



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES**

**Desarrollo de pigmentos híbridos usando la metodología de
elaboración del azul maya y con propiedades similares**

TESIS:

**Que para obtener el título de Maestro en Ciencias de los
Materiales**

Presenta:

Ing. Jesus Benjamín Ortega Lazcano

Directores:

Dr. Ventura Rodríguez Lugo

Dr. Eleazar Salinas Rodríguez

julio 2019

*Ya perdoné errores casi imperdonables. Trate de sustituir personas insustituibles
de olvidar personas inolvidables. Ya hice cosas por impulso.*

Ya me decepcioné con algunas personas, mas también yo decepcioné a alguien.

Ya abracé para proteger. Ya me reí cuando no podía.

Ya hice amigos eternos. Ya amé y fui amado, pero también fui rechazado.

Ya fui amado y no supe amar. Ya grité y salté de felicidad.

Ya viví de amor e hice juramentos eternos, pero también los he roto y muchos.

Ya lloré escuchando música y viendo fotos. Ya llamé sólo para escuchar una voz.

*Ya me enamoré por una sonrisa. Ya pensé que iba a morir de tanta nostalgia
y...*

Tuve miedo de perder a alguien especial y terminé perdiéndolo

¡pero sobreviví!, ¡y todavía vivo!

No pasó por la vida, y tú tampoco deberías sólo pasar... ¡Vive!

Bueno es ir a la lucha con determinación, abrazar la vida y vivir con pasión.

*Perder con clase y vencer con osadía, porque el mundo pertenece a quien se
atreve y la vida es mucho más para ser insignificante.*

- Charles Chaplin



Mineral de la Reforma, Hgo., a 20 de mayo de 2019

Número de control: ICBI-D/481/2019
Asunto: Autorización de impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el comité revisor asignado al C. Jesús Benjamín Ortega Lazcano, alumno de la Maestría en Ciencias de los Materiales con número de cuenta 194992, se le autoriza la impresión del proyecto de tesis titulado " Desarrollo de pigmentos híbridos usando la metodología de elaboración del Azul Maya y con propiedades similares" en virtud de que se han efectuado las revisiones y correcciones pertinentes.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del comité revisor.

PRESIDENTE	Dr. Eleazar Salinas Rodríguez
SECRETARIO	Dr. Juan Hernández Ávila
VOCAL	Dr. Ventura Rodríguez Lugo
SUPLENTE	Dra. María Isabel Reyes Valderrama

Sin otro particular reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI

ORSC/IBO



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Este trabajo fue realizado en las instalaciones de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en los laboratorios de Materiales Avanzados del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales bajo la asesoría del Dr. Ventura Rodríguez Lugo y el Dr. Eleazar Salinas Rodríguez; en las instalaciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), en los laboratorios de Microscopia Electrónica de Transmisión, Microscopia Electrónica de Barrido, Difracción de rayos X y Biomateriales bajo la asesoría del Dr. Demetrio Mendoza Anaya adscrito al Departamento de Tecnología de Materiales.

Agradecimientos:

A Dios, por ser el inspirador y darme fuerza para continuar en este proceso de obtener uno de mis anhelos más deseados.

A mis padres porque, aunque digan que la mejor herencia que nos pueden dejar los padres son los estudios, no creo que sea el único legado del cual yo particularmente me siento muy agradecido, ellos me han permitido trazar mi camino y caminar con mis propios pies. Ellos son mis pilares de vida, les dedico este trabajo de Grado. Gracias Mamá y Papá.

A mis hermanos, Aunque en la mayoría de las veces parece que estuviéramos en una batalla, hay momentos en los que la guerra cesa y nos unimos para lograr nuestros objetivos. Gracias por no solo ayudarme en gran manera a concluir el desarrollo de esta tesis, sino por todos los bonitos momentos que pasamos en el proceso.

A mi Abuelita que durante mis estudios de Maestría me apoyo, me abrió las puertas de su casa, que junto a mis padres se hacía presente cuando más la necesitaba, puedo decir plenamente que eres además de mi abuelita, mi segunda madre, los valores y los aportes que has realizado para mi vida son simplemente invaluables, gracias abue, te quiero.

Al Dr. Ventura, a quien le debo gran parte de mis conocimientos, por la orientación y ayuda que me brindo para la realización de esta tesis, por su apoyo y amistad que me permitieron aprender mucho más que lo estudiado en el proyecto, gracias por prepararme para un futuro competitivo no solo como el mejor profesionista sino también como mejor persona.

Al Dr. Eleazar por su apoyo, paciencia y compartir su gran experiencia conmigo, por la confianza que me ha brindado y por ultimo agradecerle el interés y motivación que me dio para realizar esta investigación y continuar con un doctorado.

Al Dr. Juan a quien considero una gran persona y una persona muy sensible pendiente de los aspectos más humanos entusiasta y optimista que me brindo su invaluable apoyo y confianza.

A la Dra. Isabel por su inestimable ayuda y paciencia desde mis primeros pasos en este mundo de los materiales. Sus aportaciones a esta tesis han sido de mucha importancia, por transmitirme su experiencia en el campo de las ciencias químicas, por su interés y confianza.

Al Dr. Demetrio que confió en mí, me abrió las puertas de su laboratorio, tuvo la paciencia suficiente para orientarme a la hora de usar los equipos, me facilitó las herramientas de análisis necesarias para la realización de esta tesis.

A mis compañeros de posgrado y amigos por los buenos momentos que compartimos, por los momentos que me explicaron el uso de equipos, teorías o fundamentos para la realización de esta tesis, por sus ánimos y apoyo incondicional, infinitas gracias.

A las instituciones que han hecho posible la realización del trabajo presentado en esta tesis, por la ayuda económica brindada, por el Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

Finalmente, pero no menos importante, a mis profesores, que marcaron con sus enseñanzas mi futuro, que han creído en mí como un profesional de confianza y que siempre han estado ahí para darme una mano de ayuda.

RESUMEN

En este trabajo se realizó el estudio de pigmentos procedentes de pinturas murales obtenidas de conjuntos conventuales del estado de Hidalgo con la finalidad de conocer la composición de sus materiales, identificar sus características estructurales y propiedades por medio de técnicas analíticas modernas. Se estudiaron los pigmentos azul, ocre, rojo y negro de la época Virreinal (1521-1821 d.C.), obteniendo información en cuanto a los materiales usados, evolución tecnológica, trasfondo mineralógico, intercambio cultural y proveniencia, todo esto con la finalidad de entender los mecanismos y procesos fisicoquímicos con los cuales se pudieron realizar estas pinturas, con la finalidad de obtener nuevos pigmentos similares o mejores propiedades que el azul maya. La exposición al ambiente de las pinturas murales desde su liberación, ha ocasionado cambios en sus materiales con el consecuente deterioro. Sin embargo, ha sido notoria la estabilidad de algunos pigmentos, especialmente del conocido como Azul Maya, debido a que presenta extraordinaria resistencia a ácidos y álcalis diluidos, al agua regia, disolventes, agentes oxidantes y reductores, al calor moderado y a la biocorrosión, motivo por el cual se enfatizó su estudio. Se sintetizaron en laboratorio el pigmento azul maya, con los procedimientos descritos en diferentes referencias (utilizando hojas de la planta indigofera suffruticosa), hasta lograr la obtención de un pigmento estable, incluso al ataque del agua regia, una vez realizado esto sintetizaremos dos pigmentos obtenidos de dos plantas de la familia fabaceae que son la Curcuma Longa y Bixa Orellana, obteniendo dos nuevos pigmentos que posean propiedades similares a o mejores al azul maya.

SUMMARY

In this work, the study of pigments from walls obtained from conventual sets of the state of Hidalgo will be carried out in order to know the composition of their materials, identify their structural characteristics and properties by means of modern analytical techniques. The blue, ocher, red and black pigments of the Viceroyalty period (1521-1821 AD) were studied, obtaining information about the materials used, technological evolution, mineralogical background, cultural exchange and provenience, all with the purpose of understanding the physicochemical mechanisms and processes with which these paintings could be made, in order to obtain new pigments of equal or better properties than Mayan blue. The exposure to the environment of these mural paintings since their release, has caused changes in their materials with the consequent deterioration. However, the stability of some pigments, especially the one known as Mayan Blue, has shown remarkable resistance to diluted acids and alkalis, to water regia, solvents, oxidizing and reducing agents, to moderate heat and biocorrosion, which is why his study was emphasized, the Mayan blue pigment will be synthesized in the laboratory, with the procedures described in different historical sources (using leaves of the *indigofera suffruticosa* plant), until obtaining a stable pigment, even at attack of the water regia, once this is done we will synthesize two pigments obtained from two plants of the fabaceae family that are the *Curcuma Longa* and *Bixa Orellana*, obtaining two new pigments that have properties similar to or better than Mayan blue.

Lista de acrónimos y simbología

%P	%de pureza.
°	Grado.
°C	Centígrados.
¹ H	Protón Hidrogeno
Å	Angstrom.
a.C.	Antes de Cristo.
AAQ	Área académica de química.
Amp.	Ampere.
ASTM	American Society for Testing and Materials
cm	centímetros.
<i>d</i>	doblete.
d. C.	Después de Cristo.
D.	Destilado.
<i>dd</i>	doble doblete.
Di	dioctaédrico.
DRX.	Difracción de rayos X.
EDS.	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.
g	Gramos.
h.	Horas.
IRTF.	Infrarrojo con transformada de Fourier.
Kg	kilogramos.
Kv.	Kilovolts.

L	litros.
m	Metro.
m	Multiplete.
MEB.	Microscopia electrónica de barrido.
MET.	Microscopia electrónica de transmisión.
ml	mililitros.
mm	milímetros.
nm	Nanómetros.
pH	Potencial de hidrogeno.
RMN.	Resonancia magnética nuclear.
rpm.	Revoluciones por minute.
s.	Segundo.
T	Temperatura.
Tr	trioctaédrico.
UV.	Ultravioleta.
Y	luminancia o iluminación.
Z	carga por fórmula unitaria.
δ	Modo vibracional de torsión.
Θ	Theta.
λ	Longitud de onda.
μm	Micrómetros.
v	Modo vibracional de estiramiento.
ρ	Modo vibracional de flexión.

INDICE	
Resumen	7
Summary	8
introducción	1
Capítulo I. Antecedentes	5
1.1. El arte prehispánico y la pintura mural.....	6
1.1.1. Desarrollo de la pintura mural y sus materiales	7
1.1.2. La técnica al fresco y la pintura mural prehispánica.....	9
1.1.3. Agentes deteriorantes de la pintura mural.....	13
1.1.4. Procedencia de las muestras de pintura mural	16
1.2. Importancia del pigmento azul maya	19
1.2.1. Matriz arcillosa	21
1.2.2. Tinte orgánico	24
1.3. Arcillas y minerales relacionados.....	31
1.3.1. Clasificación de las arcillas	33
1.3.2. Propiedades de las arcillas	35
1.4. Pigmentos y tintes	37
1.4.1. Pigmentos	38
1.4.2. Tintes	40
1.5. El color.....	41
1.5.1. Definición de color.....	43
1.5.2. Causas del color.....	43
1.5.3. Medición de color en sólidos opacos.....	45
1.6 Materiales híbridos	48
1.6.1. Clasificación de híbridos.	49
1.6.2. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos.....	52
OBJETIVOS:	53
Objetivo General:.....	53
Objetivos Particulares:.....	53
Capítulo II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	54
2.1. Muestreo.....	55
2.2. Técnicas de caracterización	56
2.2.1. Espectrofotometría de color	56

2.2.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDS)	56
2.2.3. Difracción de rayos-X.....	57
2.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier acoplado con Raman.....	57
2.2.5 Resonancia Magnética Nuclear	58
2.2.6 Microscopia electrónica de transmisión.....	59
2.3. Reactivos y disolventes	60
2.4 Procedimiento Experimental	61
2.5 Reproducción de pigmentos	62
2.5.1. Obtención el Índigo	62
2.5.2. Síntesis de la Cúrcuma y el Achiote:.....	63
2.5.3. Creación del híbrido	63
Capítulo III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
3.1 Muestras Arqueológicas	69
3.1.1 Espectrofotometría	69
3.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido - EDS.	71
3.1.3. Difracción de rayos X	78
3.1.4. Microscopia Electrónica de Transmisión:	80
3.1.5. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier	80
3.2. Síntesis, caracterización de materias primas y desarrollo del híbrido.....	84
3.2.1. Espectrofotometría de color	84
3.2.2. Palygorskita.....	86
3.2.2.1. Microscopia electrónica de barrido - EDS	86
3.2.2.2. Difracción de rayos X.	88
3.2.2.3. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier de la palygorskita	88
3.2.2.4. Espectroscopia Raman	89
3.2.3. Índigo	90
3.2.3.1. Microscopia electrónica de barrido – EDS del índigo	90
3.2.3.2. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier del índigo... ..	92
3.2.3.3. Espectroscopia Raman del índigo.....	93
3.2.3.4. Resonancia magnética nuclear del índigo.....	93

3.2.3.5. Microscopia Electrónica de Barrido – EDS del híbrido palygorskita- índigo.	94
3.2.3.6. Difracción de rayos X del híbrido azul	97
3.2.3.7. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	98
3.2.3.8. Uv-Vis del híbrido azul	100
3.2.4. Cúrcuma.....	101
3.2.4.1. Microscopia electrónica de barrido – EDS de la cúrcuma	101
3.2.4.2. Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier de la cúrcuma	102
3.2.4.3. Espectroscopia Raman de la cúrcuma.....	103
3.2.4.4. Resonancia magnética nuclear de la cúrcuma.....	104
3.2.4.5. Microscopia Electrónica de Barrido – EDS del híbrido palygorskita – cúrcuma	105
3.2.4.6. Difracción de rayos X del híbrido amarillo	107
3.2.4.7. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	109
3.2.4.8. Uv-Vis del híbrido amarillo	110
3.2.5. Achiote	112
3.2.5.1. Microscopia electrónica de barrido – EDS del achiote	112
3.2.5.2. Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier del achiote	113
3.2.5.3. Espectroscopia Raman del achiote	114
3.2.5.4. Resonancia magnética nuclear del achiote	115
3.2.4.5. Microscopia Electrónica de Barrido – EDS del híbrido palygorskita – achiote.....	116
3.2.5.6. Difracción de rayos X del híbrido rojo.....	118
3.2.5.7. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier del pigmento rojo.	119
3.3.5.8. Uv-Visible del híbrido rojo	121
3.3.6. Espectrofotometría de color del híbrido.....	122
3.3.6 Simulación Molecular	124
CAPÍTULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS	130
CONCLUSIONES	147
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150
COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES	161

ÍNDICE DE FIGURAS CAPÍTULO I ANTECEDENTES

Figura 1.1. Pintura mural del Ex convento de San Nicolás de Tolentino Actopan Hidalgo: a) sacristía b) cubo de la escalera c) capilla abierta d) bóveda principal e) bóvedas del deambulatorio.	18
Figura 1. 2. Esquemas estructurales de la palygorskita en (001); a) monoclinica y b) ortorrómbica.	22
Figura 1.3. Esquemas estructural ortorrómbico de la sepiolita en 001.	24
Figura 1. 4. Proceso de extracción del índigo.	26
Figura 1. 5. Componentes de la Cúrcuma.	27
Figura 1.6. Estructura de la Curcumina.	28
Figura 1.7. Relación entre la Curcumina y el Ácido Ferúlico.	28
Figura 1.8. Análogos monocarbonílicos de la Curcumina.	29
Figura 1.9. Los dos tautómeros de la Curcumina.	29
Figura 1.10. Estructura química de los apocarotenoides cis-norbixina (A) y cis-bixina (B), que son los principales pigmentos en el pericarpio de las semillas de Achiote.	30
Figura 1.11. Unidades estructurales básicas de las arcillas: a) tetraedro b) octaedro.	33
Figura 1. 12. Estructuras T-O (1: 1) y T-O- T (2:1).	33
Figura 1.13. Distribución espectral de la región visible en espectro electromagnético.	43
Figura 1.14. Diagrama de cromaticidad CIE 1964.	46
Figura 1.15. Curvas de reflectancia: a) pigmentos amarillo, naranja y rojo b) pigmentos azules.	47

ÍNDICE DE FIGURAS CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 2. 1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.	61
Figura 2.2. Estructura de la Palygorskita obtenida con Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.	65
Figura 2.3. Estructura de una molécula de Índigo obtenida con Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.	66
Figura 2.4. Estructura de molécula de Curcumina obtenida con Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.	66
Figura 2.5. Estructura de una molécula de bixina obtenida con Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.	67

ÍNDICE DE FIGURAS CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Figura 3.1. Ubicación de las coordenadas de cromaticidad de los pigmentos del Ex convento de San Nicolás de Tolentino en el diagrama CIE 1964.	70
Figura 3.2. Distribución Espectral de energía en la Región de luz visible de Pigmentos del Ex convento de San Nicolás de Tolentino.	71

Figura 3. 3. Micrografía de fibras de palygorskita donde se muestran las áreas localizadas para el análisis EDS.	72
Figura 3. 4. Micrografía del pigmento rojo donde se muestran las áreas localizadas para el análisis EDS.	73
Figura 3. 5. a) Micrografía del pigmento negro y b) pigmento gris donde se muestran las áreas localizadas para el análisis EDS.	74
Figura 3. 6 Micrografía de pigmento blanco donde se muestran las áreas localizadas para el análisis EDS.	74
Figura 3.7. a) b) c) Micrografías típicas de pigmento azul del Ex convento de San Nicolás de Tolentino, d) espectro EDS de las fibras.	75
Figura 3.8. Micrografías típicas de pigmento ocre del Ex convento de San Nicolás de Tolentino, d) espectro EDS de las fibras.	76
Figura 3. 9. Micrografías típicas de pigmento rojo, d) espectro por EDS de los aglomerados.....	77
Figura 3.10. Mapeo elemental de una muestra de pigmento rojo del ex convento de San Nicolás de Tolentino.....	78
Figura 3.11. Difractograma de rayos X del pigmento azul.....	79
Figura 3.12. Difractograma de rayos-X del pigmento rojo.	79
Figura 3.13. Imagen del pigmento azul M1 donde se observan un grupo de fibras.	80
Figura 3.14. Espectros de absorción infrarroja de los pigmentos: a) azules b) ocre c) rojo.	82
Figura 3.15. Distribución espectral en la región visible del pigmento sintetizado Índigo, Cúrcuma, el Achiote y Palygorskita.	85
Figura 3. 16. Ubicación de las coordenadas de cromaticidad de los pigmentos del Ex convento de San Nicolás de Tolentino en el diagrama CIE 1964.	86
Figura 3.17. Micrografía de palygorskita.	87
Figura 3.18. Espectro de DRX de palygorskita.....	88
Figura 3.19. Espectro de infrarrojo de la palygorskita.	89
Figura 3. 20. Espectro Raman correspondiente a la palygorskita.	90
Figura 3. 21. Micrografía del índigo.....	91
Figura 3. 22. Espectro de infrarrojo correspondiente al índigo.....	92
Figura 3. 23. Espectro Raman correspondiente al Índigo.	93
Figura 3.24. Espectro de ¹ H del Añil.	94
Figura 3. 25. Micrografías, pigmento azul a) 0.1g b) 0.25g y c) 0.5g d) 0.75g e) 1g de concentración de colorante.  área donde se obtuvo el análisis EDS.....	96
Figura 3. 26. Difractogramas del híbrido azul a) diferentes concentraciones y b) ampliación del híbrido con 1 g de pigmento mostrando los principales planos cristalográficos.	98
Figura 3. 27. Espectros de Infrarrojo del híbrido palygorskita-índigo.....	99
Figura 3. 28. Espectro UV-Visible de índigo sometido a degradación en diferentes medios.....	100
Figura 3. 29. Micrografía de Cúrcuma.....	102

