



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“CARACTERIZACIÓN DE LA PALETA DE DIEGO  
RIVERA MEDIANTE ESPECTROSCOPIAS  
MOLECULARES”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**Zeltzin Xochiquetzal Espinosa Morales**

**Asesor**

**Dr. Edgar Casanova González**



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2024**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE: JOSÉ FEDERICO DEL RÍO PORTILLA**

**VOCAL: JOAQUÍN PREZA DE LA VEGA**

**SECRETARIO: EDGAR CASANOVA GONZÁLEZ**

**1er. SUPLENTE: ELIZABETH REYES LOPEZ**

**2° SUPLENTE: TANIA ROJO PORTILLO**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural, Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor del tema:**

\_\_\_\_\_  
**Dr. EDGAR CASANOVA GONZÁLEZ**

**Supervisor técnico:**

\_\_\_\_\_  
**DR. JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL**

**SUSTENTANTE (S):**

\_\_\_\_\_  
**ZELTZIN XOCHIQUETZAL ESPINOSA MORALES**

“There is an art to science, and a science in art; the two are not enemies, but different aspects of the whole.”

**Isaac Asimov**



# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>7</b>
1.1	Planteamiento del problema	9
1.2	Hipótesis	9
1.3	Objetivo general	9
1.3.1	Objetivos específicos	10
<b>2</b>	<b>Antecedentes</b>	<b>11</b>
2.1	Diego Rivera y el muralismo en México	11
2.2	Pigmentos	15
2.3	Definición de pigmento	16
2.4	Pigmentos y cargas inertes	17
<b>3</b>	<b>Marco teórico</b>	<b>23</b>
3.1	Espectroscopía vibracional	23
3.1.1	Bases físicas: vibraciones moleculares	23
3.2	Espectroscopía Raman	26
3.3	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	28
3.4	Reflectancia total atenuada (ATR)	32
3.4.1	Aplicación de la espectroscopía FTIR-ATR en la identificación de pigmentos	33
<b>4</b>	<b>Procedimiento experimental</b>	<b>34</b>
4.1	Análisis de muestras	34
4.2	Espectroscopía FTIR-ATR	36
4.3	Espectroscopía Raman	37
<b>5</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>38</b>
5.1	Rojos	38
5.1.1	Rojos Vinos	38
5.1.2	Tierras rojas	40
5.1.3	Rojos Brillantes	44
5.1.4	Cafés Oscuros	48
5.1.5	Amarillos	51
5.1.6	Verdes secos	54
5.1.7	Verdes limón	55
5.1.8	Verdes bandera	57

5.1.9	Verdes esmeralda.....	59
5.1.10	Turquesas .....	60
5.1.11	Azules .....	61
5.1.12	Morados .....	66
5.1.13	Lilas.....	67
5.1.14	Negros .....	68
<b>6</b>	<b>Síntesis de Resultados .....</b>	<b>70</b>
<b>7</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>77</b>
<b>8</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>79</b>
<b>9</b>	<b>Anexos .....</b>	<b>82</b>
9.1	Pigmentos rojos.....	82
9.1.1	Vinos, tierras rojas y rojos brillantes.....	82
9.2	Amarillos .....	86
9.3	Verdes .....	87
9.4	Azules y Turquesas .....	90
9.5	Violetas y morados.....	93
9.6	Negros.....	94

## 1 Introducción

La química es una ciencia que tiene por finalidad no sólo descubrir, sino también, y, sobre todo, crear. Es una ciencia que día con día evoluciona más y que no solo ayuda a las actividades diarias de una persona, sino que también ha ayudado al desarrollo de la sociedad. Un ejemplo claro de su uso y aplicaciones está directamente relacionado con el arte. Dependiendo del tipo de expresión artística es el tipo de materiales que se han desarrollado, por ejemplo, en la pintura. Gracias a la evolución de la química en los últimos 300 años, actualmente contamos con cientos de colores puros y permanentes entre los que elegir para pintar. Su estudio permite dar una mirada atrás en el tiempo a lo largo de la historia del arte, ya que las pinturas siempre han sido un reflejo de los materiales que estaban disponibles en cada época para los artistas y de cómo se las arreglaron ingeniosamente para producir sus propios pigmentos y pintar a partir de minerales, arcilla, plantas, huesos, conchas e insectos.

El arte es una actividad que realiza el ser humano y que tiene como fin comunicar, a través del cual se pueden expresar ideas, emociones, sentimientos, etc. Podemos decir que los objetos funcionan a modo de “fotografías del pasado” que nos ofrecen una gran cantidad de información sobre el pasado y nos cuentan cómo era su época y la sociedad a la que pertenecían<sup>[1]</sup>. Estos objetos en conjunto a su vez constituyen lo que llamamos patrimonio.

Entendemos el patrimonio como uno de los mayores tesoros que tenemos. Tangibles o intangibles, de varias naturalezas, son a veces nuestros recuerdos, huellas de nuestra historia o una conexión con nuestros antepasados<sup>[1]</sup>. El patrimonio cultural abarca una gran variedad de materiales, tamaños, formas y técnicas de ejecución dependiendo de su época y localización geográfica, así como de su ubicación en un monumento o un edificio histórico, un sitio arqueológico, una colección privada o un museo. Si bien su valor deriva del mensaje cultural o histórico que transmiten, su pervivencia en el tiempo depende de la materia que los constituye, por ello su estudio científico es esencial para asegurar su salvaguarda.

El análisis y examen de patrimonio cultural es necesario para responder a una serie de cuestiones relativas al objeto, como pueden ser el conocimiento de los materiales que lo integran, la técnica de ejecución, la procedencia y la cronología. Dicho estudio se lleva a cabo mediante el método científico, en el cual se utilizan disciplinas experimentales, entre las cuales se incluyen la física y la química. Cada disciplina cuenta con su campo de conocimiento y en conjunto ambas nos permiten tener un análisis visual, elemental y estructural del objeto de estudio. No obstante, en este tipo de objetos que se consideran patrimonio se requiere respetar su integridad por lo que, preferentemente, se optará por utilizar técnicas no invasivas. Sin embargo, no siempre este tipo de técnicas proporciona datos adecuados y, en ocasiones, es necesario recurrir a técnicas invasivas que requieren la extracción de muestras.

A lo largo de la historia, las personas se han adaptado a diferentes tipos de soportes para pintar, y en el caso específico de la pintura mural, no es diferente. Los avances de cada época trajeron diferentes materiales, por lo que la historia de estas técnicas es de gran interés para la restauración, ya que permitirá su identificación y facilitará posibles intervenciones posteriores, y la historia del arte aporta una serie de datos, como la composición, el material, el estilo y la técnica de la obra para complementar la comprensión de la obra <sup>[2]</sup>. El muralismo fue un movimiento artístico que surgió en México en la década de 1920. Los artistas que participaron en él intentaron plasmar su visión sobre la identidad nacional y la situación social y política del país. El muralismo se distinguió por su propósito educativo, que tuvo como objetivo transmitir una parte de la cultura y la vida mexicana a un público amplio, por lo que la mayor parte del trabajo se realizó en las paredes de los edificios públicos <sup>[3]</sup>. A pesar de su importancia en la historia del arte mexicano, casi no existen investigaciones de este tipo dedicadas al movimiento muralista del siglo XX, del que Diego Rivera fue uno de los principales exponentes. Una de sus obras más importantes es “Sueño de una tarde dominical en la Alameda Central”, un gran fresco realizado en 1947 para el Hotel del Prado, ubicado en el centro de la Ciudad de México.

Este mural fue trasladado después del sismo de 1985 a su ubicación actual, el Museo Mural Diego Rivera. Aunque ha sido restaurado en varias ocasiones, no se había realizado hasta la fecha un estudio de los materiales utilizados en su realización. Esta investigación forma parte de un proyecto más extenso, que incluye investigación bibliográfica y documental, análisis in situ del mural mediante métodos no destructivos y la caracterización de los pigmentos utilizados por Diego Rivera <sup>[4]</sup>.

## **1.1 Planteamiento del problema**

En una primera identificación de los pigmentos de Diego Rivera por técnicas de colorimetría y fluorescencia de rayos X se han identificado la mayoría de los pigmentos, sin embargo, la caracterización de algunos pigmentos, muchos de ellos orgánicos, no ha sido posible.

## **1.2 Hipótesis**

La espectroscopía FTIR-ATR y la espectroscopía Raman en conjunto pueden utilizarse para realizar un análisis molecular de los pigmentos, permitiendo así conocer la composición química de los mismos. Dichas técnicas nos proporcionarán una identificación más completa sobre la composición de los pigmentos no identificados de Diego Rivera.

## **1.3 Objetivo general**

Establecer un método conjunto entre la espectroscopía Raman y espectroscopía FTIR-ATR que nos permita la identificación y caracterización de los pigmentos de la paleta de Diego Rivera muestreados en el Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble (CENCROPAM-INBA).

### **1.3.1 Objetivos específicos**

- Clasificación de las muestras de los pigmentos no identificados
- Obtención de los espectros de FTIR-ATR de los pigmentos
- Obtención de los espectros de Raman de los pigmentos
- A partir de los espectros obtenidos de ambas técnicas identificar y agrupar los pigmentos caracterizados a partir de su composición química.

## 2 Antecedentes

Las formulaciones comerciales de pinturas artísticas modernas utilizan principalmente aceites vegetales y resinas acrílicas como aglutinantes de pigmentos inorgánicos y orgánicos. Otros componentes, tales como carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), talco ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ), barita ( $\text{BaSO}_4$ ), caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_9$ ), y diferentes formas de sílice se agregan para facilitar la extensión de la pintura, disminuir su costo y modificar su calidad <sup>[5]</sup>.

Los pigmentos inorgánicos incluyen óxidos de hierro, titanio y zinc, ferrocianuro de hierro (azul de Prusia) y azul ultramar, que es un compuesto sintético de óxidos de sodio, aluminio y silicio y sulfuro de sodio <sup>[5]</sup>. Desde el siglo XX, la mayor parte de los pigmentos orgánicos utilizados en las formulaciones son compuestos sintéticos que se clasifican de acuerdo a su estructura química, tales como son las quinacridonas, ftalocianinas o compuestos azoicos, etc. La complejidad de estas formulaciones requiere de la aplicación de una combinación de técnicas analíticas para su caracterización en obras de arte. Entre éstas, la espectroscopía Raman permite identificar pigmentos, tanto inorgánicos como orgánicos. Por otra parte, la espectroscopía infrarroja es una técnica vibracional adecuada para identificar tanto componentes inorgánicos como orgánicos <sup>[6]</sup>.

### 2.1 Diego Rivera y el muralismo en México

Diego María de la Concepción Juan Nepomuceno Estanislao De la Rivera y Barrientos Acosta y Rodríguez, más conocido como Diego Rivera, nació en Guanajuato el 8 de diciembre de 1886. A los diez años comenzó las clases nocturnas en la Academia de San Carlos y luego obtuvo una beca para estudiar en España, donde inició sus primeros trabajos artísticos. A los 25 años, Diego Rivera se traslada a París, donde conoce a los artistas más vanguardistas del siglo XX y en pocos años se integra al ambiente bohemio de la capital francesa. Mucho antes de que fuera conocido por sus frescos, su obra transitó por vanguardias artísticas

como el cubismo y el postimpresionismo, uniéndose a Picasso, Matisse, Modigliani y otros artistas de la época <sup>[7]</sup>.

Aunque la pintura al fresco pasó de moda después del Renacimiento, la práctica fue reivindicada por el Movimiento Mural Mexicano en la década de 1920. Cuando los ecos de la Revolución que abrían paso a un gobierno en busca de identidad nacional trajeron de vuelta al país a Diego Rivera, donde la gestión de la Secretaría de Educación a cargo de José Vasconcelos impulsó el muralismo mexicano y con él, catapultó su carrera como uno de los nombres más importantes en el arte nacional <sup>[8]</sup>, junto con David Alfaro Siqueiros (1896-1974) y José Clemente Orozco (1883-1949) fueron los tres más grandes participantes en el llamado Renacimiento de los Murales Mexicanos, lo que llevó a un importante florecimiento de la pintura al fresco.

Diego Rivera era un purista en lo que respecta a la técnica tradicional de los frescos. Empleó el blanco de fondo para resaltar los colores semitransparentes de la pintura. Su técnica implicaba la construcción de una capa sobre otra de color sobre la base previamente modelada para crear figuras volumétricas.

El mural titulado *La creación* fue encargado en el año de 1922 por José Vasconcelos, entonces Secretario de Educación de México. Es emblemático por ser del primer mural desarrollado por el artista, está inspirado en elementos estéticos extraídos de sus experiencias en un viaje a Tehuantepec. *La Creación* se realizó a la encáustica, técnica con base en resina de copal emulsionada con cera de abeja y una mezcla de pigmentos fundidos a fuego directo <sup>[7]</sup>.



Figura 1 La creación.1922. Técnica: Encáustica. Anfiteatro Simón Bolívar.

Diego Rivera también estuvo a cargo de la decoración de los diversos espacios de la Universidad Autónoma Chapingo, donde se destaca, en particular, la *Capilla Riveriana*, en una clara alusión a la Capilla Sixtina de Miguel Ángel.



Figura 2 Murales de la capilla Riveriana. 1924-1927. Universidad Autónoma de Chapingo. Superficie total:700mts<sup>2</sup>.

En esta obra utilizó varios principios que había aprendido durante su estancia en Italia, donde tuvo la oportunidad de conocer las obras de los maestros. Dentro de la capilla Riveriana alude a la dualidad naturaleza y ciencia.

Diego Rivera también creó murales que causaron polémica, como el del hombre que controla el universo. También conocido como El hombre en la encrucijada, este mural ha sido una de las pinturas más controvertidas de Diego Rivera. La razón de esto es que fue compuesta e interpretada principalmente para el Rockefeller Center de los Estados Unidos, donde Rivera gozaba de cierto reconocimiento [7]. Sin

embargo, Rivera hizo pintar la cara de Lenin, lo que se consideró una falta de respeto y un desafío, ante lo cual mandaron a destruir la obra. Años después, en 1934, Rivera repetía el proyecto en el Palacio de Bellas Artes de México [2]. Para Rivera, el universo está representado allí como él lo concibe: ideología, ciencia, revolución, todos los elementos en guerra por medio de la lucha de clases.



Figura 3 El hombre controlador del universo. 1934. Medidas 4.80 x 11.45 mts.

Otra obra importante del artista es el *Sueño de una tarde dominical en la Alameda Central*. En este mural de Diego Rivera respondió a una iniciativa del arquitecto mexicano Carlos Obregón Santacilia. para el comedor principal del Hotel del Prado, que se encontraba en Avenida Juárez frente a la Alameda Central. Sin embargo, fue trasladado después del sismo de 1985 a su ubicación actual, el Museo Mural Diego Rivera.



Figura 4 Sueño de una tarde dominical en la Alameda Central. 1947.

En este mural, Diego Rivera se representa a sí mismo de niño mientras pasea por la Alameda Central de la Ciudad de México. A lo largo de su recorrido, lo acompañan más de cien personajes clave de la historia mexicana [7].

Tanto el estudio de los materiales utilizados por Diego como el análisis in situ del mural, tienen como objetivo conocer más acerca de la técnica pictórica de Diego y cuáles eran los materiales de su elección, en específico cuando se trata de murales al fresco, con la finalidad de conocer más al artista y comprender mejor su obra. Gracias a este proyecto se tuvo acceso a los materiales pictóricos e instrumentos usados por Diego Rivera, en particular de la colección de pigmentos dejados por el maestro.

Los pigmentos analizados fueron colectados en el Museo Estudio Diego Rivera y posteriormente trasladados a una bodega en el Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble [4]. En un trabajo previo se realizó la caracterización no destructiva de los pigmentos utilizados por Diego Rivera mediante dos técnicas espectroscópicas que se complementan entre sí, las técnicas utilizadas fueron colorimetría y fluorescencia de rayos X.

## **2.2 Pigmentos**

El color ha sido siempre importante para los humanos, y tal vez para todos los seres vivos, está presente de una forma muy significativa dentro de nuestro entorno natural, pues vivimos en un mundo de color. En la naturaleza, se nos manifiesta llena de colores con sus variados tonos y matices y, a nuestro alrededor, distinguimos los objetos que nos rodean con formas idénticas gracias a sus colores. Del Paleolítico al presente, en diferentes atavíos alegró cuevas, habitaciones y catedrales, el color es uno de los elementos estructurales de la comunicación mediante imágenes, convirtiéndose así en el mejor medio para para informar, definir y, mediante la persuasión, atraer y llamar la atención. Si bien los colores existen en el cielo, en las flores, en las piedras y en los metales, simplemente verlos no fue lo suficientemente satisfactorio para nuestros antepasados, quienes comenzaron a

requerirlos para funciones típicamente humanas en el campo artístico, social y el religioso<sup>[9]</sup>. Es ahí donde empezó a jugar la química.

### **2.3 Definición de pigmento**

Un pigmento es un material que cambia el color de la luz que refleja o transmite como resultado de la absorción selectiva de la luz según su longitud de onda, excepto la que corresponde a su propio color. La mayoría de los colores que experimentamos normalmente son una mezcla de longitudes de onda resultantes de la absorción parcial de la luz blanca<sup>[10]</sup>. Casi todos los objetos deben su color a los filtros, pigmentos o pinturas, que absorben determinadas longitudes de onda de la luz blanca y reflejan o transmiten las demás; estas longitudes de onda reflejadas o transmitidas son las que producen la sensación de color.

Los pigmentos son compuestos insolubles incoloros, coloreados o fluorescentes que no se ven afectados física o químicamente por el medio en el que se incorporan. Están compuestos por un colorante orgánico o inorgánico y una base o soporte en una proporción más o menos definida, y para ser aplicados deben estar dispersos en el vehículo sin combinarse con él (como tintas y barnices)<sup>[11]</sup>. En algunos casos el sustrato a teñir puede servir de vehículo, como en la coloración de la masa de polímeros o de alimentos.

Tradicionalmente, los compuestos cromóforos, que son compuestos orgánicos, se denominaban colorantes y el término pigmento se reservaba para las sustancias inorgánicas coloreadas<sup>[12]</sup>. Hoy día se identifican a los pigmentos como orgánicos e inorgánicos

Los pigmentos y colorantes difieren en sus propiedades de solubilidad y métodos de aplicación. Los pigmentos son insolubles en la mayoría de los disolventes, mientras que los colorantes son solubles en agua y disolventes hidroxílicos; alcohol, propilenglicol, glicerina o disolventes lipofílicos (con menos frecuencia), los primeros se utilizan como una dispersión, mientras que los colorantes se emplean como una disolución. De esta manera, los pigmentos son usados para colorear y opacar permaneciendo insolubles durante todo el proceso de coloración<sup>[12][13]</sup>.

Los pigmentos inorgánicos están constituidos por óxidos y sales y su fabricación se basa en triturar, pulverizar, refinar (disolución y precipitación), fundir, lavar y mezclar adecuadamente los minerales para lograr un tono determinado. El verde cromo, por ejemplo, se hace mezclando amarillo cromo (hecho de dicromato de sodio en un medio ácido - ácido nítrico, ácido acético, ácido sulfúrico - y luego neutralizado) y azul de Prusia. Los pigmentos inorgánicos se utilizan principalmente en pinturas y barnices, así como para colorear vidrio y cerámicas [12].

Los pigmentos orgánicos están formados por un material cromogénico orgánico, disuelto con un soporte inerte (sustrato o base) como el hidrato de alúmina u otro material incoloro. Tienen mayor poder tintóreo que los inorgánicos. Las bases o sustratos no se consideran adulterantes o abaratadores, por el contrario, tienen por objeto modificar las propiedades físicas y ópticas, así como, uniformidad, intensidad, brillo y resistencia a la luz [12].

A continuación, se presenta una selección de cargas inertes, pigmentos y colorantes, agrupados por color.

## 2.4 Pigmentos y cargas inertes

En esta sección se muestran los principales pigmentos y cargas inertes que se utilizan en la pintura al fresco, organizados en diez tablas y separadas por tipo (carga o pigmento) y color.

Tabla 1. Resumen de las principales cargas inertes

<b>Pigmento</b>	<b>Origen.<sup>a</sup></b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Composición</b>
<i>Sílice</i>	N-M	Cuarzo o calcedonia	SiO <sub>2</sub>
<i>Tierra de diatomeas, diatomita</i>	N-A	Caparazones silíceos de infusorios	SiO <sub>2</sub>
<i>Piedra pómez</i>	N-M	Vidrio vesicular volcánico	SiO <sub>2</sub> , Na, K, Al
<i>Mica</i>	N-M	Moscovita	Al <sub>3</sub> K(OH) <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub>

<i>Caolín, blanco de China</i>	N-M	Caolinita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Talco</i>	N-M	Silicato de magnesio hidratado	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<i>Alúmina hidratada</i>	N-M	Hidróxido de aluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$
<i>Estereato de aluminio</i>	N-M	Estereato de aluminio	$\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_{23})$
<i>Anhidrita</i>	N-M	Sulfato de calcio anhidro	$\text{CaSO}_4$
<i>Yeso</i>	N-M	Sulfato de calcio dihidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Barita natural y blanco fijo(art)</i>	N-M y S	Sulfato de bario	$\text{BaSO}_4$
<i>Calizas, creta<sup>b</sup></i>	N-V	Carbonato de calcio	$\text{CaCO}_3$
<i>Carbonato de bario</i>	N-M	Whiterita	$\text{BaCO}_3$

Tabla 2. Resumen de los principales pigmentos rojos

<b>Pigmento</b>	<b>Origen.<sup>a</sup></b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Composición</b>
<i>Rojo de plomo, minio, azarcón</i>	S-I	tetraóxido de plomo	$\text{Pb}_3\text{O}_4$
<i>Rejalgar</i>	N-M	sulfuro de arsénico	$\text{As}_2\text{S}_2$
<i>Anaranjado de molibdeno</i>	S-I	cromato, molibdato, sulfato de plomo	$7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$
<i>Anaranjado de cromo</i>	S-I	hidroxicromato de plomo	$\text{Pb}_2\text{CrO}_4(\text{OH})_2$
<i>Rojo de cadmio</i>	S-I	mezcla de sulfuro y seleniuro de cadmio	$\text{CdS}(\text{Se})$
<i>Bermellón, cinabrio</i>	N-M y S	sulfuro de mercurio	$\text{HgS}$
<i>Laca roja</i>	S-I	sulfuro de antimonio	$\text{Sb}_2\text{S}_3$
<i>Laca roja</i>	N-A	extracto de insecto <i>Coccus laca</i>	antraquinona: ácido lacaico ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_{11}$ )
<i>Laca de granza, alizarina</i>	N-V	extracto de la raíz <i>Rubia tinctorum</i>	alizarina ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ ) + purpurina
<i>Kermes</i>	N-A	extracto de insecto <i>Coccus ilicis</i>	ácido kermésico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_9$ )

<i>Cochinilla, laca carmín</i>	N-A	extracto de insecto <i>Coccus cacti</i>	ácido carmínico (C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>18</sub> )
<i>Rojo de quinacridona (γ)</i>	S-O	quinacridona	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>

Tabla 3. Resumen de los principales pigmentos pardos

<b>Pigmento</b>	<b>Origen.<sup>a</sup></b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Composición</b>
<i>Sepia</i>	N-A	Tinta de sp. De <i>Cephalopoda</i>	Ácido orgánico nitrogenado
<i>Asfalto, betún</i>	N-M	Residuo sólido de petróleo	Hidrocarburos de larga cadena
<i>Pardo Van Dick, de Cassel, de Colonia</i>	N-M	Tierra bituminosa, como la lignita	90% orgánico + Si, Fe y Al

Tabla 4. Resumen de las principales tierras

<b>Pigmento</b>	<b>Origen.<sup>a</sup></b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Composición</b>
<i>Ocre oscuro</i>	N-M	limonita	Fe(OH) <sub>3</sub>
<i>Tierra roja, de Sevilla, de Venecia; rojo inglés</i>	N-M	hematites	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>Siena natural</i>	N-M	goetita + arcilla (filosilicatos)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O + arcilla
<i>Siena natural</i>	N-M	siena natural calcinada	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + arcilla
<i>Sombra natura</i>	N-M	Arcilla hidratada + óxidos de Fe y Mn	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + arcilla
<i>Sombra tostada</i>	N-M	sombra natural deshidratada por calcinación	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + arcilla
<i>Tierra verde, de Verona</i>	N-M	celadonita y glauconita	Hidroxisilicato de Fe, Mg, Al, K
<i>Aerinita</i>	N-M	Silicato de hierro del Pirineo	Si, Fe, Al y Ca

