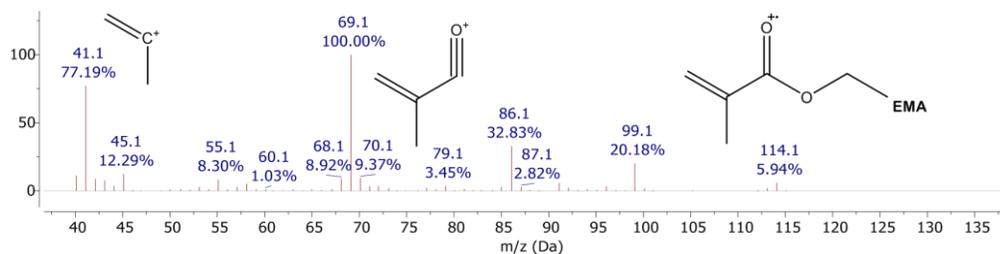


Anexo IXc. Espectro de masas de 2-buteno, derivado de la pirolisis del nBMA.

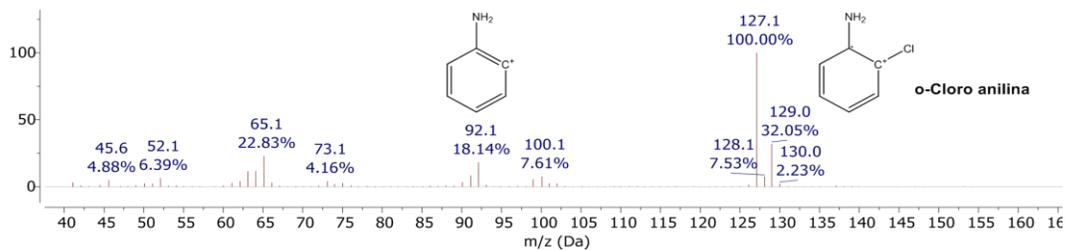


Anexo IXd y Anexo IXe. Espectro de masas de los monómeros acrílicos EA y EMA.

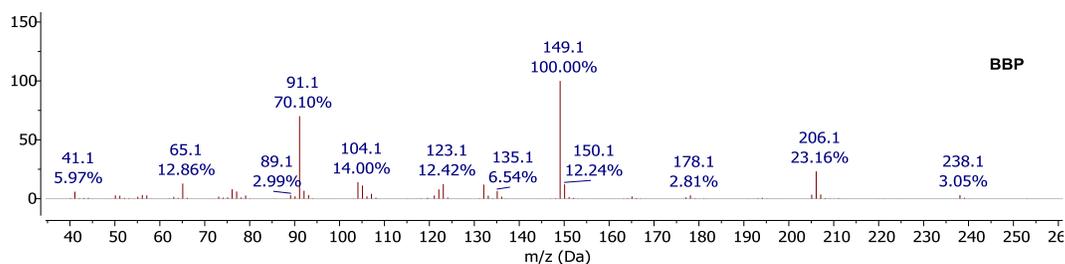
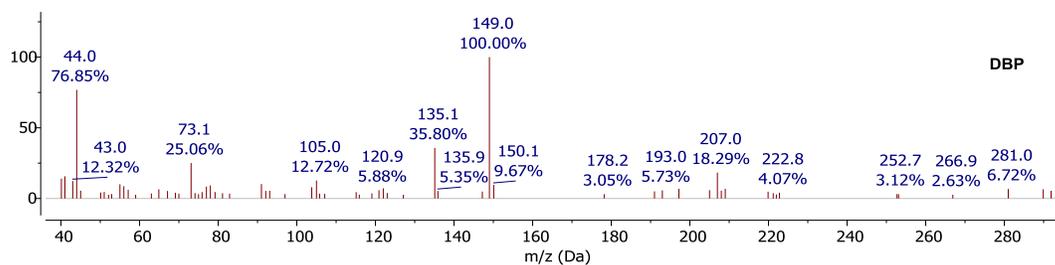