Figura 3. 30. Espectro de Infrarrojo correspondiente a la cúrcuma.....	103
Figura 3.31. Espectro Raman correspondiente a la cúrcuma.	104
Figura 3. 32. Espectro de ¹ H de la Cúrcuma.	105
Figura 3. 33. Micrografías, pigmento amarillo a) 0.1g b) 0.25g y c) 0.5g d) 0.75g e) 1g contracciones de pigmento amarillo.	107
Figura 3.34. Difractogramas del híbrido amarillo a diferentes concentraciones mostrando los principales planos cristalográficos.	108
Figura 3. 35. Espectro de Infrarrojo del híbrido palygorskita-cúrcuma.	110
Figura 3.36. Espectro UV-Visible de cúrcuma sometido a degradación en diferentes medios.	111
Figura 3.37. Micrografía del Achiote.....	112
Figura 3. 38. Espectro de Infrarrojo Correspondiente al Achiote.....	114
Figura 3.39. Espectro Raman correspondiente al Achiote.	115
Figura 3.40. Espectros de ¹ H del Achiote a) norbixina y B) bixina.	116
Figura 3.41 Distribución Espectral de energía en la región visible de híbridos. ..	117
Figura 3.42. Micrografías, pigmento Rojo a) 0.1g b) 0.25g y c) 0.5g d) 0.75g e) 1g cristales fibrosos a diferentes amplificaciones.....	118
Figura 3.43. Difractogramas del híbrido rojo a diferentes concentraciones mostrando los principales planos cristalográficos.	119
Figura 3.44. Espectro de Infrarrojo del híbrido palygorskita-achiote.....	120
Figura 3.45. Espectro UV-Visible del Achiote sometido a degradación en diferentes medios.....	121
Figura 3.46 Coordenadas de cromaticidad (x, y) ubicadas en una región del diagrama CIE 1964.	123
Figura 3.47. Distribución espectral en la región visible de los híbridos a diferentes concentraciones.	124
Figura 3.48. La estructura de palygorskita; la celda unitaria está marcada por Las líneas continuas.	125
Figura 3.49. Estructura cristalina del índigo que muestra (A)vista superior de una lámina de índigo, (B) vista lateral de dos láminas de índigo, y (C) vista frontal de la celda que forma las moléculas de índigo.	126
Figura 3. 50. Estructura del polimorfo de la Curcumina.	127
Figura 3. 51. Estructura del Achiote mostrando la cis-bixina y trans-norbixina. ..	127
Figura 3.52. Yuxtaposición y encapsulación de la molécula de índigo dentro de la Palygorskita ranuras superficiales (a) y micro-túneles (b y c) respectivamente. .	128
Figura 3.53. Ampliación de la estructura de Azul Maya proyectada en el plano (001).	129

ÍNDICE DE TABLAS CAPÍTULO I ANTECEDENTES

TABLA 1.1. Técnicas Pictóricas (técnica - aglutinante - soporte).....	8
TABLA 1.2. Pigmentos usados en la técnica al fresco.	10
TABLA 1.3. Pintura mural prehispánica en México (Cronología).	11
TABLA 1.4. Pintura mural con pigmentos novohispanos en ex conventos del estado de Hidalgo (Cronología).....	12
TABLA 1.5. Agentes deteriorantes de la pintura mural.	14
TABLA 1.6. Composición de la Cúrcuma.	27
TABLA 1.7. Clasificación estructural de las arcillas.....	34
TABLA 1.8. Propiedades de las arcillas.	35
TABLA 1.9. Clasificación de los pigmentos según su origen.....	39
TABLA 1.10. Clasificación de los tintes según su origen.	41
TABLA 1.11. Causas del color.	44
TABLA 1.12. Algunos iones metálicos que producen color.	45

ÍNDICE DE TABLAS CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

TABLA 2.1. Ex convento de San Nicolás de Tolentino Actopan.	55
TABLA 2.2. Preparación con Indigofera Suffruticosa.	64
TABLA 2.3. Preparación con Cúrcuma Longa.....	64
TABLA 2.4. Preparación con Bixa Orellana.	64

ÍNDICE DE TABLAS CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

TABLA 3.1. Coordenadas de cromaticidad en pigmentos del ex convento de San Nicolás de Tolentino.....	69
TABLA 3.2. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras azules del ex convento de San Nicolás de Tolentino.	72
TABLA 3.3. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras rojas del ex convento de San Nicolás de Tolentino.	73
TABLA 3.4. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras de pigmento negro y gris del ex convento de San Nicolás de Tolentino.	73
TABLA 3.5. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en la muestra de pigmento blanco del ex convento de San Nicolás de Tolentino.	74
TABLA 3.6. Frecuencias de absorción infrarroja de los pigmentos del ex convento de San Nicolás de Tolentino.....	83
TABLA 3.7. Coordenadas de cromaticidad.	85
TABLA 3.8. A) Composición elemental (%) determinado a través de EDS en la muestra de palygorskita. b) y tamaño de partícula.	87
TABLA 3.9. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en la muestra de índigo. b) y tamaño de partícula.	91
TABLA 3.10. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras del híbrido azul.	95

TABLA 3.11. Máximos de longitud de onda del índigo en diferentes medios.....	101
TABLA 3.12. a) Composición elemental (%) determinado a través de eds en la muestra de .b) y tamaño de partícula.....	102
TABLA 3. 13. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras del híbrido amarillo.	106
TABLA 3.14. Máximos de longitud de onda de la cúrcuma en diferentes medios.	111
TABLA 3.15. a) Composición elemental (%) determinado a través de eds en la muestra de achiote.b) y tamaños de partículas.....	113
TABLA 3.16. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras de los híbridos rojos.....	117
TABLA 3.17 Máximos de longitud de onda de la cúrcuma en diferentes medios.	121
TABLA 3.18. Coordenadas de cromaticidad de los híbridos.	122

INTRODUCCIÓN

Desde la más remota antigüedad y con el fin de prolongar la vida útil de sus satisfactores, el hombre conserva aquello que le es provechoso e indispensable para su sobrevivencia y bienestar. De esta forma, el hombre salvaguarda su patrimonio, producto heredado de sus ancestros como parte de la actividad y cultura humana [1, 2]. Alfonso Caso, uno de los arqueólogos más notables de México, invitó a reflexionar sobre los valores del patrimonio cultural; frecuentemente le preguntaron si debían conservarse los restos de las civilizaciones antiguas o los monumentos coloniales y él respondía con otra pregunta que siempre debería hacerse ¿destruiríamos un libro original y único en el que se describiera el modo de vida de nuestros padres, en el que se explicara cómo fueron inventados los instrumentos que ahora usamos, como se empezaron a cultivar las plantas que ahora nos alimentan, en suma la historia de nuestra cultura? [3].

Los objetos ligados a los antecedentes culturales de la humanidad se distinguen de un todo por su importancia y significado trascendental para el individuo, grupo, nación o para la humanidad como un prototipo de valores culturales cuya finalidad es transmitir a las generaciones venideras los conocimientos, valores, conceptos, sentimientos y pensamientos abstractos representados por estas porciones de materia. Sin excepción, todos los objetos y artefactos creados por el hombre tienen principios operacionales utilitarios, significado y sensibilidad estética relacionados a su vez con un diseño propósito utilitario, social o ideológico [1]; por esta razón, organismos Internacionales, museos, universidades y la sociedad muestran gran preocupación por la conservación y preservación del patrimonio cultural de la humanidad [4]. Actualmente, el avance tecnológico y científico apoya fuertemente la investigación de los vestigios materiales de las culturas antiguas y de épocas remotas por medio de la ciencia denominada Arqueometría, que representa la interface entre la historia del arte y la arqueología con las ciencias naturales, la física experimental moderna y la química analítica [5, 6].

En el caso de la pintura se han desarrollado técnicas para el análisis e identificación de pigmentos orgánicos [7, 8], e inorgánicos [9, 10], tintes [11, 12], aglutinantes [13, 14, 15] y morteros por medio de activación neutrónica [9] (AAN), Difracción de

Rayos-X [13, 18] (DRX), fluorescencia de rayos-X [16, 17] (FRX), Reflexión Total por Fluorescencia de Rayos X [19,20], Espectrometría Raman [7, 8, 11, 19, 20] (R), Emisión de Rayos-X inducidos con protones [21, 22, 1-23] (PIXE), Espectroscopia Infrarrojo (IRTIF) [13, 17] y Microscopia Electrónica de Barrido [14, 17, 19, 25] (MEB). En particular, el uso de la microscopia electrónica se ha extendido en varios campos de las ciencias naturales, especialmente a la ciencia de materiales [26] llegando a ser una herramienta importante por las posibilidades de obtener una caracterización química y cristalográfica; basta recordar una contribución muy significativa a la mineralogía en la que se estudió cuidadosamente por microscopia electrónica, material lunar traído por los astronautas del Apollo 11 en 1969 [27].

El estudio y caracterización de los componentes de una pintura tienen como propósito responder preguntas relacionadas con la reconstrucción de la paleta cromática de algún artista en particular [11, 19, 20] o la identificación de las manos de iluminadores en breviarios antiguos [20], determinar autenticidad [11, 19] o proveniencia [20] e identificar los productos de alteración [19, 22] y deducir los mecanismos de deterioro [22], a fin de conocer las causas que lo producen, diseñando nuevos métodos de tratamiento para controlar la acción de los agentes de deterioro [1, 7], otras razones son la obtención de información histórica de las relaciones entre poblaciones [19, 23, 25, 28], información para entender el trasfondo mineralógico de ciertas áreas geológicas [25, 29], rutas de comercio [9, 19, 28, 29], migración de grupos culturales [29] y proveer conocimiento de la evolución tecnológica [9, 13, 16, 19, 30]. Recientemente se han realizado estudios sobre los aspectos fisicoquímicos y estructurales, relacionados con el precipitado, irreversible y muchas veces el inesperado deterioro de las pinturas murales, causado por el impacto ambiental tras su liberación [31].

Sin embargo, no siempre ha sido tan rápido su deterioro; diversas pinturas murales prehispánicas y utilizadas después durante los Virreinos en América han mantenido durante cientos de años su colorido, éstas fueron elaborados principalmente con minerales de origen natural y rara vez pigmentos sintéticos como el azul maya; los primeros son generalmente óxidos metálicos que presentan buena resistencia química y firmeza de color. En el caso del pigmento azul maya, el interés

radica en sus propiedades y en que no se ha logrado descubrir con exactitud el secreto de su fabricación, de tal forma que un sin número de investigadores han tratado de reproducirlo sin lograr igualar su excepcional resistencia a los ácidos y álcalis diluidos o concentrados a ebullición, agua regia, disolventes, agentes oxidantes y reductores, a biocorrosión y al calor moderado [32].

El estudio y análisis de pinturas murales antiguas únicas es una actividad ardua y cuidadosa para quienes estudian estos materiales arqueológicos. Un aspecto muy importante en esta actividad es el muestreo, pues es necesario evitar daños; por lo tanto, el uso de diferentes técnicas analíticas sensibles en las mismas muestras pequeñas es una excelente opción para minimizar el riesgo de daños. El objetivo de este trabajo es caracterizar e identificar los pigmentos y soportes de fragmentos de pinturas murales elaboradas en conjuntos conventuales, para obtener la mayor cantidad de información posible que servirá como base para trabajos de conservación, preservación y restauración. Este estudio también intenta proporcionar información útil para la producción de pigmentos híbridos estables y resistentes a la corrosión con usos alternativos como: recubrimiento de depósitos de residuos peligrosos, instalaciones y medios de transporte, expuestos a corrosión, preparando pinturas con vehículos adecuados al ambiente en que serán utilizados. En el Capítulo I abarcaremos todo lo referente a los antecedentes, conceptos y definiciones para entender lo que es un material híbrido, como se compone y que materiales utilizamos para su elaboración, también abarcaremos lo referente a la pintura mural, que colores se utilizaba en el mundo prehispánico, su evolución y utilización en el mundo novohispano, los minerales que se usaban para la obtención del color, principales agentes deteriorantes, y principales componentes de preparación.

En el Capítulo II se menciona todo lo referente a la metodología, explicando cada una de las etapas que se siguieron para la realización de los Híbridos desde el muestro y caracterización de muestras novohispanas, seguido por la obtención y caracterización de las materias primas y por último la síntesis y caracterización del híbrido.

En el Capítulo III se analizarán los resultados obtenidos de cada prueba de caracterización: Espectrometría, SEM, TEM DRX, FTIR, RAMAN, RMN, UV-Visible, Simulación, comparando las características entre las Muestras novohispanas y los nuevos materiales híbridos.

En el Capítulo IV se discuten los principales resultados que obtuvimos y se comparan con lo ya reportado resaltando la novedad e importancia del híbrido. Finalmente se presenta las conclusiones, anexos y un comentario al final de este trabajo.



CAPÍTULO I. ANTECEDENTES



En este capítulo, se considera el desarrollo de la pintura, así como los materiales que se han utilizado como soportes, aglutinante y pigmentos en diferentes lugares y épocas; enfatizando el desarrollo de la técnica al fresco. Se mencionan los agentes deteriorantes de la pintura mural al fresco, la procedencia de las muestras seleccionadas para estudio y se le da particular atención al pigmento azul maya como evidencia del desarrollo tecnológico mesoamericano. Posteriormente se hace una breve descripción de las arcillas y los pigmentos, clasificación y propiedades de cada uno de ellos. Para finalizar se define el concepto de color, se describen las causas del color y de qué manera se realiza su medición en sólidos opacos.

1.1. El arte prehispánico y la pintura mural

Los restos materiales que conforman el patrimonio arqueológico de un país son producto de milenios de desarrollo; resultado de una compleja evolución cultural y tecnológica [1,33]. El estudio de artefactos de cerámica [29], objetos de obsidiana [39], piedras [13,40,41], hueso [42], metales [43], piedras preciosas [44], textiles [45], fibras vegetales [46], pigmentos [9], colorantes naturales [12], estucos [15], estelas de piedra y otros, aporta información para determinar las habilidades tecnológicas desarrolladas por las antiguas civilizaciones. México tiene la fortuna de contar con un rico patrimonio cultural, de entre el cual se distingue el arte prehispánico y virreinal. Los artesanos del México antiguo llaman la atención por sus habilidades en el manejo de materiales como la turquesa, el jade, la concha y el coral, así como los metales, desarrollando técnicas metalúrgicas únicas que han sido comparadas en complejidad con las de Perú, Colombia, Panamá y Costa Rica [38].

La pintura mural es la más efímera de las artes prehispánicas. Es una forma de expresión y representación gráfica que involucra principios operacionales utilitario y semiótico para propósitos sociales, ideológicos y tecnológicos [2] que han llegado hasta nuestros días a manera de *Itooca* (tradición) como una forma de preservar la memoria del pasado [47]. Las pinturas murales pueden describirse como antiguos códigos incorporados a muros; unas tratan de religión, dioses y astronomía; otras fijan hechos históricos, genealogías de familias reales y

costumbres ligadas a la vida del hombre desde el nacimiento hasta la muerte [48]. Las primeras manifestaciones artísticas de pintura sobre piedra (no sobre muros) las presenta la cultura Olmeca; sin embargo, la pintura mural prehispánica inicia su desarrollo en el periodo clásico medio y clásico tardío en Teotihuacán (400-750 d.C.), difundiéndose más tarde en el Epiclásico y Posclásico en las regiones de altiplano, la huasteca y zona maya (750-1521 dC.) [49]. Los primeros trabajos de pintura mural en la época colonial empiezan con el proceso de evangelización, aunque se puede decir que este inicio con la llegada de los españoles en 1519, no es hasta el arribo de los frailes Franciscanos en 1524 cuando viendo las costumbres antiguas de los naturales deciden retomar estas ideas y plasmarlas en sus templos [34, 50].

1.1.1. Desarrollo de la pintura mural y sus materiales

Una pintura se define como un recubrimiento aplicado a una superficie o sustrato para decorarla, protegerlo o realizar alguna otra función especial. Las pinturas presentan propiedades esenciales de adhesión, fácil aplicación, integridad de película y consistencia deben cumplir con las especificaciones registradas para pinturas y recubrimientos para asegurar sus funciones [8]. En una pintura se distinguen 4 componentes: soporte, capa de preparación, capa pictórica (pigmento o tinta + aglutinante) y capa de protección. Existe una gran variedad de aglutinantes, cada uno imparte una cualidad única al pigmento resultando diferentes tipos de pintura [8, 51,52] como se muestra en la Tabla. 1.1.

Históricamente se ha encontrado que a cada tipo de soporte mural y cada época corresponden técnicas pictóricas diferentes. En el paleolítico el hombre realizó grabados en cobre piedra caliza, granito, cuarcita y arenisca, usando generalmente pigmentos minerales, ocre y rojos; más tarde en el Neolítico (5000-3000 a.C.) se empleó como soporte el muro de adobe con una capa delgada de lodo con fibras vegetales, entonces, los pigmentos usados eran arcillas naturales: ocre amarillo, rojo, azurita y carbón vegetal.

TABLA 1.1. Técnicas Pictóricas (técnica - aglutinante - soporte).

Técnicas Pictóricas		Aglutinante	soportes					Preparación						
			roca	adobe	ladrillo	piedra	s/p	Arcilla y fibras	cal	Cal y arena	Arena y mármol	aceite	Cola animal	Sint.
Fresco	Tradicional	Caliza Húmeda	X	X	XX	XX	X	XX	XX	XX	XX			
	Seco(agua de Cal)	Caliza Húmeda	X	X	XX	XX	X	XX	XX	XX	XX			
Temple	Cola	Cola de Conejo	X	X	X	X	X	X	X	X	X		XX	
	Caseína	Caseína	X	X	X	X		X	X	X	X			
	Huevo	yema	X					X	X	X	X			
Oleo	Artística	Aceite de linaza	X			X	X		X	X	X	XX	XX	X
	Doméstica	aceite			X							XX	XX	X
Encáustica	-----	cera									XX			XX
Emulsión	-----	-----			XX									XX
Vinílica	Artistas				XX									XX
	Doméstica				XX									XX
Acrílicas	Artistas				XX						X			XX
	Gouche									XX	XX			XX
	Doméstica				XX									XX
silicatos	-----				X	X								XX
Lacas de celulosa	-----										XX			XX

X=Utilizado, XX=Recomendado

En diferentes lugares como Mesopotamia (3200-530 a.C.), Egipto (3000-332 a.C.), Grecia (2500-400 a.C.) y Roma (750 a.C.-B00 d.C) se desarrollaron también preparaciones de soporte de pintura mural con diferentes morteros elaborados con limo, fibras, yeso y mármol. En algunos casos, los pigmentos se aplicaban sobre el soporte seco usando aglutinantes, lo que se conoce como técnica al *temple* o bien sobre el soporte húmedo lo que se conoce como técnica al *fresco*. En los siglos VII al III a. C. aparecieron los enfoscados de cal y arena con un fino enlucido de cal, pero también se emplearon como soporte de pintura muros de edificios como en la actualidad [52]. En la pintura mural mesoamericana dominan los edificios decorados sobre soportes de cal, lo que indica una amplia aplicación de la técnica al fresco. Durante el primer siglo de conquista los frailes principalmente usaron a los tlacuilos indígenas para la ornamentación de los muros, retomando así las técnicas prehispánicas para decoración

1.1.2. La técnica al fresco y la pintura mural prehispánica

El fresco tiene una larga y variada historia que inicia 30 000 años antes de Cristo. La palabra fresco, se refiere a una técnica pictórica que se realiza sobre un enlucido fresco a base de cal [52,53,54]. La cal viva para el fresco se obtiene por calcinación de piedra caliza o conchas marinas, desprendiendo CO₂ (1), ésta se apaga posteriormente con agua y se convierte en hidróxido de calcio (2) antes de aplicar los pigmentos, después cuando forma parte de mortero se combina con el CO₂ de aire para formar carbonato de calcio nuevamente, por el proceso de carbonatación (3). El proceso completo se describe por medio de las siguientes reacciones:



El procedimiento de fresco es largo y delicado, el mortero rugoso alisado y el enlucido fino son los mejores soportes. Inicialmente se debe preparar la cal manteniéndola en una cuba durante aprox. 2 años para tomar consistencia, esto es alcanzar un equilibrio químico y lograr que las sales solubles productoras de eflorescencias se depositen en el fondo. El mortero se compone de cal y arena, esta

última lo hace poroso, permitiendo el paso de aire para la formación interior de CaCO_3 (calcita) por la absorción del CO_2 . Los colores se preparan con agua de cal reposada recién preparada (el uso de agua pura disminuye la adhesión de los pigmentos). La adición de gomas vegetales en la preparación de los morteros mesoamericanos, mejora sus propiedades de fraguado por ser materiales altamente higroscópicos que ayudan a retener el agua del mortero durante el proceso de secado [32], el cual requiere 6 semanas para adquirir resistencia y formar la capa de protección después de acabado.