Tabla 5. Resumen de los principales pigmentos amarillos

<b>Pigmento</b>	<b>Origen.<sup>a</sup></b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Composición</b>
<i>Goma guta, guttapercha</i>	N-V	extracto de sp. de <i>Garcinia</i>	isoprenoide
<i>Amarillo indio</i>	N-A	orina de vaca alimentada con mango	euxantato de Mg (C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub> Mg • nH <sub>2</sub> O)
<i>Amarillo de cobalto</i>	S-I	nitrito de cobalto y potasio hidratado	CoK <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> •H <sub>2</sub> O
<i>Amarillo de zinc</i>	S-I	óxido de zinc, cromo y potasio hidratado	4 ZnO • 4CrO <sub>3</sub> • K <sub>2</sub> O • 3H <sub>2</sub> O
<i>Amarillo de estroncio</i>	S-I	cromato de estroncio	SrCrO <sub>4</sub>
<i>Amarillo de bario</i>	S-I	cromato de bario	BaCrO <sub>4</sub>
<i>Amarillo de Nápoles</i>	S-I	antimoniato de plomo	Pb <sub>3</sub> (SbO <sub>4</sub> )
<i>Amarillo de cromo</i>	S-I	cromato de plomo	PbCrO <sub>4</sub>
<i>Amarillo de cadmio</i>	S-I	sulfuro de cadmio	CdS
<i>Masicote, litargirio<sup>c</sup></i>	S-I	monóxido de plomo	PbO
<i>Amarillo de plomo y estaño</i>	S-I	óxido de plomo y estaño <sup>d</sup>	Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ó PbSn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<i>Oropimente</i>	N-M	sulfuro de arsénico	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>

Tabla 6. Resumen de los principales pigmentos verdes

<b>Pigmento</b>	<b>Origen.<sup>a</sup></b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Composición</b>
<i>Verde de ftalocianina</i>	S-O	ftalocianina cloro-cuprosa	C <sub>32</sub> Cl <sub>16</sub> N <sub>8</sub> Cu
<i>Verdigris</i>	S-I	Hidroxiacetato de cobre	Cu <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
<i>Crisocola</i>	N-M	Silicato de cobre hidratado	CuSiO <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O
<i>Verde esmeralda, de Paris, veronés</i>	N-M y S	acetato y arseniato de cobre	Cu <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (AsO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>
<i>Malaquita, verde de montaña</i>	N-M, S	hidroxicarbonato de cobre	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>
<i>Resinato de cobre</i>	S-I	Colofonia o trementina- sal de cobre	compuesto diterpénico - Cu

Verde de cobalto	S-I	óxido de cobalto de zinc	CoO • nZnO
Verde Viridiana	S-I	óxido de cromo hidratado	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • 2H <sub>2</sub> O
Verde de cromo (medio)	S-I	Amarillo de cromo + azul de Prusia	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> + PbCrO <sub>4</sub>
Verde de cromo opaco	S-I	óxido de cromo anhidro	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tabla 7. Resumen de los principales pigmentos violetas

Pigmento	Origen. <sup>a</sup>	Nomenclatura	Composición
Violeta de cobalto	S-I	fostato de cobalto	Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Púrpura	N-A	6,6 dibromo-indiogotina	
Violeta de manganeso	S-I	dipolifostato de amonio y manganeso	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
Violeta de quinacridona (β)	S-O	quinacridona	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
Violeta ultramar	S-I	silicato compuesto por Na, Al, Si, O y S	Na <sub>6-10</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>2-4</sub>

Tabla 8. Resumen de los principales pigmentos azules

Pigmento	Origen. <sup>a</sup>	Nomenclatura	Composición
Azul de ftalocianina	S-O	ftalocianina de cobre	SiO <sub>2</sub>
Ultramar artificial	S-I	silicato compuesto por Na, Al, Si, O y S	Na <sub>6-10</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>2-4</sub>
Lapislázuli	N-M	lazurita + calcita y otras impurezas <sup>e</sup>	3Na <sub>2</sub> O • 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • 6SiO <sub>2</sub> • 2Na <sub>2</sub> S
Índigo	N-V	extracto de sp. <i>Indigofera e isatis</i>	indigotina (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Azul maya	N(V+M)	índigo fijado sobre atapulgita <sup>f</sup>	atapulgita (SiO <sub>2</sub> Fe, Mg, Ca, Al)
Azul egipcio	S-I	vidrio de cobre y calcio	CaO • CuO • 4SiO <sub>2</sub>
Esmalte	S-I	vidrio de cobalto	K, Co(Al), SiO <sub>2</sub>
Azul de cobalto	S-I	óxido de aluminio y cobalto	CoO • Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Azul cerúleo	S-I	óxido de estaño y cobalto	CoO • nSnO <sub>2</sub>

<i>Azurita, azul de montaña</i>	N-M y S	hidroxicarbonato de cobre	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
<i>Azul de Prusia</i>	S-I	ferrocianuro de hierro	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
<i>Azul de manganeso</i>	S-I	permanganato de bario + sulfato de bario	$\text{BaMnO}_4 + \text{BaSO}_4$

Tabla 9. Resumen de los principales pigmentos blancos

<b>Pigmento</b>	<b>Origen.<sup>a</sup></b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Composición</b>
<i>Blanco de plomo, albayalde, cerusa</i>	S-I	Hidroxicarbonato de plomo	$\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
<i>Blanco de plomo (sulfato)</i>	S-I	oxisulfato de plomo	$\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$
<i>Blanco de zinc</i>	S-I	óxido de zinc	$\text{ZnO}$
<i>Blanco de titanio</i>	S-I	óxido de titanio	$\text{TiO}_2$
<i>Litopón</i>	S-I	sulfuro de zinc + sulfato de bario	$\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$

Tabla 10. Resumen de los principales pigmentos negros

<b>Pigmento</b>	<b>Origen.<sup>a</sup></b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Composición</b>
<i>Negro de huesos, marfil, animal</i>	N-A	huesos de animales calcinados	carbono + $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
<i>Negro de humo</i>	N-M	aceite mineral calcinado	99% de carbono morfo
<i>Negro de carbón, vegetal</i>	N-V	residuo de destilación seca de la madera	carbono con la forma de las fibras de madera
<i>Grafito</i>	N-M	estado alotrópico del C mineral	C cristalino (s. hexagonal)

<sup>a</sup> Origen: N=natural (M= mineral; V=vegetal; A= animal); S= sintético (I= inorgánico; O= orgánico).

<sup>b</sup> Creta: está formado por restos procedentes de algas unicelulares de la familia de las Coccolithophoridae. [14].

<sup>c</sup> El litargirio ( $\text{PbO}$ ) podría haberse empleado como secativo. Otros autores identifican el masicote y el genulí con el amarillo de plomo y estaño [14].

<sup>d</sup> Este pigmento puede ir acompañado de silicatos (tipo II) o ser un óxido de plomo y estaño puro (tipo I). Su composición aparece en la literatura expresada de dos formas distintas [14].

<sup>e</sup> Puede aparecer acompañado de piroxenos, otros silicatos, pirita etc [14].

<sup>f</sup> Denominación comercial usada en la industria del petróleo. El mineral es la paligorskita.

## 3 Marco teórico

### 3.1 Espectroscopía vibracional

La espectroscopía vibratoria o vibracional es un método de identificación no destructivo que mide la absorción de la radiación en un compuesto y se puede usar para determinar la estructura molecular, lo que la hace un método fundamental para el análisis químico. Actualmente es empleada en una gran variedad de campos científicos, como la química orgánica, la química inorgánica, la geología, la biomedicina, los materiales, el medio ambiente y la ciencia forense por mencionar algunos <sup>[15]</sup>. La espectroscopía vibracional compuesta por absorción infrarroja y espectroscopía de dispersión Raman, entre otras, es sensible a diferentes tipos de vibraciones y proporciona espectros vibracionales complementarios: la primera producirá absorción de la radiación si la vibración activada modifica el momento dipolar de la molécula, mientras que el segundo para vibraciones que alteran la polarizabilidad del enlace <sup>[6]</sup>. La espectroscopía de absorción IR, que está activa para enlaces polares como O – H o N – H, a menudo se usa para la identificación de grupos funcionales de moléculas, mientras que la espectroscopía Raman es especialmente útil para la caracterización de anillos y enlaces apolares o poco polares como por ejemplo C≡C, C=C, N=N, C-C, O-O, S-S, vibraciones que, sin embargo, son mucho menos intensas en el espectro IR <sup>[16]</sup>.

Por lo tanto, para adquirir la información completa de las vibraciones moleculares para un análisis químico más exacto y preciso, se deben medir los espectros IR y Raman en conjunto. La medición de la información completa de las vibraciones moleculares nos permite analizar estructuras más complejas como es el caso de los pigmentos orgánicos.

#### 3.1.1 Bases físicas: vibraciones moleculares

A partir del espectro de una molécula se puede obtener información experimental respecto a su geometría (longitudes de enlace) y los estados energéticos de los cuales se obtienen finalmente las fuerzas de enlace. El espectro molecular depende de las características de los movimientos nucleares y electrónicos <sup>[17]</sup>.

Los movimientos moleculares son de tres clases: movimiento traslacional de la molécula como un todo, rotación de la molécula y vibraciones de los enlaces dentro de la molécula. Estos tres movimientos son, en gran medida, independientes.

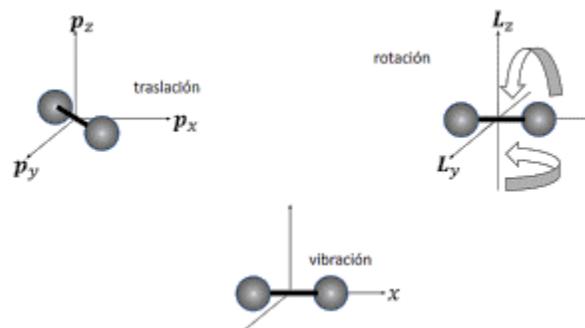


Figura 5 Movimientos de núcleos.

Una molécula de  $n$  átomos tiene  $3n$  grados de libertad, de los cuales 3 son de desplazamiento y 3 de rotación. Entonces, el total de los modos normales de vibración corresponde a  $3n - 6$  grados de libertad<sup>[18]</sup>. Si la molécula es lineal y el eje de la molécula es el eje  $z$ , entonces son posibles 2 modos independientes de rotación sobre los ejes  $x$  e  $y$ <sup>[6]</sup>. Por ejemplo, una molécula diatómica tiene 6 grados de libertad: 3 de traslación, 2 de rotación y 1 de vibración.

Suponiendo el comportamiento de un oscilador armónico, la fuerza vale  $F(x) = -kx$ , donde  $k$  es la constante de fuerza y  $x$  es el desplazamiento desde el equilibrio. La frecuencia de vibración:

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

Donde  $\mu$  es la masa reducida de los dos átomos.

En las moléculas, las energías de los estados vibracionales se cuantifican y se representan por:

$$E_v = h\omega \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

Donde el número cuántico  $v = 0, 1, 2, \dots$

En un oscilador armónico, los niveles de energía están separados por una distancia igual. En realidad, un enlace químico no es un verdadero oscilador armónico, lo que implica, entre otras cosas, que los niveles no están igualmente espaciados [6]. Un modelo conveniente para la energía potencial de una molécula diatómica es el potencial de Morse, ya que contiene una aproximación para la estructura vibracional de la molécula que el oscilador armónico cuántico porque incluye explícitamente los efectos de la ruptura del enlace, tales como la existencia de estados no enlazados como se muestra en la figura 6.

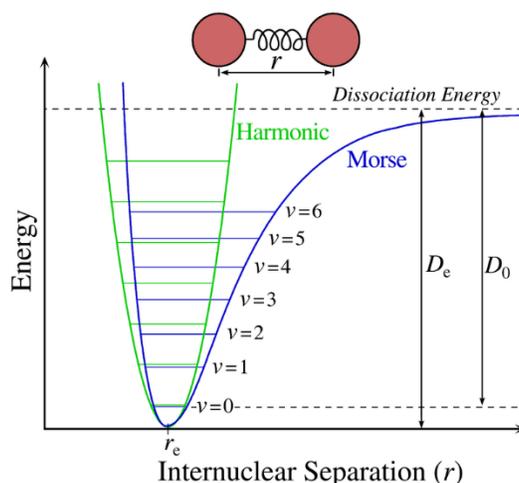


Figura 6 El potencial de Morse (azul) y el potencial de oscilador armónico (verde).

Sin embargo, sólo a 0 K todas las moléculas están vibrando en el estado fundamental. A temperaturas mayores de 0 K, parte de las moléculas vibran en estados excitados.

La ley de distribución de Boltzmann:

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{\pm(E_j \pm E_i)/kT} \quad (3)$$

predice que la ocupación de estados excitados es mayor cuando la temperatura es alta y cuando las diferencias de energía entre estados son pequeñas. El valor de  $kT$  a temperatura ambiente (0.026 eV, 200  $\text{cm}^{-1}$ ) es similar a las diferencias de energía entre niveles vibratorios de moléculas diatómicas de átomos pesados como  $\text{Br}_2$  o  $\text{I}_2$

(del orden de 0,04 eV,  $300\text{ cm}^{-1}$ ), por lo que sus estados excitados se encontrarán significativamente poblados. En cambio, las moléculas diatómicas ligeras como  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ; vibran a mayores frecuencias (del orden de 0,4 eV,  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) por lo que únicamente el estado fundamental se encuentra a temperatura ambiente significativamente poblado.

Los movimientos oscilatorios de una molécula se pueden dividir en oscilaciones en las que los átomos se mueven en fase y se denominan oscilaciones normales, cada una con una frecuencia característica <sup>[18]</sup>.

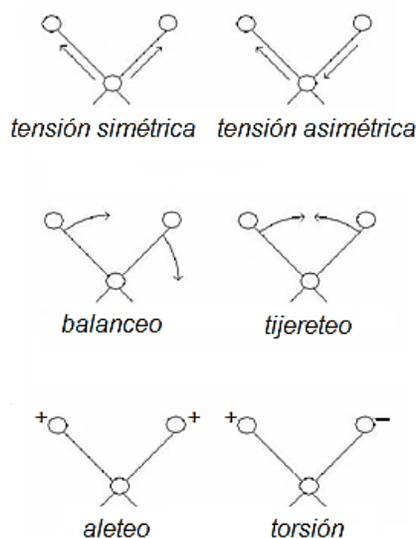


Figura 7 Modos normales de vibración molecular.

### 3.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman fue observada experimentalmente por primera vez por C. V. Raman y Krishnan en 1928 como una técnica que utiliza radiación secundaria <sup>[19]</sup>. Debido a una gran dificultad para perfeccionar la técnica, la espectroscopía Raman inicialmente se retrasó y tuvo un menor desarrollo experimental e

instrumental significativamente obstaculizado por la fluorescencia, hasta que la fuente de luz temprana utilizada por Raman y Kirishnan (luz solar) fue reemplazada por la luz del arco de mercurio. Actualmente, la fuente de luz la constituyen los láseres.

La espectroscopía Raman ha ganado un interés especial en casi todos los campos de las ciencias, esto debido a la facilidad de operación, la necesidad mínima de preparación de muestras, la alta sensibilidad hacia la estructura molecular y la conformación de las sustancias biológicas. Esta técnica espectroscópica vibracional permite la identificación no solo de diferentes materiales en función de la posición de las bandas en la región de bajo número de onda, sino también de los grupos aniónicos<sup>[17]</sup>.

A diferencia de la espectroscopía IR, en la que los espectros vibracionales se miden por la absorción de fotones incidentes, la espectroscopía Raman utiliza la dispersión de fotones incidentes para observar las transiciones entre los estados cuantitativos de energía rotacional y vibracional de las moléculas. Cuando una fuente de radiación electromagnética monocromática es dispersada de un átomo o molécula, los fotones son dispersados. La dispersión de fotones puede ser elástica (Rayleigh) o inelástica (Raman)<sup>[6]</sup>. En la dispersión de Rayleigh, la frecuencia de los fotones emitidos no cambia en relación con la frecuencia de luz incidente<sup>[6]</sup>.

La dispersión inelástica puede resultar de la excitación de moléculas en el estado fundamental ( $\nu_0$ ) a un estado vibratorio de mayor energía (Stokes) y del retorno de moléculas en un estado vibratorio excitado al estado fundamental (anti-Stokes) (figura 8), lo que se traduce en una pérdida o ganancia de energía en los niveles vibratorios<sup>[6]</sup>.

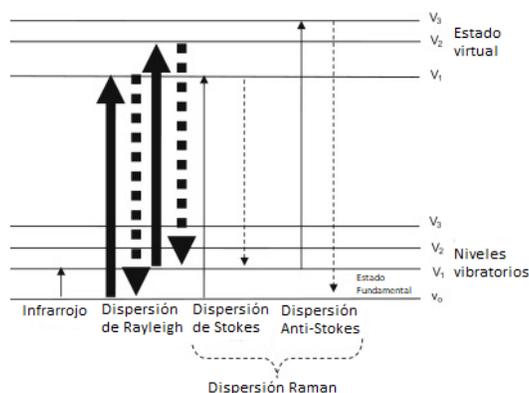


Figura 8 Diagrama que muestra el efecto Raman.

Cuando la luz incidente (un rayo láser) se dirige a una muestra, una pequeña porción de la luz es dispersada por la muestra; la luz dispersada transmite información sobre las energías de bandas vibratorias de las moléculas. Un gráfico de las intensidades de la porción dispersada de la luz incidente versus los cambios en la frecuencia de la luz dispersa que se conoce como espectro Raman.

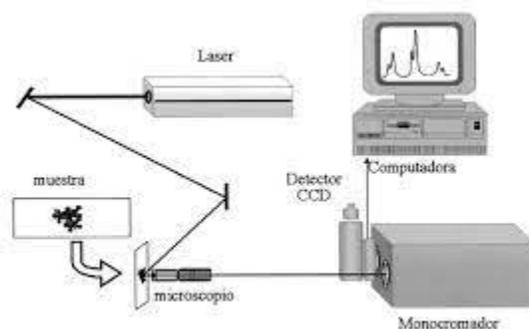


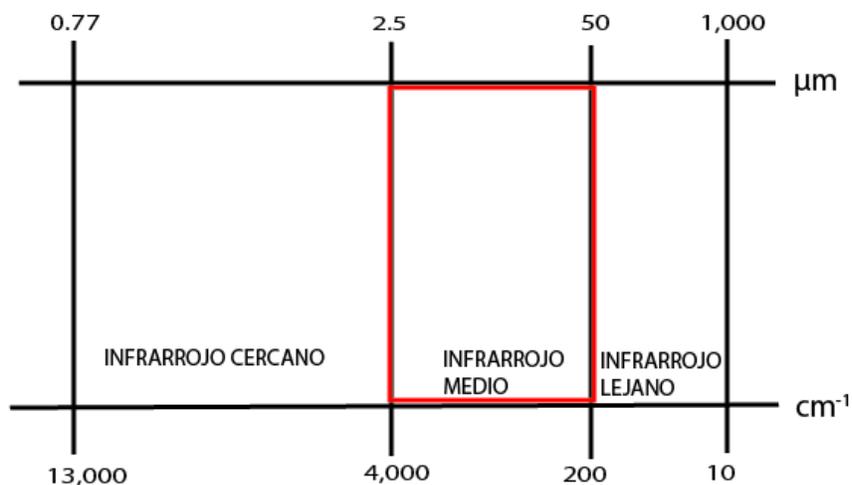
Figura 9 Espectroscopía Raman

### 3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Desde hace varios años, la espectroscopía infrarroja ha sido aplicada para el análisis de materiales en obras de arte y actualmente es muy utilizada en estudios de degradación de formulaciones pictóricas modernas. Dependiendo de su composición, en muchos casos es factible identificar en un mismo análisis el

pigmento, el tipo de aglutinante y los componentes agregados para extender la pintura.

La espectroscopía es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La radiación electromagnética puede ser desde rayos gamma de muy alta energía hasta ondas de radio de baja frecuencia [20]. La naturaleza de la interacción depende de la frecuencia o energía de la radiación electromagnética y también de las propiedades de la materia. Una parte del espectro electromagnético que se extiende desde 0.8 a 1000 $\mu\text{m}$  (que corresponde al número de onda comprendidos entre los 12800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$ ), se considera como la región del infrarrojo la cual está dividida en tres regiones llamadas:



a). - I.R. Cercano.    b). - I.R. Fundamental o Medio    c). - I.R. Lejano

Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio.

Los espectrofotómetros de infrarrojo trabajan en el infrarrojo medio y hacen un barrido que se mide en función de la longitud de onda y que va desde los 4000  $\text{cm}^{-1}$  a los 400  $\text{cm}^{-1}$  [21].

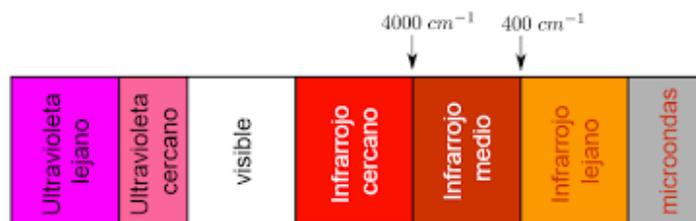


Figura 10 Espectro electromagnético.

En el caso de la espectroscopía infrarroja, la radiación infrarroja incide en una muestra y ciertas frecuencias de la radiación son absorbidas por los enlaces químicos de la molécula lo que genera vibraciones moleculares. Las frecuencias e intensidades de la radiación infrarroja absorbida dependen de las fuerzas de unión y los átomos específicos de esa molécula, y el patrón de absorción (llamado espectro) es único para cada especie<sup>[21]</sup>. La condición de la sustancia, como la temperatura, el estado (sólido, líquido o gaseoso), la concentración, la presión y otros materiales en una mezcla también afectan el espectro. Es este espectro el que hace de la espectroscopía infrarroja una herramienta muy poderosa para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo.

Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio<sup>[22]</sup>. La mayoría de los materiales orgánicos e inorgánicos exhiben absorción, y los espectros son expresión principalmente del estiramiento y la flexión de los enlaces en las moléculas. El espectro infrarrojo es una de las propiedades más características de un compuesto porque no hay dos compuestos diferentes que tengan el mismo espectro, es como una huella molecular.

En el pasado, las muestras se analizaban paso a paso, por lo que la muestra se irradiaba con diferentes longitudes de onda únicas (dispersas). FTIR por otro lado, recoge simultáneamente los datos espectrales de todas las longitudes de onda con una excelente resolución.

Aquí, una fuente continua genera luz IR en una amplia gama de longitudes de onda infrarrojas. La luz infrarroja pasa a través de un interferómetro y luego se dirige a la muestra.

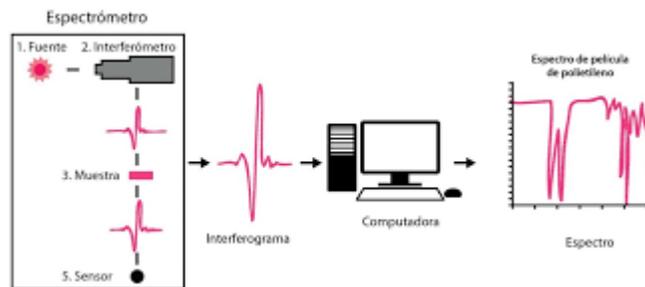


Figura 11 Funcionamiento de FTIR

A diferencia de las mediciones dispersivas, primero obtenemos un interferograma, que necesita ser convertido en un espectro IR. Este interferograma representa la intensidad de la luz en función de la posición de un espejo móvil dentro del interferómetro, como resultado, se debe aplicar la transformada de Fourier (FT) para producir la representación IR más familiar de intensidad en función del número de onda. De ahí el nombre "FT-IR" o FTIR [23].

La adquisición de espectros FTIR no solo es mucho más rápida que los instrumentos de dispersión tradicionales. Además, estos espectros muestran relaciones señal - ruido significativamente mejores y tienen una precisión de longitud de onda más alta porque la escala de longitud de onda está calibrada con un láser muy preciso [23].

Dentro de la región del IR Fundamental existen dos regiones, una de ellas es la llamada de los grupos funcionales de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , y la región dactilar de  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $670\text{ cm}^{-1}$  [22]. En la región de los grupos funcionales, la posición del pico de absorción es mayor o menor dependiendo solamente del grupo funcional donde llega la absorción y no de la estructura molecular completa. La posición de los picos en la región dactilar es dependiente de la estructura molecular completa [22].

El espectro infrarrojo se mide por la absorbancia o el porcentaje de transmitancia en el eje "y" y por la longitud de onda ( $\mu\text{m}$ ) o el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) para medir la posición de una absorción infrarroja en el eje x. La mayoría de los compuestos tienen absorciones características en la región infrarroja. Las tablas de absorciones IR características de los grupos funcionales se pueden encontrar en la mayoría de los libros de texto de química orgánica.