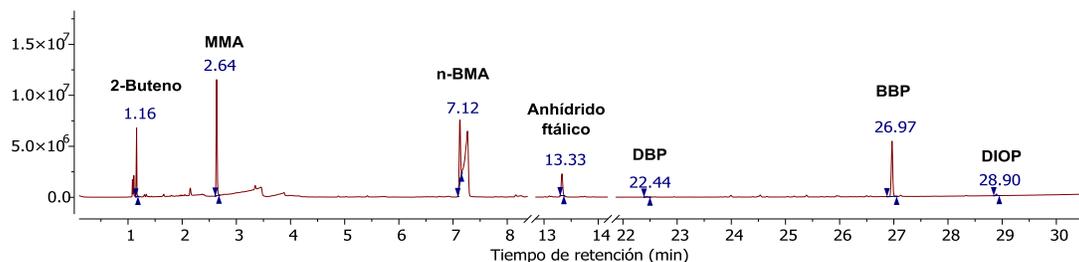
Anexo IXf. Espectro de masas de *orto*-cloroanilina, fragmento de pigmento orgánico.



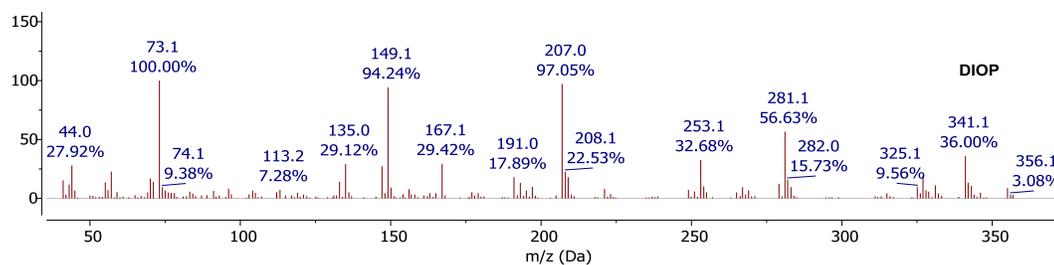
Anexo IXg y Anexo IXh. Espectro de masas de los plastificantes DBP y BBP.



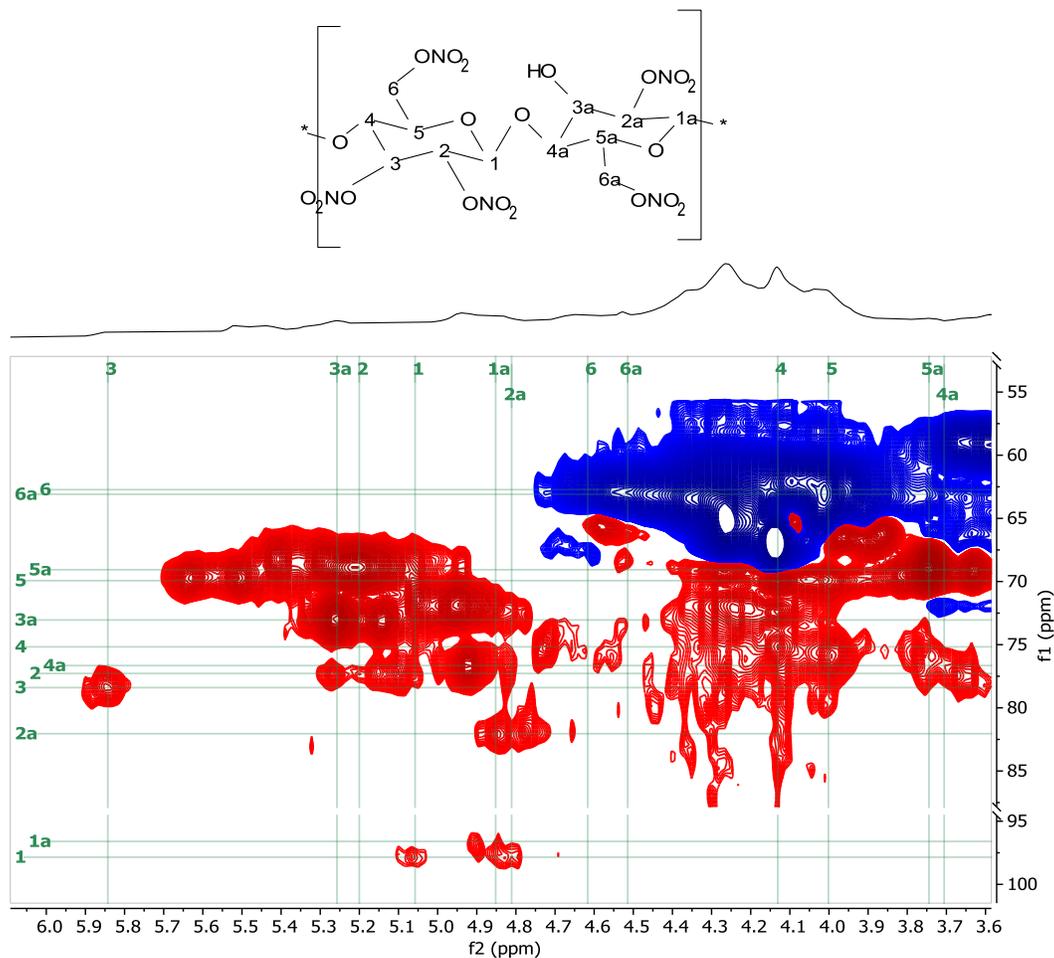
Anexo X. Pirograma de la capa intermedia negra de TTP14. Se indican los componentes del aglutinante acrílico: MMA, nBMA, 2-buteno y los de la nitrocelulosa: anhídrido ftálico, DPB, BBP y DIOP.