La gama de colores utilizados en el fresco es limitada pues los colores que son sensibles a los álcalis y los que contienen yeso no pueden emplearse con cal (forman eflorescencias y causan mala adhesión [51,54]). Las pinturas para estuco deben resistir el agua, álcalis, luz solar y permitir el paso de vapor de agua. En la Tabla 1.2, se muestran algunos pigmentos que se usan en el fresco, resaltando, con letra cursiva los que se usaron en pinturas murales del México prehispánico al virreinal.

TABLA 1.2. Pigmentos usados en la técnica al fresco.

COLOR	PIGMENTOS PARA PINTAR FRESCO
Azules	<i>Azurita, Lápiz lázali, pirolusita, sulfato de cobre, azul cobalto, cobalto turquesa, azul celeste, azul maya, sulfato de calcio</i>
Amarillos	<i>Calcita, Goetita, Lepidocrocita, limonita, cuarzo con impurezas de hierro, amarillo indio, amarillo de Amberg, sulfuro de cadmio, anaranjado de cromo, amarillo de Nápoles</i>
Rojos	<i>Hematita, Cinabrio^{si}, Cuprita, Óxido de plomo, rojo de cadmio, rojo indio, minio</i>
Verdes	<i>Malaquita, Azurita+ lepidocrocita, calcita + azul maya, Óxido de cromo, Verde Ultramar, Verde de Verona</i>
Pigmentos de Tierra	Tierra de Sombra, <i>tierra natural y tostada, óxido de hierro café</i> , tierra de siena
Blancos	Calcita, yeso, blanco de titanio
Negros	<i>Negro de carbón, negro de marfil, pirolusita, negro de hueso, manganosita, óxido de hierro</i>
Si= solo interiores	

Las culturas prehispánicas mesoamericanas desarrollaron una variedad de estilos y temas en sus pinturas murales en diferentes lugares durante diferentes periodos [49] como se aprecia en la Tabla 1.3.

TABLA 1.3. Pintura mural prehispánica en México (Cronología).

PERIODO	LUGAR	ÁREAS
Preclásico Medio (900-300 a.C)	Oxtotitlán, Guerrero	Altiplano Central
Preclásico Medio (900-300 a.C.)	Juaxtlahuaca, Guerrero	Altiplano Central
Preclásico - Clásico (350 a. C.-900 d. C.)	Dzibilchaltún, Yucatán	Maya
Clásico – Posclásico (200 a.C.-1521d.C.)	Cholula Puebla	Altiplano Central
Clásico (100 a.C.-700 d.C.)	Teotihuacán, México	Altiplano Central
Clásico (100-800 d.C.)	Monte Albán, Oaxaca	Oaxaca
Clásico (300-800 d.C.)	Suchiquiltongo, Oaxaca	Oaxaca
Clásico (500-1100 d.C.)	El Tajín, Veracruz	Golfo de México
Clásico (300-900 d.C.)	Yaxchilán, Chiapas	Maya
Clásico (300-900 d.C.)	Bonampak, Chiapas	Maya
Clásico (300-900 d.C.)	Toniná, Chiapas	Maya
Clásico (300-900 d.C.)	Palenque, Chiapas	Maya
Clásico (300-900 d.C.)	Chicanná, Campeche	Maya
Clásico (300-900 d.C.)	Dzibilnocac, Campeche	Maya
Clásico (300-900 d.C.)	Sitios de Puuk, Yucatán	Maya
Clásico (300-900 d.C.)	Coba, Quintana Roo	Maya
Clásico Tardío(600 -900 d.C.)	La Higueras, Veracruz	Golfo de México
Clásico Tardío (600-900 d.C.)	El zapotal, Veracruz	Golfo de México
Epiclásico (750-950 d. C.)	Cacaxtla, Tlaxcala	Altiplano Central
Posclásico Temprano (900-1100 d.C.)	Chichen Itzá, Yucatán	Maya
Posclásico (1000-1518 d.C.)	Sitios de la Costa Oriental, q. Roo	Maya
Posclásico (1000-1521 d.C.)	Tamuín, San Luis Potosí	Golfo de México
Posclásico (1000-1521 d.C.)	Zempoala, Veracruz	Golfo de México
Posclásico (1000-1521 d.C.)	Malinalco, Edo. Méx.	Altiplano Central
Posclásico (1000-1521 d.C.)	Tlatelolco, Cd. de México	Altiplano Central
Posclásico (1000-1521 d.C.)	Tizatlan, Tlaxcala	Altiplano Central
Posclásico (1000-1521 d.C.)	Ocotelulco, Tlaxcala	Altiplano Central
Posclásico (1300-1521 d.C.)	Huitzo, Oaxaca	Oaxaca

Posclásico (1300-1521 d.C.)	Zaachila, Oaxaca	Oaxaca
Posclásico (1300-1521 d.C.)	Mitla, Oaxaca	Oaxaca
Posclásico (1325-1521 d.C.)	Templo Mayor, Cd. De México	Altiplano Central
-----	Tantoc, San Luis Potosí	Golfo de México

Datos tomados de Arqueología Mexicana Vol. III, No. 16, p. 12.

Con la llegada de los españoles y la conquista, las artes tomaron un nuevo enfoque, usadas para la decoración de los conjuntos conventuales, con el objetivo de evangelizar a un nuevo mundo y contar batallas del pasado [35], en el actual estado de Hidalgo existieron 33 ex conventos de dos órdenes Religiosas principales Agustinos y Franciscanos, estas desarrollan una variedad de estilos y temas en sus pinturas murales en diferentes partes del actual Estado de Hidalgo a lo largo del siglo XVI al XVIII como se aprecia en la Tabla 1.4.

TABLA 1.4. Pintura mural con pigmentos novohispanos en ex conventos del estado de Hidalgo (Cronología).

Nombre del ex Convento	Año de fundación	Orden
San Juan Bautista Tulancingo (Catedral Metropolitana)	1528	Franciscana
San Francisco Pachuca	1596	Franciscana
San Andrés Epazoyucan	1540	Agustina
La Virgen de la Asuncion Apan	1620	Franciscana
El señor de Singuilucan	1550	Agustina/Franciscana
Todos los Santos Zempoala	1545	Agustina/Franciscana
San Pedro y San Pablo Villa de Tezontepec	1554	Agustina
San Francisco Tepeapulco	1527	Franciscana
San Nicolás de Tolentino Actopan	1550	Agustina
San Bartolo, en Tutotepec	1540	Agustina
San Agustín, Atotonilco el Grande	1533	Agustina
San Miguel Arcángel Acatlán	1545	Agustina
San José Tula (Catedral)	1530	Franciscana
Santamaría de Guadalupe Ajacuba	XVI	Agustina
Santa María de Guadalupe Mixquiahuala	XVI	Agustina
Santiago apóstol Tecozautla	XVI	Franciscana

San Bartolo apóstol Tepetitlan	XVI	Franciscana
San Francisco de Asís Tlahuelilpan	XVI	Franciscana
San Francisco de Asís Tepeji del Rio	XVI	Franciscana
San Martin Alfajayucan	XVI	Agustina
Santiago Apóstol Atotonilco de tula	XVI	Franciscana
Santiago Apóstol Chapantongo	XVI	Agustina
San Mateo Apóstol Huichapan	XVI	Franciscana
San Miguel Arcángel Ixmiquilpan	1550	Agustina
San Agustín Huejutla (Catedral)	XVI	Agustina
Santo Reyes Meztitlan	1536	Agustina
Nuestra Señora de la Asuncion Chichicaxtla	XVI	Agustina
Nuestra señora de Loreto Molango	XVI	Agustina
Nuestra señora de la encarnación Zacualtipán	XVI	Agustina
Santa Catarina Lolotla	XVI	Agustina
San Pedro apóstol Chapulhuacan	XVI	Agustina
San Nicolás de Tolentino Xochicoatlan	XVI	Agustina
San Agustín Tlanchinol	XVI	Agustina

Datos tomados de Arqueología Mexicana Vol. III, No. 16, p. 12.

1.1.3. Agentes deteriorantes de la pintura mural

Como se mencionó anteriormente, la pintura mural se ve deteriorada en diferentes grados tras ser liberada. Actualmente, la nueva ciencia arqueológica y ambiental, denominada *Ecoarqueometría* dirige sus esfuerzos al estudio y control del deterioro de la herencia cultural debido al adverso impacto ambiental y se encuentra en posición de disminuir el costo efectivo de un salvamento eficiente. Gran parte de los sitios arqueológicos excavados se deterioran, muchas veces precipitada e irreversiblemente, en forma inesperada antes de que las excavaciones sean completadas [55]. En México se han realizado algunos esfuerzos para difundir esta subdisciplina de la conservación arqueológica aplicando una metodología científica [55,56] En el caso de la pintura mural se han venido a sumar a los agentes deteriorantes tradicionales nuevas sustancias producidas por la contaminación ambiental [52] (Tabla 1.5); tales agentes deteriorantes deben tomarse en cuenta antes de iniciar un estudio para conocer y registrar el estado de deterioro en que se encuentra la pintura, conocer las causas de deterioro y de alguna forma determinar

a qué se debe la presencia de ciertos materiales ajenos a la capa de pintura y/o la capa de protección al analizar los resultados de los análisis realizados.

TABLA 1.5. Agentes deteriorantes de la pintura mural.

Clasificación	Agentes		Observaciones
Externos	Agua	Humedad por capilaridad	Humedad ascendente provocada por las corrientes freáticas, puede ser favorecida por la porosidad y las propiedades físicas del muro.
		Humedad por condensación	Humedad descendente que se produce cuando la humedad relativa del aire en contacto con la superficie del mural alcanza el 100 %, entonces el agua se desliza por la superficie del soporte produciendo canales de erosión.
		Humedad por infiltración	Se produce a través de fisuras en zonas cercanas al soporte, destruye los morteros y la pintura.
	Sales	Hidrosolubles	Son las más peligrosas ya que disuelven los materiales del soporte (Na_2SO_4 , MgSO_4 , K_2SO_4 , CaSO_4). Las eflorescencias de NaNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ son menos peligrosas. El NaCl invade la superficie en presencia de humedad
		Insolubles	Son difíciles de eliminar como el CaCO_3 por su dureza; la sílice (SiO_2) provoca eflorescencias blancas similares al CaCO_2 al ser arrastrada por el agua: $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3$
	Contaminantes atmosféricos	Sólidos suspendidos en el aire	Las arenas y sales arrastradas por los vientos se depositan en fisuras o huecos, al absorber humedad provocan tensión entre los poros de la en el aire estructura del muro, soporte y pintura con el consecuente desprendimiento de materiales.
		Gases Sulfurosos	Son muy contaminantes, el HS_2 reacciona con todos los materiales excepto el oro. Los anhídridos sulfurosos se oxidan y se convierten en ácido sulfúrico al reaccionar con el agua del ambiente: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$
		Contaminantes Industriales atmosféricos	Amoniaco, acroleína, acetona, bencenos, hidrocarburos del petróleo, acetato de vinilo, dicloroetano, ácido nítrico, ácido sulfúrico, metanol, el Mn y sus compuestos, el As y sus compuestos, los óxidos de carbono, óxido de nitrógeno, polvo no tóxico, Hg metálico, anhídrido sulfuroso, ácido sulfhídrico, hollín, el Pb y sus compuestos, aldehídos fórmicos,

	Presencia Humana		compuestos de F, Cl, etanol y ciclohexano y otros.	
		Productos de la respiración	El aporte de CO ₂ y humedad que se desprenden tras la respiración, disuelven los soportes de caliza en sitios subterráneos o sin ventilación. El CO ₂ se convierte en ácido carbónico que al disolverse en agua se transforma en bicarbonato, que al penetrar en el enlucido le hace perder parte de su cohesión. $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ $H_2CO_3 + CaCO_3 = Ca(HCO_3)_2$	
	Factores Climáticos	Otros	Defectos de construcción del soporte, calefacciones que provocan bruscos cambios de temperatura y humedad, tratamientos inadecuados de consolidación y restauración.	
		Vientos	Son especialmente nocivos cuando transportan polvo, arena y humedad hacia el soporte mural, favorecen el secado prematuro del soporte con la resultante cristalización de sus sales.	
	Factores Biológicos	Oscilaciones térmicas	Provocan variaciones dimensionales, si el soporte y la pintura no tienen el mismo coeficiente de dilatación térmica (Kc) el más débil de ellos tiende a fisurarse.	
		Deyecciones de animales	El estiércol de pájaros, murciélagos y palomas son particularmente corrosivos ya que destruyen la estructura mineral de las rocas.	
		Arbustos y plantas parásitas	Trastornan el soporte, las raíces de musgos pueden arrancar las piedras de sus alveolos e incluso desprender materiales del muro, soporte y pintura.	
	Internos	Elementos propios del soporte	Microorganismos	Atacan directamente al soporte, particularmente en zonas mal iluminadas Microorganismos (bacterias nitrificantes) y pueden provocar pequeños agujeros.
			Sales hidrosolubles	Afectan química y mineralógicamente al muro, su porosidad, succión capilar, absorción, y permeabilidad que participan en la estabilidad del soporte y la pintura.

El agua es el principal agente deteriorante de la pintura mural, pues es un desencadenante de reacciones químicas, las sales que contiene el agua pueden degradar el muro, el mortero y destruir las pinturas, además reduce el aislamiento térmico del muro y disminuye la temperatura superficial de la pintura. Las sales hidrosolubles e insolubles transportadas por el agua provocan eflorescencias y daños como el desprendimiento de materiales e incluso la desintegración del

soporte y la pintura éstas se pueden formar cuando el CaOH de la base de preparación reacciona con algún metal, desprendiendo hidrógeno.

1.1.4. Procedencia de las muestras de pintura mural

Para realizar este estudio se eligió un sitio histórico en el Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo: Ex convento Agustino de San Nicolás de Tolentino en Actopan Hidalgo (1550) por la relativa cercanía geográfica, porque los fragmentos seleccionados para análisis no estaban intervenidos. Se seleccionaron pequeñas muestras de diferentes colores; éstas se encontraban en lo que corresponde al sagrario y parte de la bóveda, no hubo daño a los murales. Se ubicó la procedencia de cada una de las muestras, el aspecto físico del fragmento, el color, la textura y el material del soporte [36].

1.1.4.1. Ex convento de San Nicolás de Tolentino

El Templo y ex convento es uno de los monumentos históricos más importantes del estado de Hidalgo, así mismo, desde el punto de vista arquitectónico y pictórico, constituye uno de los mayores ejemplos de arte novohispano del siglo XVI. (Fig.1.1) Fue declarado Monumento Histórico y Artístico de la Nación, mediante el decreto del 2 de febrero de 1933 emitido por el Gobierno de México [37].

La fundación del convento se da en 1546, aunque oficialmente fue ordenada en 1548, la obra se le atribuye a fray Andrés de Mata. La construcción empezó en 1550 y para 1573 el conjunto ya se encontraba concluido y contaba con templo, capilla abierta, convento, caballerizas, huerta y una enorme cisterna para los usos de la comunidad. Su estilo arquitectónico reúne prácticamente la mayoría de los estilos presentes durante el Virreinato de la Nueva España. Muestra una combinación de estilos Plateresco, Mudéjar, Gótico, Románico y Renacentista; y después se agregaron elementos del Neoclásico.

Lo que más destaca del convento, es la pintura mural del cubo de la escalera y de la capilla abierta. Las paredes de la capilla abierta lucen pinturas murales con representaciones de la creación del mundo según el Génesis, la expulsión del paraíso de Adán y Eva, el Diluvio Universal, el fin del mundo según el Apocalipsis y

el Juicio Final. También se pintaron escenas del Infierno, donde los demonios torturan a los pecadores [38].

En los muros del cubo de la escalera (Fig. 1.1b) se representó a los intelectuales, prelados y santos más notables de la orden, como Agustín de Hipona, y Nicolás de Tolentino entre otros personajes. También aparecen las efiges de dos caciques indígenas de Actopan e Izcuintlapilco [55].



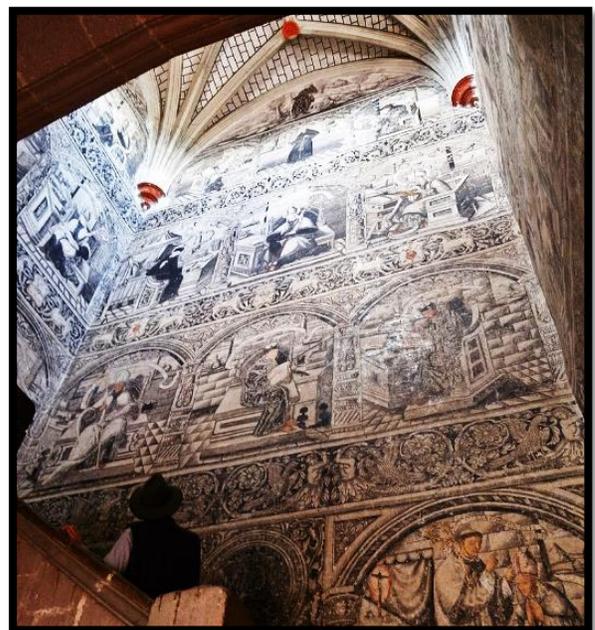
a)



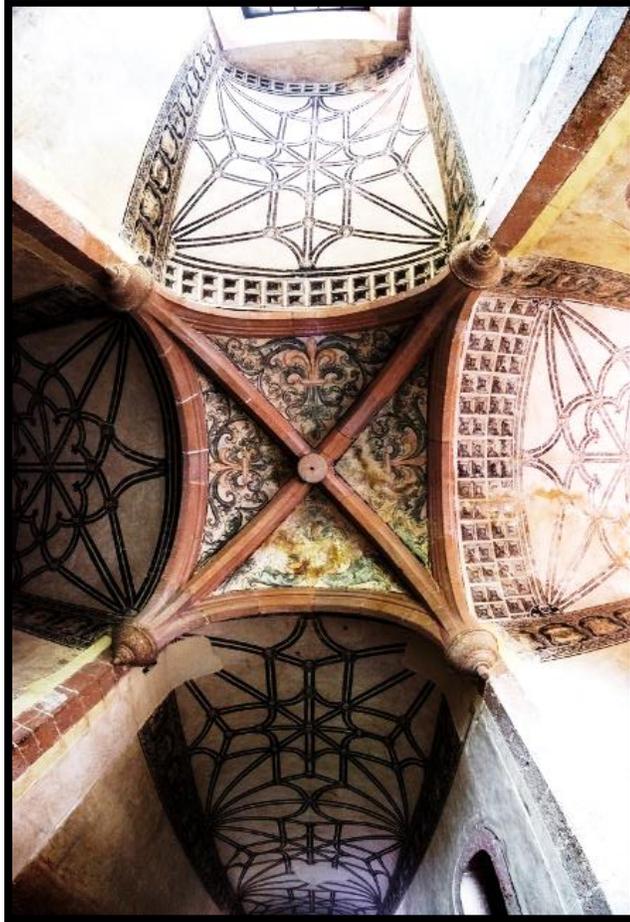
b)



c)



d)



e)

Figura 1.1. Pintura mural del Ex convento de San Nicolás de Tolentino Actopan Hidalgo: a) sacristía b) cubo de la escalera c) capilla abierta d) bóveda principal e) bóvedas del deambulatorio.

En ellas el estrato interno es un muro de adobe; el siguiente, denominado repello o enfoscado, es un aplanado grueso de cal y arena; junto a este encontramos un enlucido fino de cal conocido como estuco y finalmente la capa de pintura que puede estar formada de una o varias capas de pigmento [58]. Las culturas indígenas conocían el uso de la cal antes del descubrimiento de América, encalaban los muros para estabilizarlos y protegerlos de la lluvia y otras inclemencias que provocan los esponjamientos y retracción, sin saber que el diferente índice de dilatación de los materiales provoca con el tiempo abofamientos que terminan, muchas veces, separando la capa pictórica del soporte [59].

1.2. Importancia del pigmento azul maya

El empleo ritual del color azul se asocia entre los mayas y otros pueblos mesoamericanos con el agua, el sacrificio y la quema de copal; el uso del color azul es tardío, posiblemente debido a que no se habían localizado fuentes de color azul permanente como la azurita o el azul maya [63]. Este último fue descubierto en las pinturas murales de Chichén Itzá observando sus características especiales; más tarde Gettens (1962) reveló que no se parece a ningún otro pigmento conocido y lo nombra "azul maya", este investigador siempre creyó que el azul maya era un mineral natural de color azul [35] por su extraordinaria resistencia a los ácidos, álcalis diluidos, concentrados y a ebullición [63]., al agua regia, los disolventes, agentes oxidantes y reductores, al calor moderado [35] ($T \leq 259^\circ\text{C}$) y también a la biocorrosión [64]. Se ha propuesto y aceptado, que este pigmento está formado por una matriz arcillosa (palygorskita) y un tinte orgánico (índigo) y que alcanza estabilidad gracias a la aplicación de calor; Van Olphen sugiere el uso de temperaturas de 75, 105 y 150 °C en tiempos variables que podrían ser desde horas hasta varios días.