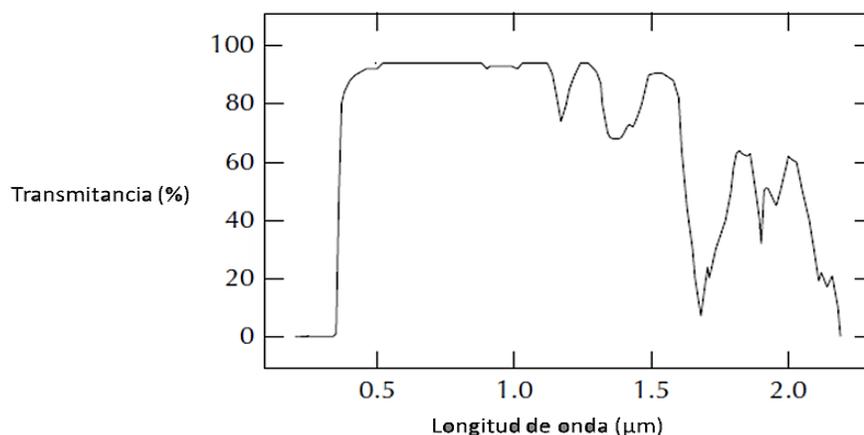


Figura 12 Bandas de absorbanca representadas en función de la transmitancia.

### 3.4 Reflectancia total atenuada (ATR)

ATR significa reflexión total atenuada y se ha convertido en la técnica versátil para la medición de espectros FTIR. Consta principalmente de un cristal de alto índice de refracción ( $n_1$ ), el cual no absorbe radiación infrarroja, donde se coloca la muestra a medir como se observa en la figura 13. La muestra, con índice de refracción  $n_2$ , se coloca en contacto con la superficie del cristal. Entonces, la radiación infrarroja incide a través de cristal, y de ahí a la interfase (cristal - muestra), y enseguida una fracción de está radiación es la que penetra a la muestra (en forma de onda evanescente,  $e^{-1}$ ), la cual parte de ella es selectivamente absorbida por la muestra a determinadas frecuencias, el resto de la radiación sale hacia el detector del espectrómetro <sup>[6]</sup>. Existen accesorios ATR que producen múltiples reflexiones internas o solo una reflexión interna, su uso depende de varios factores, pero podemos decir que depende en gran medida de la capacidad de absorción de la muestra, consiguiendo así una calidad espectral (picos bien definidos). Además de ser un método con un costo de instrumental relativamente bajo que proporciona grandes cantidades de información y resultados muy rápidamente, esta técnica se puede utilizar como un método no destructivo ya que amplifica las señales de micro muestras.

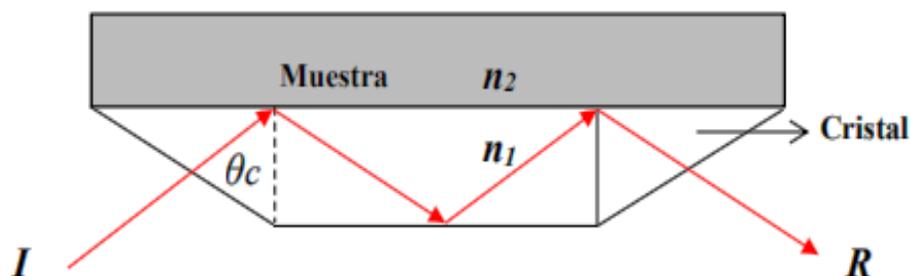


Figura 13 Representación del accesorio de reflexión total atenuada (ATR) y la forma en que interactúa la radiación infrarroja en la interfase cristal-muestra ( $I$  = radiación incidente,  $R$  = radiación reflejada).  $\theta_c$  es el ángulo crítico.

### 3.4.1 Aplicación de la espectroscopía FTIR-ATR en la identificación de pigmentos

Entre otras aplicaciones FTIR-ATR se ha aplicado ampliamente al análisis de obras de arte con el objetivo de identificar el uso de algunos materiales. Con la espectroscopía FTIR-ATR es posible analizar pigmentos y colorantes en porcelanas, pinturas, restos arqueológicos, etc., así como tintas en manuscritos y libros antiguos, agentes aglutinantes orgánicos y laca de objetos de arte, en particular, pinturas<sup>[24]</sup>. Entre los materiales de interés en la pintura está la composición de los pigmentos utilizados en ellas. La mayoría de los pigmentos antiguos y tradicionales de los artistas son materiales inorgánicos, aunque hay también muchos pigmentos orgánicos<sup>[5]</sup>.

## 4 Procedimiento experimental

En 2017 se realizó la caracterización de más de 300 pigmentos de la paleta de Diego Rivera muestreados en el Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble (CENCROPAM-INBA), las muestras recolectadas fueron 339 cubriendo en su totalidad todos los materiales que el artista disponía en su taller, incluidos no sólo pigmentos si no también materiales como resinas, ceras y algunos cuya naturaleza se desconoce [4].

Dichas muestras se analizaron por las técnicas de colorimetría y fluorescencia de rayos X. Sin embargo, no todos los pigmentos fueron identificados de manera concreta. De acuerdo a los resultados, 230 del total de los 339 pigmentos analizados (68%) se pudieron identificar con una mayor certeza, por otro lado, pigmentos como los verdes y los morados arrojaron información con la que no se puede llegar a una conclusión y 11 muestras no pudieron ser identificadas [4].

### 4.1 Análisis de muestras

Las muestras analizadas fueron recolectadas en la bodega del Museo Estudio Diego Rivera, ubicado en el Centro Nacional de Conservación y Registro del Patrimonio Artístico Mueble (CENCROPAM). Dichas muestras se colocaron en pequeños recipientes etiquetados con el código de identificación.

Las muestras que conforman este nuevo grupo de estudio fueron pigmentos cuya composición en un primer análisis por colorimetría y fluorescencia de rayos X, no arrojaron resultados concluyentes para hacer una identificación del pigmento y solo se obtuvo una aproximación de su composición, por ejemplo en los pigmentos rojos DG13, DG16, DG43, DG24 en la cual se propuso una composición de naturaleza orgánica, que debería poder corroborarse con otras técnicas como Raman o FTIR, Dentro de este grupo también se encuentran pigmentos cuya aproximación a su composición se desconoce, como es el caso de los pigmentos esmeralda D232, DG69, DG80, por mencionar algunos.



Figura 14 Pigmentos en frascos con etiqueta de identificación

Tabla 11 Lista de pigmentos que se analizaran por espectroscopía Raman y FTIR

Clasificación	No. de identificación DG	Compuesto propuesto en la primera identificación
Rojos vino	15, 160, 2, 197, 237, 8, 243, 60	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{As}$
	13	Orgánico
Tierras rojas	134, 136, 190, 177, 19, 217, 261, 262, 202, 71, 249, 316, 222, 312	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{As}$
Rojos Brillantes	166, 307	$\text{CdSe} \times \text{CdS}$
	84	$\text{CdSe} \times \text{CdS}, \text{HgS}$
	16, 43	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{orgánico}$
	24	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{orgánico}$
	21, 25	Sin identificar
Cafés Oscuros	85	$\text{HgS}$
	89, 132	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{As}$
	99, 142, 173	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{As}$
Amarillos	167, 323, 54	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{As}$
	26, 62, 72	Sin identificar
Verdes Secos	1, 104, 107, 116, 117, 120, 121, 161, 74, 95	$\text{KMgFe}^{3+} \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2$
	159, 187	$\text{KMgFe}^{3+} \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2, \text{Ca}$
Verde Limón	6, 325	Sin identificar
	305	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4$

<i>Verdes Bandera</i>	40	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3, 5\text{rCrO}_4, \text{PbCrO}_4$
	32	Sin identificar
<i>Verdes Esmeralda Turquesas</i>	232, 69, 80	Sin identificar
	143	$\text{CrO}/\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{S}_3$ o $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \times 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$
	48	$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2, \text{SrCrO}_4$
<i>Azules</i>	113, 114, 126, 140, 184, 205, 226, 238, 263, 275, 277, 320, 193, 224, 157	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
	170, 36	Sin identificar
	242	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2/$ $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuCaSi}_4\text{O}_{10}$
<i>Morados Lilas</i>	218	Sin identificar
	139, 268, 291	Orgánico
<i>Negros</i>	310	Orgánico, Sn
	158, 189, 285	Orgánico

## 4.2 Espectroscopía FTIR-ATR

Las mediciones se realizaron con el espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier Alpha (Bruker, figura 15), cuyo intervalo de medición se encuentra en el infrarrojo medio, de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . El análisis de los espectros se llevó a cabo con el programa OPUS 7.5. Se promediaron 32 espectros en cada medición, con un espectro resultante en absorbancia, sin embargo, con la finalidad de facilitar en este escrito la interpretación de los espectros se realizó la conversión de unidades de absorbancia a transmitancia.



Figura 15 Equipo FTIR Alpha Bruker

### 4.3 Espectroscopía Raman

En el caso de espectroscopía Raman se utilizaron dos espectrómetros i-Raman B&W Tek de 785 y 1064 nm (figura 16), el tiempo de adquisición entre cada pigmento fue variado con un rango entre 15s y 100s, con una potencia de láser de igual manera variada entre los 12 y los 60 mW y con un objetivo de 20x. Los espectros obtenidos se analizaron con el software de adquisición BWSpec4.



Figura 16 Espectrómetro i-Raman B&W Tek

## 5 Resultados y Discusión

A continuación, se muestran los resultados de los análisis mediante espectroscopías vibracionales de las muestras de pigmentos. Los pigmentos fueron agrupados por color y se muestran en primer lugar los estudios de FTIR-ATR, que permitieron realizar una primera identificación y crear subgrupos a partir de la semejanza de los espectros obtenidos. Esta identificación fue corroborada mediante espectroscopía Raman en la mayoría de los casos.

### 5.1 Rojos

#### 5.1.1 Rojos Vinos

##### 5.1.1.1 Espectroscopía FTIR-ATR

El grupo de los pigmentos Rojo Vino está compuesto por las muestras DG2, DG243, DG60 y DG13. En el siguiente gráfico (figura 17) se puede observar que para este grupo los espectros obtenidos son diferentes entre sí, lo que indica que se trata de pigmentos con composición distinta, por lo que se analizaron por separado los espectros obtenidos.

Cada uno de los espectros en la figura 17 presenta bandas en distinta posición lo que significa una composición distinta, sin embargo, para el caso de los pigmentos DG2, DG243, DG60 se pueden observar las bandas correspondientes a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en 520; 429, 525; 436 y 517;431 $\text{cm}^{-1}$  respectivamente [25].

De igual forma se observan bandas que corresponden a  $\text{MnO}_2$  alrededor de 3300, 1600 y 700  $\text{cm}^{-1}$ [30], aunque se nota una variación de intensidades y de forma de las bandas que podría indicar que existe una variante de hidratación, con la presencia de una banda en los 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  que indicaría la presencia de agua.

En el caso del pigmento DG2 (17a) las bandas que presenta el espectro obtenido presentan una similitud con el espectro del pigmento “Sombra natural” (ver anexo 1) un pigmento cuya composición corresponde a  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{arcilla}$  [25]. Para el pigmento DG243 (17b) el espectro que se encontró es similar al del

pigmento llamado “Sombra tostada”, con composición  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{arcilla}$  [25], mientras que el espectro reportado para el pigmento llamado “Madera quemada”, de composición similar, coincide con el espectro obtenido para el pigmento DG60 (17c). Por otro lado, en el caso del pigmento DG13 (17d) el espectro sugiere la presencia de un pigmento de naturaleza orgánica, que no se logró identificar por esta técnica y fue necesario analizarlo con espectroscopía Raman, como se muestra a continuación.

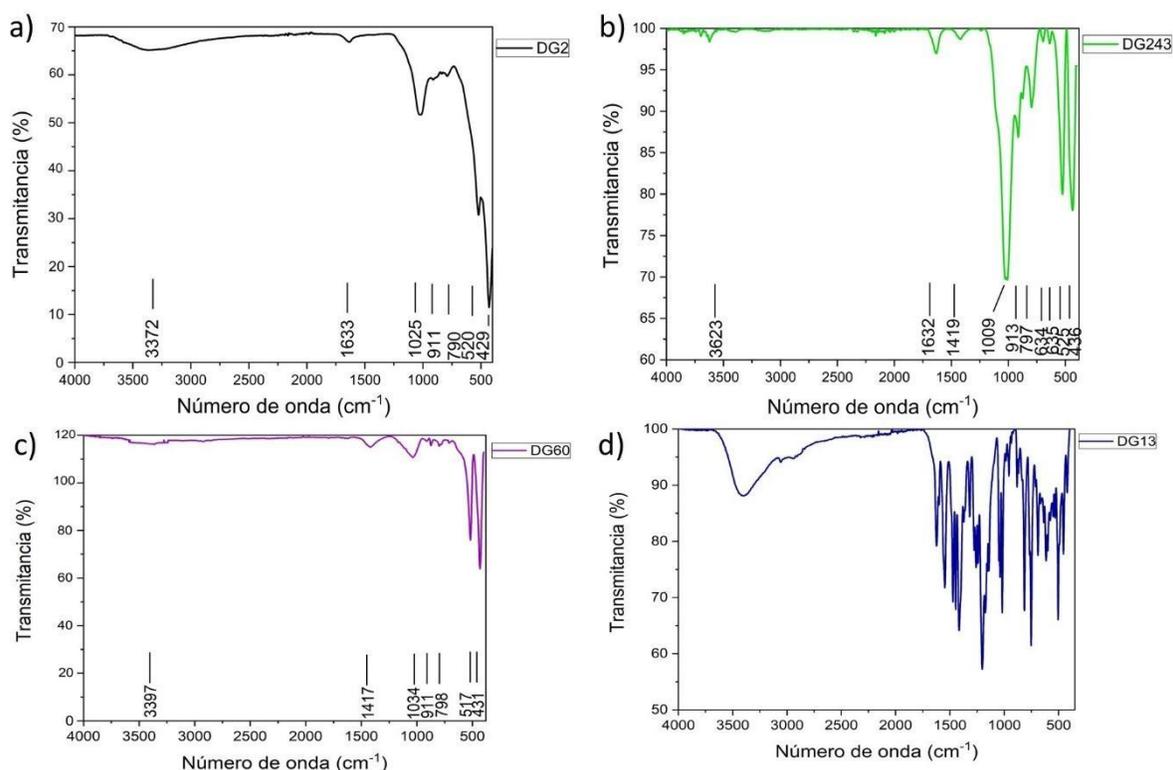


Figura 17 Espectros de los pigmentos DG2, DG243, DG60 y DG13.

### 5.1.1.2 Espectroscopía Raman

En el caso de los espectros obtenidos por espectroscopía Raman, en los pigmentos DG2, DG243 y DG60, las únicas bandas claras que se pudieron obtener fueron las de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  además las bandas indicaron que se trataba de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en su estado natural como hematita (220, 240, 290, 410 y 610  $\text{cm}^{-1}$ ) [26]. En el caso del pigmento DG13

(5d) fue posible identificar claramente su composición. El análisis del espectro arrojó que se trataba del pigmento Rojo BONA (ácido beta-oxi-naftoico),  $\text{Ca}(\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{CaN}_2\text{O}_6\text{S})$  [27], un pigmento del grupo de los pigmentos monoazoicos.

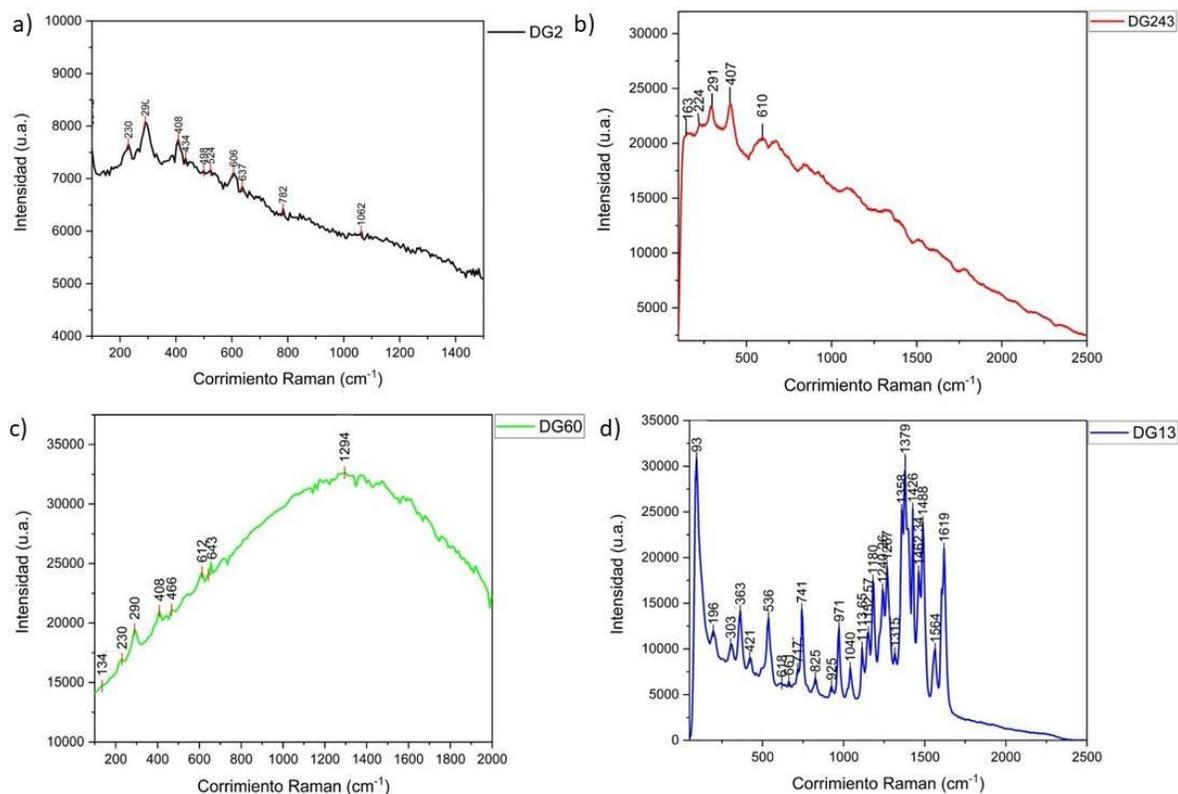


Figura 18 Espectros Raman de los pigmentos DG2, DG243, DG60 y DG13.

## 5.1.2 Tierras rojas

### 5.1.2.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En los espectros obtenidos de los pigmentos “tierras rojas”, como en el caso de los pigmentos anteriores se separaron por las similitudes que presentaban en sus espectros, posteriormente se tomó un pigmento de cada grupo para hacer una segunda comparación entre subgrupos. Las tierras rojas incluyen a los pigmentos DG134, DG177, DG202, DG222 y DG312. Como se observa en la figura 19 se obtuvieron cinco espectros diferentes en los cuales se realizó el análisis por separado de cada uno.

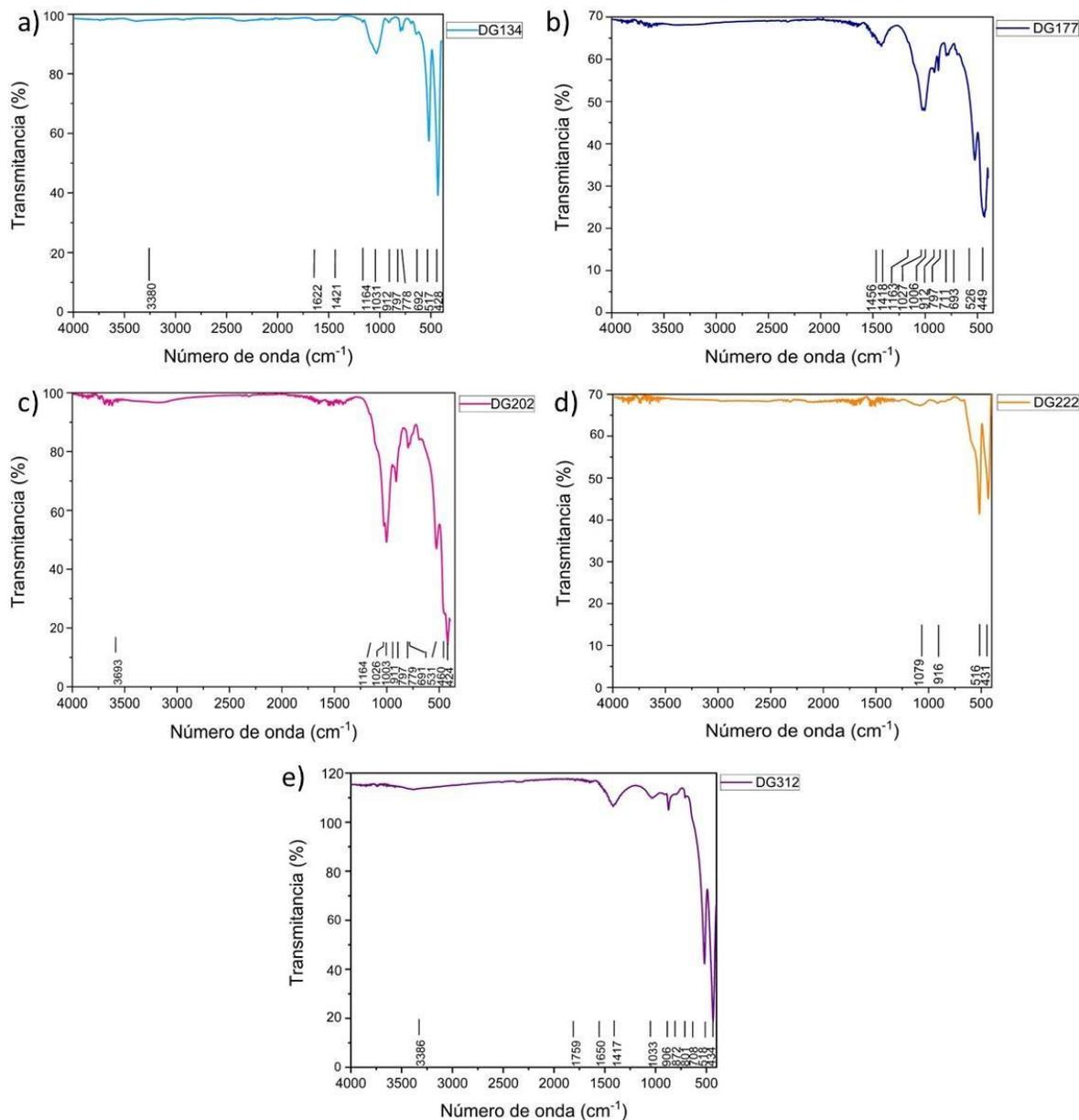


Figura 19 Espectros FTIR –ATR de los pigmentos DG134, DG177, DG202, DG222 y DG312.

En los cinco espectros se pueden identificar las dos bandas características del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el intervalo de los 500-400 cm<sup>-1</sup> y una banda más pequeña alrededor de los 690 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, para el caso del pigmento DG134 (19a) se encontró un espectro similar que corresponde al pigmento “sombra natural” (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + arcilla) [25]; en el caso del pigmento DG177 (19b) lo que se puede observar son bandas características de CaCO<sub>3</sub> ~2500, ~1790, ~1400, ~870, ~710 cm<sup>-1</sup> [25], lo que indica la presencia de trazas de carbonato de calcio.

En el pigmento DG202 (19c) se aprecia un espectro muy similar al del pigmento “sombra tostada” ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{arcilla}$ )<sup>[25]</sup>, en el caso del pigmento DG222 (19d) solo se pueden observar las bandas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $516 \text{ cm}^{-1}$  y  $431 \text{ cm}^{-1}$ . Por último, en el pigmento DG312 (19e) se observa la presencia de bandas características de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  además de tener un espectro similar al del pigmento “sombra natural” ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{arcilla}$ )<sup>[25]</sup>, también se pueden observar bandas en la región de  $1417, 872$  y  $708 \text{ cm}^{-1}$  lo que indican la presencia de carbonato de calcio.

#### **5.1.2.2 Espectroscopía Raman**

En el caso de los espectros obtenidos por Raman las bandas que mejor se lograron observar fueron las que corresponden a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\sim 220, \sim 240, \sim 290, \sim 410, \sim 610 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[26]</sup>, para cuatro de las muestras analizadas (DG134, DG177, DG 222 y DG 312). En el caso de la muestra DG202 no se obtuvo un espectro útil (Fig. 20c).