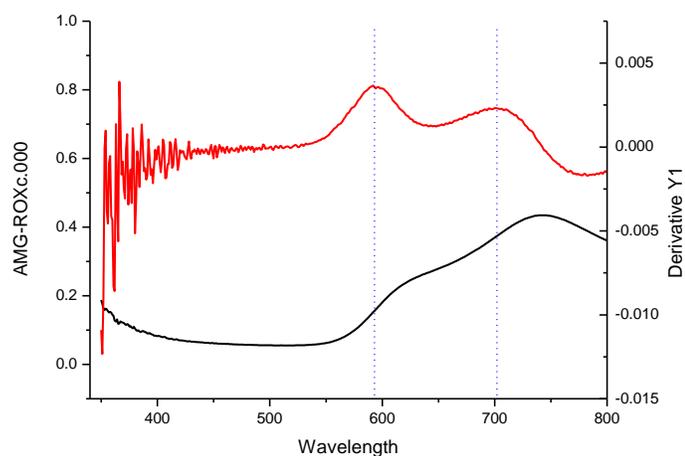
Anexo Xa. Espectro de masas del plastificante DIOP, identificado por Pi-CG/EM en la capa intermedia negra de TTP14.



Anexo XI. Expansión del espectro HSQC (700 MHz, DMSO-d₆ a 25 °C) de la capa de pintura comercial blanca con base de nitrocelulosa. Se muestra la estructura química y asignación de las señales de la TNC y la 2,6-DNC.