La identificación completa del pigmento, su técnica de fabricación y de utilización en la pintura son incógnitas que apasionan a muchos científicos del mundo. De los numerosos estudios realizados a la fecha, se ha aceptado la proposición de que se trata de un híbrido entre una arcilla y un pigmento orgánico [37, 63, 64, 65] se reconoce que la resistencia a los ácidos prueba que el color no es el resultado de un recubrimiento superficial de tinte sobre las partículas de arcilla apoyando la hipótesis de formación de un híbrido [65], Beck y Wesley (1964) sugieren una posible relación del azul maya con el "azul seri" preparado con resina de guayaco y montmorillonita [63], Van Olphen (1966) reporta que el contenido del tinte en el pigmento es menor al 0.5%, lo que indica que el tinte es adsorbido en la superficie externa de la arcilla y no dentro de sus canales, así como que la estabilidad del complejo se alcanza con calentamiento entre los 75 y 105 °C [66]. En 1967, Kebler y Thissen observaron que la fijación del índigo coincide con la eliminación del agua zeolítica y alcanza una concentración del 3% en el pigmento concluyendo que se trata de un híbrido palygorskita-índigo [63], por su parte Cabrera (1969) dice haber

separado, aislado e identificado índigo en muestras de azul maya y que el pigmento debe sus propiedades a la palygorskita [63]. Torres Montes (1976) reportó que el tiempo y la temperatura utilizados en la obtención del azul maya tiene una relación inversa por lo que una combinación adecuada de ellos producirá el pigmento a una velocidad lenta o rápida [67]. Por otra parte, Reyes Valerio (1993) aplicó diversos métodos analíticos para corroborar los datos históricos reportados, confirmando que la arcilla es indispensable en la producción del pigmento en cuestión y la variación del tono depende del tiempo de remojo de las hojas de la planta, la cantidad de hojas y arcilla y el influjo de alumbre [68], José Yacamán y colaboradores (1996) reportaron por primera vez la presencia de nanopartículas metálicas de Fe, Cr, Mn, Ti y V, los cuales podrían influenciar fuertemente las propiedades ópticas del material y jugar un papel importante en el color, también explica la formación de una súper red debido a la absorción de las moléculas de índigo dentro de los canales de la estructura cristalina de la palygorskita lo que podría explicar su resistencia a la corrosión [60, 61, 62, 69]. En estudios más recientes se ha aplica radiación de sincrotrón para refinar la estructura de la palygorskita (2014) [70] y determinar impurezas y separar fases mezcladas de la misma arcilla (*Polette 2014*) [71]. Algunos investigadores piensan que las circunstancias para el descubrimiento del azul maya debieron ser de difícil concurrencia a pesar de que su empleo fue generalizado en Mesoamérica y no ha sido encontrado en otras partes del mundo; otros sugieren que su lugar de origen debe ser único y que debió popularizarse y difundirse por comercio, extendiéndose progresivamente en función del tiempo, de las relaciones culturales y comerciales entre inventores, vecinos y contemporáneos; fabricándose después en otras regiones que poseían la materia prima y habían aprendido la tecnología. Se han encontrado al menos tres regiones con materias primas de utilización prehispánica, en donde el Azul Maya pudo haber sido manufacturado: al norte de la península de Yucatán, en Sacalum y Ticul donde existe palygorskita, al occidente de la península de Yucatán, en el Edo. de Campeche donde se encuentra sepiolita y mezclas de sepiolita-palygorskita, y una tercera región de origen desconocido con una tercera variedad arcillosa encontrada en muestras procedentes de Oaxaca [67]. La presencia más segura de este

pigmento se encuentra, a partir del siglo VI, principios del Clásico Tardío, hasta la época colonial en el siglo XIX.

1.2.1. Matriz arcillosa

La palygorskita y la sepiolita han sido ampliamente identificadas en la composición del azul maya. Estas son arcillas de origen antigénico [72] que probablemente se formaron por precipitación de soluciones ricas en Mg y Al [61]., ambos minerales están cercanamente asociados en cuanto a su estructura, composición química y ocurrencia; por DRX se obtienen diferentes patrones, pero la unidad estructural fundamental es similar y ambas están formadas por estructuras octaédricas y tetraédricas unidas. Las capacidades de intercambio de la sepiolita y la palygorskita [10-40 meq] son menores que las de las esmectitas [20-60 meq] pero su significativa capacidad de absorción de moléculas orgánicas catiónicas y neutras [73] les da importancia como absorbentes. La división entre palygorskita y sepiolita en su química la hace la relación $Mg / (Mg + Al) = 0.6$, la sepiolita tiene una relación mayor. Nagy y Bradley sugirieron que este grupo de minerales representan el intervalo de discontinuidad entre los minerales dioctaédricos y trioctaédricos [74].

1.2.1.1. Palygorskita $((Mg, Al, Fe)_5(OH)_2 \cdot Si_8O_{24} \cdot 4H_2O)$:

Es una arcilla poco común en México que sólo se encuentra en depósitos en Campeche y la península de Yucatán [75]. Esta se conoce también como atapulgita o tierra de Fuller; se genera por neoformación [76,77] o transformación de otra arcilla como illita, montmorillonita o esmectita [75,78]. Weaver y Beck (1997) sugieren valores altos de pH, salinidad y altas actividades de Si y Mg para su formación; por otro lado, Paquet (2003) dice que los filosilicatos y las arcillas son inestables en condiciones hiperalcalinas y tienden a disolverse liberando Al, Mg y Fe; sin embargo, los argumentos químicos muestran que las condiciones de alta salinidad, alto pH, desprendimiento de Al, Si y Mg por dolomita e illitas, son favorables para su formación en depósitos marinos [74,79]. Esta arcilla se encuentra asociada en la naturaleza a los minerales dolomita, celestita, cuarzo, yeso, illitas y algunas veces a cloritas.

Originalmente fue estudiada por De Lapparent [80], pero Bradley [81] fue quien propuso un esquema estructural *monoclínico* idealizado en 1940, más tarde, Artioli

y Galli [82] aclaran la confusión acerca de los parámetros de red, grupo espacial y simetría por medio de un análisis y refinamiento estructural, proponiendo las coordenadas atómicas para las fases monoclinica y ortorrómbica; confirmando el carácter dioctaédrico de ambas fases. Posteriormente Fernández y colaboradores [83] aplican métodos de dinámica molecular y un método de mecánica cuántica “ab-initio” para hacer un refinamiento de las estructuras con sustitución isomorfa, concluyendo que la estructura ortorrómbica podría considerarse la más representativa. Su estructura presenta canales de $3.7 \text{ \AA} \times 6.0 \text{ \AA}$ o $5.4 \text{ \AA} \times 6.5 \text{ \AA}$ paralelos al eje z los cuales le dan importantes características de sorción. Esta arcilla cristaliza y se encuentra en la naturaleza en una estructura monoclinica y otra ortorrómbica, sin embargo, rara vez ocurren ambas fases en un mismo yacimiento [84]. En la Fig. 1.2 se muestran los esquemas estructurales propuestos por Artioli-Galli.

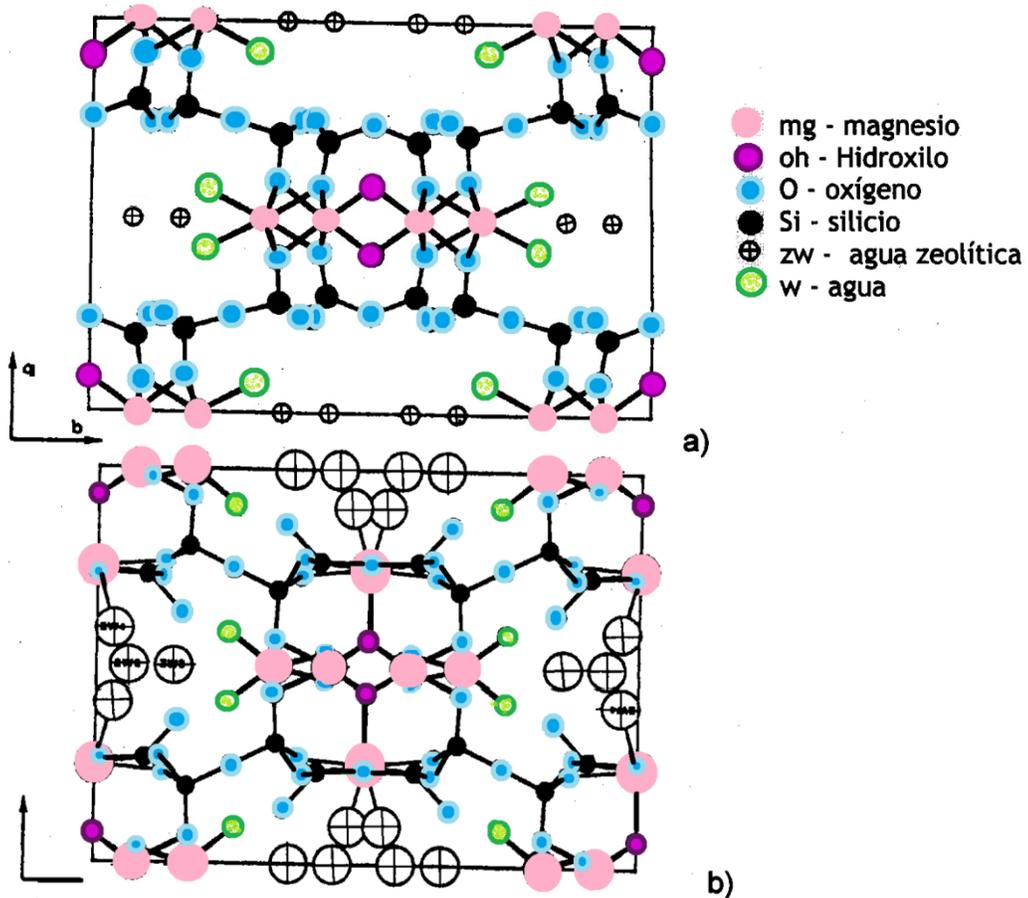


Figura 1. 2. Esquemas estructurales de la palygorskita en (001); a) monoclinica y b) ortorrómbica.

La palygorskita tiene un área superficial relativamente grande y propiedades ácidas, presenta pureza mineralógica y química similar a las arcillas utilizadas como excipientes en productos farmacéuticos por su bajo contenido de microorganismos, puede usarse como ingrediente activo [85] y estabilizador por su naturaleza tixotrópica positiva; aun cuando no es una arcilla expandible, se ha reportado una expansión en su estructura de orden de 4.5 % [86] Debido a sus interesantes propiedades se han realizado estudios acerca de sus propiedades eléctricas [87] comportamiento a altas temperaturas [88,89] modificaciones estructurales por tratamientos con álcalis [72] y ácidos [90] su capacidad de sorción de moléculas orgánicas neutras [73] y polímeros [91,92] su uso en adsorción catalítica [93,94] y estudios relacionados con los tipos de agua en su estructura [80,95] presenta 4 tipos de agua que se pierden a diferentes temperaturas por calentamiento:

1. Agua higroscópica, adsorbida o superficial (reversible es decir se puede volver a recuperar del ambiente). Se pierde por debajo de los 100 °C.
2. Agua zeolítica, dentro de los canales (reversible). Se pierde a 200 °C.
3. Agua enlazada o coordinada, en hoja octaédrica (irreversible no se puede recuperar). Se pierde a 400 °C.
4. Agua molecular, cristalina o grupos hidroxil (irreversible). Se pierde a 500 °C.

Respecto a la sorción de cationes orgánicos, la contribución más alta la presentan los sitios neutrales localizados en los bordes y la superficie externa, seguida por los sitios de sorción de cationes simples y los sitios negativos; esta sorción de moléculas orgánicas altera sus características de sorción y su comportamiento coloidal debido a la inversión en la carga superficial de las partículas de arcilla. Los cationes interaccionan con los sitios neutros de sorción, pero las moléculas neutras no lo hacen con los sitios de sorción catiónica [73].

1.2.1.2. *Sepiolita*: $(Mg_4 Si_6 O_{15} (OH)_2 6H_2O (Mg, Fe)_4 Si_8 O_{15} (OH)_2 6H_2O)$:

Probablemente se forma a partir de montmorillonita como resultado de su exposición a salmuera alcalina lacustre rica en Mg y un alto pH a bajas temperaturas [96] Se encuentra en sedimentos lacustres y lagos salinos; está asociada a minerales como la mica, montmorillonita, caolinita y dolomita [96]. Nagy y Bradley dedujeron una estructura ortorrómbica idealizada para esta arcilla (Fig.1.3) y al

mismo tiempo sugieren que la estructura podría ser monoclinica u ortorrómbica [97]. Presenta canales de $5.6 \times 11 \text{ \AA}$ de sección transversal que le dan características de sorción selectiva, por lo cual sus propiedades son muy similares a las de la palygorskita. La diferencia estructural se da en la hoja octaédrica, donde la palygorskita contiene 4 o 5 átomos de Mg y la sepiolita 8 o 9 átomos como se observa en el esquema estructural.

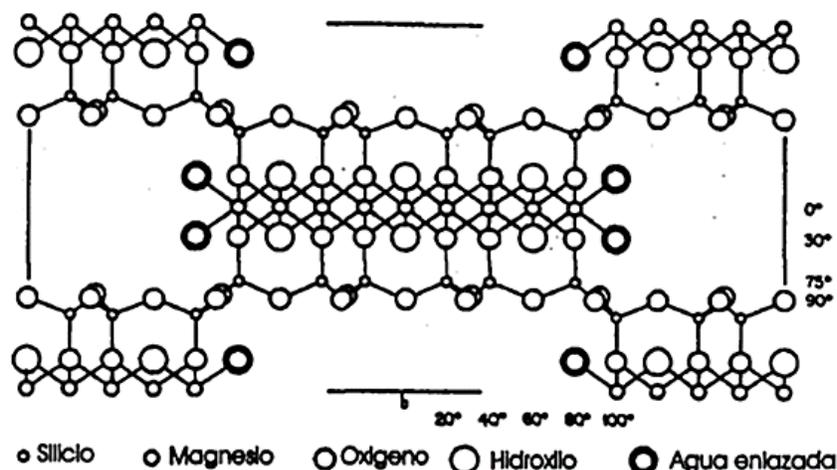


Figura 1.3. Esquema estructural ortorrómbico de la sepiolita en 001.

1.2.2. Tinte orgánico

1.2.2.1. Índigo

El índigo o añil ($C_{10}H_{16}N_2O_2$) es un tinte orgánico color azul de origen vegetal, se produce de varias especies del género "*Indigofera*" [98], miembro del tercer grupo de la familia "*leguminosae*"; es el principal producto de las *Indigoferas suffruticosa* y *guatemalensis* en el nuevo mundo. La *Indigofera suffruticosa* fue conocida por los indígenas en la época precolombina como una planta que teñía. En México existen alrededor de 8 especies de amplia distribución, cerca de 23 especies no cultivadas y 2 cultivadas, la gran diversidad de estas especies en un área relativamente pequeña sugiere un largo periodo de evolución y desarrollo de este género, a continuación, se listan las especies de *Indigofera* distribuidas a lo largo de la República Mexicana en la actualidad:

I. Suffruticosa

I. Thibaudiana DC

I. minata Ortega

I. Tinctoría

I. lespedezoides HBK

I. sphinctosperm Standl

I. Sabicola Benth

I. mucronata

I. langlassei Rydb

<i>I. nana</i> Rydb	<i>I. densiflora</i> Mavt and Gal	<i>I. platycarpa</i> Rose
<i>I. jalsicencis</i> Rose	<i>I. purpusi</i> T.S. Brandeg	<i>I. cuernavaca</i> Rose
<i>I. pueblensis</i> Rydb	<i>I. tumidula</i> Rose	<i>I. lancifolia</i>
<i>I. conzatti</i> Rose	<i>I. rosel</i> Rydb	<i>I. sphenoides</i> Rydb
<i>I. constricta</i> Rydb	<i>I. brevipes</i> Rydb	<i>I. sohaerocarpa</i> A.
<i>I. lindhiemeriana</i> Scheele	<i>I. palmeri</i> S. Wats	<i>I. fruticosa</i> Rose
<i>I. nelsonii</i> Rydb	<i>I. lavéis</i> Rydb	<i>I. macilenta</i> Standl
<i>I. salmoniflora</i> Rose	<i>I. montana</i> Rose	<i>I. discolor</i> Rydb

Tras realizar un estudio muy completo a cerca de su distribución, datos históricos, culturales, lingüísticos y biológicos que indican que varias especies del género *Indigofera*, existían en el nuevo mundo desde la época prehispánica, se sugiere que no fue introducida, sino que es una planta nativa del lugar y que los primeros en utilizar estas especies fueron los mixtecos; sin embargo, señala que la prehistoria de las especies de *Indigofera* del nuevo mundo tienen su origen en algún lugar de Asia [99]. La especie *Tinctoría* tiene una distribución esporádica en el nuevo mundo, mientras la *suffruticosa* está ampliamente distribuida en todo México.

El índigo natural fue ampliamente usado en América durante los siglos XVIII y XIX para teñir fibras, hasta que fue sintetizado en 1870; algunas fuentes mencionan que, para obtener aproximadamente 113 ml de indigotina o índigo, eran necesarias 45.4 Kg de planta [100]. En el proceso de extracción, las plantas maduras se cortan antes de florear y se ponen en remojo en un contenedor con agua, la oxidación se acelera por agitación de la mezcla; así, cuando el índigo se deposita en el fondo del recipiente se seca y se muele para su uso [99,100]. La interpretación química del proceso es el desdoblamiento del indican, que produce un azúcar y un leucoderivado del índigo en solución, de esta, precipita el añil insoluble por oxidación por la acción del aire [101], en la Figura 1.4 se muestran las estructuras que se forman en el proceso de extracción:

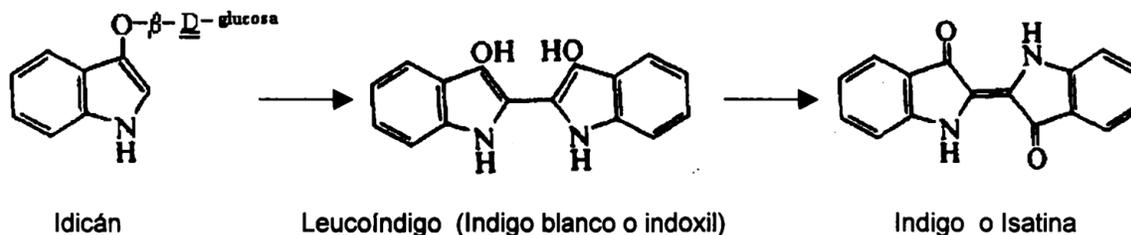


Figura 1. 4. Proceso de extracción del índigo.

Generalmente se reconoce que el índigo ocurre en las formas *sis* y *trans*, pero domina la forma *trans* cuando se encuentra en estado sólido [102,103]. Algunos métodos para sintetizarlo son el de Bayer (1878), Heumann (1890), Harley-Mason, (1950), Ziegler, Kappe (1965), Gosteli (1977) [98].

1.2.2.2. Cúrcuma

La Curcumina pertenece a la familia de los Curcuminoides, pigmentos polifenólicos presentes en los rizomas o tallos subterráneos de la planta tropical Cúrcuma (*Curcuma longa* L), conocida también como turmérico o haldi, nativa del sur y sudeste del Asia tropical que pertenece a la familia del jengibre. La cúrcuma es utilizada en el Sudeste Asiático y en la India desde hace miles de años. Sus múltiples aplicaciones incluyen dar sabor a los alimentos, teñir telas de color amarillo-naranja y como remedio para aliviar diferentes trastornos de la salud. La planta es de tallo largo (cerca de un metro de longitud) y sus flores son de color blanco. El rizoma de la planta, donde se encuentran los pigmentos Curcuminoides, tiene unas dimensiones máximas de unos 7 cm de largo por 2,5 cm de ancho. La planta necesita aproximadamente 8-10 meses para madurar [102].