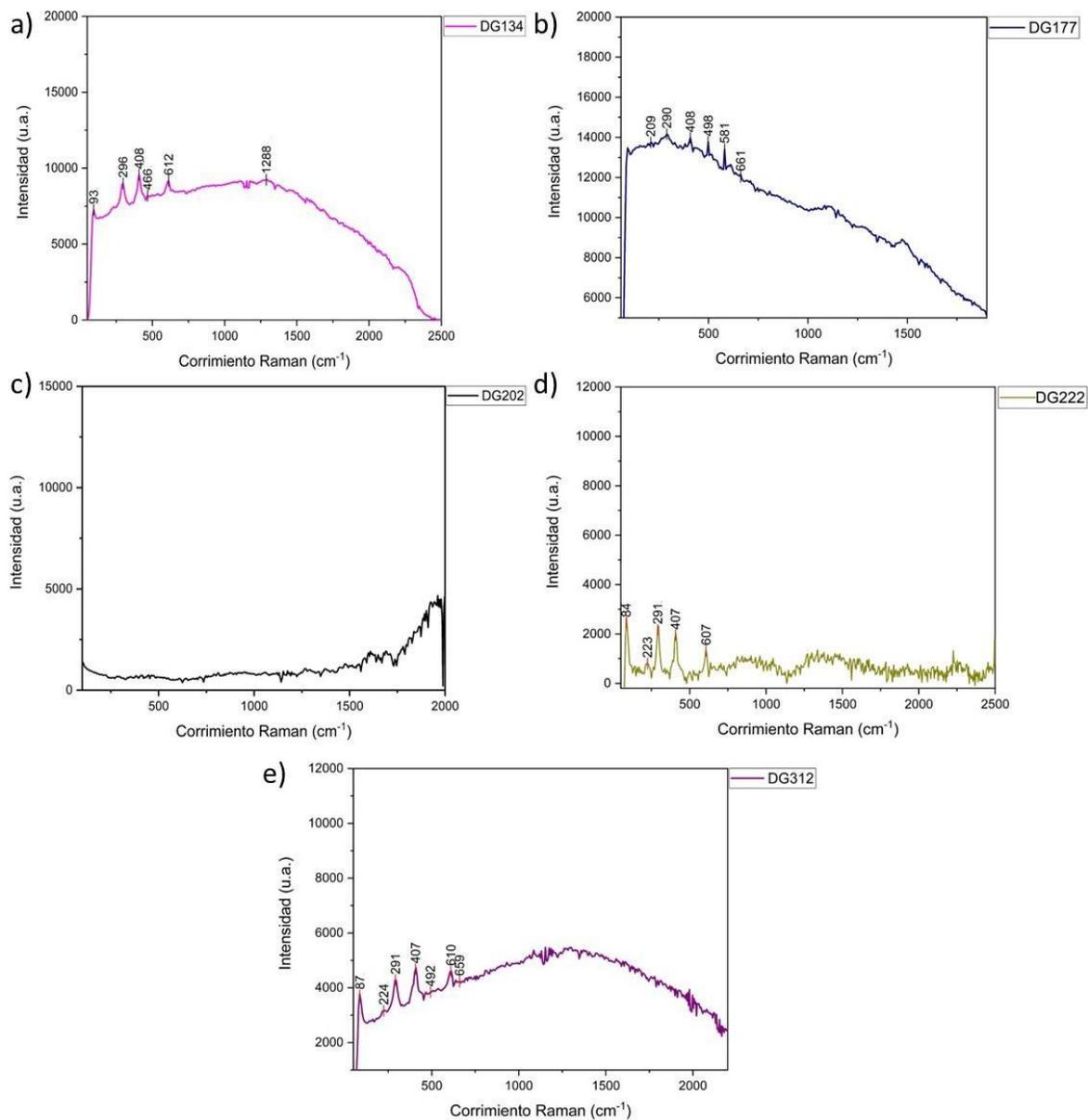


Figura 20 Espectros Raman de los pigmentos DG134, DG177, DG202, DG222 y DG312.

### 5.1.3 Rojos Brillantes

#### 5.1.3.1 Espectroscopía FTIR-ATR

A continuación, se puede observar que en el caso de los nueve pigmentos clasificados como “rojos brillantes” (pigmentos DG166, DG307, DG84, DG43, DG16, DG24, DG21, DG25 y DG85) casi todos presentan un espectro diferente entre sí, a excepción de los pigmentos DG307 y DG84 (20b) cuyos espectros son muy similares.

En el caso del pigmento DG166 (21a) se encontraron bandas características de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), aunque algo más anchas de lo habitual, lo que podría indicar la presencia de otro compuesto. En los pigmentos DG307 y DG84 las bandas identificadas con claridad fueron también de  $\text{BaSO}_4$  ( $\sim 1180$ ,  $\sim 1060$ ,  $\sim 980$ ,  $\sim 630$ ,  $\sim 600$  y  $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>, Para los pigmentos DG16 (21c), DG43 (8d) y DG24 (20d) fue difícil identificar el compuesto, sin embargo, se observó que se trataba de un pigmento de naturaleza orgánica.

En el pigmento DG21 (21f) se identificaron bandas características de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en 720, 690, 510 y  $460 \text{ cm}^{-1}$ , también se identificaron bandas correspondientes a  $\text{BaSO}_4$ . El espectro analizado es muy parecido al del pigmento “rojo inglés”, cuya composición es  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + aditivos<sup>[25]</sup>, aunque en la literatura revisada no se especifica cuáles son estos aditivos.

En el espectro correspondiente al pigmento DG25 (21g) se identificaron las bandas características del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) en 2511, 1795, 1412, 872 y  $712 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[25]</sup>. Finalmente, no fue posible identificar el pigmento DG85 (21h) ya que no se presentan bandas en el intervalo de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere que se trata de un pigmento inorgánico con bandas en el infrarrojo lejano<sup>[25]</sup>.

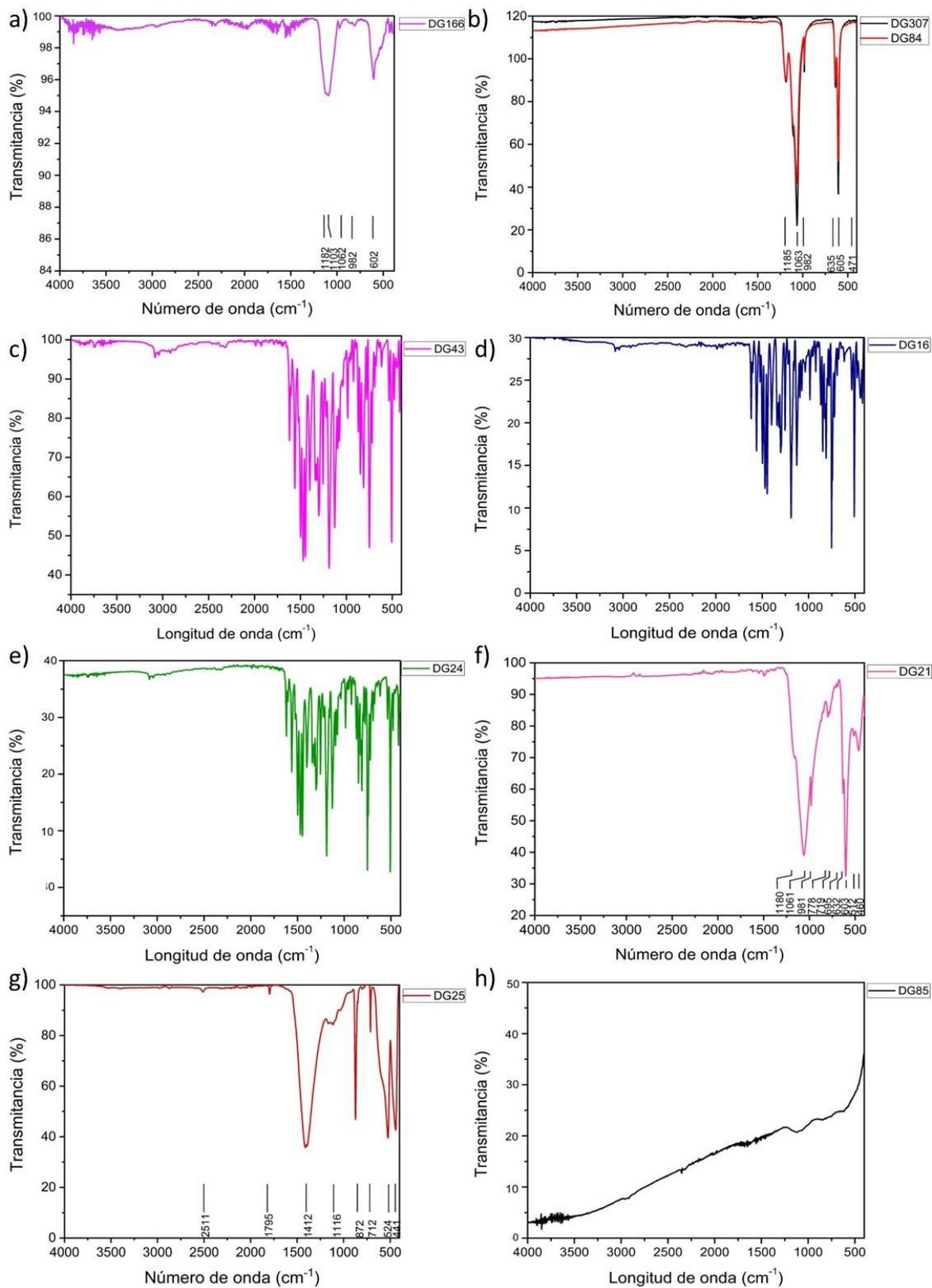


Figura 21 Espectros FTIR-ATR de los pigmentos 166, 307, 84, 16, 43, 24, 21, 25 y 85

### 5.1.3.2 *Espectroscopía Raman*

Como se observa en la figura 9, para el pigmento DG166(22a) se encontraron bandas características de BaSO<sub>4</sub> en 453, 461, 616, 647 y 988 cm<sup>-1</sup> [26]. De igual manera se identificaron bandas correspondientes a CdSe, CdS en ~130, ~200, ~290, ~360, ~480 y ~580 cm<sup>-1</sup> [28].

En el espectro del pigmento DG307(22b) se identificó la presencia de BaSO<sub>4</sub> y CdSe, CdS. Cabe mencionar que a pesar de que el pigmento DG166 y DG307 tuvieron la misma composición, la tonalidad que presentaban entre ellos era diferente, en el caso del pigmento DG166 la tonalidad que presentaba fue naranja y en el caso del pigmento DG307 era rojo medio. Lo anterior está relacionado con la proporción de barita utilizada en la preparación del pigmento, que permite modificar el tono del producto final.

En el caso de DG84(22c) además de BaSO<sub>4</sub> y CdSe, CdS se identificó también la presencia de bermellón (HgS), por las bandas en 252, 282, 343 cm<sup>-1</sup> [27]. En los pigmentos DG16 (22d), DG43 (22e) y DG24(22f), se encontró que se trataba del mismo pigmento de naturaleza orgánico identificado como Rojo 3, β-naftol con nombre químico 2-naftalenol,1-[(4-metil-2-nitrofenil) azo] y cuya fórmula molecular corresponde a C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

En el caso del pigmento DG21(22g) se encontraron bandas correspondientes a BaSO<sub>4</sub> y también se encontraron bandas correspondientes a Rojo 6 [27]: 1-[(4-cloro-2-nitrofenil)azo]-2-naftol, un pigmento de naturaleza orgánica con fórmula molecular C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [28]. Para el pigmento DG25(22h) se identificaron bandas que corresponden a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CaCO<sub>3</sub>. Finalmente, en el pigmento DG85 (22i) las bandas que se identificaron corresponden a HgS (Bermellón).

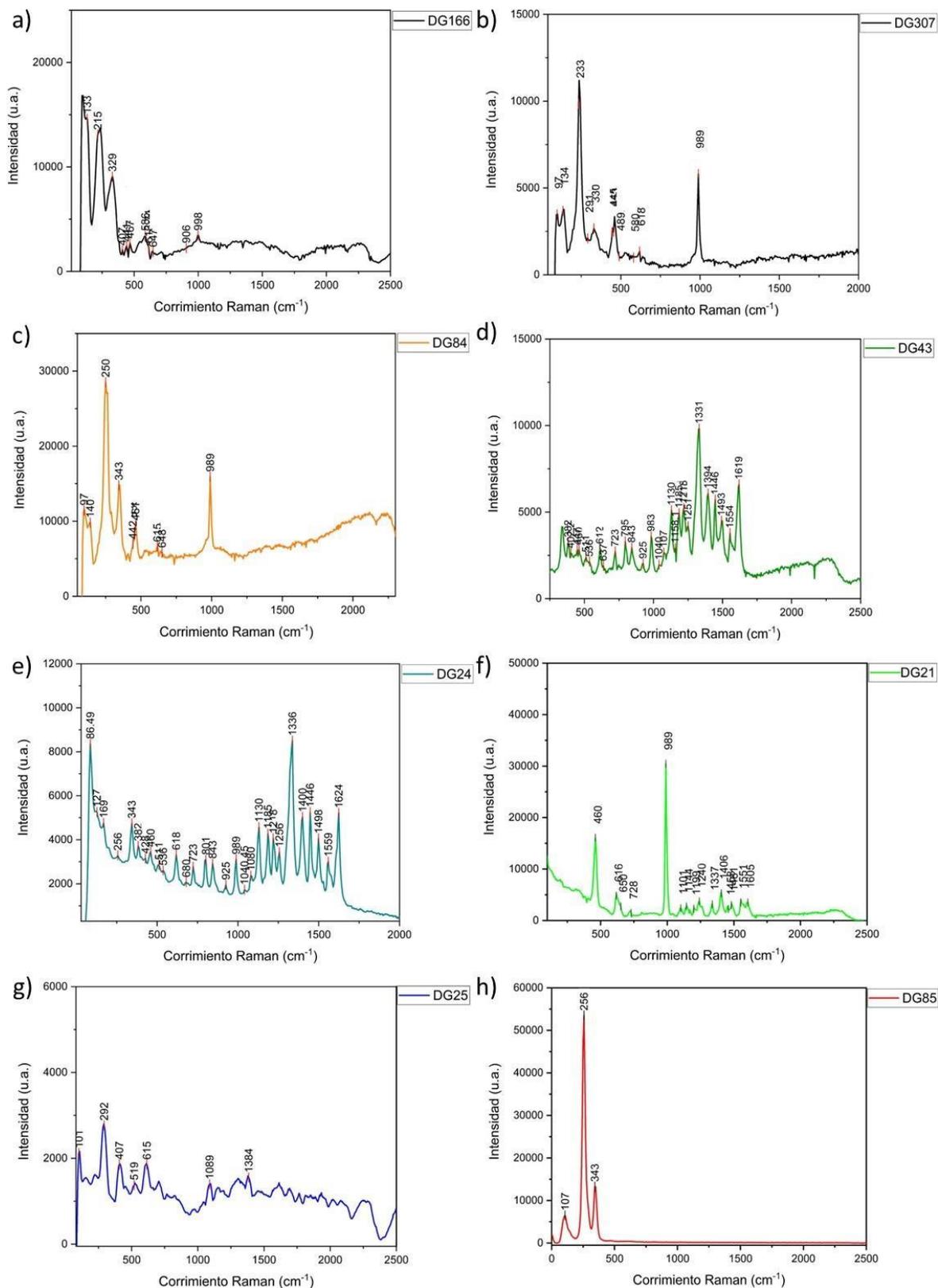


Figura 22 Espectros Raman de los pigmentos DG166, DG307, DG84, DG16, DG43, DG24, DG21, DG25 y DG85

## 5.1.4 Cafés Oscuros

### 5.1.4.1 Espectroscopía FTIR-ATR

El grupo de los pigmentos clasificados como “Cafés Oscuros” lo componen las muestras DG89, DG132, DG99, DG142, DG173, DG167, DG323 y DG54. Volvemos a encontrar con que los ocho espectros no coinciden entre sí en ninguno de los casos, por lo que se realizó el análisis de los espectros por separado como se muestra en la figura 10.

En el pigmento DG89 (23a) se identifican bandas correspondientes  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Yeso) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en 3401, 1682, 1618, 1109, 668, 596, 524 y 450  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro es bastante similar al del pigmento “Rojo veneciano”<sup>[25]</sup> cuya producción se realiza a partir de la calcinación de una mezcla de sulfato ferroso y carbonato de calcio, dando como resultado un contenido de 15-40% de óxido de hierro (III) y 60-80% de sulfato de calcio. Además de eso se pueden identificar bandas características de cera de abeja (2917, 2849  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>.

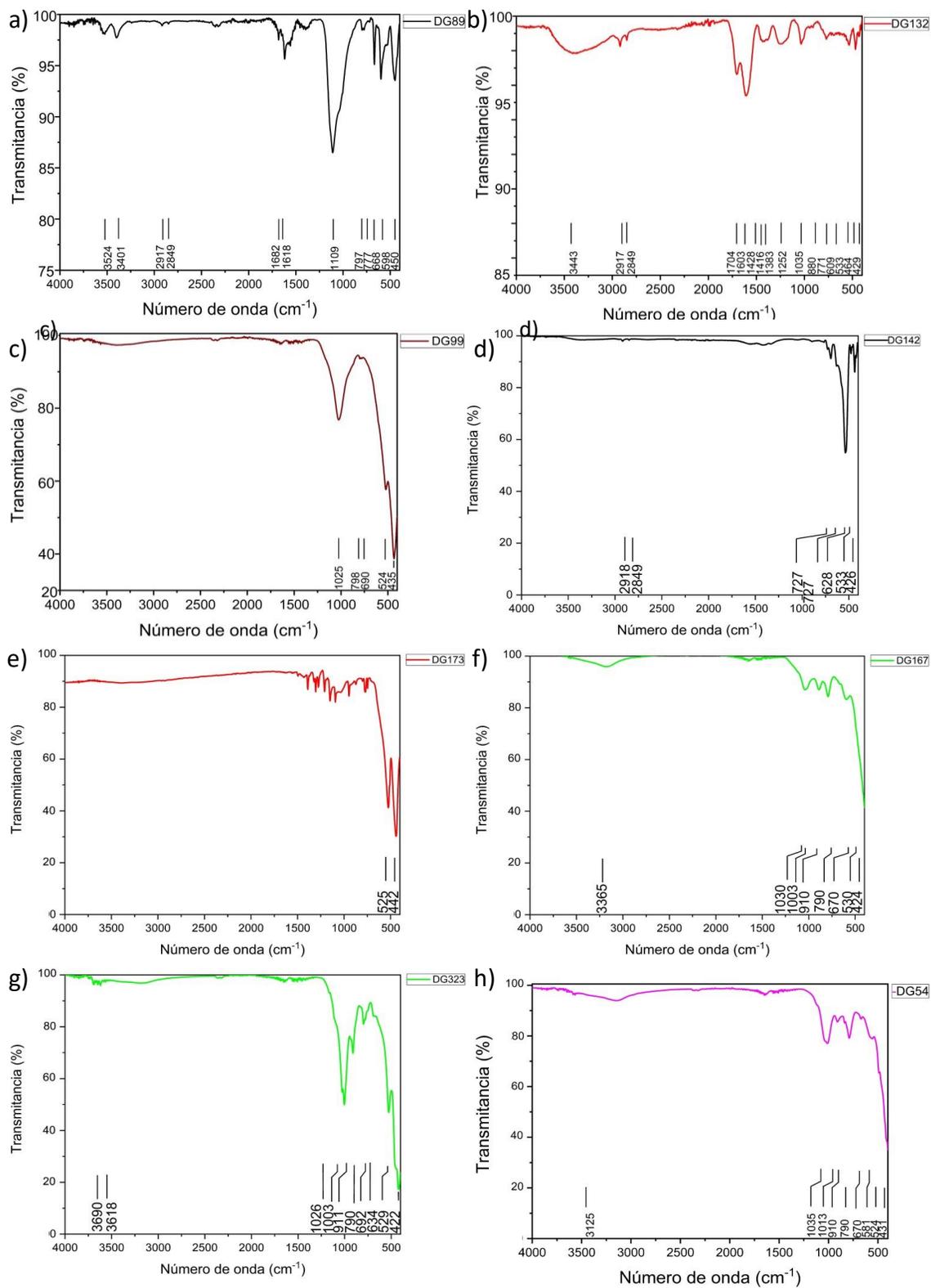


Figura 23 Espectros FTIR-ATR de los pigmentos DG89, DG132, DG99, DG142, DG173, DG167, DG323 y DG54

En el caso del pigmento DG132 (23b) se pueden identificar las bandas correspondientes al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , además de la presencia de bandas de cera de abeja en  $2917$  y  $2849\text{ cm}^{-1}$  y de resina de copal en  $3443$ ,  $1704$ ,  $1383$  y  $1035\text{ cm}^{-1}$  [25]. Para los pigmentos DG99(23c), DG142(10d) y DG173(23e), de igual manera que en el pigmento anterior, solo se identifican las bandas características de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $720$ ,  $690$ ,  $524$  y  $435\text{ cm}^{-1}$ ;  $727$ ,  $693$ ,  $628$ ,  $533$  y  $426\text{ cm}^{-1}$  y  $525$ ,  $442\text{ cm}^{-1}$  respectivamente; solo en el caso del pigmento DG142 (23d) se observan bandas que corresponden a cera de abeja en trazas.

Para el pigmento DG167 (23f) se identificaron las bandas características de óxido de hierro (III) monohidratado ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), además de las bandas correspondientes a arcilla ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en  $1030$ ,  $1003$ ,  $910$ ,  $790$  y  $670\text{ cm}^{-1}$ ; el espectro corresponde al del pigmento “siena natural” ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + arcilla) [25]. En el caso del pigmento DG323 (23g) se localizaron las bandas correspondientes al pigmento “Siena tostada” con composición  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $692$ ,  $634$ ,  $529$  y  $422\text{ cm}^{-1}$ ) + arcilla ( $3690$ ,  $3618$ ,  $1026$ ,  $1003$  y  $911\text{ cm}^{-1}$ ) [25]. Finalmente, en el caso del pigmento DG54 (23h) se identificaron las bandas correspondientes al pigmento “siena natural” nuevamente  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $3125$ ,  $581$ ,  $524$ ,  $431\text{ cm}^{-1}$ ) + arcilla ( $1035$ ,  $1013$ ,  $910$ ,  $790$ ,  $670$ ,  $524\text{ cm}^{-1}$ ) [25].

#### **5.1.4.2 Espectroscopía Raman**

Como se puede observar en la figura 24 del espectro obtenido del pigmento DG132 (24a) no se pueden identificar bandas con claridad ya que las bandas se encuentran muy juntas unas de otras, además que son varias bandas lo que indicarían la presencia de un compuesto orgánico. En el pigmento DG142 (24b) se observan las bandas correspondientes a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

En el pigmento DG173, las únicas bandas claras que se pudieron obtener fueron las de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  además las bandas indicaron que se trataba de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en su estado natural como hematita  $\sim 220$ ,  $\sim 240$ ,  $\sim 290$ ,  $\sim 410$ ,  $\sim 610\text{ cm}^{-1}$  [26]. En el caso de los

pigmentos DG54, DG89, DG99, DG 167 y DG 323 no se obtuvieron espectros que arrojaran información útil para la identificación de los pigmentos.

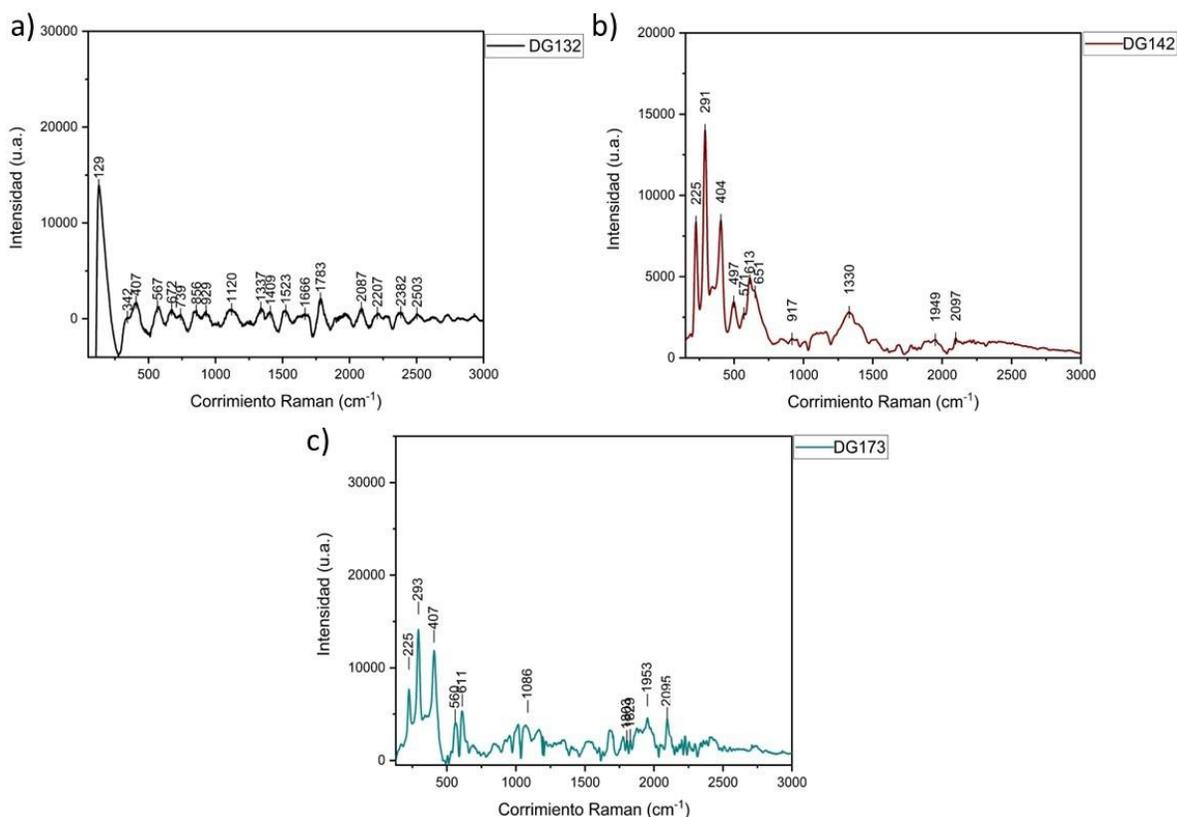


Figura 24 Espectro Raman de los pigmentos DG132 y DG142, DG173.