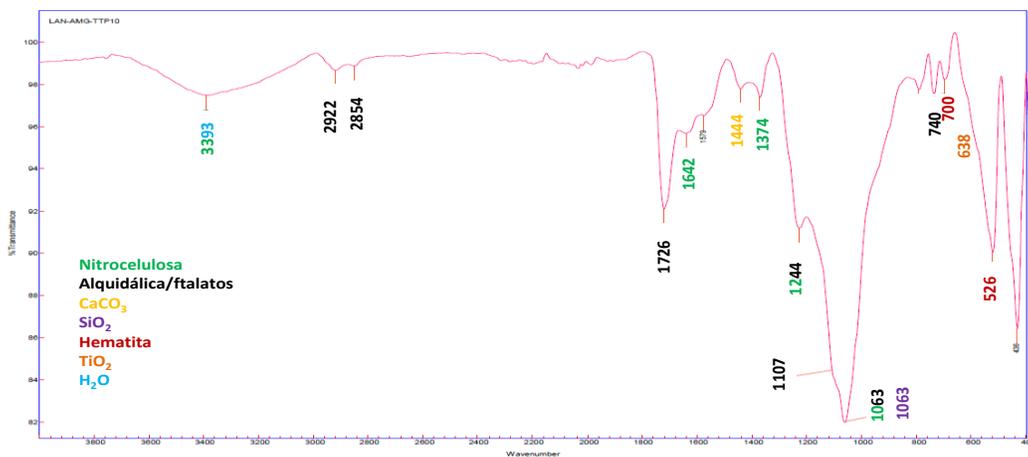


Anexo XII. a) Espectro FORS de la pintura comercial politec® rojo óxido. b) Primera derivada del espectro con las longitudes de onda correspondientes al pigmento rojo óxido de hierro.

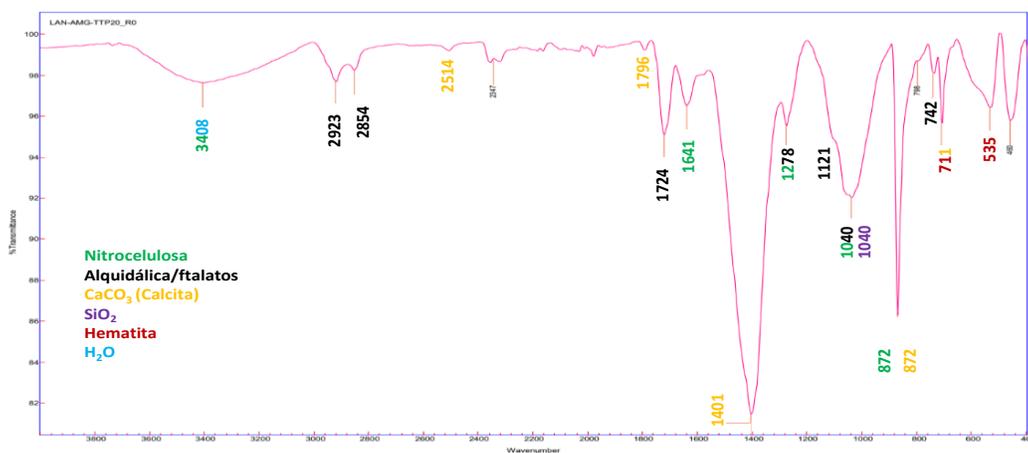


Anexo XIII. Espectros FTIR del anverso de TTP10, TTP20 y TTP24.

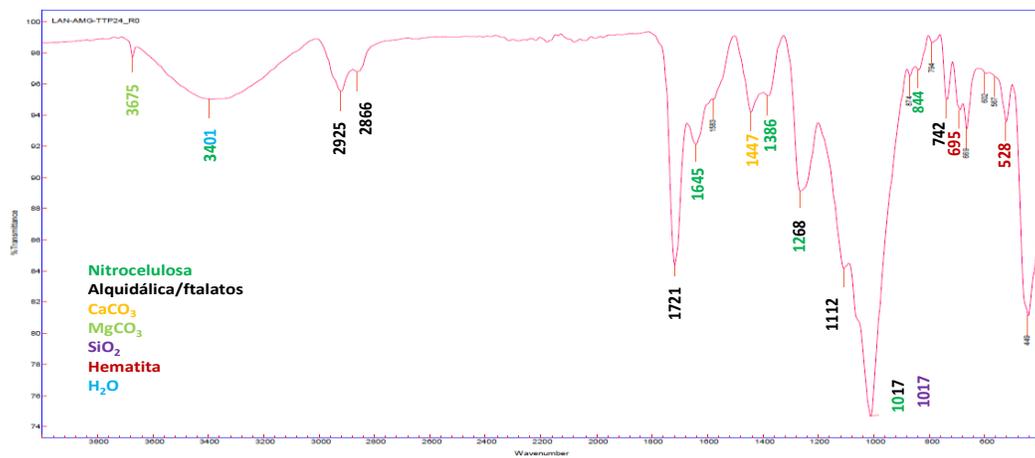
Anexo XIIIa. Espectro FTIR de la capa roja TTP10.