Ha sido y sigue siendo una parte importante de la cultura en la India y se utiliza incluso como parte de ritos religiosos. La medicina ayurvédica o medicina tradicional hindú utiliza la cúrcuma en las depuraciones, como ayuda digestiva, fiebres, infecciones, disentería, artritis y problemas hepáticos. Los médicos chinos recomiendan la cúrcuma en casos de hemorragia, trastornos hepáticos, problemas menstruales y congestión. Los antiguos griegos también utilizaban la cúrcuma por sus beneficios para la salud [102]. Su composición se indica en Tabla 1.6.

TABLA 1. 6. Composición de la Cúrcuma.

Composición	Porcentaje (%)
Curcuminoides	2.5
Fibra	3.5
Aceites	4.6
Minerales	3.2
Proteínas	5.8
Grasas	4.7
Agua	12.0
Hidratos de Carbono	63.7

La Curcumina (1, $C_{21}H_{20}O_6$), aislada por primera vez en 1815, es el principal polifenol Curcuminoides encontrado en la cúrcuma y el principal responsable de las propiedades medicinales y farmacológicas de la misma. Está presente junto con la desmetoxicurcumina (Curcumina II, 2), la bisdesmetoxicurcumina (Curcumina III, 3) y la más recientemente descubierta ciclocurcumina (Curcumina IV, 4) (Figura 1.5). Juntas forman el complejo conocido como azafrán indio o amarillo natural 3 y son responsables del color que presenta. También han sido descritos otros productos naturales tales como las terpecurcuminas (Curcuminoides conjugados con terpenos). Algunos Curcuminoides naturales y sintéticos han sido ensayados como neuroprotectores [102].

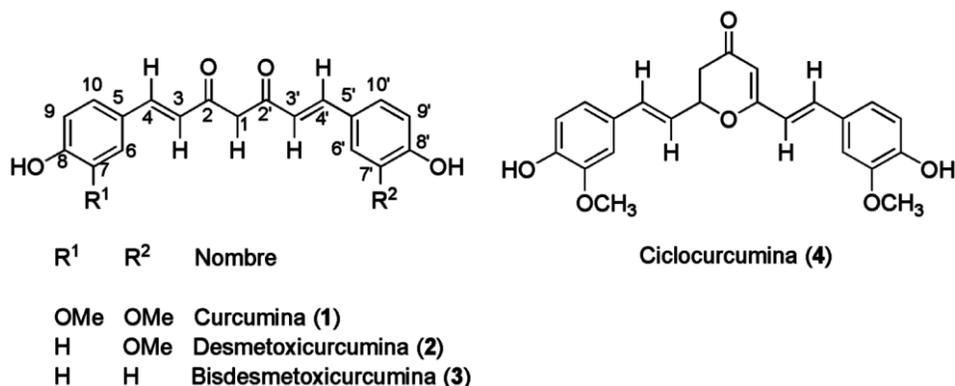


Figura 1. 5. Componentes de la Cúrcuma.

La Curcumina, 1,7-bis-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona, al igual que los Curcuminoides, presenta un esqueleto hidroxicarbonado dicetónico con

varios grupos funcionales, diferentes según el derivado curcuminóide, dotando a la molécula de un comportamiento químico característico, sensible tanto al entorno químico adyacente, como a la propia reactividad de dichos grupos funcionales resultando en las propiedades medicinales y farmacológicas antes indicadas [103]. Estructuralmente se clasifica dentro de la familia de los diarilheptanoides, productos naturales cuyas estructuras poseen dos restos arilo, hidroxilo u oxo sustituidos unidos entre sí a través de una cadena carbonada de 7 átomos que posee una función 1,3-dicarbonílica y diversas insaturaciones. Como se puede observar en la Figura 1.6, el esqueleto hidroxicarbonado dicetónico al que se ha hecho referencia es una estructura simétrica sin centros estereogénicos, cuyo esqueleto está formado por dos anillos fenólicos conectados entre sí por un puente dicetónico α, β -insaturado de 7 carbonos con el grupo hidroxilo en *para* respecto al puente [103].

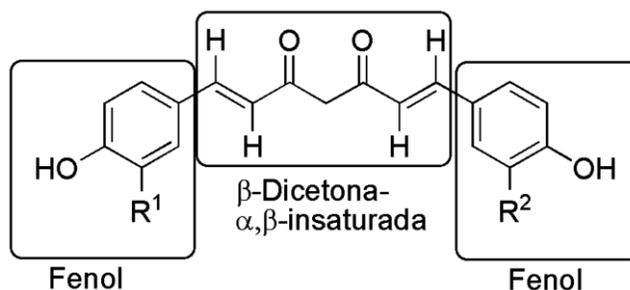


Figura 1.6. Estructura de la Curcumina.

En concreto, podemos identificar dos residuos de ácido ferúlico (5) unidos entre sí por un puente metilénico (Fig. 1.6). Por esa razón, ciertos autores usan el nombre diferuloilmetano para la Curcumina.

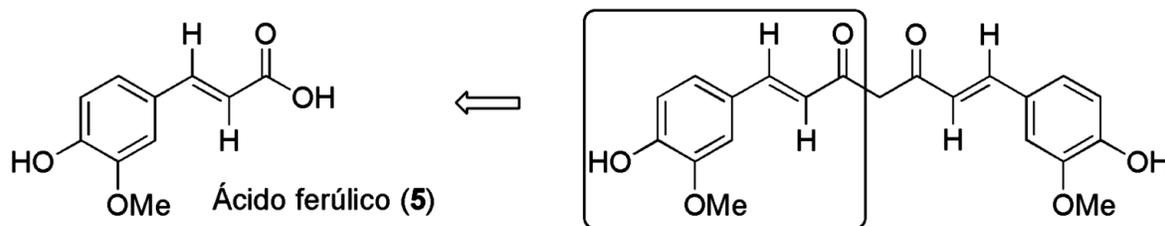


Figura 1.7. Relación entre la Curcumina y el Ácido Ferúlico.

Hay una familia de compuestos relacionados con la Curcumina y representados en la Figura 1.8, que no serán tratados aquí porque no son β -dicetonas (por eso se llaman análogos monocarbonílicos) [104].

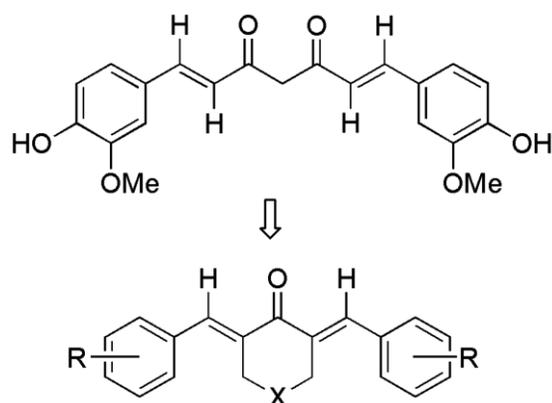


Figura 1.8. Análogos monocarbonílicos de la Curcumina.

con grupos hidrófilos e hidrófobos, lo que la capacita para ser parcialmente soluble en agua y en disolventes orgánicos), mostrando polaridad en la parte central de la molécula (puente dicetónico α , β -insaturado); se ha demostrado que la solubilidad de la Curcumina en heptano es más baja que en ácido heptanoico debido a su polaridad. Otra característica estructural importante es la tautomería ceto-enólica presente en la Curcumina y los Curcuminoides en general (Figura 1.9). Hay que notar que hay dos formas enol 1b idénticas, dependiendo del carbonilo que se enoliza, fenómeno común con la acetilacetona (pentano-2,4-diona) y con el dibenzoilmetano (1,3-difenilpropano-1,3-diona).

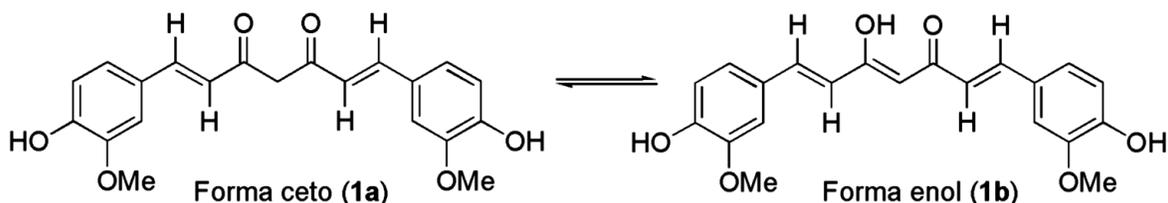


Figura 1.9. Los dos tautómeros de la Curcumina.

En la Curcumina, el cetoenol 1b es el tautómero predominante, tanto en disoluciones acuosas como en disolventes orgánicos, y en especial en disolventes próticos polares (por ejemplo, alcoholes) y en disolventes apróticos polares (por ejemplo, Dimetilsulfóxido). En disolventes apolares la forma enol sigue siendo mayoritaria, pero el equilibrio ya no está tan desplazado hacia este tautómero y no existe una forma predominante clara [103].

1.2.2.3. Achiote

La B. Orellana es rica en carotenoides, especialmente apocarotenos como la bixina, isobixina y norbixina (Fig. 1.10); también se describen el beta-caroteno, criptoxantina, luteína, zeaxantina, orellina, entre otros. Además, las semillas contienen lípidos como el ácido linoleico, y en menor cantidad el alfa-linolénico y oleico; aminoácidos como el glutamato, aspartato y leucina; contiene altas concentraciones de fósforo y escasas de calcio y gran cantidad de hierro y zinc.

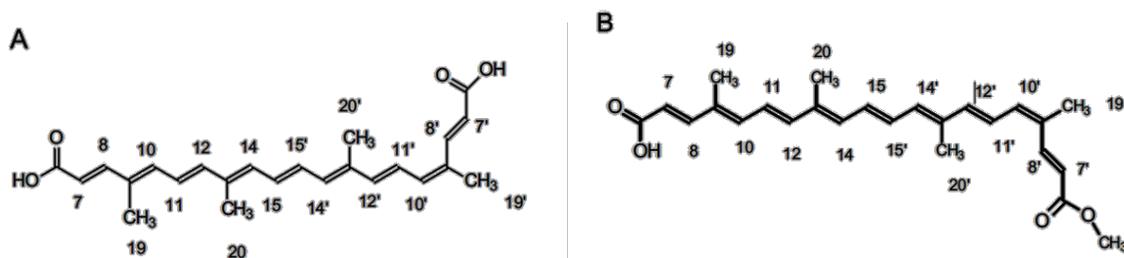


Figura 1.10. Estructura química de los apocarotenoides cis-norbixina (A) y cis-bixina (B), que son los principales pigmentos en el pericarpio de las semillas de Achiote.

James E. Duke en su libro "CRS Handbook of Medicinal Spices" relaciona la presencia de determinadas sustancias en la bija que le confieren ciertas propiedades medicinales. Los extractos de bija son aceites o productos alcalinos obtenidos al eliminar la capa externa de las semillas de bija mediante diversos procesos. Estos extractos se presentan en polvo, en pasta, en suspensión o en solución. Los extractos liposolubles de bija se obtienen mediante la extracción de la cubierta exterior de las semillas por medio de [104]:

La extracción directa con aceites o grasas comestibles. La incorporación en los aceites o grasas comestibles del extracto obtenido a disolventes orgánicos (acetona, diclorometano, etanol, hexano, metanol, isopropanol, tricloroetileno), seguida de la eliminación del disolvente [105].

Quizás lo que convierte a la bija en uno de los materiales más interesantes para la extracción de pigmentos es la posibilidad de obtener de su semilla tanto colorantes solubles en agua (hidrosolubles) como colorantes solubles en aceite (liposolubles) con solo variar el disolvente de extracción. La bixina es el pigmento mayoritario de

la semilla de la bija y representa el 80 % de todos los carotenoides presentes. A partir de la bixina es posible obtener otros pigmentos como la norbixina (liposoluble), la sal de norbixina (hidrosoluble) y diversos productos de la degradación térmica que presentan liposolubilidad y el color amarillento estable e ideal para la coloración de las pastas [105].

La sal de norbixina se obtiene mediante la extracción alcalina (con hidróxido sódico o potásico) de los pigmentos de la semilla de la bija. Esta extracción transforma la bixina en sal (sal de norbixina), que es soluble en soluciones acuosas alcalinas. La sal de norbixina se precipita en forma de norbixina mediante la neutralización de la disolución (pH= 7), que en esta forma no es soluble en agua. Además de la sal de norbixina, es posible aumentar la solubilidad en agua de la bixina y la norbixina utilizando emulsificantes como los polisorbatos, el glicol propilénico, entre otros. El extracto liposoluble de bija debe contener al menos un 0.2 % de carotenoides, expresados como bixina, mientras que el extracto hidrosoluble de bija debe contener al menos un 0.2 % de carotenoides, expresados como norbixina [106].

La fracción liposoluble es insoluble en agua y es poco soluble en etanol, mientras que la fracción hidrosoluble es soluble en agua y poco soluble en etanol [106].

1.3. Arcillas y minerales relacionados

Para entender mejor el papel de las arcillas, óxidos e hidróxidos metálicos como pigmentos y los minerales que forman el sustrato sobre el que se aplica una pintura, es necesario conocer más acerca de los silicatos y su estructura cristalina que está directamente relacionada con sus propiedades físicas y químicas. La familia de los silicatos comprende la mayoría de los minerales de la corteza terrestre de entre los cuales se distinguen las arcillas como una rama importante por sus propiedades fisicoquímicas y coloidales [104.105]. En el siglo XIX las arcillas se definieron como partículas formadas por granos con diámetros menores a 2 μm ; actualmente éstas se definen como minerales naturales constituidos principalmente por silicatos hidratados de aluminio. Las arcillas nacen y desaparecen en un ciclo y en cada paso responden a su ambiente químico y térmico; así, sus propiedades y especies cambian siendo transformadas en otras arcillas [104] o que comúnmente presentan

estructuras laminares con clivaje perfecto en el plano (001) como consecuencia de sus estructuras atómicas [105]. Estas se forman por medio de 3 mecanismos: herencia, neoformación o transformación [106]. Otros minerales de la fracción arcillosa con diferentes formas de grano son las zeolitas, el cuarzo y los óxidos minerales, así como pequeñas proporciones de todos los minerales encontrados en el ambiente geológico: carbonatos, sulfatos y sulfuros, anfíboles, piroxenos, feldespatos y minerales de titanio y manganeso; de los cuales son de gran importancia los óxidos metálicos e hidróxidos de tamaño de las arcillas, porque con frecuencia, éstos revisten la superficie de otros minerales impartiendo propiedades específicas.

Las arcillas constan de dos unidades fundamentales, el tetraedro en el cual los cationes de Si^{+4} se encuentran coordinados con 4 oxígenos que están unidos uno al otro por enlaces altamente covalentes a través de oxígenos compartidos con otras unidades tetraédricas y el sitio central del tetraedro puede estar ocupado por Si^{+4} , Al^{+3} o Fe^{+3} y el octaedro en el que los cationes se encuentran coordinados con 6 oxígenos o grupos OH en un poliedro de 8 caras, el sitio octaédrico puede ser ocupado por Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+3} o Fe^{+2} pero también pueden encontrarse Ti, Ni, Zn, Cr y Mn. En las unidades fundamentales se encuentran aniones como el O^{-2} en los tetraedros y para unir cationes entre tetraedros y octaedros; OH^{-1} y O^{+2} para unir octaedros y OH^{-1} para cuando no hay enlace [104] (Fig.1.11). Las posibles combinaciones de tetraedros dan origen a minerales con diferentes geometrías: cadena simple, cadena doble, anillos hexagonales y redes que producen hojas o estructuras laminares [106]. Las unidades octaédricas pueden combinarse con redes tetraédricas para formar estructuras laminares más complejas como la T-0 (1:1) y la T-0-T (1:2), arreglos típicos de las arcillas [106] (Fig. 1.12), éstas pueden ser eléctricamente neutras o estar cargadas negativamente.

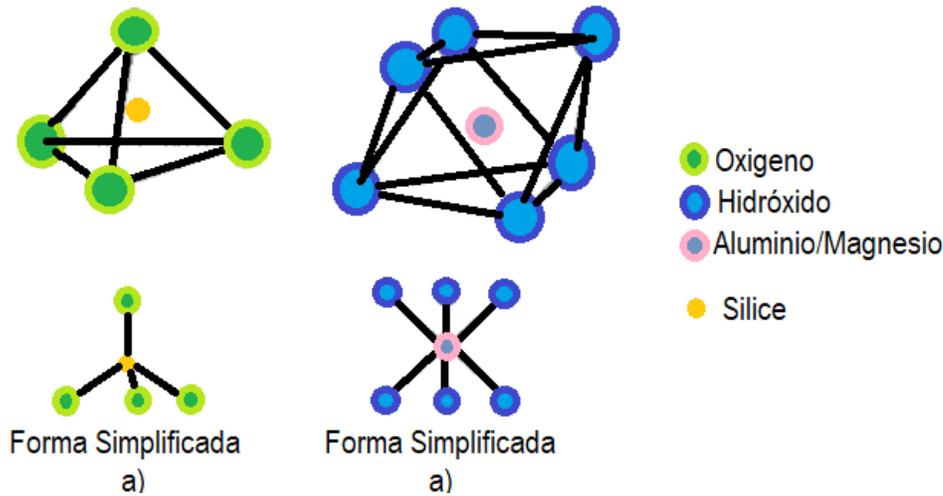


Figura 1.11. Unidades estructurales básicas de las arcillas: a) tetraedro b) octaedro.

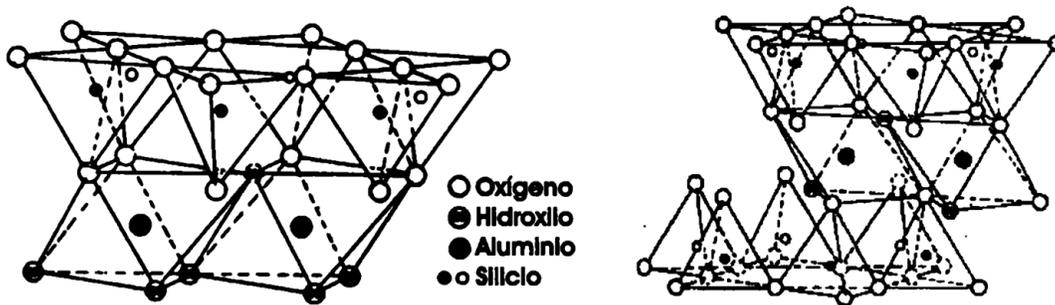


Figura 1. 12. Estructuras T-O (1: 1) y T-O- T (2:1).

1.3.1. Clasificación de las arcillas

Los criterios para su clasificación pueden ser de 3 tipos: químico, por su capacidad de hinchamiento y por su estructura [104]. Respecto al *criterio químico*, podemos decir que todas las arcillas contienen SiO_2 ; sin embargo, generalmente los elementos Al, Mg, Fe, K y Na y Ca son indicadores útiles de tipo de arcilla: *esmeclita*, *illita (potásicos)*, *clorita*, *caofinita* y *sepiolita-palygorskita*. Ciertas arcillas tienen la capacidad de cambiar de volumen por absorción de moléculas de agua y otros iones polares dentro de su estructura, tal *capacidad de expansión* depende de la estructura laminar y las cargas electrostáticas asociadas a las láminas de la estructura cristalina que las mantienen unidas; cuando la carga residual es grande, la atracción entre las láminas es mayor, por lo tanto, la estructura no es tan expandible y se reduce la capacidad de intercambio catiónico. De aquí que las

arcillas pueden clasificarse por la forma en que absorben agua en tres grupos: *esmeclitas* (absorción volumétrica., expandibles), *sepiolita-palygorskita* (absorción sin aumento de volumen, no expansible con importante capacidad de sorción) e *illita, coritacaofinita* (no absorción, no expansibles) [104].

El criterio estructural es el más importante, éste considera el espaciamento entre las hojas laminares de las estructuras cristalinas de las arcillas o distancia basal y el tipo de sustitución octaédrica para clasificarlas. Los sitios octaédricos presentan 2 tipos de ocupancia, una con 3 iones divalentes ($3R^{+2}$) que corresponde a estructuras trioctaédricas y otra con 2 iones trivalentes ($2R^{+3}$) que corresponde a estructuras doctaédricas. Las variedades de arcillas naturales se forman a través de sustituciones de cationes de la misma o diferente carga en los sitios tetraédricos u octaédricos; estas sustituciones determinan el nombre de mineral, las propiedades físicas de las partículas y los límites de estabilidad de las arcillas como una función de parámetros térmicos y químicos. En la Tabla 1.7 se presenta la clasificación estructural basada en los criterios de Bailey, Brindley, Hower, Mowatt y Srodon [105].