## 5.1.5 Amarillos

### 5.1.5.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En la Figura 25 se muestran los pigmentos clasificados como amarillos. En este grupo solo se encuentran tres pigmentos (DG26, DG62 y DG72), de los cuales ninguno tiene un espectro similar entre sí como se muestra en la Figura 25

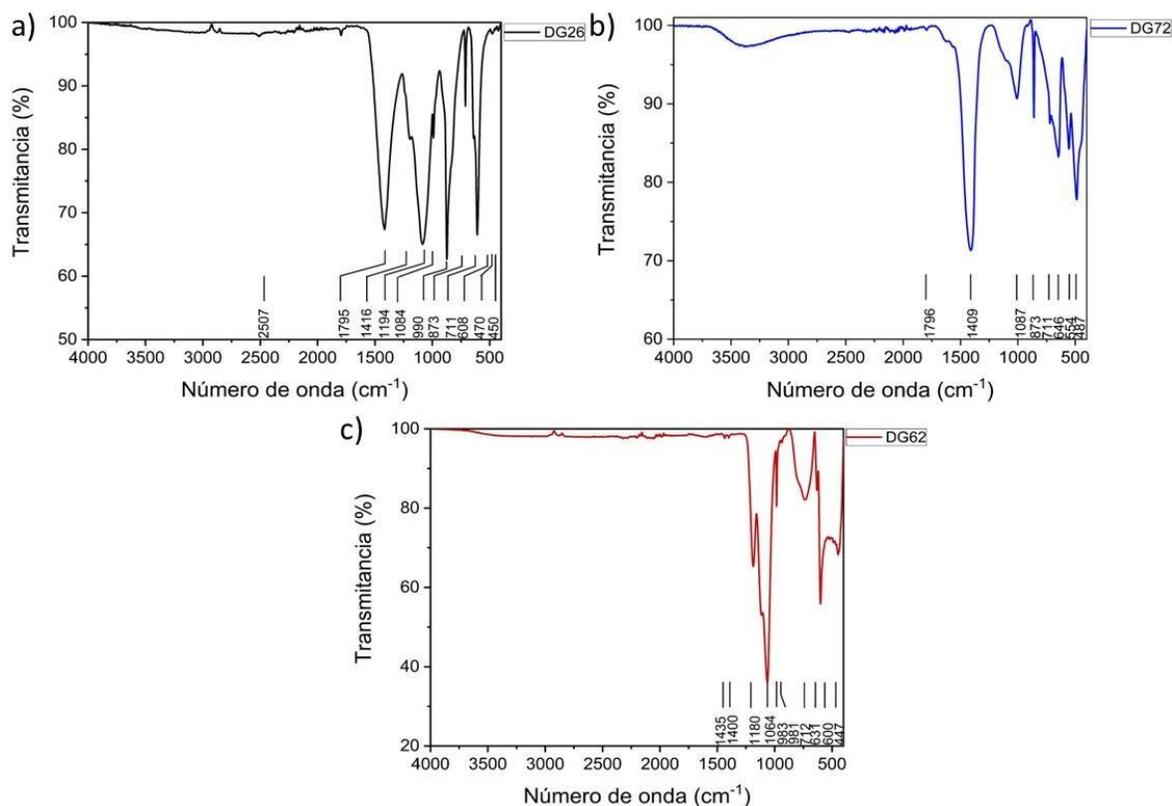


Figura 25 Espectros FTIR-ATR de los pigmentos DG26, DG2 y DG62.

En el espectro del pigmento DG26 (25a) se identificaron las bandas correspondientes a  $\text{CaCO}_3$  en 2507, 1795, 1416, 873, 711  $\text{cm}^{-1}$  y  $\text{BaSO}_4$  en 1194, 1084, 990, 608, 470  $\text{cm}^{-1}$ . También se observan otras bandas en  $\sim 1040$ ,  $\sim 850$ ,  $\sim 600$  y  $\sim 450 \text{cm}^{-1}$  que podrían indicar que se trata de  $\text{PbCrO}_4$  (amarillo de cromo), sin embargo, se transponen con las que corresponden para  $\text{CaCO}_3$  por lo que es necesario corroborar con Raman.

Para el pigmento DG62 (25c) el espectro arrojó bandas que corresponden a  $\text{BaSO}_4$  en 1180, 1064, 981, 631 y 600  $\text{cm}^{-1}$ , junto con bandas en 1064, 983, 630, y 600  $\text{cm}^{-1}$ , que podrían indicar la presencia de amarillo de cadmio ( $\text{CdS}$ ,  $\text{Zn}$ ) [25], aunque no están bien definidas y no permiten realizar una identificación inequívoca. Finalmente, en el caso del pigmento DG72 (25b) se identificaron bandas que pertenecen a  $\text{CaCO}_3$ .

### 5.1.5.2 Espectroscopía Raman

Como se puede observar en la Figura 26 en el espectro obtenido para el pigmento DG26 (26a) se puede identificar las bandas correspondientes a  $\text{CaCO}_3$  ( $141, 276$  y  $1085 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{BaSO}_4$  ( $460$  y  $994 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $\text{PbCrO}_4$  ( $363, 408$  y  $843 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que confirmó los compuestos encontrados en FTIR. En el caso del pigmento DG62 (26b) las bandas que se lograron identificar son las correspondientes a  $\text{BaSO}_4$ , además se identificaron bandas en  $134, 148, 196, 395$  y  $517 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a una mezcla de amarillo de plomo-estaño tipo I y II [26] [28]. Finalmente, no fue posible identificar los compuestos presentes en el pigmento DG72 (26c).

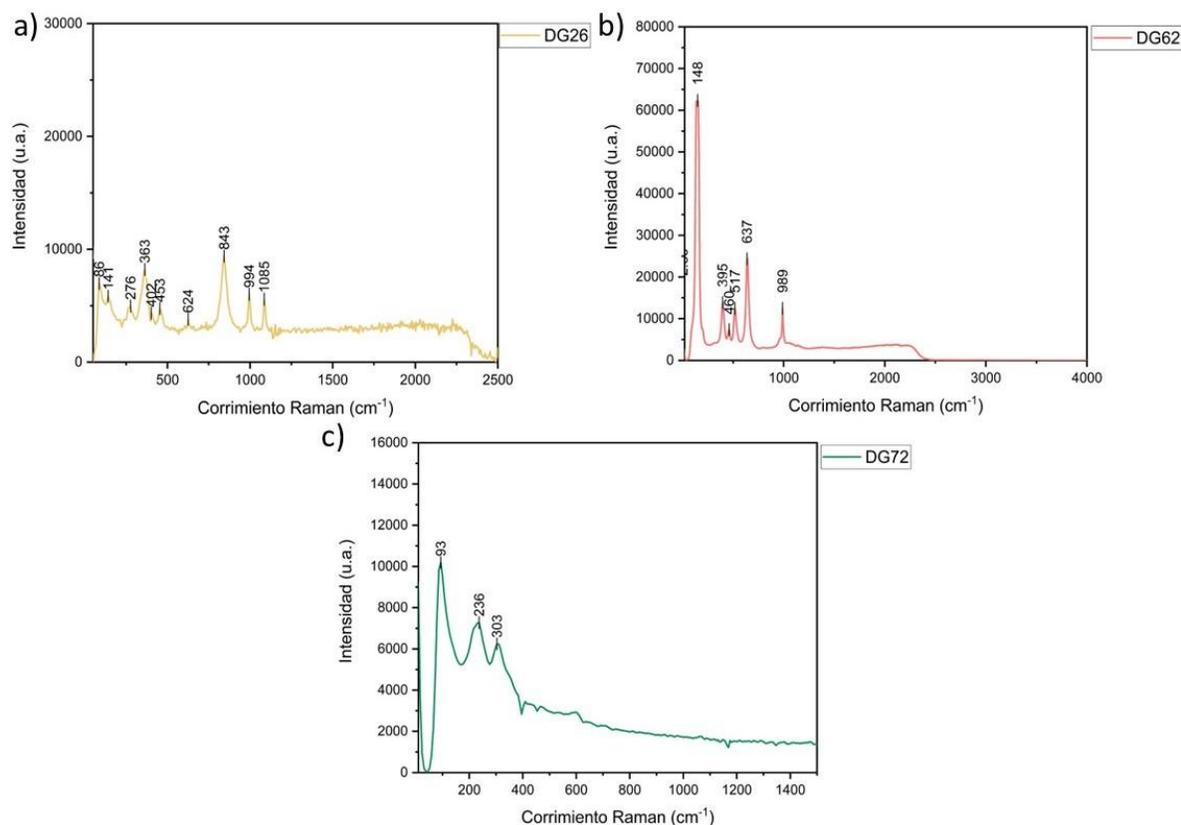


Figura 26 Espectros Raman de los pigmentos DG26, DG62 y DG72

## 5.1.6 Verdes secos

### 5.1.6.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En el caso de los pigmentos “verdes secos” las similitudes de los espectros llevó a dividirlos en dos grupos, el primer grupo está conformado por los pigmentos DG1, DG104, DG107, DG116, DG117, DG120, DG121, DG161, DG74 y DG95; y el segundo grupo con los pigmentos DG159 y DG187. Para el análisis del primer grupo se tomó el pigmento DG120 como referencia y del segundo grupo el DG159 como se muestra a continuación.

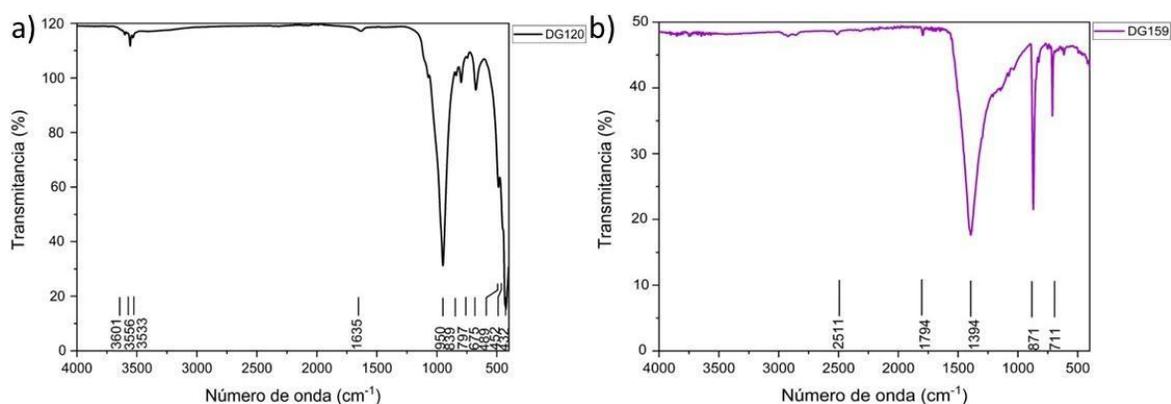


Figura 27 Espectro FTIR de los pigmentos DG120 y DG159

En el caso del pigmento DG120 (27a) las bandas que se encontraron fueron correspondientes para pigmento tierra verde de Bohemia [25] en 3601, 3556, 3533, 1635, 950, 839, 797, 675, 489, 452, 432  $\text{cm}^{-1}$ , con fórmula  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . En el caso del pigmento DG159 (27b) las bandas que se observaron corresponden a  $\text{CaCO}_3$  en 2511, 1794, 1394, 871, 711  $\text{cm}^{-1}$ ,

### 5.1.6.2 Espectroscopía Raman

Como se puede observar en la figura 28 las bandas que se pueden observar en el pigmento DG120 son las que corresponden a tierra verde Bohemia, sin embargo, la mala relación señal/ruido debido al fondo fluorescente no permite confirmar la identificación del pigmento. Para el caso del pigmento DG159 se identificaron las bandas correspondientes a  $\text{CaCO}_3$  en 152, 274 y 1088  $\text{cm}^{-1}$ , además de bandas

correspondientes al pigmento Verde 12 naftol [27] con nombre químico trisodio; hierro (3+);5-nitroso-6-oxidonaftaleno-2-sulfonato y cuya fórmula molecular corresponde a  $C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$ .

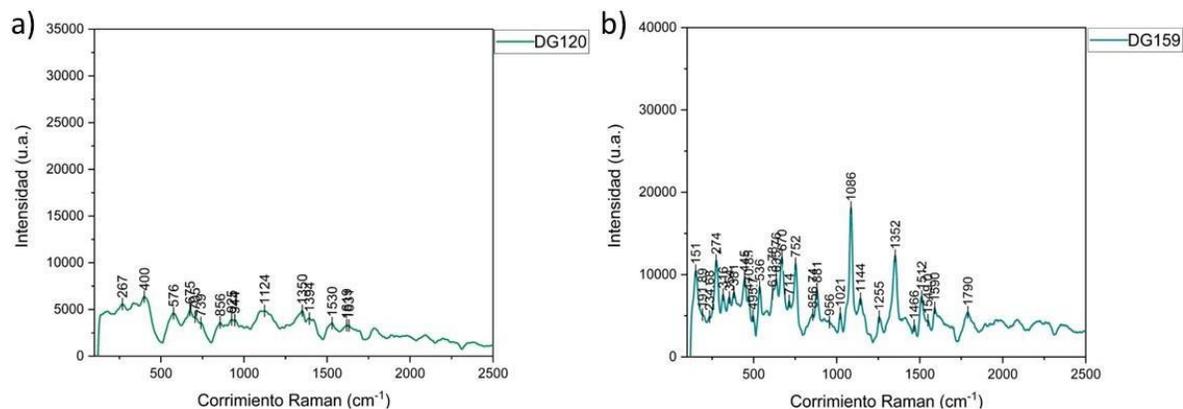


Figura 28 Espectros Raman pigmento DG120 y DG159

## 5.1.7 Verdes limón

### 5.1.7.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En el caso de los pigmentos clasificados como verdes limón solo se encuentran dos, el pigmento DG6 y DG325. Para estos pigmentos los espectros obtenidos fueron muy parecidos entre sí (Figura 29), por lo que para FTIR solo se tomó el pigmento DG325 como referencia, pero para el análisis por Raman se tomaron ambos.

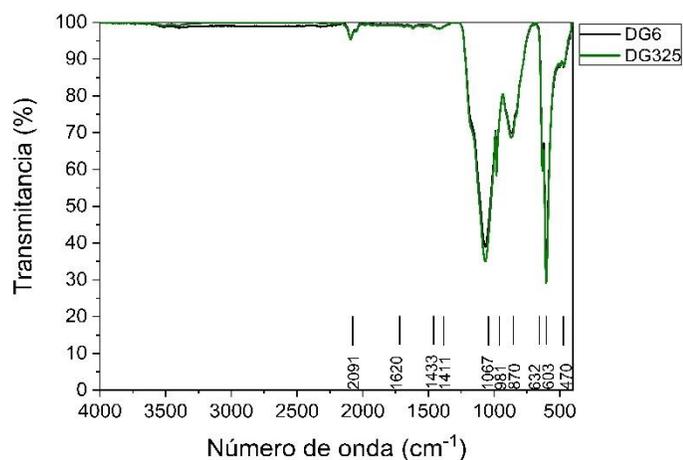


Figura 29 Espectro FTIR de los pigmentos DG6 y DG325

Como se muestra en la Figura 29, las bandas que se identificaron corresponden a una mezcla de  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{BaCrO}_4$  (Amarillo de Bario) [25], con posibles trazas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Verde de Cromo). Sin embargo, las bandas de verde de cromo se encuentran cercanas a los  $600\text{ cm}^{-1}$  y por debajo de los  $400\text{ cm}^{-1}$  [25], lo que dificulta su identificación por FTIR.

### 5.1.7.2 Espectroscopía Raman

En este caso, aunque los espectros de FTIR eran muy similares entre sí, se decidió analizar ambos pigmentos de forma individual. Como se observa en la figura 17 para el pigmento DG6 (30a), se pudieron identificar las bandas correspondientes a  $\text{BaSO}_4$  en  $447, 460$  y  $989\text{ cm}^{-1}$  [26], además de identificarse las bandas de  $\text{PbCrO}_4$  (amarillo de cromo) en  $336, 356, 376, 402$  y  $843\text{ cm}^{-1}$  [28]. En el caso del pigmento DG325 se identificaron las bandas de  $\text{BaSO}_4$  en  $447, 460, 618,$  y  $983\text{ cm}^{-1}$  [26] y también bandas correspondientes a  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$  (amarillo de cromo profundo) en  $356, 402$  y  $837\text{ cm}^{-1}$  [28]. De esta manera se pudo determinar que se trata de dos pigmentos diferentes.

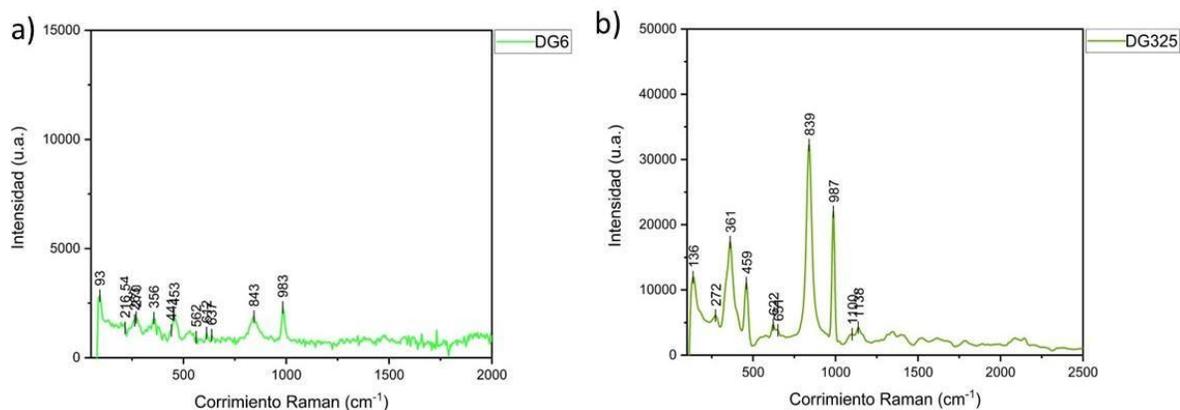


Figura 30 Espectros Raman de los pigmentos DG6 y DG325

## 5.1.8 Verdes bandera

### 5.1.8.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En el caso de los pigmentos verde bandera se analizaron tres pigmentos: DG305, DG40 y DG32. Como se puede observar en la figura 18, para el pigmento DG305 (31a) se identificaron las bandas correspondientes a  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  en 3258, 2080, 1611, 1414, 600 y 495  $\text{cm}^{-1}$  y las bandas de  $\text{PbCrO}_4$  en 1094, 1052, 848, 827 y 754  $\text{cm}^{-1}$ , pigmento conocido como verde de cromo medio ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4$ )<sup>[25]</sup>. En el caso del pigmento DG40 (31b) se identificaron las bandas correspondientes a  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (Azul de Prusia) +  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$  (amarillo Hansa) +  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{FeN}_3\text{O}_6 \cdot \text{Na}$  (Pigmento verde 8), tierra verde de Vagone<sup>[25]</sup>. Finalmente, para el pigmento DG32 (31c) se localizaron bandas que correspondían a  $\text{CaCO}_3$  en 2513, 1795, 1387, 872 y 711  $\text{cm}^{-1}$ , junto con bandas que sugieren la presencia de un compuesto orgánico.

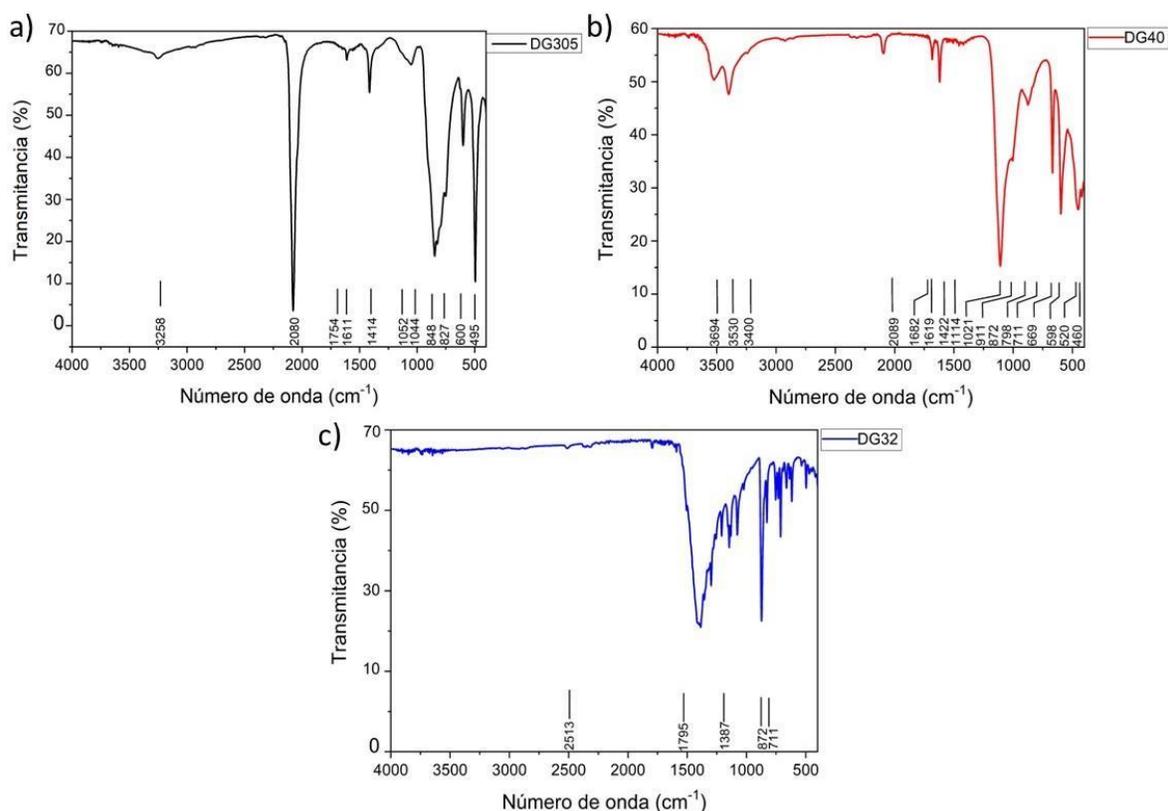


Figura 31 Espectros por separado de los pigmentos DG305, DG40 y DG32.

### 5.1.8.2 Espectroscopía Raman

Como se puede observar en la figura 32, los espectros obtenidos por Raman se identificaron que para el pigmento DG305 (32a) solo se identificaron las bandas correspondientes a  $\text{PbCrO}_4$  [28] en 349 y 843  $\text{cm}^{-1}$ . En el caso del pigmento DG40 no se logró identificar algún pigmento en particular ya que el espectro muestra muchas bandas muy cercanas lo que podría indicar la mezcla de pigmentos orgánicos. Por último, para el pigmento DG32 (19c) se identificaron las bandas de  $\text{CaCO}_3$  en 157, 282 y 1080  $\text{cm}^{-1}$ , además de que fue posible identificar qué compuesto orgánico se encontraba presente. El compuesto orgánico que se encontró fue el Verde 8 [27], con nombre químico Tris (1,2-naftoquinona-1- oximato-O, O') ferrato de sodio (1-) y cuya fórmula molecular corresponde a  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{FeN}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2 \cdot \text{Na}$ , un compuesto perteneciente al grupo de los azo-metal.