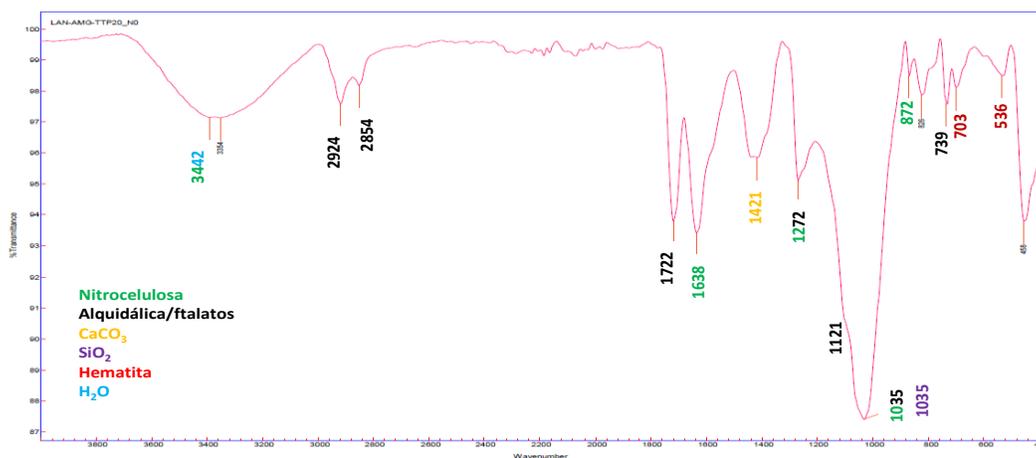
Anexo XIIIb. Espectro FTIR de la capa roja TTP20.



Anexo XIIIc. Espectro FTIR de la capa roja TTP24.

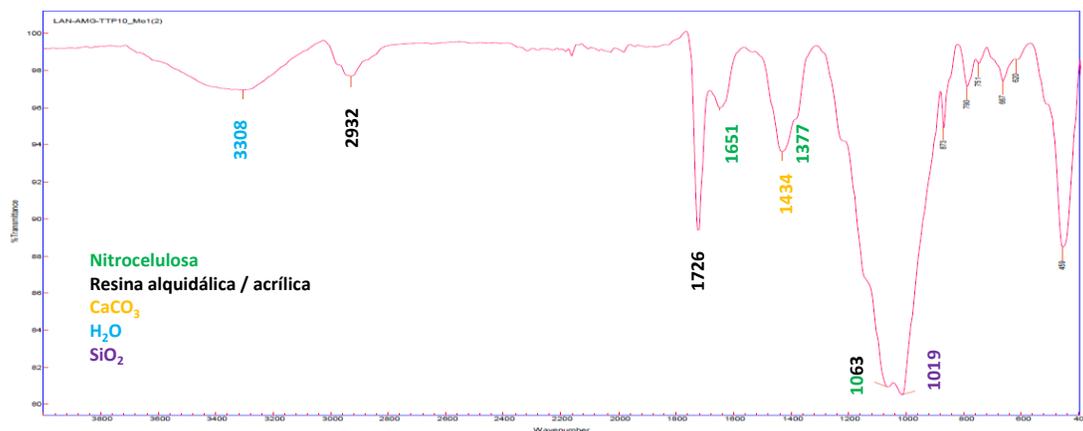


Anexo XIII d. Espectro FTIR de la capa negra TTP20.



Anexo XIV. Espectros FTIR del reverso de TTP10, TTP20 y TTP24.

Anexo XIVa. Espectro FTIR del reverso de TTP10, material de soporte.



Anexo XIVb. Espectro FTIR del reverso de TTP20, base de preparación.