TABLA 1.7. Clasificación estructural de las arcillas.

Tipo de Lámina	Grupo	Subgrupo	Especies
1:1	Serpentina – Caolín ($z \approx 0$)	Serpentinas (Tr)	Crisotilo, antigorita, lizardita, odinita
		Caolines (Di)	Caolinita, dickita, nacrita, halloisita
2:1	Talco-pirofilita ($z \approx 0$)	Talco (Tr)	Talco
		Pirofilita (Di)	Pirofilita
	Esmectita ($z \approx 0.2-0.6$)	Tr Esmectitas	Saponita, hectorita
		Di Esmectitas	Montmorillonita, nontronita
	Vermiculita ($z \approx 0.6-0.9$)	Tr Vermiculitas	_____
		Di Vermiculitas	_____
	Illita ($0.6 > z < 0.9$)	Tr Illita	_____
		Di Illita	Illita, glauconita
	Mica	Tr micas	Biotita, Lepidolita

	(z≈1.0)	Di micas	Muscovita, paragonita
	Mica quebradiza (z≈2.0)	Di micas quebradizas	Margarita
	Clorita (z Variable)	Tr, Tr cloritas	Nombre común basado en Fe ⁺² , Mg ⁺² , Mn ⁺² y Ni ⁺²
		Di, Di cloritas	Donbassita
		Di, Tr cloritas	Sudolta, cookelta (li)
		Tr, Di cloritas	No se conocen ejemplos
2:1	Sepiolita- palygorskita (z variable)	Sepiolita	Sepiolita
		Palygorskita	Palygorskita
	Minerales de Capas combinadas	_____	_____
	Óxidos e hidróxido	_____	Hematita, lepidocrocita, Goetita, limonita
	Zeolitas	_____	_____
Tr = trioctaédrico; Di = dioctaédrico; z = carga por fórmula unitaria.			

Es común usar estructuras de minerales simples para explicar las sustituciones iónicas y las propiedades de las arcillas minerales. Los modelos estructurales elegidos, frecuentemente no son aquellos de las arcillas naturales verdaderas, pero son de gran utilidad para indicar las principales características que relacionan la química con su estructura [104].

1.3.2. Propiedades de las arcillas

Las propiedades de las arcillas son producto de las modificaciones que sufre su estructura al ponerse en contacto con otras especies químicas como el agua y los iones suspendidos en ella o al someterse a condiciones termodinámicas específicas [105,106]; en la Tabla 1.8 se muestran las principales propiedades de las arcillas.

TABLA 1.8. Propiedades de las arcillas.

Propiedad		Observaciones
Carga Laminar Superficial	Carga Permanente	Se da por la sustitución de cationes de menor valencia; Al ⁺³ por Si ⁺⁴ en la hoja tetraédrica. La neutralidad se recupera teniendo iones simples (K, Na, Ca) o grupos iónicos en el espacio interlaminar.
	Carga Variable	Se da en los bordes de las pinturas murales, donde los patrones estructurales terminan como enlaces rotos que son satisfechos por

		iones de OH ⁻ o H ⁺ . Es importante para los óxidos, hidróxidos y aluminosilicatos pues es función del pH
	Carga total	Es la suma de las cargas variables y permanente, la deficiencia de carga eléctrica puede producir un cambio químico en el mineral
Doble capa eléctrica		Supone la formación de dos capas eléctricas adyacentes a la superficie de la arcilla. La superficie negativa de las arcillas atrae cationes (del líquido en el cual están inmersas) formando una banda relativamente firme de iones positivos que atraen a su vez una banda menos firme de aniones, los cuales atraen una banda menos distinguible de cationes, formando la parte difusa de la denominada 'doble capa eléctrica. Ayuda a explicar los fenómenos de floculación y dispersión.
Capacidad de intercambio catiónico		Los cationes intercambiables neutralizan la carga superficial e influyen en las propiedades de intercambio de las arcillas. iones y moléculas, principalmente de agua son atraídos y retenidos por las cargas de las partículas arcillosas. Usualmente los cationes son atraídos a las superficies (001) y los aniones a los bordes.
Interacción del agua con la superficie		El agua del espacio interlaminar está controlada por la naturaleza polar de las moléculas, el tamaño y carga de los cationes interlaminares y el valor y localización de la carga superficie laminar. El hinchamiento se da exclusivamente en la dirección [001], aparentemente el agua toma la forma de hojas en el espacio interlaminar
Interacción con moléculas orgánicas		Las arcillas tienen gran afinidad por las bases orgánicas nucleicas (Giesecking), se pueden intercalar especies como alcoholes, proteínas, hidrocarburos y moléculas polares sin carga como el glicerol y el glicol (Mc Ewan, Bradley). Incluso puede darse el proceso de hidratación paso a paso de un complejo orgánico (Van Olphen)

La combinación de la arcilla con la materia orgánica del suelo, cationes como el amonio, nitrato y fosfato y algunos óxidos minerales, contribuyen a la estabilidad estructural necesaria para resistir los efectos mecánicos destructivos [106]. Bajo condiciones de acidez adecuadas, los iones de hidrógeno (H⁺) reaccionan con las láminas de arcilla, disolviendo el magnesio, el hierro y el aluminio asociados comúnmente a la hoja octaédrica.

La química de coloides de sistemas arcillosos es función de sus propiedades; en los coloides las arcillas se encuentran en estado cristalino de tal forma que permanecen en una solución homogénea peptizada o defloculada por largo tiempo [108]; Las arcillas pueden presentar carácter hidrofílico u organofílico después de sufrir

modificaciones interlaminares, aceptando o rechazando la penetración de moléculas en su estructura interna en función de tamaño de las mismas [106]; y cambiando su hidratación. Las fuerzas cohesivas en los sólidos y las fuerzas de adsorción tienen origen en las interacciones electromagnéticas de núcleo y los electrones, algunas de estas fuerzas son débiles como las fuerzas de Van Der Waals, con carácter de fuerzas de London y fuerzas electrostáticas clásicas en las que no ocurre transferencia ni, compartición de electrones. La adsorción preferencial de ciertas clases de iones en la superficie de una partícula se puede deber a enlaces químicos, enlaces de hidrógeno o atracciones de Van Der Waals. Cuando un átomo o molécula es enlazado a la superficie a través de la sobreposición de uno o más de sus orbitales electrónicos o quimisorción, la superficie y el adsorbato se ven juntos como una nueva entidad química [109]. Cuando un átomo o molécula es enlazado a la superficie de un sólido por medio de fuerzas de Van Der Waals o adsorción física, no ocurre transferencia ni comparación de electrones, se asume que la superficie del adsorbente es imperturbable y que su función es sólo proporcionar un campo potencial para el adsorbato, que se considera como una fase termodinámica separada. Algunas teorías como la de estado sólido de la capa límite, tratan de explicar la quimisorción, pero presentan algunas fallas por las consideraciones establecidas para su desarrollo. Sin embargo, han sido aclarados los criterios para estados de superficie localizados y no localizados por la aplicación de principios básicos considerando los efectos de los átomos o iones vecinos más cercanos en la naturaleza de los orbitales d [85].

1.4. Pigmentos y tintes

Se llaman colorantes a todas aquellas sustancias que se adicionan a materiales para impartir color, ya sean pigmentos o tintes; ambos poseen características físicas y químicas diferentes y por lo tanto difieren en sus aplicaciones. Se denomina pigmento a toda sustancia colorida que es, insoluble en agua y que al ser molida finamente cambia en la intensidad de su color. Un tinte es una sustancia fuertemente coloreada soluble en agua o bien una sustancia que es soluble durante una etapa de proceso de teñido, ciertos tipos de tintes se vuelven insolubles por un proceso químico que ocurre después que han penetrado en el material a teñir [110].

Los colorantes utilizados en la época prehispánica provenían de un grupo heterodoxo de insectos, moluscos, plantas y minerales, para teñir tejidos y decorar cerámicas, muros e incluso el cuerpo humano. Algunos colorantes de origen vegetal y animal como el índigo y el tirio púrpura o murex se usan como pigmentos y tintes [110].

1.4.1. Pigmentos

Los pigmentos son sólidos coloreados usualmente insolubles que no son afectados física o químicamente por el sustrato en el cual son incorporados para su aplicación; poseen propiedades de color, opacidad y tamaño de partícula [52,111] mantienen una estructura cristalina o particulada, su propiedad más obvia es el matiz o color; son básicamente de naturaleza coloidal con tamaño de partícula desde 0.03 hasta 0.05 μm de diámetro y con áreas superficiales de orden de 70 a 90 m^2/g . La distribución de tamaño de partícula influye considerablemente en la transparencia y el lustre (brillo); partículas grandes del orden de 20 m^2/g de área superficial producen dispersiones opacas con buenas características cubrientes y mayor firmeza a la luz comparadas con partículas pequeñas, con mayor área superficial del orden de 80 m^2/g . Un área superficial grande provoca una dispersión con reología demasiado alta como la de un gel y no fluye sobre una superficie lisa. El tamaño de partícula y el área superficial son determinantes para la durabilidad, transparencia, opacidad y reología [112]. La durabilidad o susceptibilidad de un pigmento ante la luz, el calor, los disolventes y los ambientes ácidos o alcalinos se conoce como firmeza o fuerza.

Los primeros pigmentos conocidos fueron minerales naturales de hierro, ocre, rojos y ocasionalmente el verde; entre 2000 y 1000 a.C., aparecieron otros minerales como la azurita, la malaquita, el cinabrio, el oropimento y el rejalgar. Para el segundo milenio a.C., se manufacturaron los primeros pigmentos sintéticos: blanco de plomo, azul frito y el verdigris (primer pigmento orgánico sintético). En el año 1200 d.C. aparecen el bermellón sintético y el ultramarino natural, y a partir de 1850 d.C. se introducen diversas sustancias orgánicas sintéticas. También se utilizaron polvo y hojuelas de metales (Au, Ag, Al, Cu y bronce) [113]. Los pigmentos pueden ser de origen animal, vegetal, mineral o sintético (ver Tabla 1.9).

TABLA 1.9. Clasificación de los pigmentos según su origen.

Origen	Ejemplos
Animal	Amarillo de la india (orina de vaca), negro de hueso (huesos calcinados), tinta del molusco Murex.
Vegetal	Savia verde, carotenos, índigo, palo de Brasil, palo de Campeche, piñón, corteza de caoba, fuscina, azafrán, gomaguta rana de cochinilla.
Mineral	Amarillo ocre, siena, cinabrio, malaquita, azurita, carbonatos, óxidos metálicos, sulfatos, lápiz lázali (Ultramarino natural).
Sintético	Verdigris, amarillo naples, sandáraca, indantrenos, heliógenos, azul de Prusia, azul de cobalto, verde esmeralda, amarillo de cromo, ultramarino sintético, blanco de zinc.

Los pigmentos orgánicos tienen su origen en plantas o animales, usualmente se encuentran dispersados como cristales finos con una marcada tendencia a agruparse en agregados formando cadenas parecidas a rosarios, tal arreglo puede ser debido a las cargas electrostáticas y es probablemente por esto que la conductividad eléctrica de las pinturas preparadas con pigmentos orgánicos es bastante alta [111]. Contienen un arreglo característico de átomos conocidos como cromóforos" los cuales imparten color a la molécula; un cromóforo importante es el "azo" (-N=N-) y los derivados de estructuras heterocíclicas; éstos también pueden contener grupos llamados auxocromos» los que alteran el color en forma más sutil [102]. Además, presentan una alta absorción de aceite, dirigida a dispersiones altamente reológicas, no siempre los pigmentos inorgánicos son superiores en durabilidad, resistencia química y otras características positivas. Por otra parte, los pigmentos inorgánicos minerales como los carbonatos, arcillas, óxidos, sulfatos y otros, se usaban y se utilizan aun finamente molidos, entre ellos se tiene a los cromatos de Pb, óxidos metálicos, sulfuros o sulfoselenuros y algunos pigmentos misceláneos como el azul de cobalto, azul ultramarino, azul de Fe y el vanadato de bismuto; así como series de pigmentos en la categoría de mezclas de óxidos metálicos como el cromito de Fe y Zn y el titanato de Co. Finalmente, los pigmentos

sintéticos se forman por la combinación de materia orgánica y minerales, pudiendo resultar en la sorción de tintes o pigmentos orgánicos en los espacios interlaminares de las arcillas minerales o bien por reacciones químicas específicas. Las aplicaciones finales de los pigmentos coloreados son tan variadas como los colores por si mismos; sin embargo, sea cual sea la aplicación, el pigmento existe como una dispersión y no como una solución.

1.4.2. Tintes

Los tintes difieren de los pigmentos en que penetran mucho más profundamente en el material que colorean debido a que sus moléculas individuales están completamente distribuidas en una solución; son por definición compuestos aromáticos, su estructura incluye anillos arílicos, los que contienen sistemas de electrones deslocalizados responsables de la adsorción de la radiación electromagnética, dependiendo de la energía de sus nubes electrónicas [113] contienen cromóforos, auxocromos y también grupos que aseguran su solubilidad en un medio para teñir o proveen los medios para hacerlos solubles. Las categorías químicas más importantes de tintes se basan en los cromóforos "AZO", antraquinoides o AQ, trifenilmetano o TIPMV y ftalocianina o PC [113]. Los procesos de teñido involucran el transporte de tintes en forma de moléculas o iones moleculares, de una fase externa hacia una interna dentro de un sustrato; la fase externa usualmente es agua y ocasionalmente un disolvente no acuoso. Con pocas excepciones, los tintes naturales cambian de color al ser expuestos a la luz, al lavado y otros agentes externos. Los tintes sintéticos pueden clasificarse de acuerdo a su aplicación en tintes anicónicos para fibras de celulosa: tintes reactivos, tintes directos, tintes de cuba y tintes de azufre; tintes iónicos para fibras animales como la lana y la seda: tintes ácidos, tintes ácido mordente, tintes premetalizados y tintes básicos o catiónicos, tintes no iónicos para fibras hechas por el hombre y combinaciones azáicas. Todos los tintes son orgánicos o químicos organometálicos, no existen tintes inorgánicos. Muchos tintes naturales excepto el índigo, no se combinan permanentemente con fibras sin tratar. Durante el milenio pasado se usaron como fuentes de tintes naturales raíces, hojas, flores, líquenes e incluso derivados de insectos; probablemente los primeros tintes usados, fueron el azafrán

bastardo y el índigo hace 5000 años por los egipcios y la rubia hace 3500 años; dos tintes importantes de origen animal fueron el trio de púrpura y el kermes escarlata. Con el descubrimiento del nuevo mundo se conocieron nuevos tintes vegetales como el palo de Campeche, el fustoc y también la grana de cochinilla de un insecto similar al kermes. La obtención de tintes exóticos y mordentes en la antigüedad dirigió el establecimiento de importantes rutas de comercio entre antiguas civilizaciones llegando a influenciar el curso de la política y la historia [113]. En la Tabla 1.10 se presenta su clasificación de acuerdo a su origen.

TABLA 1. 10. Clasificación de los tintes según su origen.

ORIGEN	Ejemplos
Animal	sepia (libia), trio púrpura (murex), kermes escarlata, púrpura pansa, laca.
Vegetal	Azafrán bastardo, índigo, rubia, palo de Campeche, fustoc, zacatlaxcalli, mangle, raíz de nogal, palo e Brasil.
Sintético	Tintes azo, tintes de antraquinona, Tintes dispersos, tintes reactivos

1.5. El color

La principal característica de los colorantes, ya sean tintes o pigmentos es su color. El color juega un papel importante en el mundo, puede influir en el pensamiento, cambiar acciones y causar reacciones; puede irritar o aliviar el cansancio de los ojos, elevar la presión sanguínea, suprimir el apetito e incluso puede formar parte de la comunicación entre miembros de una misma especie animal. Cuando se usa de cierta manera puede maximizar la productividad, minimizar la fatiga visual, disminuir el consumo de energía e incluso su uso inadecuado puede contribuir a la contaminación ambiental [113].

Para el hombre mesoamericano los colores tenían un valor o significado simbólico; por ejemplo, para los aztecas los puntos cardinales poseían un color determinado, símbolo de fuerzas que actúan en el espacio cósmico y que originan los distintos fenómenos de la naturaleza [114]. El negro corresponde al norte, rumbo de la muerte donde gobiernan Mictlantecuhtli y Yayauhqui Tezcatlipoca; era la noche y la

muerte, algunos sacerdotes cuando oficiaban se pintaban de negro. El azul pertenece al sur, rumbo de la vida donde presiden Tláloc y Huitzilopochtli; era la lluvia, turquesa, metal y agua, los reyes usaban diademas, nariguera y manto azul símbolos de Dios de fuego. El blanco atañe al oeste, rumbo de la experiencia, sabiduría y la vejez, área dominada por Quetzalcóatl como sabio y dios de los mantenimientos relacionados con el maíz; ahí también se encuentran las Cihuateteo o mujeres diosas, este color se relacionaba con el concepto de crepúsculo o de tiempo remoto. El rojo incumbe al este, regido por Xiuhtecuhtli, Tonatiuh y Xipe Totec, era sangre y fuego. El rojo y el negro simbolizan la escritura y el saber [114]. Una figura humana en amarillo designaba casi siempre el sexo femenino y el color morado la realeza Tlatoani [114].

Durante el periodo de virreinato el uso de los colores se enfocó a dar un significado igual de sagrado, pero ahora hacia la nueva religión por ejemplo el rojo y violeta era usado para ciertos niveles jerárquicos dentro de la iglesia y para el mismo cristo, el azul era para temas marianos al igual que el rosa y el blanco y para temas que hablaban de la vida. El verde era de tiempo litúrgico ordinal y para los temas florales, el morado y negro era luto y para los hábitos de las órdenes, el blanco también se usó para los sacramentos, las almas puras y castas, todo esto representado en los muros de sus conventos [114].

El término color es usado en tres sentidos diferentes: para el químico es un material colorante, para el físico es prácticamente sinónimo de luz y para el psicólogo el color denota la sensación subjetiva producida en el cerebro humano como resultado de un estímulo físico cuando la luz es reflejada por un objeto colorido. La luz visible es aquella parte del espectro electromagnético que es percibido por el ojo con longitudes de onda entre 400 y 700 nm. (fig. 1.13) o bien bajo intensa iluminación de 380 a 780 nm [112]. La luz es cuantizada en unidades de energía llamadas cuantos o fotones; los principales colores son producidos por fotones de diferentes longitudes de onda: rojo (750 - 620 nm.), naranja (620 - 590 nm.), amarillo (590 - 570 nm.), verde (570 - 495 nm.), azul (495 - 450 nm.) y violeta (450 - 380 nm.).

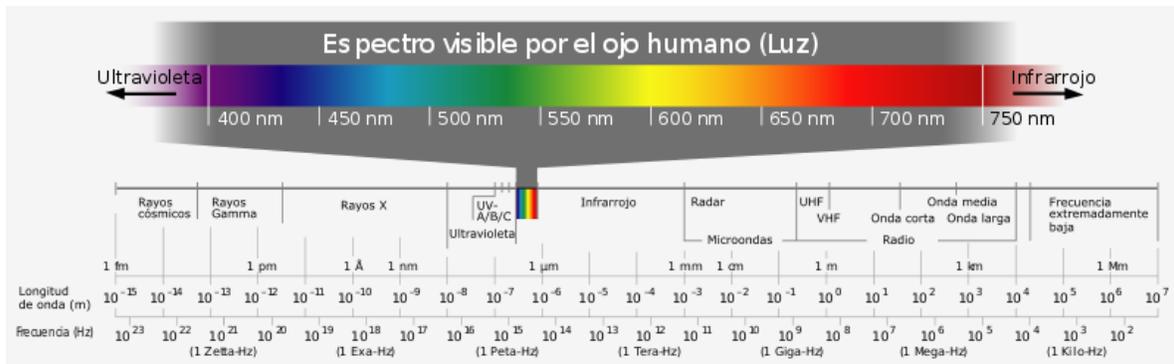


Figura 1.13. Distribución espectral de la región visible en espectro electromagnético.