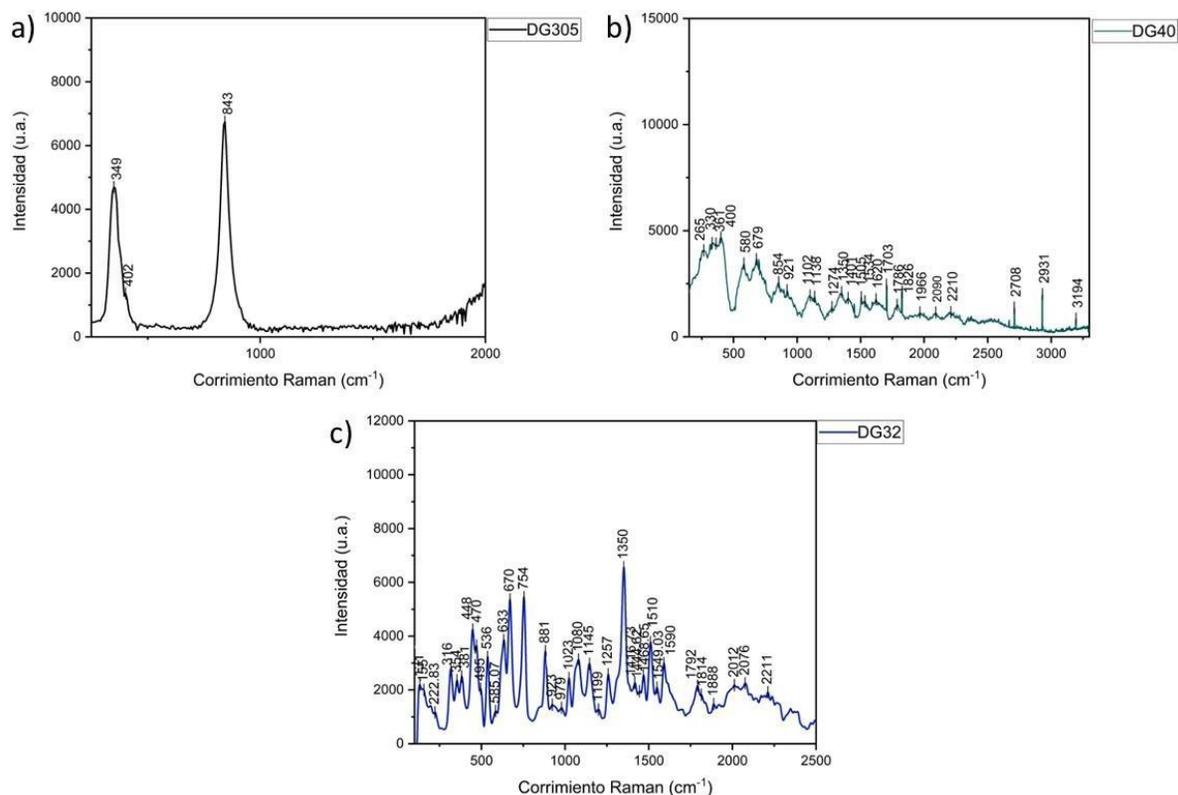


Figura 32 Espectros Raman de los pigmentos DG305, DG40 y DG32.

## 5.1.9 Verdes esmeralda

### 5.1.9.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En el caso de los pigmentos clasificados como verde esmeralda (DG232, DG69 y DG80), en un primer análisis se encontró que los tres espectros parecían corresponder al mismo compuesto, dado que los valores de las bandas fueron prácticamente los mismos, aunque en el pigmento DG80 con menor intensidad, por lo que se seleccionó un pigmento del grupo (figura 20) para un análisis detallado.

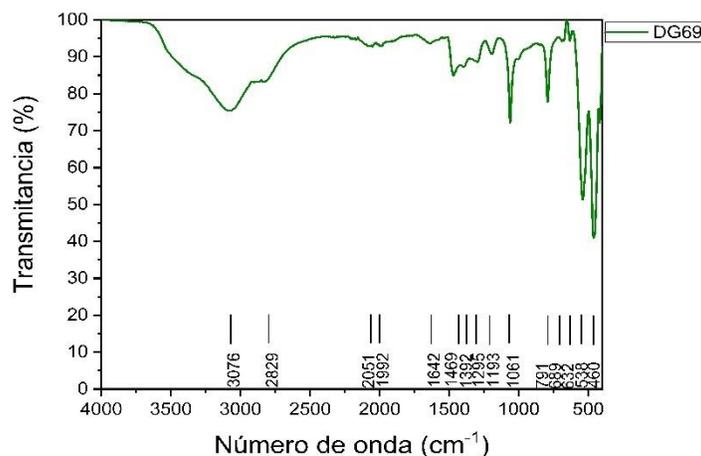


Figura 33 Espectro FTIR del pigmento DG69.

El espectro correspondiente al pigmento DG69, característico del grupo de los verdes esmeralda, permitió determinar que se trata de verde viridian ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), a partir de sus bandas características en 3076, 2829, 2051, 1992, 1642, 1469, 1392, 1295, 1193, 1061, 791, 689, 538 460 y 417  $\text{cm}^{-1}$  [25].

### 5.1.9.2 Espectroscopía Raman

Las bandas que se observaron fueron las que correspondientes a  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 263, 486, 551 581  $\text{cm}^{-1}$  [26], confirmado así que se trata del pigmento verde viridian.

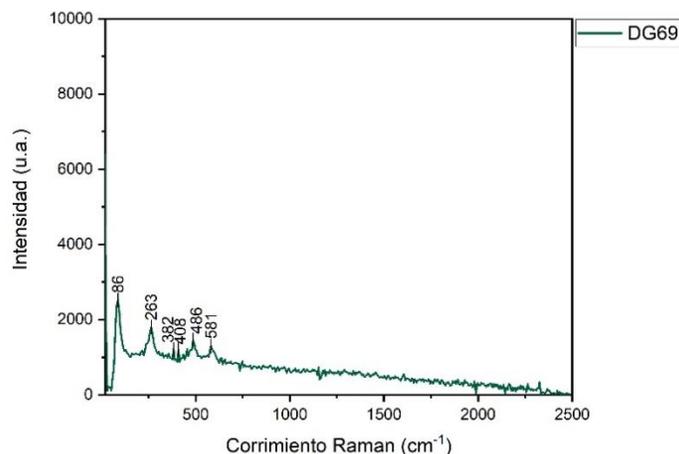


Figura 34 Espectro Raman del pigmento DG69

## 5.1.10 Turquesas

### 5.1.10.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En el caso de los pigmentos clasificados como Turquesas se analizaron dos pigmentos, DG143 y DG48. En un primer análisis por FTIR los espectros fueron diferentes entre sí como se observa en la figura 35, por lo que se realizó el análisis por separado de cada uno.

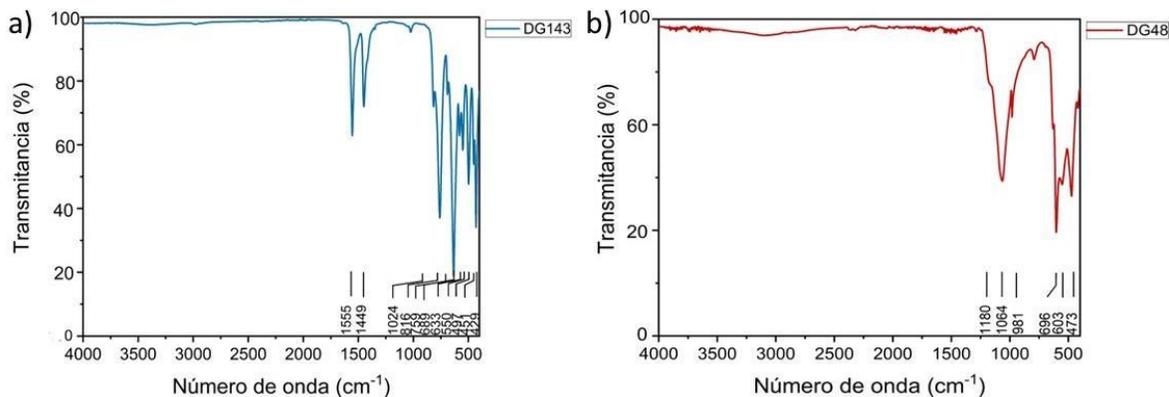


Figura 35 Espectros por separado de los pigmentos DG143 y DG48

En el espectro del pigmento DG143 (35a) se identificaron las bandas en 1555, 1449, 1024, 816, 759 y 633  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ , conocido como verde de París <sup>[25]</sup> En el caso del pigmento DG48 (35b) solo fue posible identificar las bandas correspondientes a  $\text{BaSO}_4$  en 1064, 981, 630, 603 y 473  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.1.10.2 Espectroscopía Raman

El espectro obtenido por Raman del pigmento DG143 (36a) mostró bandas en 124, 155, 218, 246, 372, 432, 491, 542, 757, 835, 952, 1354 y 1401  $\text{cm}^{-1}$ , características de  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  [26] confirmando lo que se había encontrado por FTIR. En el caso del Pigmento DG48 (36b) se identificaron las bandas correspondientes a  $\text{BaSO}_4$  en 459, 618, 647 y 985  $\text{cm}^{-1}$ , además se identifican bandas correspondientes a  $\text{SrCrO}_4$  (amarillo de estroncio) [26] en 863 y 896  $\text{cm}^{-1}$ .

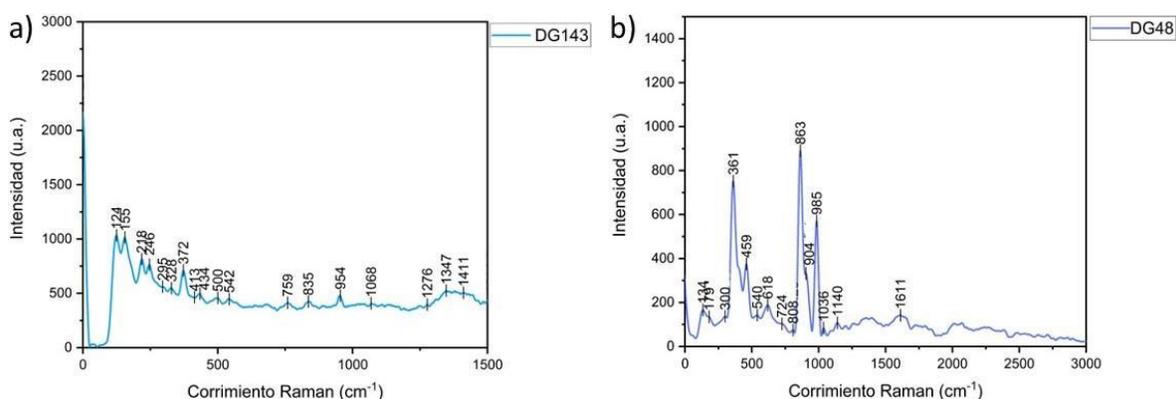


Figura 36 Espectro Raman de los pigmentos DG143 y DG48.

### 5.1.11 Azules

#### 5.1.11.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En el caso de los pigmentos azules se analizaron un total de 19 pigmentos, en un primer análisis se separaron en dos grupos como se observa en la figura 24. En un primer grupo se encontraron espectros prácticamente idénticos de doce de los pigmentos (DG113, 114, 126, 140, 184, 205, 226, 238, 263, 275, 277 y 320) y en el segundo grupo espectros diferentes entre sí (DG263, 193, 224, 157, 157, 170, 36 y 242).

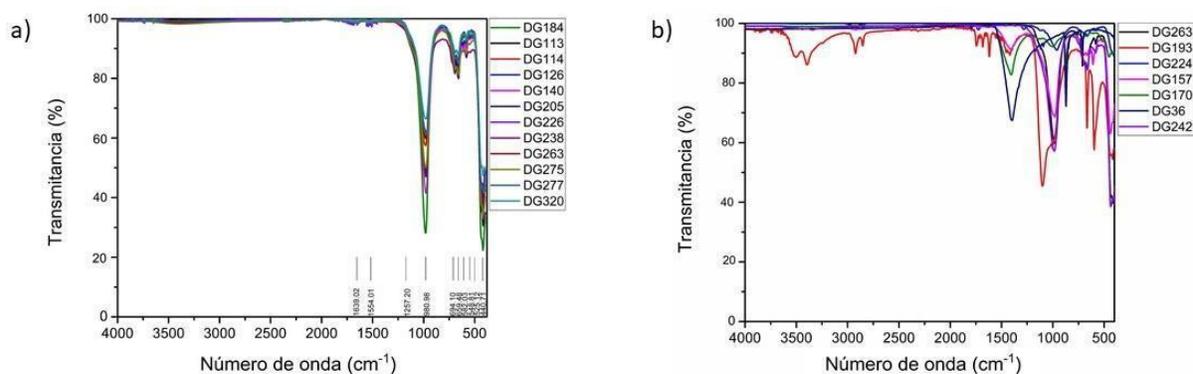


Figura 37 Espectros FTIR de los pigmentos clasificados como Azules divididos en grupos por similitud.

Del primer grupo se seleccionó uno de los pigmentos (DG263) para realizar el análisis con más detalle, para el segundo grupo se analizaron por separado todos los pigmentos dado que ningún espectro se parecía entre sí.

Para el pigmento DG263 (38a), en el cual se identificaron bandas en 980, 694, 659, 582, 548 y 450  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a azul ultramar (fórmula molecular  $\text{Al}_6\text{Na}_8\text{O}_{24}\text{S}_3\text{Si}_6$ ) [25]. En el caso del pigmento DG193 (38b) se encontraron bandas correspondientes a yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [25] en 3505, 3395, 162, 1619, 1454, 1102, 1002, 666, 596  $\text{cm}^{-1}$ , trazas de  $\text{CaCO}_3$  en 1418, 873, 711  $\text{cm}^{-1}$ , además azul de ftalocianina ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$ ) [25] en 2923, 2853, 1507, 1418, 722  $\text{cm}^{-1}$ .

Para el pigmento DG224 (38c) se identificó azul ultramar con bandas en 960, 690, 659, 580, 548, 438  $\text{cm}^{-1}$ , también se identificó azul de ftalocianina ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$ ) [25] en 2916, 2849, 1621, 1508, 1459, 1417, 1367, 1283, 119  $\text{cm}^{-1}$ . En el pigmento DG157 (38d) también se identificó azul ultramar (980, 693, 665, 608, 547, 441  $\text{cm}^{-1}$ ) [30], además de calcita (1417, 873, 711  $\text{cm}^{-1}$ ). En el pigmento DG170 (25e) solo se identificaron las bandas correspondientes a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) [25].

En el caso del pigmento DG36 (38g) las bandas que se identificaron fueron las correspondientes a  $\text{CaCO}_3$ , también se observan otras bandas de menor intensidad que indican que existe la presencia de otro compuesto. Sin embargo, este compuesto no pudo ser identificado por FTIR, por lo que es necesario utilizar la información proporcionada por la espectroscopía Raman. Finalmente, para el pigmento DG242 (38f) se encontró que se trataba del pigmento azul ultramar ( $\text{Al}_6\text{Na}_8\text{O}_{24}\text{S}_3\text{Si}_6$ ) [25] con bandas en 985, 692, 581, 547  $\text{cm}^{-1}$ .

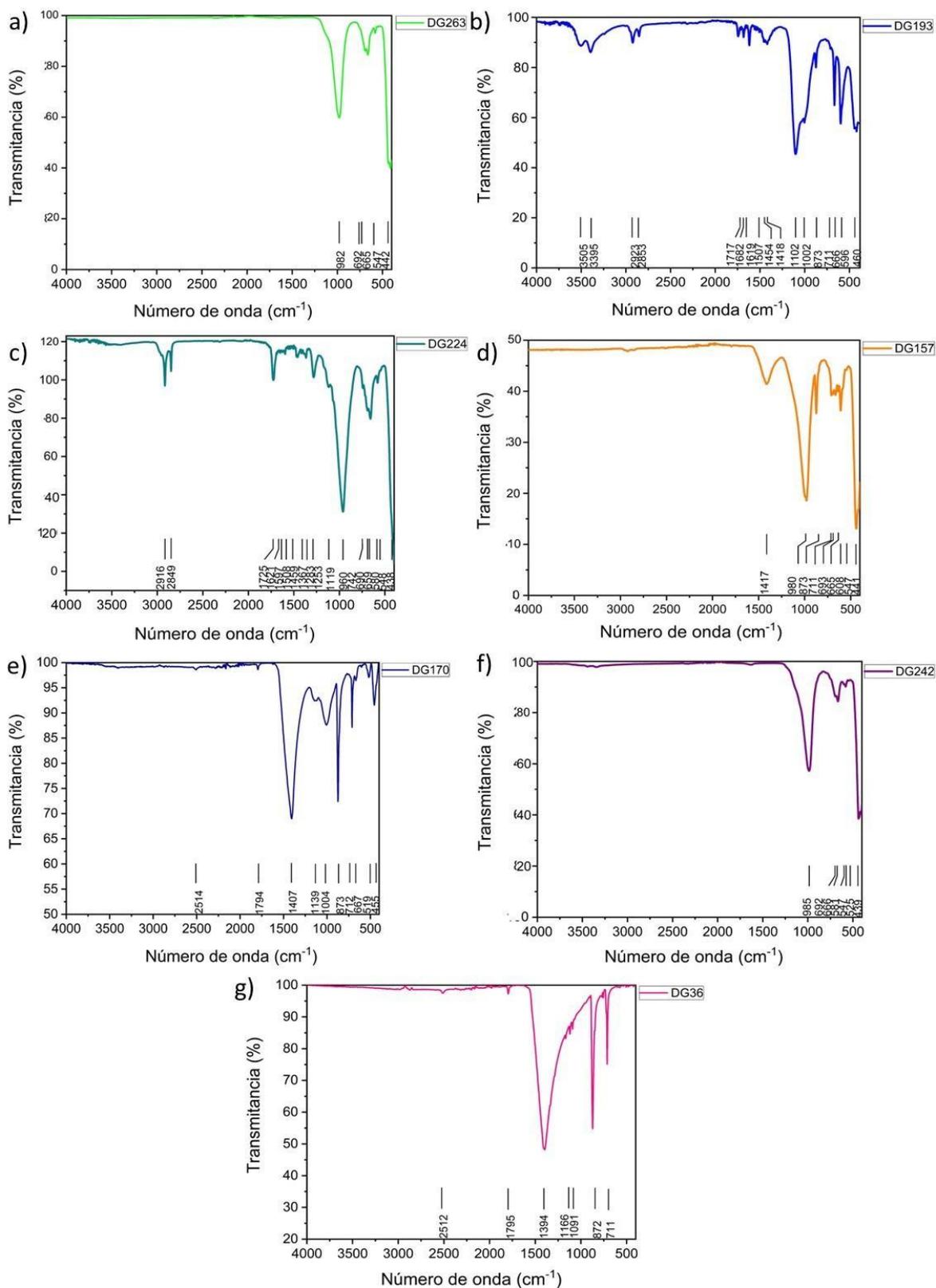


Figura 38 Espectros FTIR de los pigmentos DG263, DG193, DG224, DG157, DG170, DG242 y DG36.

### **5.1.11.2 Espectroscopía Raman**

Por espectroscopía Raman se encontraron para los pigmentos DG263 (39a), DG193 (39b) y DG224 (39c) bandas en 549 y 1096  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a azul ultramar<sup>[28]</sup>. En el pigmento DG157 (39d) se identificó la presencia de azul ultramar además de  $\text{CaCO}_3$ <sup>[26]</sup>. Para el pigmento DG170 (39e) nuevamente se encuentra el presente azul ultramar y también se observan las bandas correspondientes a un compuesto orgánico, pero no se logró identificar. En el pigmento DG36 (39f) se encontró la presencia de Azul de ftalocianina ( $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$ )<sup>[27]</sup> con bandas en 258, 379, 484, 591, 681, 746, 839, 952, 1108, 1142, 1189, 1308, 1335, 1446 y 1519  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, en el pigmento DG242 (39g) se determinó la presencia de azul ultramar.

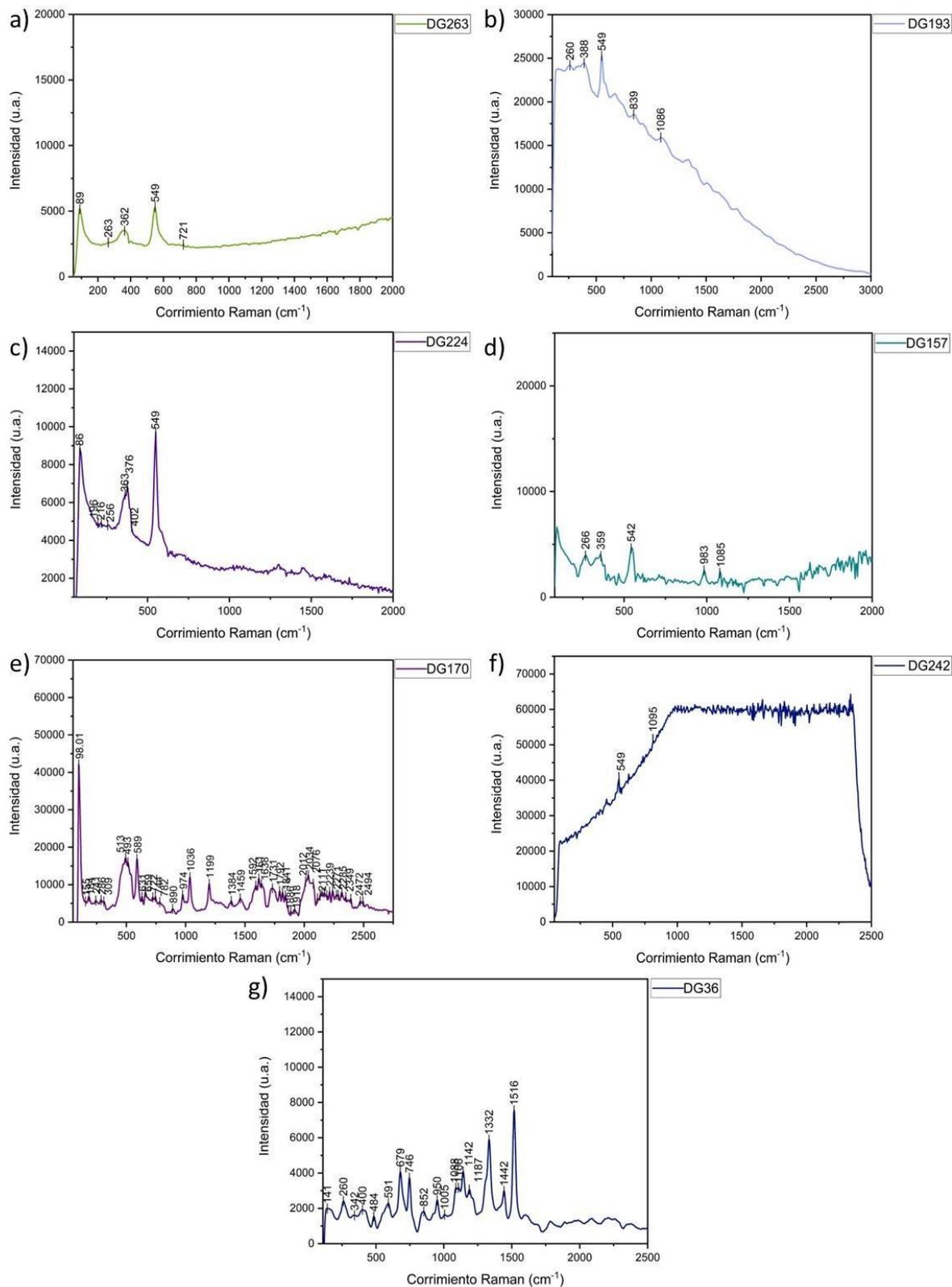


Figura 39 Espectros Raman de los pigmentos DG263, DG193, DG224, DG157, DG170, DG242 y DG36.

## 5.1.12 Morados

### 5.1.12.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En el caso de los pigmentos clasificados como morados solo se realizó el análisis al pigmento DG218. En el espectro (figura 38) se obtuvieron bandas correspondientes a sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) [25] en 1170, 1068, 982, 632 y 605  $\text{cm}^{-1}$ . De igual manera se observan bandas en 1632, 1578, 1496, 1369, 1334 y 1297  $\text{cm}^{-1}$  que nos sugieren que se podría tratar de un compuesto orgánico, el cual podría ser PV3 violeta de metilo.

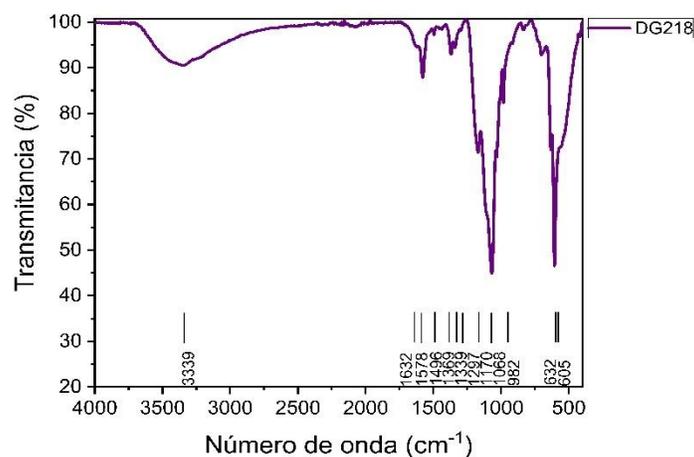


Figura 40 Espectro FTIR del pigmento DG218.

### 5.1.12.2 Espectroscopía Raman

En el caso del pigmento DG218 el espectro que se obtuvo se pudieron identificar las bandas correspondientes a  $\text{BaSO}_4$  en 466, 612, 643 y 989  $\text{cm}^{-1}$  de igual manera se identificaron bandas correspondientes al pigmento violeta de metilo en 336, 382, 441, 530, 825, 913, 1174, 1299, 1446, y 1599  $\text{cm}^{-1}$  [27].

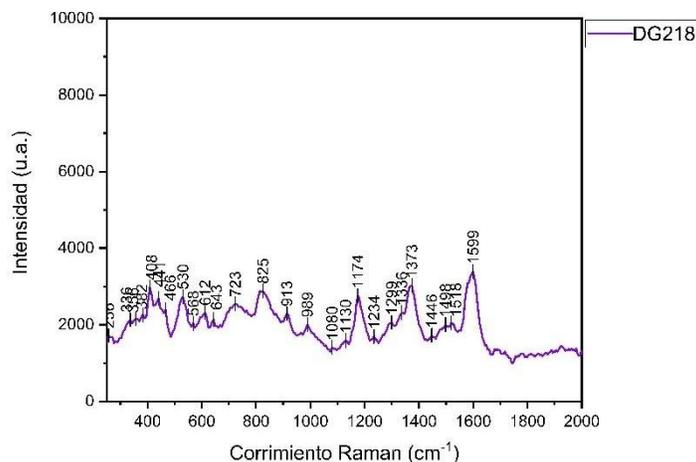


Figura 41 Espectro Raman de pigmento DG218

### 5.1.13 Lilas

#### 5.1.13.1 Espectroscopía FTIR-ATR

En el caso de los pigmentos lilas se analizaron cuatro pigmentos DG139, DG291, DG268 y DG310, en un primer análisis se encontró un espectro muy similar entre los cuatro por lo se seleccionó uno del grupo (figura 41). En el espectro se encontraron las bandas características del violeta de ultramar ( $\text{Al}_6\text{Na}_6\text{O}_{24}\text{S}_8\text{Si}_6$ ). Este pigmento presenta un color violeta-rosa y se obtiene durante la preparación del azul de ultramar, al mezclar este último con cloruro de amonio o ácido clorhídrico a altas temperaturas<sup>[29]</sup>. Dado que la estructura de ambos pigmentos es similar (ver anexo), se observan las bandas en 988, 690, 657 y 434  $\text{cm}^{-1}$  como en el azul ultramar<sup>[25]</sup>.

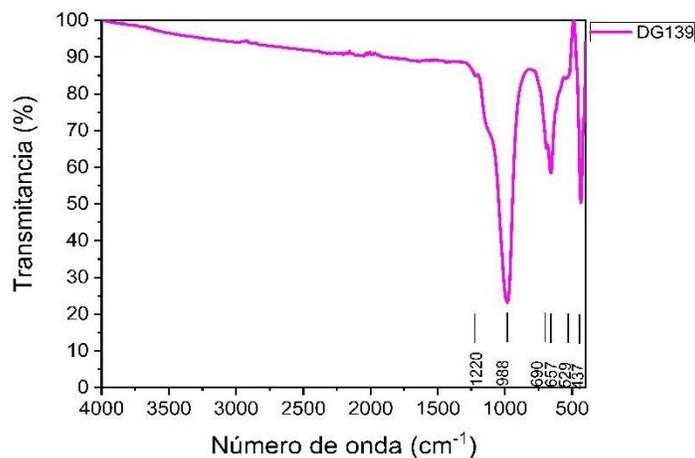


Figura 42 Espectro FTIR del pigmento DG139.

### 5.1.13.2 Espectroscopía Raman

De igual manera como se puede observar en la figura 42 se pueden ver las bandas correspondientes a violeta ultramar en 361, 549 844 y 1094  $\text{cm}^{-1}$ , lo que confirma los resultados obtenidos mediante FTIR [26].

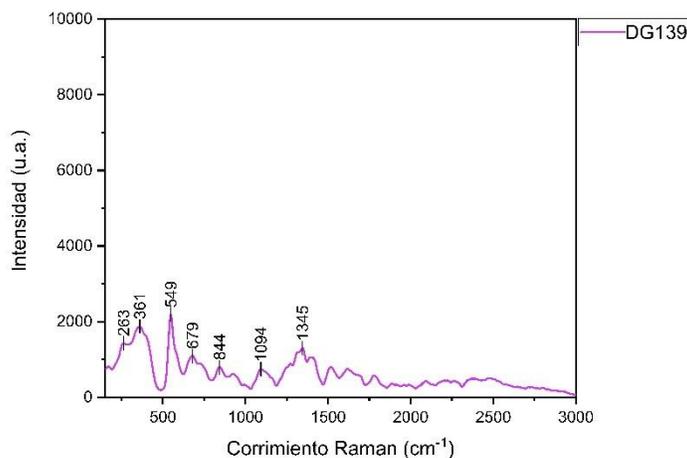


Figura 43 Espectro Raman del pigmento DG139.

### 5.1.14 Negros

#### 5.1.14.1 Espectroscopía FTIR-ATR

Para el caso de los pigmentos DG158 DG189 y DG285 clasificados como “negros” (figura 43) no se obtuvieron espectros útiles, pues no se puede apreciar la presencia de bandas características en el intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

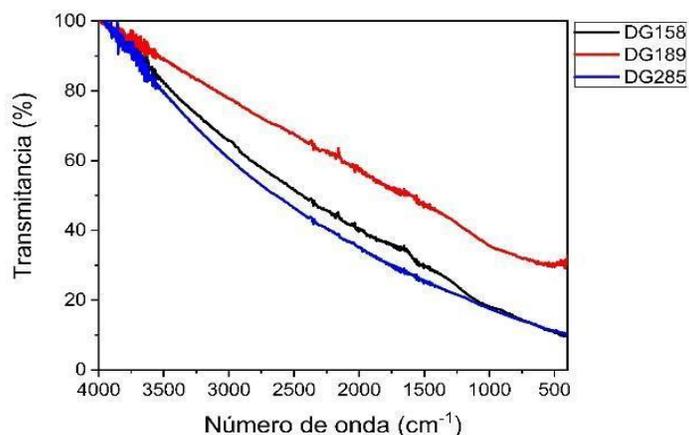


Figura 44 Espectro FTIR de los pigmentos DG158, 189 y 285.

### 5.1.14.2 Espectroscopía Raman

En el caso de los espectros Raman que se obtuvieron para el pigmento DG158 (44a) y el DG285 (44c) se encontró que se trataba del pigmento negro de humo (99% de carbono amorfo) con bandas en  $\sim 1345$  y  $\sim 1590\text{cm}^{-1}$  [26]. Para el pigmento DG189 (44b) no se logró su identificación.

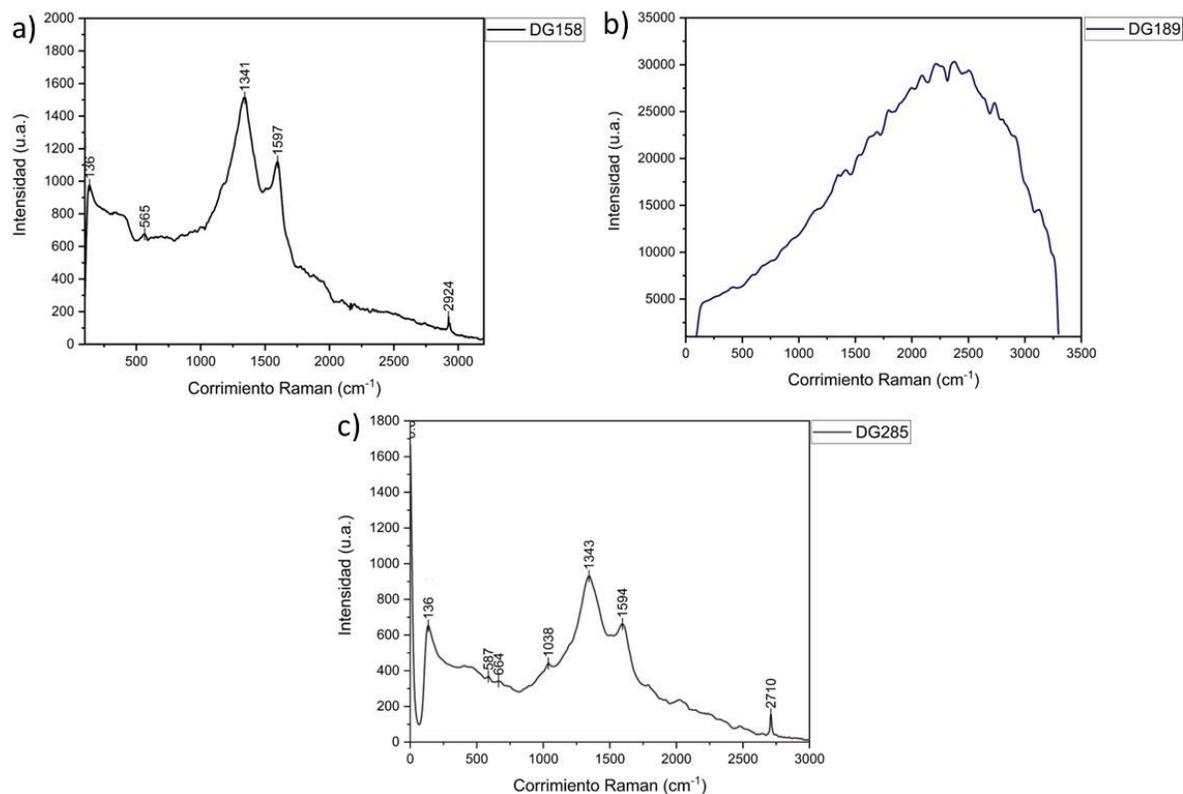


Figura 45 Espectro Raman de los pigmentos DG158, 189 y 28

## 6 Síntesis de Resultados

A continuación, se muestran unas tablas que contienen una recopilación los resultados obtenidos, resumiendo lo que se menciona en el apartado de discusión de resultados. En cada una de las tablas que se muestran se encuentra un grupo de color asociado para facilitar su comprensión, en ellas se muestra el pigmento y el compuesto identificado no solo por FTIR y Raman, sino también se integra una columna llamada "Compuesto propuesto por primera vez", en la que se encuentran los compuestos que se propusieron en el trabajo previo de identificación.

Tabla 12 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Rojos vino"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
Rojos vino	15	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ + As	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{arcilla}$ *Sombra natural	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	160			
	2			
	197			
	237			
Rojos vino	8			
	243			
	60			
			$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{arcilla}$ *Sombra tostada	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
			$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{arcilla}$ * Madera quemada	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	13	Orgánico	Orgánico	Rojo 63:1 BONA, Ca ( $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{CaN}_2\text{O}_6\text{S}$ )

Tabla 13 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Tierras rojas"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
Tierras rojas	134	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n + \text{As}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{arcilla}$ *Sombra Natural	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	136			
	190			

177	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + arcilla + trazas de CaCO <sub>3</sub> *Sombra tostada	
19		
217		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
261		
262		
202	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + arcilla *sombra tostada	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
71		
249		
316		
222	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
312	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + arcilla + CaCO <sub>3</sub> *Sombra Natural	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tabla 14 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Rojos brillantes"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
<b>Rojos Brillantes</b>	166	CdSexCdS	BaSO <sub>4</sub> +	BaSO <sub>4</sub> (trazas) + CdSe, CdS (naranja)
	307		BaSO <sub>4</sub> +	BaSO <sub>4</sub> + CdSe, CdS (rojo medio)
	84	CdSexCdS, HgS		BaSO <sub>4</sub> + CdSe, CdS + Hg
	16	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) n	Orgánico	Rojo 3, β-naftol
	43	+ orgánico	Orgánico	Rojo 3, β-naftol
	24	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) n + orgánico	Orgánico	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> . Rojo 3, β-naftol
	21	Sin identificar	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + BaSO <sub>4</sub> *Rojo Inglés	BaSO <sub>4</sub> + Rojo 6, β-naftol (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )
	25		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaCO <sub>3</sub>
	85	HgS	-----	HgS

Tabla 15 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Cafés oscuros"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
Cafés Oscuros	89	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ + As	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Yeso) + $\text{Fe}_2\text{O}_3$	-----
	132		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + cera de abeja + resina de copal	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Yeso) + $\text{Fe}_2\text{O}_3$ + orgánico
	99		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ +	-----
	142		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	173		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ +	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
	167		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + arcilla *Siena Natural	-----
	323		$\text{Fe}_2\text{O}_3$ + arcilla *Siena Tostada	-----
	54		$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + arcilla *Siena Natural	-----

Tabla 16 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Amarillos"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
Amarillos	26	Sin identificar	$\text{CaCO}_3$ (Calcita) + $\text{BaSO}_4$ , + $\text{PbCrO}_4$ (amarillo de cromo)	$\text{CaCO}_3$ + $\text{BaSO}_4$ + $\text{PbCrO}_4$
	62		(CdS, Zn), $\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$ + $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ + $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$
	72		-----	-----

Tabla 17 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Verdes secos"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
	1			-----

<b>Verdes Secos</b>	104	KMgFe <sup>3+</sup>	K (Mg, Fe <sup>2+</sup> )	
	107	Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	(Fe <sup>3+</sup> Al)	
	116		[Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>	
	117		*Tierra verde	
	120		Bohemia	
	121			
	161			
	74			
	95			
	159		CaCO <sub>3</sub> +	CaCO <sub>3</sub> + Verde
187			12 Naftol (C <sub>30</sub> H <sub>15</sub> FeN <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>15</sub> S <sub>3</sub> )	

Tabla 18 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Verde limón"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
<b>Verde Limón</b>	6	Sin identificar	BaSO <sub>4</sub> + BaCrO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub> + PbCrO <sub>4</sub>
	325		(Amarillo de Bario) + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Verde de Cromo)	BaSO <sub>4</sub> + PbCrO <sub>4</sub> •PbO

Tabla 19 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Verdes bandera"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
<b>Verdes Bandera</b>	30	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> + PbCrO <sub>4</sub>	Fe <sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> + PbCrO <sub>4</sub>	Fe <sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> + PbCrO <sub>4</sub>
	5		*Verde de Cromo medio	
	40	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> , 5rCrO <sub>4</sub> , PbCrO <sub>4</sub>	Fe <sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> + C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> + C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> FeN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> • Na *Tierra verde Vagone	

32	Sin identificar	CaCO <sub>3</sub> + orgánico	CaCO <sub>3</sub> + verde 8: C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> •Na
----	-----------------	------------------------------	---

Tabla 20 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Verdes esmeralda"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
<b>Verdes Esmeralda</b>	232 69 80	Sin identificar	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O (verde viridian)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2H <sub>2</sub> O (verde viridian)

Tabla 21 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Turquesas"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
<b>Turquesas</b>	143	CrO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ó Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> x 3Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> x 3Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> x 3Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
	48	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> , SrCrO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub> + SrCrO <sub>4</sub>

Tabla 22 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Azules"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
<b>Azules</b>	113 114 126 140 184 205 226 238 263 275 277 320	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	Al <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> * Azul Ultramar	Al <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> * Azul Ultramar

193			CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O (yeso) +	-----
224			Al <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> Si i <sub>6</sub> (Azul ultramar) + C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>8</sub> (Azul de Ftalocianina)	Al <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> Si 6 (Azul ultramar) + C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>8</sub> (Azul de Ftalocianina)
157			Al <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> Si i <sub>6</sub> (Azul Ultramar) + CaCO <sub>3</sub> o BaCO <sub>3</sub>	-----
170	Sin identificar		CaCO <sub>3</sub> +	-----
36			CaCO <sub>3</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>8</sub> (Azul de Ftalocianina)
242	Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> / Cu(OH) <sub>2</sub> /CuCaSi <sub>4</sub> O 10		Al <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> Si i <sub>6</sub> * Azul Ultramar	Al <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> Si 6

Tabla 23 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Morados"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
<b>Morados</b>	218	Sin identificar	BaSO <sub>4</sub> + Violeta de metilo (C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> Cl)	Violeta de metilo

Tabla 24 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Lilas"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
<b>Lilas</b>	139 268 291 310	Orgánico   Orgánico, Sn	Al <sub>6</sub> Na <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>8</sub> Si i <sub>6</sub> * Violeta Ultramar.	Al <sub>6</sub> Na <sub>8</sub> O <sub>24</sub> S <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> * Violeta Ultramar

Tabla 25 Resumen de resultados de FTIR y Raman para los pigmentos "Negros"

Clasificación	No. De Pigmento	Compuesto propuesto por primera vez	Compuestos identificados por FTIR	Compuestos identificados por Raman
<b>Negros</b>	158	Orgánico	-----	Negro de humo
	189		-----	-----
	285		-----	Negro de humo

De acuerdo con los resultados, 88 pigmentos de los 90 analizados (98%) se pudieron identificar, en algunos casos confirmando la identificación previa y en otros aportando nueva información. A partir de los análisis mediante fluorescencia de rayos X se obtuvo una buena aproximación para conocer la composición de los pigmentos [4], sin embargo, en varios grupos de pigmentos como fueron los amarillos, verdes, azules, y negros, se puede observar que las técnicas como FTIR y Raman brindan una identificación unívoca de los compuestos presentes en el pigmento.

En el caso de los resultados que se obtuvieron por FTIR se observa que casi en el 90% de los pigmentos el compuesto propuesto se pudo confirmar mediante Raman, mientras que esta última técnica arrojó mejores resultados con compuestos de carácter orgánico. Cabe mencionar que solo 46 de los pigmentos identificados coincidieron con parte del pigmento o los pigmentos en su totalidad que se propuso en el trabajo que se realizó con anterioridad utilizando fluorescencia de rayos X y colorimetría [4], en su mayoría aquellos que contenían óxidos de hierro como en el caso de los pigmentos "rojos vino", "tierras rojas", "rojos brillantes", "café oscuros" y también se coincidió con los pigmentos "verdes secos" y parte de los "verdes bandera".

## 7 Conclusiones

El presente trabajo fue desarrollado con el objetivo de establecer un método conjunto entre la espectroscopía Raman y espectroscopía FTIR-ATR que nos permitiera la identificación y caracterización de los pigmentos no identificados de la paleta de Diego Rivera. En este contexto se analizaron 90 muestras no identificadas de pigmentos de Diego Rivera obtenidos previamente del acervo del Museo Casa Estudio Diego Rivera en CENCROPAM-INBA mediante espectroscopía Raman y espectroscopía FTIR-ATR.

La espectroscopía de FTIR-ATR permitió determinar la composición del 98% los pigmentos analizados, sin embargo, en pigmentos con estructuras moleculares más complejas la técnica no fue tan fina, dado que muchas de las bandas se superponen y la identificación se dificulta. Aun así, de manera general se obtuvieron espectros de referencia adecuados de todos los pigmentos.

En el caso de espectroscopía Raman, fue una técnica que demostró ser de igual manera útil en la identificación de los pigmentos y en caso contrario a FTIR-ATR, Raman resultó ser una técnica con resultados más refinados, con una información más específica de los pigmentos de carácter orgánico. Sin embargo, esta técnica resultó ser muy sensible al ruido ambiental y a la fluorescencia, lo que en algunos espectros generó señales no deseadas que interfieren con las señales propias de Raman. Por otra parte, en algunos casos las señales que se obtuvieron fueron muy débiles, por lo que fue necesario utilizar largos tiempos de exposición en la muestra.

En conjunto las técnicas de espectroscopía FTIR-ATR y Raman demostraron ser técnicas complementarias, que permitieron la caracterización molecular de los pigmentos no identificados de la paleta de Diego Rivera. Estas dos técnicas en conjunto se podrían considerar indispensables en la caracterización de pigmentos. Y dado que la espectroscopía FTIR-ATR y Raman son técnicas no destructivas y microinvasivas (que en ambas técnicas la cantidad de muestra que se necesita es mínima, hablamos de microgramos), además de requerir tiempos de análisis relativamente cortos alrededor de los 15-30 seg, pueden resultar una herramienta

esencial para los conservadores y restauradores. Estas técnicas de espectroscopia para la caracterización de pigmentos en obras de arte son esenciales para la preservación y protección del patrimonio cultural. La información relativa a la composición de las obras es fundamental para definir condiciones de conservación y para entender los posibles procesos de degradación que puedan ocurrir. Además, en caso de requerir alguna restauración, el contar con la composición de los materiales originales permite utilizar materiales compatibles o similares a los pigmentos usados por el artista. Además, su desarrollo continuo y la mejora de sus capacidades permitirán una identificación más precisa y detallada de los pigmentos utilizados en distintas épocas y culturas. FTIR-ATR y Raman son una valiosa contribución para el estudio y conservación del patrimonio cultural y artístico, proporcionando información valiosa sobre la composición química de los pigmentos y su origen, permitiendo una mejor comprensión de la historia y evolución tanto de los materiales como de las obras pictóricas de Diego Rivera a través del tiempo.

## 8 Referencias

- [1] C. Caple, *Objects: reluctant witnesses to the past*, New York, NY, USA: Routledge, 2006.
- [2] «Muralismo Mexicano,» Museo del Palacio de Bellas Artes, 27 diciembre 2018. [En línea]. Avalarle: <http://museopalaciodebellasartes.gob.mx/muralismo-mexicano/>. [Último acceso: 21 noviembre 2022].
- [3] C. Venegas García y A. Barrainkua Legido, *Conservación y restauración de pintura mural*, Madrid, ES: Síntesis, 2021.
- [4] A. Torres Flores, *Caracterización espectroscópica no destructiva de la paleta de Diego Rivera*. Tesis de Licenciatura, Ciudad de México, MX: UNAM, 2018.
- [5] A. Blanco Guerrero y M. Maier, «Análisis de materiales artísticos mediante espectroscopia infrarroja por reflectancia total atenuada,» *Cadernos do Lepaarq*, vol. XV, nº 30, pp. 267-276, 2018.
- [6] P. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy. Principles and Spectral Interpretation*, San Diego, CA, USA: Elsevier, 2011.
- [7] A. López, «Diego Rivera: el artista que dio forma al muralismo mexicano.,» *Architectural Digest*, 03 abril 2020. [En línea]. Available: <https://www.admagazine.com/cultura/diego-rivera-el-artista-que-dio-forma-al-muralismo-mexicano-20200404-6670-articulos>. [Último acceso: 15 noviembre 2022].
- [8] «El hombre controlador del universo (1934) - Diego Rivera,» Museo del Palacio de Bellas Artes, 2023 enero 2019. [En línea]. Available: <http://museopalaciodebellasartes.gob.mx/diego-rivera-hombre-controlador/>. [Último acceso: 15 noviembre 2022].
- [9] J. Gage, *Color y cultura: la práctica y el significado del color de la antigüedad a la abstracción*, Madrid, ES: Ediciones Siruela, 2001.
- [10] B. Méndez, «Del arte, los colores y la química,» *Química Viva*, vol. 14, nº 2, pp. 1-4, 2015.
- [11] R. Mayer, *The Artist's Handbook of Materials and Techniques*, New York, NY, USA: Viking, 1991.
- [12] L. Goncalves, D. Moronta, F. Ocanto y C. Linares, «Síntesis de pigmentos del tipo azul ultramarino utilizando diversos tipos de materia prima,» *Rev. Fac. Ing. UCV*, vol. 25, nº 1, pp. 25-31, 2010.
- [13] D. Marcano, *Introducción a la Química de los colorantes*. Colección Divulgación Científica y Tecnológica., Caracas, VE.: Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, 2018.

- [14] R. J. Grettens y G. L. Stout, *Painting Materials: A Short Encyclopedia*, New York: Dover Publications Incorporated, 2012.
- [15] R. Christie, *La química del color*, Zaragoza, ES.: Acribia, 2003.
- [16] B. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, 2nd ed., Boca Raton, FL, USA.: CRC Press, 2011.
- [17] M. Derrick, D. Stulik y L. J.M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Los Angeles, CA, USA.: Getty Publications, 1999.
- [18] G. Castellan, *Físicoquímica*, 2da ed., Reading, MA, USA.: Addison Wesley Longman, 2000.
- [19] C. Raman y K. Krishnan, «A New Type of Secondary Radiation, » *Nature*, vol. 121, pp. 501-502, 1928.
- [20] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2009.
- [21] B. Smith, *Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach.*, Boca raton, FL, USA: CRC Press, 1998.
- [22] P. Sindhu, *Fundamentals of molecular spectroscopy*, 2nd ed., New Dehli: New Age International, 2011.
- [23] B. Schrader, Ed., *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, Weinheim: VCH, 1995.
- [24] S. E. Jorge Villar, *Aplicación de las técnicas estructurales (DrX, FTIR, Raman) a la caracterización mineral de los pigmentos utilizados en pintura y decoración en el patrimonio histórico de Castilla y León*, Valladolid: Universidad de Valladolid, 2002.
- [25] S. Vahur, A. Teearu, P. Peets, L. Joosu y L. Ivo, «ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm<sup>-1</sup>, » *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, nº 408, p. 3373–3379, 2016.
- [26] I. Bell, R. C. Clark y P. Gibbs, «Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments, » Christopher Ingold Laboratories, University College London, 1998. [En línea]. Available: <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman>.
- [27] M. Schreiber, «Soprano, » *Academic Radiology*, vol. 7, nº 12, pp. 1142-1143, 2000.
- [28] M. Caggiani, A. Cosentino y A. Mangone, «Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database, » *Microchemical Journal*, vol. 129, pp. 123-132, 2016.
- [29] R. Mayer, *Materiales y técnicas en el arte*, Madrid, ES.: Akal, 2005.
- [30] M. Doerner, *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, Barcelona: Reverté, 2005.