1.5.1. Definición de color

Newton describió el inicio de la ciencia del color y demostró que la luz visible es una mezcla de colores. El color es el efecto visual que es causado por la composición espectral de la luz emitida, transmitida o reflejada por los objetos; es una característica de los materiales y no una propiedad de estos. El ojo humano es sensible a tres componentes fundamentales del color: rojo, verde y azul; la función de percepción de cada componente del color por el ojo es transmitida al cerebro, el cual da una evaluación personal de color percibido por el observador. Los colores pueden ser descritos por los siguientes atributos y dependen directamente de la fuente de luz y ángulo de observación (2° , 10°) [115].

1. Longitud de onda dominante (λ), hue, color cromático o color: representa la cromaticidad de color producido por luz de una sola longitud de onda, específica el tono o matiz bajo condiciones controladas.
2. % de Pureza o intensidad (%P), chroma, saturación, intensidad: depende e carácter de absorción selectiva y la extensión de disolución de la luz reflejada por la superficie, es una correlación aproximada de saturación percibida.
3. luminancia o iluminación (Y), value, brillantez: denota la claridad de un color, se describe en términos de luz y oscuridad.

1.5.2. Causas del color

Existen 15 causas de color para la materia en los diferentes estados físicos: gas, líquido o sólido; éstas se pueden clasificar en cinco grupos de acuerdo a mecanismos físicos y químicos como se observa en la Tabla 1.11

TABLA 1.11. Causas del color.

No.	Causa	Ejemplos
Vibraciones y excitaciones simples		
1	Incandescencia	Objetos calientes, el sol, flamas, lámparas de filamento, arcos de carbón, pirotecnia
2	Excitación de gases	Lámparas de Vapor, señales de neón, descargas de corona, auroras, pirotecnia, láseres
3	Vibraciones y rotaciones	Agua, hielo, yodo, bromo, cloro, flama azul del gas
Transiciones que involucran efectos de campo cristalino		
4	Compuestos con metales de transición	Turquesa, malaquita, cromo verde, rhodocrocita, esmalte, patina del cobre, fluorescencia, fosforescencia, láseres, fósforos.
5	Impurezas de metales de transición	Rubí, esmeralda, Alejandrita, aguamarina, citrina, hierro rojo, jade, vidrios, tintas, fluorescencia, fosforescencia, láseres
Transiciones entre orbitales moleculares		
	Compuestos orgánicos	Tintas, colorantes biológicos, fluorescencia, fosforescencia, láseres
	Transferencia de carga	Zafiro azul, magnetita, lápiz lázali, ultramarina, cromatos, azul de Prusia
Transiciones que involucran bandas de energía		
	Aleaciones y metales	Cobre, plata, oro, hierro, latón, tumbagas, bronce
	Semiconductores puros	Silicio, galena, cinabrio, bermellón, amarillo, y anaranjado de cadmio, diamante incoloro
	Semiconductores dopados	Diamantes azules y amarillos, diodos emisores de luz, láseres, fósforos.
	Centros de calor	Amatista, cuarzo gris, fluorescencia, fosforescencia, láseres
Óptica física y geométrica		
	Dispersión, polarización	Arcoíris, halos, análisis de esfuerzo fotoelástico, fuego en piedras preciosas, espectro de prismas.
	Dispersión	Azul del cielo, rojo de sol, azul de la luna, piedra lunar, ojos azules, piel azul, mariposas azules, plumas de pájaro azul, otros colores azules biológicos, dispersión Raman
	Interferencia	Burbujas de jabón, aceite en agua, recubrimientos de lentes de cámaras, colores biológicos.
	Difracción	Aureola, gloria, ópalo, cristales líquidos, colores biológicos, espectro de difracción.

Particularmente, el color de las arcillas y minerales puede variar debido a la presencia de impurezas orgánicas e inorgánicas; el color es muy sensible a la estructura cristalina y al contenido de agua en los minerales. Ciertos cationes

metálicos constituyentes de las arcillas pueden ser responsables de alguna coloración (Tabla 1.12) ya que la mayoría de las arcillas en estado puro son de color blanco [113].; sin embargo, no solo los iones metálicos dan color a los minerales; estos pueden absorber luz visible y dar una gran variedad de colores. Algunos minerales pueden ser coloreados por irradiación artificial o su coloración se puede alterar por cambios de temperatura.

TABLA 1.12. Algunos iones metálicos que producen color.

Ion Metálico	Color que produce
Ti⁺³	ROJO en rutilo, BLANCO en brukita.
V⁺³	VERDE en granate; PLEOCROISMO en zoisita.
VO⁺²	AZUL en cavansita y clinopiroxeno sintético; VERDE en aphopillita
Cr⁺³	VERDE en orthopiroxeno sintético y jadeita; ROJO en rubí sintético y espinela.
Mn⁺³	en sitios octaédricos da ROJO en muscovita, orthopiroxeno sintético, aguamarina y piemona. VERDE y VIOLETA en tremoita.
Mn⁺²	en sitios octaédricos da ROSA en rhodonita; en aguamarina a bajas concentraciones. en sitios tetraédricos de AMARILLO-VERDE en willemita.
Fe⁺²	VERDE en forsterita y fosfophillita; CAFE en aitas concentraciones en fayalita y orthopiroxeno. en sitio planar cuadrado de Rojo en glilespita y eudialita
Fe⁺³	en sitios octaédricos da PUIRPURA PALIDO en fosfatos, (atringita) y sulfatos (coquimbita). en sitios tetraédricos de AMARILLO PALIDO en feldespatos de la familia de la plagioclasa; NARANJA BRILLANTE en diópsida. AMARILLO-VERDE en silicatos férricos (granate, andradita).
Co⁺²	ROJO en la olivina sintética y calcita cibáltica. en sitios tetraédricos da AZUL en algunas espinelas.
Ni⁺²	en sitio octaédrico da VERDE en olivina sintética. AMARILLO cuando todo el Níquel es forzado a estar en el sitio M2 por sustitución química apropiada
Cu⁺²	AZUL en azurita. VERDE en malaquita y auricalcita.
U⁺⁴	AZUL en circón.

1.5.3. Medición de color en sólidos opacos.

La medición de color se puede realizar con un espectroradiómetro para fuentes de luz o un espectrofotómetro para materiales sólidos transparentes y opacos [110].

Los objetos pueden ser caracterizados por la cantidad de luz que reflejan o transmiten en cada longitud de onda del espectro visible [112,113]. Para medir color se emplea una esfera de integración acoplada a un espectrofotómetro UV-Visible, este aditamento es capaz de coleccionar los haces de luz dispersada en todas direcciones por muestras totalmente opacas, líquidos turbios y polvos [115].

Algunos espectrofotómetros proporcionan los valores tristímulo (X, Y, Z), las coordenadas de cromaticidad (x, y, z) o la longitud de onda dominante, el porcentaje de pureza y la luminancia (λ , %P, Y) que son usados para describir colores. Los conceptos de matiz y saturación se representan en un diagrama de Cromaticidad. El diagrama de cromaticidad de 1931 se basa en mediciones realizadas por Guild y Wright en un ángulo de visión de 20 (ángulo de iluminación y observación) y el de 1964 es una transformación que deriva de observaciones hechas por Stiles, Burch y Speranskaya usando un ángulo de visión de 10° (<http://www.efg2.com/lab>) (fig.1.14).

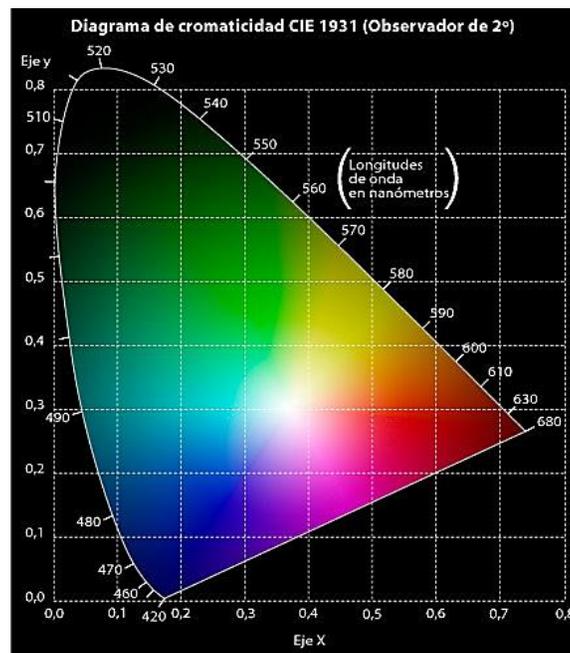


Figura 1.14. Diagrama de cromaticidad CIE 1964.

Los datos también se representan como curvas espectrales de reflectancia (récord cuantitativo descriptivo) [110] en las que se observan directamente las longitudes de onda que refleja y absorbe un sólido opaco. En la Figura 1.15a se muestran los

espectros de 3 pigmentos: amarillo, naranja y rojo; el pigmento amarillo expuesto a luz de día (D65) absorbe un poco más de la mitad de la luz que recibe en el rango de longitudes de onda, arriba de 530 nm y absorbe la mayoría de la luz debajo de los 530 nm; por lo que grandes longitudes de onda de la luz son dispersadas hacia el ojo principalmente (amarillo, naranja y rojo). Los pigmentos naranja y rojo (Figura 1.15a) absorben menos de la mitad de la luz recibida en el rango de longitudes de onda superiores a 580 nm y absorben la mayoría de la luz a longitudes de onda menores a 580 nm, dispersando longitudes de onda correspondientes al naranja y el rojo. Sin embargo, el color azul de la Figura 1.15b absorbe en porciones más pequeñas de luz de longitudes de onda arriba de 650 nm (rojo) y debajo de 520 nm (verde y azul).

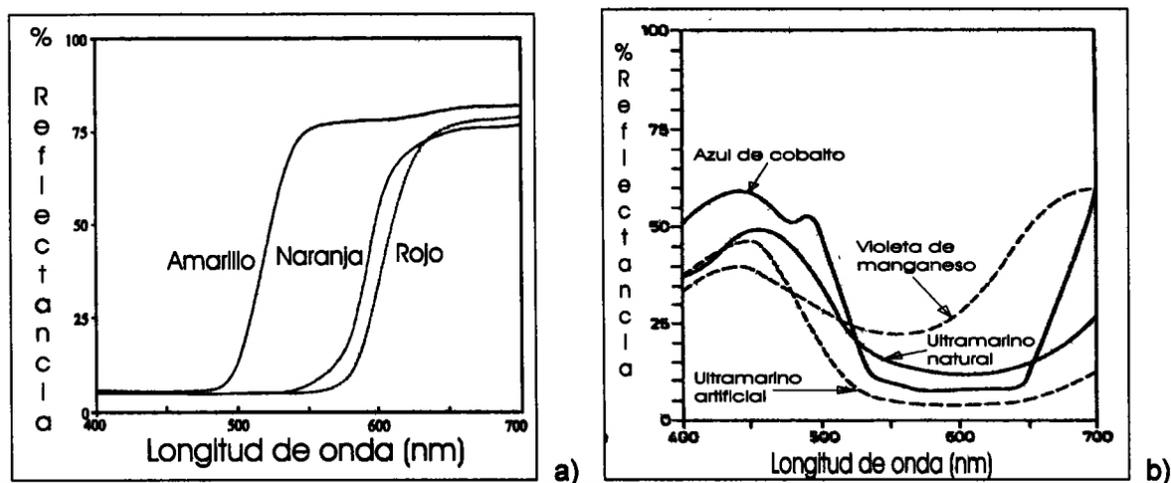


Figura 1.15. Curvas de reflectancia: a) pigmentos amarillo, naranja y rojo b) pigmentos azules.

Es usual encontrar curvas un poco diferentes para muestras iguales, debido a la presencia de impurezas, por el crecimiento insuficiente de cristales y por distorsiones cristalinas resultantes de procesamiento. Generalmente la diferencia de color entre muestras se relaciona directamente con las diferencias entre sus espectros de reflectancia [115]. La medición de color se está aplicado al estudio de impacto ambiental sobre plantas y árboles tomando como base su coloración [116]. Los sistemas de color más conocidos para especificar color son la carta Pantone, y

los sistemas Munsell (hue, value, chroma), CIELUV (L^* , u^* , v^*), CIELAB (L^* , a^* , b^*), NCS, DIN, y OSA-UCS.

1.6 Materiales híbridos

De manera general un material híbrido puede definirse como: "Una combinación de dos o más materiales uno orgánico y uno inorgánico, en una predeterminada geometría y escala, sirviendo óptimamente a un propósito específico diseñado.". Esta definición se puede parafrasear como "A + B + forma + escala", que permite la más amplia posible elección de A y B, Estas nuevas variables expanden al diseño del espacio, permitiendo una optimización de propiedades que no es posible si la elección está limitada a solo materiales monolíticos [117]. Así, se puede llamar material híbrido a cualquier sistema orgánico-inorgánico o biomineral en el cual, al menos unos de los componentes, orgánico o inorgánico, está presente con un escalamiento de tamaño de décimas a decenas de nanómetros. Los componentes que hacen a los híbridos pueden ser moléculas, oligómeros o polímeros, agregados y partículas. Por lo que son considerados nanocompositos o compositos a escala molecular. Los materiales híbridos orgánico-inorgánico, se encuentran en cuanto a composición y propiedades entre los vidrios inorgánicos y los polímeros orgánicos. Ellos constituyen nuevos materiales ópticos para filtros, guías de ondas ópticas, matrices receptoras para moléculas orgánicas fotoactivas, etc [118]. Los materiales híbridos pueden mejorar propiedades tanto de los polímeros como de los vidrios, al combinar ambas propiedades, e incluso ir más allá al incrementar cierta propiedad específica mediante la adición de terceros componentes. La técnica Sol-Gel [119] permite la obtención de estos materiales híbridos contribuyendo con los materiales inorgánicos, generalmente sílice o bien titanía, zirconia, alumina, itria o hafnia. En la literatura científica relacionada a tales materiales híbridos, se les suele encontrar bajo las denominaciones: ORMOSIL (Organically modified Silanes [34]), CERAMERS [35], ORMOCER (Organically Modified Ceramics [36]), POLYCERAMERS, NANOMERS [37], etc. Hasta cierto punto estos materiales combinan las propiedades más importantes de sus constituyentes, como alta transparencia (estilo vítreo), bajas temperaturas de procesamiento (estilo polímeros), suficiente estabilidad térmica (estilo sílice) y de fácil acceso, pues los

materiales base se encuentran disponibles comercialmente. La incorporación de moléculas orgánicas en redes inorgánicas o inversamente, resulta en una mezcla a escala nanométrica (millonésima de milímetro) comúnmente denominada nanocompuestos híbridos orgánico-inorgánicos [120]. En esta clase de híbridos hay interacciones débiles entre los componentes (fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas). Hay otros híbridos en los cuales las partes orgánica e inorgánica están químicamente ligadas mediante enlaces covalentes o iónico-covalentes. El objetivo primordialmente es mejorar o modular las propiedades mecánicas, térmicas o adhesión de polímeros u otros [121], mediante una componente inorgánica al mismo tiempo que se conservan un número de ventajas del polímero orgánico (alta flexibilidad, baja densidad, etc). La componente inorgánica puede ser preparada con anterioridad a la mezcla, obteniéndose la forma y propiedades deseadas que en ciertos casos podrían evitar problemas tales como formación de agregados, o generarse in situ por hidrólisis y policondensación de precursores metal-alcóxidos.

1.6.1. Clasificación de híbridos.

Las propiedades de los materiales híbridos no son solo la suma de las contribuciones individuales de ambas fases, el rol de las fases internas podría ser predominante [122]. Los materiales híbridos pueden ser clasificados en muchas formas dependiendo de la composición relativa de los componentes constituyentes, la naturaleza de las interacciones químicas entre ellos o los enlaces químicos involucrados. La composición química es un parámetro importante puesto que su variación lleva a los materiales híbridos a comportamientos físico-químicos distintivos y propiedades profundamente diferentes. Dos tipos de híbridos pueden sintetizarse bajo este criterio:

- Sistemas Orgánicos o inorgánico dopados: están usualmente basados en una fase mayoritaria la cual contiene una segunda en cantidades relativamente bajas (generalmente menos del 1%).
- Sistemas Orgánico-inorgánicos o Híbridos: Aquí la fracción de cada componente en el sistema es del mismo orden de magnitud. Sistemas en los cuales uno de los componentes está presente a niveles mayores al 10% corresponden a esta

categoría. Sin embargo, la composición química no es por sí sola un criterio pertinente para clasificación. Se ha propuesto un criterio que relaciona el tipo de interacciones o la naturaleza de enlace químico entre las especies orgánicas e inorgánicas. Siguiendo este criterio, los híbridos orgánico-inorgánicos diferentes pueden clasificarse en dos grandes familias: La naturaleza de la interface ha sido utilizada para dividir estos materiales en tres distintas clases:

Clase I. Los compuestos orgánicos e inorgánicos están embebidos y solamente enlaces débiles (puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, balance hidrofóbico-hidrofílico), dan la cohesión a la estructura en conjunto [123, 124]. Moléculas orgánicas, prepolímeros o incluso polímeros encapsulados en una matriz inorgánica. Estos materiales son sintetizados realizando la hidrólisis y policondensación de la red inorgánica, en presencia de la componente orgánica o polimerizando monómeros orgánicos en materiales inorgánicos porosos. Solo existen débiles enlaces entre ambas fases. Como ejemplos están los colorantes orgánicos o biomoléculas [125, 126].

Clase II. En estos materiales las dos fases están ligadas a través de fuertes enlaces químicos (enlaces covalentes o iónico-covalente) [127, 128]. Dentro de los materiales híbridos clase II, los componentes orgánicos e inorgánicos pueden también interactúan vía el mismo tipo de enlaces débiles que definen a los híbridos de la clase I [125]. Las componentes inorgánica y orgánica están conectadas por enlaces covalentes. Esta vía requiere precursores moleculares que contienen enlaces químicos hidrolíticamente estables entre el elemento que formara la red inorgánica durante el proceso sol-gel y la parte orgánica. Hay actualmente muchos materiales con moléculas que incluyen en su estructura Si, el cual en ciertos casos llega a formar parte de la red inorgánica [129, 130].

Clase III. Son biocompositos producidos por biomineralización natural, que consiste en una matriz polimérica orgánica reforzada por un depósito inorgánico. En algunas plantas como el arroz, sus tallos y hojas son reforzados con sílice amorfa. Otras usan Ca y Si. En huesos y dientes de mamíferos vertebrados y conchas de invertebrados, el calcio es exclusivamente usado y en algunos la dragonita alternándose con matriz inorgánica. En biocompositos, depósitos de minerales

inorgánicos han crecido in situ en la matriz polimérica orgánica bajo condiciones cuasi-estáticas, que controlan el proceso de biomineralización envolviendo las etapas de nucleación, selección de forma, dirección de crecimiento de cristal y orientación cristalográfica de los minerales. Estos dos sofisticados procesos son difíciles de realizar completamente en sistemas de modelos artificiales, sin embargo, ha habido varios esfuerzos para investigarlos [131]. Por otro lado, varios autores aún señalan que no hay una definición aceptada en forma general para la desconcertante variedad de materiales que se describen como “polímeros híbridos orgánico-inorgánicos”. Una definición ajustada es que (a) consisten de regiones de claras morfologías, en las cuales las estructuras orgánicas dominan; así como regiones separadas en las cuales dominan estructuras distintas impuestas por hetero-átomos, y (b) exhiben propiedades físicas las cuales no son un promedio lineal o geométrico de esas regiones. Por ejemplo, poli(viniltrimetilsilano) y poli(trimetilsililpropino), dos polímeros de interés en la tecnología de membranas permeoselectivas (permeación diferencial), no son considerados polímeros híbridos porque no tienen regiones distintas que es asociado con el hetero-átomo de silicio. Por otro lado, los polímeros de bloque carbonatado dimetilsiloxano-bisfenol A, son considerados polímeros híbridos, puesto que presentan temperaturas de transición vítrea (T_g) independientes asociadas con regiones inorgánicas y orgánicas. Las dimensiones mínimas en las cuales la distinción clara de propiedades físicas asociadas con una región o dominio están en el rango de alrededor de 1 nm. Por ejemplo, en polímeros de bloque con enlaces siloxano, estas se correlacionan con 4-6 unidades. En nanocompositos, esto se correlaciona burdamente a las dimensiones de un cubo de silsesquioxano [82]

La comunidad cerámica conceptualiza a estas resinas como sílices orgánicamente modificadas llamándolas “ORMOSILs” [83]. 1.2.2 Formación de un híbrido a partir de dos materiales El proceso sol-gel es conocido por ser muy atractivo en el diseño de materiales híbridos orgánicos inorgánicos [132]. Además, este proceso permite la fácil deposición de películas delgadas directamente de la solución por técnicas tales como inmersión, rotación o aspersion. Los recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos pueden combinar las calidades de ambos materiales; orgánicos e

inorgánicos; estos materiales son utilizados para modificar el comportamiento funcional de componentes del vidrio o para proteger substratos. Las dos propiedades requeridas para recubrimientos son principalmente buena adhesión y mejoramiento de la resistencia mecánica. Las opciones de la composición inicial o la naturaleza de los precursores y los parámetros de procesamiento pueden adaptar las propiedades mecánicas entre las de vidrios a las de polímeros. Las propiedades de los materiales híbridos no dependen solo de sus componentes orgánicos e inorgánicos, sino también de la interface entre ambas fases, las cuales son controladas por interacciones débiles y fuertes; también conocidos como nanocompositos de clase I o clase II [130].