- [31] «BIOSYNTH,» [En línea]. Available: <https://www.biosynth.com/p/FP39727/6417-83-0-pigment-red-631-technical-grade>. [Último acceso: 29 06 2023].
- [32] «SY Chemical Corp. Ltd.,» [En línea]. Available: <https://www.sypigment.com/es/pigment-red-3.html>. [Último acceso: 29 06 2023].
- [33] A. Cosentino, «Cultural Heritage Science Open SOurce, » [En línea]. Available: <https://chsopensource.org/pg-12-naphthol-green/>. [Último acceso: 20 junio 2023].
- [34] I. Fiedler y M. Bayard, «Emerald Green and Scheele's Green, » de *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3, E. W. FitzHugh, Ed., Washington, National Gallery of Art, 1997, pp. 220-226.
- [35] B. Berrie, «Prussian Blue, » de *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3, E. W. FitzHugh, Ed., Washington, The National Gallery, 1997, pp. 191-217.
- [36] G. Löbber, «Phthalocyanines, » de *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [37] «Sinoever International,» [En línea]. Available: <https://es.sulphurblackcn.com/dyestuff/basic-dyes/basic-violet-1-cas-8004-87-3.html>. [Último acceso: 20 junio 2023].

## 9 Anexos

En este apartado se encuentran los pigmentos que fueron identificados en el presente trabajo incluyendo su estructura química, así como sus principales características, organizados por color.

### 9.1 Pigmentos rojos

#### 9.1.1 Vinos, tierras rojas y rojos brillantes.

##### 9.1.1.1 *Siena natural*

Es una tierra natural que en su composición contiene hierro y manganeso, los mejores sienas provienen de Italia. Es un pigmento permanente, de color similar al ocre oscuro, pero menos opaco y más suave <sup>[30]</sup>.

##### 9.1.1.2 *Rojo de óxidos de hierro*

Este pigmento se ha utilizado desde la antigüedad. Se presenta naturalmente como mena o mineral de hierro y se le conoce con nombres como hematita, hematita roja, piedra sanguínea, etc. Embrutecida con arcilla o cuarzo, se le conoce como rojo de óxido, rojo de Persia o rojo español <sup>[30]</sup>.

##### 9.1.1.3 *Sombra natural*

Tierra natural, similar en composición a la del siena, pero con mayor contenido de manganeso. Con un color pardo oscuro y con tonalidades que varían del amarillento o verdoso al violáceo. No es completamente opaca. Pigmento permanente. Las mejores provienen de Italia, y la mejor de todas (sombra de Turquía) proviene de Chipre <sup>[30]</sup>.

#### **9.1.1.4 Sombra tostada**

Su preparación se obtiene calcinando la sombra natural. En comparación con éste, es mucho más caliente, de tonalidades más rojizas que verdosas, es más oscuro y un poco más transparente. En todos los demás aspectos se le atribuyen las mismas características que a la sombra natural <sup>[30]</sup>.

#### **9.1.1.5 Rojo de Cadmio**

El rojo de cadmio se compone de aproximadamente tres partes de sulfuro de cadmio (CdS) y dos partes de seleniuro de cadmio (CdSe). Estos pigmentos están disponibles en una variedad de matices, todos altamente permanentes. El cadmio actual se fabrica de la misma manera que el litopón y contiene sulfato de bario (el cadmio es un metal estrechamente relacionado con el zinc y ambos se encuentran en combinaciones químicas similares). Los grados más altos no contienen bario, pero las reglas de los estándares de color permiten la adición de 15% de sulfato de bario. Solo las pinturas al óleo y las acuarelas de la más alta calidad contienen rojo de cadmio químicamente puro. El rojo de cadmio es un pigmento inorgánico relativamente nuevo; introducido en Alemania por de Haan en 1907; utilizado en los Estados Unidos desde 1919 <sup>[30]</sup>.

#### **9.1.1.6 Rojo Bona 63:1**

El pigmento rojo Bona 63:1 es un colorante sintético que absorbe la luz ultravioleta. Por lo general, se usa en pinturas, tintas de impresión e impresión textil. Se puede fabricar con bajos niveles de impurezas siguiendo el proceso de fabricación adecuado. Las propiedades físicas de este pigmento se determinan mejor utilizando métodos analíticos como la cromatografía y la espectroscopia de resonancia magnética. Tiene una serie de isómeros que son difíciles de distinguir entre sí sólo mediante técnicas cromatográficas. Este pigmento suele tener aditivos como estabilizadores, dispersantes y extensores que afectan su desempeño en diferentes aplicaciones <sup>[31]</sup>.

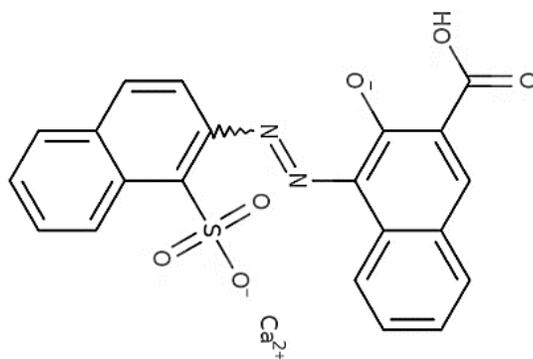


Figura 46 Estructura química del Rojo Bona 63:1

### 9.1.1.7 Rojo 3 Naftol

Es un pigmento sintético de la clase Azo. El pigmento, también conocido como rojo de toluidina, es una variedad de alto rendimiento. A medida que aumenta el tiempo de secado, su brillo disminuye y se vuelve turbio; Se utiliza principalmente para el secado al aire de pintura de PVC duro, tintas de impresión raramente utilizadas. Se puede utilizar en lápices de colores, acuarelas y pinturas al óleo y productos de caucho; también adecuado para pintar telas barnizadas, pinturas, plásticos y barnices, tuberías, artesanías y cosméticos [32].

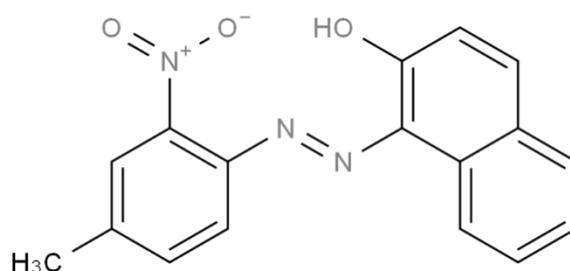


Figura 47 Estructura química del rojo 3 naftol

### 9.1.1.8 Rojo 6 Naftol

El pigmento rojo 6 es un tono escarlata brillante con una fuerte intensidad de color. Se utiliza principalmente para tintas de impresión, pinturas, acuarelas, pinturas. También se puede utilizar en recubrimientos para caucho, barnices naturales, cosméticos, pinturas y tintas de impresión [29].

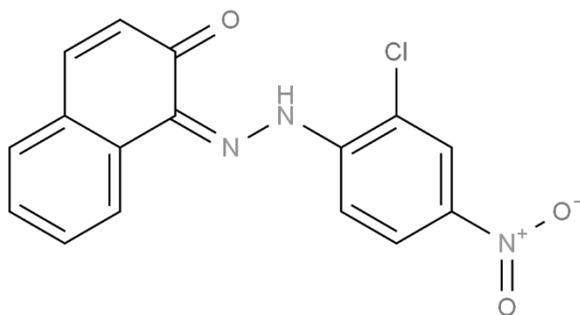


Figura 48 Estructura química del rojo 6 Naftol.

### 9.1.1.9 Bermellón / Cinabrio

Sulfuro mercúrico (HgS). Un pigmento de color rojo puro, brillante y muy opaco, con el se obtiene buenos resultados usándolo en óleo. Es el más pesado de todos los pigmentos, su durabilidad es variable, algunas variedades pueden volverse negras. Este cambio es el regreso del sulfuro de mercurio a su forma negra se debe a una alta exposición de la luz. Las mejores calidades se fabrican en Inglaterra, Francia y China. En la pintura al óleo es poco reactivo con otros colores permanentes, ni siquiera con el blanco de plomo. Recientemente se tiende a sustituirlo por el rojo de cadmio. El bermellón se usaba en China en tiempos muy antiguos. Las referencias europeas se remontan al siglo VIII; antes de esa época se utilizaba cinabrio, el bermellón en su forma de mineral natural de inferior calidad, hoy en día está en desuso. Sin embargo, las propiedades tanto físicas y químicas del cinabrio natural y el bermellón sintético, son prácticamente las mismas [29].

## 9.2 Amarillos

### 9.2.1.1 *Amarillo de cromo*

El amarillo cromo es uno de los pigmentos amarillos más importantes. Está compuesto por cromato de plomo ( $\text{PbCrO}_4$ ) y precipitados de sulfato de cromo, se puede lavar, secar y moler a partir de soluciones de plomo y cromo incluso hoy en día. Fue descubierto por primera vez en pruebas de laboratorio por el químico francés HENRI VAU-QUELIN en 1809. Tras el descubrimiento de grandes cantidades de mineral de cromita, se produjo en masa y unos diez años más tarde se introdujo en el mercado en forma de pigmento. El amarillo cromo ha sido ampliamente utilizado desde el siglo XIX. Los buenos amarillos de cromo modernos contienen solo una pequeña cantidad de sulfato de plomo. Es un pigmento poco estable a la luz y tóxico <sup>[30]</sup>.

### 9.2.1.2 *Amarillo de plomo estaño*

Se originó en París siguiendo una receta del siglo XIX y es uno de los pigmentos sintéticos más antiguos. El amarillo plomo  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  (Tipo I) es el color más claro de la pintura en oleo. Fue descubierto por Jacobi en 1941 en unas obras antiguas. Está estañado con plomo. Sus tonalidades claras van del amarillo limón al amarillo medio como el (Tipo II)  $\text{Pb}(\text{Sn}, \text{Si})\text{O}_3$  (dependiendo de las características del proceso de elaboración). Estos pigmentos se obtienen calcinando una mezcla de dos partes de dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y tres partes de minio ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) de plomo en un crisol cerrado a una temperatura entre los 650 - 800 °C. Se utilizó como pigmento en frescos y pinturas al óleo (especialmente entre 1500 y 1750), así como en el arte del vidrio y la cerámica <sup>[30]</sup>.

## 9.3 Verdes

### 9.3.1.1 Verde Viridian

Es un pigmento verde azulado intenso oscuro, compuesto por una mezcla de óxido de cromo hidratado y algo de anhídrido bórico ( $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[28]</sup>. Es un pigmento altamente permanente, excepto cuando se somete a temperaturas muy altas, con lo que se convierte en el verde de óxido de cromo anhidro. Lo fabricaron por primera vez Pannettier y Binet en París, en 1838, manteniendo el proceso en secreto por mucho tiempo. En 1859, Guignet hizo público el proceso y lo introdujo a los artistas; este pigmento se empezó a utilizar en Inglaterra en 1872 <sup>[29]</sup>.

### 9.3.1.2 Verde 8 / verde Hooker

Es un pigmento sintético del tipo orgánico cuya fórmula química es  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{FeN}_3\text{O}_6 \cdot \text{Na}$ , también conocido como verde Hooker. Es uno de los pigmentos complejos más antiguos de importancia comercial. Es ligeramente soluble en disolventes orgánicos. Su resistencia a la luz es poca, con una tonalidad opaca. Antiguamente se obtenía a partir de una mezcla de azul Prusia y una resina natural extraída de un árbol de la India. Se comercializaba en tonalidades amarillas y azules, ambas de tono oliváceo. No es un pigmento permanente, pero existe un pigmento parecido hecho a partir de azul de ftalocianina y amarillo de cadmio, que resulta en un pigmento aceptable y que ya se encontraba en uso antes de la creación del verde Hooker moderno <sup>[29]</sup>.

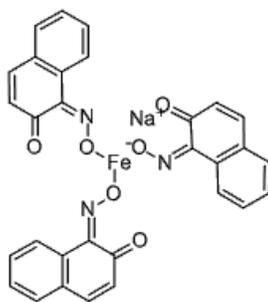


Figura 49 Estructura química del verde 8

### **9.3.1.3 Tierra Verde Bohemia / tierra verde vagone / tierra verde**

Tierra verde, tierra de bohemia, terre verde, tierra verde tostada es una arcilla natural cuya coloración se obtiene gracias a pequeñas cantidades de hierro y manganeso y cuya fórmula se expresa  $K (Mg, Fe^{2+}) (Fe^{3+}, Al) [Si_4O_{10}](OH)_2$ . Se encuentra en diversos lugares, y las de mejor calidad aparecen en pequeños depósitos y yacimientos. Los mejores grados de origen europeo son el de Bohemia (de tono verde puro), el de Verona (con un tono azulado) y el de Chipre (amarillento) mientras que el de Tirol (es un tono azulado pero opaco). Estas distinciones no se utilizan en América, donde no se reconocen tonalidades estándar. Existen también varias tonalidades americanas en el mercado. Es un pigmento muy transparente, con una capacidad de recubrimiento muy pobre; por lo tanto, tiene poco valor como color de cuerpo para pintura opaca al óleo, fue bastante popular en Italia desde tiempos antiguos, especialmente para temples y frescos. Absorbe particularmente bien los colorantes y por ello se ha usado como base para algunas lacas verdes [29].

### **9.3.1.4 Verde 12 naftol**

Creado por Otto Hoffmann en 1883 y todavía en uso hoy. Se utiliza principalmente para teñir en la industria textil y del papel, pero desde su descubrimiento temprano también se ha utilizado en suministros para artistas (acuarelas de Winsor y Newton). Aunque no es el tinte verde más estable, se valora como una alternativa a los tintes verdes naturales menos resistentes a la luz [33].

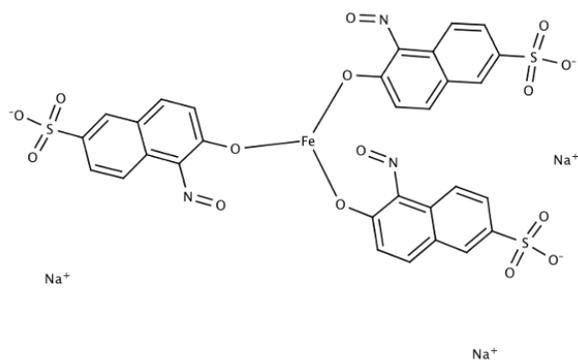


Figura 50 Estructura química del verde 12 naftol

### 9.3.1.5 Verde de París

El verde esmeralda, cuya composición es acetoarsenito de cobre,  $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , también conocido como verde de París o verde de Schweinfurt, se descubrió como resultado de intentar mejorar el verde de Scheele (que fue el primer pigmento de arsénico de cobre verde sintético que se introdujo en 1178). Tiene un color verde azulado inusualmente brillante a verde. Se introdujo entre 1800 y 1814 y ha estado disponible hasta hace poco tiempo. Estos compuestos ya no están actualmente disponibles como pigmentos para artistas, al menos en los Estados Unidos y Europa, debido a su extrema toxicidad. El verde de París y sus variaciones se utilizaron ampliamente en un momento como insecticidas, fungicidas y conservantes de la madera, al igual que los arseniatos de cobre. Ambos compuestos aún pueden usarse para estos fines en algunos países. El mineral de arsenito de cobre natural ( $\text{CuAs}_2\text{O}_4$ ), es extremadamente raro. No hay acetoarsenito de cobre de origen natural [34].

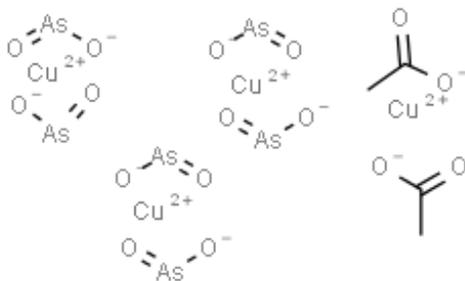


Figura 51 estructura química del verde de Paris

## 9.4 Azules y Turquesas

### 9.4.1.1 Azul ultramar

Este color se obtuvo originalmente moliendo lapislázuli, una piedra semipreciosa, y refinándola en un proceso complejo para eliminar toda la piedra gris que normalmente mancharía. El lapislázuli ultramar es en realidad un azul muy profundo con un tono casi uniforme. Se encuentra en monumentos asirios y babilónicos, pero solo como gema y decoración. En Europa, comenzó a usarse como pigmento en el siglo XII; siempre ha sido una de los materiales de pintura más caros y valiosos. El lapislázuli se encuentra en Persia, Afganistán, China y varios otros países, generalmente como granos azules y vetas ubicadas en rocas grises.

Desde 1828, el azul ultramar vendido comercialmente es un producto hecho de manera artificial, calentando arcilla, sosa, azufre y carbón en un horno. El color del compuesto resultante se debe al azufre coloidal, la fórmula química del azul ultramar es  $\text{Al}_6\text{Na}_6\text{O}_{24}\text{S}_3\text{Si}_6$ . Los mejores ultramarinos estadounidenses se fabrican en una variedad de tonos, desde el verdadero azul ultramar hasta la imitación de cobalto y turquesa, más como el verde <sup>[30]</sup>.

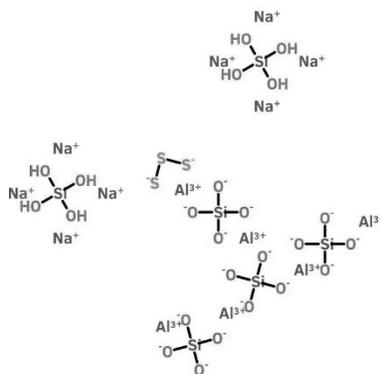


Figura 52 Estructura química y arreglo cristalino del azul ultramar

#### 9.4.1.2 Azul de Prusia

El azul de Prusia es un pigmento azul oscuro producido por la oxidación de sales de ferrocianuro ferroso. Tiene la fórmula química  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ . Fue un pigmento introducido a principios del siglo XVIII, se considera como el primer pigmento sintético moderno, es un pigmento ampliamente utilizado y existen muchas variedades disponibles. Después de 1730 se generalizó su fabricación. La adición de diluyentes como el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) o el sulfato de calcio dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) proporciona variaciones, lo que lleva a una serie de pigmentos a veces llamados azules de Brunswick (Hasluck, 1916). El azul de Prusia fue ampliamente utilizado en el pasado; Sin embargo, después de 1970, ha sido reemplazado como pigmento de artistas por el azul de ftalocianina. Azul de hierro es el término genérico que ahora se usa para todos los tipos de azul de Prusia. Los azules de hierro tienen una amplia diversidad de matices y propiedades de manejo debido a la variedad de procesos de fabricación, aunque todas las modificaciones son químicamente similares [35].

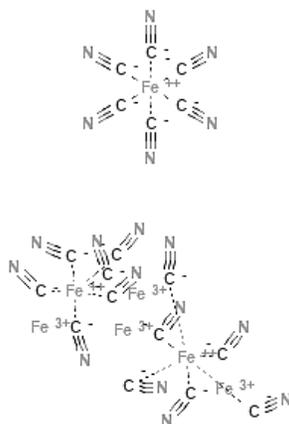


Figura 53 Estructura química del azul de Prusia

### 9.4.1.3 Azul de ftalocianina

La ftalocianina de cobre (CuPc), también llamada azul de ftalocianina, azul de ftalo, es un pigmento azul intenso brillante, cristalino de un tono cian o verdoso y sintético del grupo de los tintes de ftalocianina, cuyas propiedades y efectos de color son muy parecidos a los del azul Prusia, incluyendo su reflejo bronceado y su gran poder de tinción cuando se usa en forma concentrada. Es un pigmento permanente en todas las técnicas pictóricas, y a lo largo del tiempo ha sustituido las paletas al azul Prusia <sup>[29]</sup>. Se produjo por primera vez en 1927 por medio de la reacción de cianuro de cobre (I) y o-dibromobenceno, dando como principal producto ftalonitrilo (incoloro), con subproductos de tonalidades azul oscuro. Años más tarde, los empleados de la Scottish Dye observaron que la formación de una pequeña cantidad de ftalocianina en la síntesis de ftalimida por la reacción de anhídrido ftálico y amoníaco en presencia de hierro metálico. Finalmente, en 1937 DuPont comenzó a fabricar azul de ftalocianina de cobre en Estados Unidos con el nombre de azul Monastral <sup>[36]</sup>.

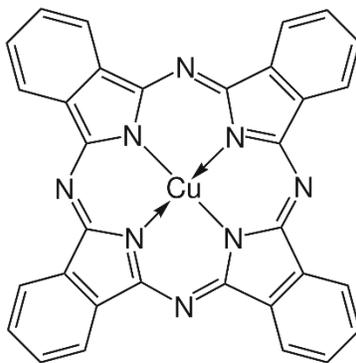


Figura 54 Estructura química del azul de ftalocianina

## 9.5 Violetas y morados

### 9.5.1.1 Violeta ultramar

Este pigmento presenta un color violeta-rosa y se obtiene durante la preparación del azul de ultramar, al mezclar este último con cloruro de amonio o ácido clorhídrico a altas temperaturas. Es un pigmento estable, pero con escasa resistencia, rara vez se utiliza en pinturas. Sus propiedades físicas, químicas y pigmentarias son similares a las del azul ultramar [29].

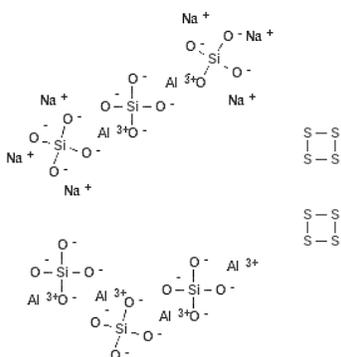


Figura 55 Estructura química del violeta ultramar

### 9.5.1.2 Violeta de metilo

El violeta de metilo es un pigmento orgánico cuya fórmula es  $C_{24}H_{28}N_3Cl$ . Se utiliza en aplicaciones de tintas a base de agua. Tiene una buena resistencia al agua,

aceites, ácidos y álcalis. Obtiene diferentes tonalidades en presencia de distintos medios ácidos o básicos, se utiliza principalmente para colorear no textiles, como la fabricación de pigmentos orgánicos y tintes solventes. También se puede utilizar como indicador o para teñir papel, cuero y partes biológicas, así como coloración de película y barniz [37].

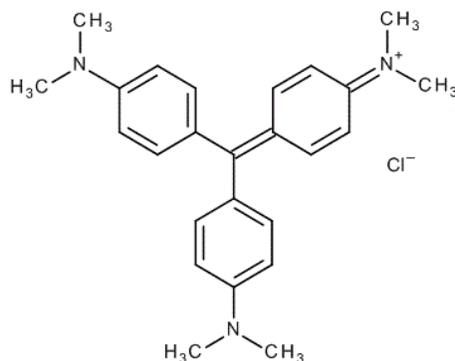


Figura 56 Estructura química del violeta de metilo

## 9.6 Negros

### 9.6.1.1 Negro de Humo

El negro de humo de pino ha sido utilizado desde la edad de piedra en pinturas rupestres, en pintura artística e industrial. En los 2000 a.C ya existían en China elaborados procesos para su obtención con el cual se fabricaba la tinta china. En Europa en el siglo XVIII su obtención era a partir de resinas de pino o aceites. Según la procedencia del material base se diferencia entre el negro de humo de gas, de madera y petróleo o de llama.

Es un pigmento de grano muy fino y de poder colorante muy alto. Las pinturas al óleo a base de negro de humo secan muy lentamente a causa de que el pigmento demanda una gran cantidad de aceite. Es un pigmento muy estable a la luz y poco reactivo a los ácidos, bases y muchos productos químicos. Los negros de humo de también sirven como colorantes en las acuarelas y en la tinta china. Este pigmento se obtiene a partir de la calcinación y filtrado de madera, entre más resino sea el pino del que se obtiene se tendrán clases de grises con menos fijación cromática<sup>[30]</sup>.