1.6.2. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos

La posibilidad de combinar las propiedades de compuestos orgánicos e inorgánicos en un único material es un reto que se originó con el inicio de la era industrial. Algunos de los primeros y más conocidos híbridos orgánicos-inorgánicos vienen de la industria de la pintura, donde los pigmentos inorgánicos (TiO_2), etc) eran suspendidos en mezclas inorgánicas (solventes, surfactantes, etc.). Aunque el concepto de materiales “híbridos” no fue mencionado en ese tiempo, el amplio incremento de trabajo de estructuras orgánico-inorgánico continuó con el desarrollo de la industria de los polímeros. Rellenos inorgánicos (minerales, arcillas, talcos, etc.), fueron incorporados a polímeros, con el fin de mejorar algunas de las propiedades de los compuestos. De hecho, el concepto de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos surgió recientemente, cuando el investigador cambió a materiales con más alto valor agregado. Estos nuevos materiales, considerados materiales avanzados innovadores, prometen nuevas aplicaciones en muchos campos tales como óptica, electrónica, mecánica y biología [133]. Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos son los que resultando de combinar las propiedades de dos o más materiales formando un composito o sistema biomineral, a nivel nanoscópico o molecular, mediante enlaces de grupos químicos orgánicos - inorgánicos [134]

OBJETIVOS:

Objetivo General:

Sintetizar un pigmento con características similares o mejores al Azul Maya, utilizando los métodos descritos en documentos históricos, analizando sus propiedades microestructurales, por medio de técnicas como espectroscopia UV-Visible, Microscopia electrónica de barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX), Microscopia electrónica de transmisión (MET), Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF), para uso y aplicación en ambientes agresivos.

Objetivos Particulares:

- ♥ Caracterizar las propiedades microestructurales y fisicoquímicas del Azul Maya obtenido de las construcciones monásticas del estado de Hidalgo, por medio de técnicas como espectrofotometría de color, Microscopia electrónica de barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX), Microscopia electrónica de transmisión (MET), Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF).
- ♥ Caracterizar las propiedades microestructurales y fisicoquímicas de los pigmentos obtenidos, por medio de Técnicas como espectrofotometría de color, Microscopia electrónica de barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX), Microscopia electrónica de transmisión (MET), Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (IR-TF).
- ♥ Elaborar una metodología que permita el desarrollo de nuevos pigmentos basándonos en los resultados de las caracterizaciones microestructurales anteriores.



CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL



En este capítulo se definen las muestras de murales para su identificación, así como una breve descripción de estas mencionando su procedencia. Se presentan los principios de las técnicas utilizadas en su caracterización, las características de los equipos utilizados, una descripción de la preparación de muestras, las condiciones de trabajo para cada análisis y las aplicaciones de cada técnica. Adicionalmente, se propone un procedimiento experimental para el análisis de los fragmentos de pintura mural seleccionados y finalmente se aborda la parte experimental de la síntesis del pigmento azul maya y otros pigmentos en los cuales se utiliza la palygorskita como matriz del pigmento para crear complejos del tipo orgánico mineral.

2.1. Muestreo

Para realizar esta investigación, se obtuvieron muestras de fragmentos de pintura mural de dos conjuntos conventuales novohispano pertenecientes a la región del valle del mezquital, por razón de la proximidad geográfica y la facilidad para el muestreo. Se trabajó con fragmentos procedentes del Ex convento de San Nicolás de Tolentino en Actopan que estaban en proceso de restauración desde 2013 hasta el 2019. En la Tabla. 2.1 se listan las muestras procedentes de cada conjunto conventual.

TABLA 2. 1. Ex convento de San Nicolás de Tolentino Actopan.

Muestra	Descripción
Azul M1	Pigmento azul claro sobre guarda estucada
Azul M2	Pigmento azul turquesa bautisterio
Rojo N1	Pigmento rojo cardenal cenefa
Rojo N2	Pigmento rojo quemado Bautisterio
Rojo N3	Pigmento rojo Sacristía
Ocre 01	Pigmento Ocre estucada
Ocre 02	Pigmento Ocre bautisterio
Ocre 03	Pigmento Ocre Sacristía
Blanco 01	Pigmento blanco estuco
Negro p1	Pigmento Negro
Gris q1	Pigmento Gris

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Espectrofotometría de color

Principios: esta técnica se basa en la absorción de luz visible de un material a una longitud de onda específica o en un intervalo de longitudes de onda que se puede relacionar en forma cuantitativa o cualitativa con un espécimen. La medición de color se realiza con una esfera de integración, la cual es capaz de coleccionar los haces de luz dispersada en todas direcciones por muestras totalmente opacas y rugosas con reflectancia difusa o reflectancia total [112,115].

Equipo: espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer, modelo Lambda 10 con esfera de integración acoplada, para medición de reflectancia difusa en sólidos opacos con sección transversal del haz de 15 mm x 8 mm.

Condiciones de operación: las lecturas se realizaron en el rango de longitud de onda de 400 a 700 nm, utilizando el iluminante D65, observador de 10 ancho de banda de 2 nm y velocidad de barrido de 240 nm/nm. Equipo disponible en AAQ-UAEH.

2.2.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDS)

Principios: se basa en las interacciones de la materia con un haz de electrones, lo que produce varios tipos de señales por electrones con diferentes energías, recolectadas por detectores apropiados: electrones secundarios y retrodispersos que forman imágenes; rayos-X característicos para efectuar análisis químicos elementales [117,118].

Equipo: Microscopio electrónico de bajo vacío, JEOL JSM-5900 LV con sonda Oxford acoplada para microanálisis elemental (EDS). Equipo disponible en el ININ.

Preparación de muestra: con un bisturí, se tomó una fracción de pigmento del orden de 0.1 a 1 mm bajo microscopio óptico, esta fracción se colocó sobre cinta de carbono previamente fijada sobre un portamuestras de aluminio, posteriormente se recubrió con una película delgada de oro de aproximadamente 100 Å de espesor por el método de "sputtering" para evitar cargas electrostáticas que pudieran distorsionar las imágenes en el microscopio JEOL.

Condiciones de operación: las imágenes de electrones secundarios se obtuvieron con un voltaje de aceleración de 20-30 KV y los espectros de EDS a 25 KV.

2.2.3. Difracción de rayos-X

Principios: en esta técnica se hacen incidir rayos-X producidos en un tubo de Cu (radiación K) sobre una superficie plana, produciendo conos de difracción que son interceptados por un detector que distingue el perfil de cada cono correspondiente a una distancia interplanar en la red cristalina [118,119].

Equipo: Difractómetro D8 Advance Bruker con tubo de Cu ($\lambda = 1.5406$). Los datos de DRX se recopilan normalmente en una dirección, 2θ . La recopilación simultánea de datos a lo largo de una segunda dimensión, la dirección Gamma, puede acelerar la recopilación de datos y proporcionar información adicional sobre las propiedades de las muestras cristalinas, como la textura, el estrés residual, el tamaño del grano y las relaciones epitaxiales. LYNXEYE XE-T para la recopilación de datos en 2D con la máxima resolución de energía. Detector de píxeles híbridos PILATUS3 con área activa más grande para una cobertura extendida de 2θ y Gamma XRD² con todas las longitudes de onda comunes, incluida la radiación dura, P. Mo y Ag Distancia variable entre la muestra y el detector para equilibrar la cobertura y la resolución Posicionamiento preciso de la muestra con alineación automática de altura. Equipo Disponible en el ININ.

Preparación de muestra: la muestra fue molida, se desprendió la capa de pigmento con bisturí y se pulverizó en un mortero de ágata, el polvo se coloca entonces en un portamuestras de vidrio.

Condiciones de operación: los espectros se produjeron de acuerdo a técnicas normales explorándose la zona comprendida entre 5 y 80 grados a 30 Kv y 25 Amp. con una velocidad del goniómetro de 0.02 grados/mm, y constante de tiempo de 2s. La identificación se realizó con las tarjetas PDF integradas como base de datos al equipo.

2.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier acoplado con Raman

Principios: se basa en la absorción de radiación infrarroja que produce cambios vibracionales y rotacionales en los enlaces de ciertas moléculas, por efecto de

excitación. Las frecuencias específicas, intensidades y forma de las bandas de absorción son determinadas por las masas relativas, radio y número de coordinación de los átomos constituyentes y por las distancias, ángulos y fuerzas de enlace entre ellos [123,125].

Equipo: espectrómetro IR Perkin Elmer Ft-IR System Spectrum Gx con NIR FT-Raman. Equipo disponible en AAQ-UAEH.

Preparación de muestra: unos microgramos de muestra en polvo se mezclaron con bromuro de potasio seco para formar una pastilla semitransparente por compresión, la cual se coloca en un portamuestras especial para pastillas sólidas.

Condiciones de operación: las muestras se corrieron en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} con un paso de 2 cm^{-1} .

2.2.5 Resonancia Magnética Nuclear

Principios: La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica analítica no destructiva rica en información. Proporciona información detallada sobre la estructura molecular, los procesos dinámicos y permite la observación directa de reacciones químicas. También es un método cuantitativo primario que permite la determinación de la concentración de moléculas incluso en mezclas complejas. Además de la observación bien conocida de hidrógeno, carbono, flúor y fósforo, se puede utilizar en una gran cantidad de otros elementos. La RMN es una herramienta indispensable en química. Desde la elucidación y verificación de la estructura hasta el monitoreo de las reacciones, la química orgánica no se puede imaginar sin este poderoso método analítico. En otras áreas de la química, la RMN proporciona información sobre aspectos como la estructura de los catalizadores, el estado y las reacciones de los electrolitos en las baterías [125].

Equipo: se usó un Bruker advance 400 a 300 MHz ^1H . Equipo disponible en AAQ-UAEH.

Preparación de Muestra: La muestra se disuelve en material deuterado dependiendo de la naturaleza de cada espécimen y se pone en un tubo de cristal especial para RMN.

2.2.6 Microscopia electrónica de transmisión

Principios: al bombardear una muestra con un haz de electrones, esta es atravesada por algunos de ellos produciendo diferentes tipos de interacciones y señales. Los electrones difractados y transmitidos forman imágenes y llevan información sobre la estructura de la muestra. Las señales son recolectadas por detectores apropiados.

Equipo: microscopio electrónico JEOL 2010 con $C_s = 0.5$ mm, resolución puntual (Ar) de 2.3 \AA , voltaje de 200 KV y λ , de 0.0251 \AA ; disponible en el ININ. [120-122]

Preparación de muestra: se selecciona una pequeña cantidad de pigmento pulverizado y se pasa a un vial de vidrio donde se agrega alcohol Isopropílico, se dispersa la solución en un baño de ultrasonido e inmediatamente se toma una gota de la solución con un tubo capilar y se deposita en una rejilla de cobre previamente preparada con una película de colodión, fomar o butbar y carbón hasta evaporar el alcohol y obtener una muestra libre de humedad.

Condiciones de operación: las imágenes se obtuvieron a voltajes de aceleración de 200 y 400 KV.

2.3. Reactivos y disolventes

♣ Agua destilada	-----
♣ Etanol	-----
♣ Etanol desnaturalizado	-----
♣ Acetona	Aldrich
♣ Aceite de Linaza	-----
♣ Ácido Clorhídrico	Aldrich
♣ Ácido Nítrico	Aldrich
♣ Ácido Sulfúrico	Aldrich
♣ Agua Regia	-----
♣ Bromuro de Potasio	Aldrich
♣ Dimetilsulfóxido deuterado	Aldrich
♣ Acetona deuterada	Aldrich
♣ Alcohol Isopropílico	Aldrich

Nota:

- ♣ los reactivos se emplearon grado reactivo y fueron usados sin purificar a excepción del aceite de linaza que fue un producto más artesanal.
- ♣ Se utilizó acetona grado técnico para hacer lavados y para la limpieza después de las reacciones se mantuvo la cristalería en agua regia durante 1 h para su limpieza, pasado el tiempo se les hizo otro lavado con agua y acetona y se dejó secar.
- ♣ El Bromuro de Potasio se utilizó solo para la elaboración de pastillas para el análisis de IR-Raman.
- ♣ Se utilizó acetona deuterada, el Dimetilsulfóxido deuterado para preparar muestras en RMN.
- ♣ Para preparar la muestra en el TEM se utilizó el alcohol Isopropílico.
- ♣ El ácido clorhídrico (HCl), ácido Sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), agua regia, alcohol, acetona y agua destilada fueron usadas para hacer las pruebas de resistencia a estos compuestos.

2.4 Procedimiento Experimental

Se realizaron tres etapas en la metodología para el desarrollo de esta tesis, en la Figura 2.1 se muestra el diagrama donde se relacionan dichas etapas que son el muestreo y caracterización de pinturas murales, obtención y caracterización de materias primas y obtención y caracterización de los pigmentos híbridos.

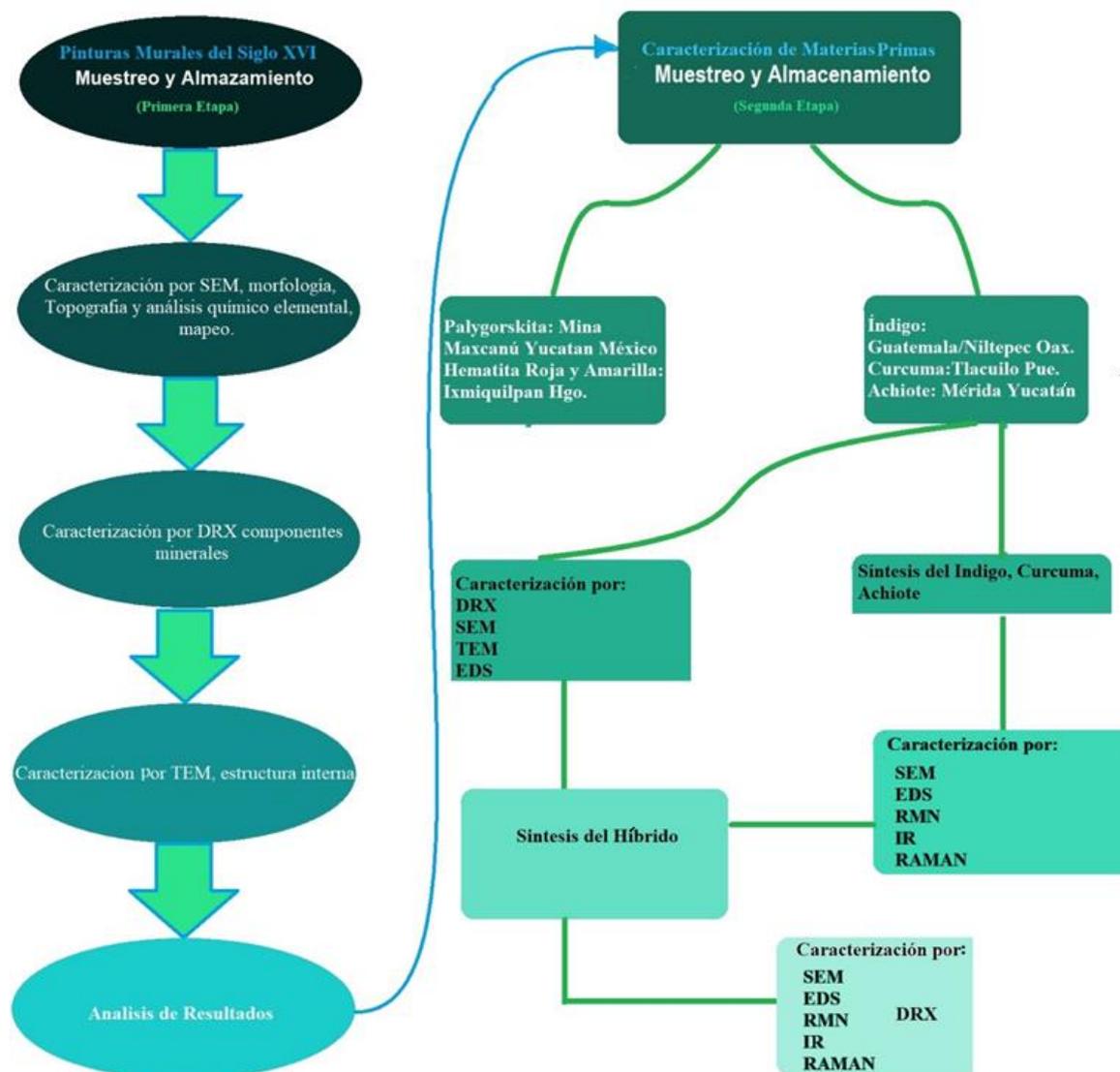


Figura 2. 1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

2.5 Reproducción de pigmentos

2.5.1. Obtención el Índigo

Se decidió reproducir en laboratorio el pigmento "azul maya" por su gran estabilidad, excepcional resistencia a la corrosión y acción bacteriana (este no es un mineral que ocurre en forma natural en depósitos geológicos como el resto de los pigmentos utilizados en la época prehispánica). Inicialmente algunos pigmentos fueron preparados tomando como base los siguientes métodos:

Método No. 1: (Fray Bernardino de Sahagún) se moja la hierba y se exprime el zumo, lo vacían en vasos donde se seca o cuaja dando un azul oscuro y resplandeciente [126].

Método No. 2: (Hernández F.) se colocan las hojas despedazadas en un caldero o perol de agua hervida quitada del fuego, se agita fuertemente con una pala de madera y se vacía el agua teñida en una vasija de barro o tinaja dejando que se derrame el líquido por unos agujeros que están a cierta altura hasta que se asiente lo que salió de las hojas. El sedimento es el colorante, éste se seca al sol, se cuela en una bolsa de cáñamo, se le da forma de ruedecillas que se endurecen poniéndolas en platos sobre las brasas y finalmente se guarda para usarse durante el Año [127].

Método No. 3 (Rubio Sánchez M.) se cubren las hojas con agua de roció durante 10 horas, se sacan las hojas y las ramas; el agua que queda se pasa por otro recipiente donde se agita por 2 horas, hasta que el tinte queda cuajado y sedimenta, se cuela y escurre por 3 o 4 horas y se pone a secar sol [128].

Método No. 4: (Reyes Valerio C.) se tienen las hojas de 18 a 24 horas en remojo en agua (según si son aguas gruesas o delgadas); el agua se pasa a otro recipiente donde se agita hasta que tiene el "punto" asentado el tinte se pasa sobre lienzos hasta que escurre el agua y luego se hacen de ella unos panes que ponen al sol para que cure y seque [68].

Después de analizar los diferentes métodos de obtención del añil se decidió hacer el siguiente procedimiento:

- ◆ La planta fue traída de Antigua Guatemala, Guatemala en Centro América, una vez en el laboratorio se optó por trozar la planta, las hojas el taño y se sumergió en agua destilada durante 24 horas en un vaso de precipitado de 1 L.
- ◆ Transcurrido el tiempo se observaron dos fases: en el líquido una de ellas tiene la consistencia de una pasta y la otra es aun líquida, a continuación, se separa esta pasta y se resguarda en un vidrio de reloj.
- ◆ El líquido restante se somete a calentamiento y agitación constante a 110°C y 350 rpm. respectivamente durante 6 h.
- ◆ Terminado el proceso de calentamiento se decanta el exceso de líquido y el sólido se pasa por mantas de cielo y se amolda para hacer una especie de panes o jabones.

2.5.2. Síntesis de la Cúrcuma y el Achiote:

- ◆ Se pone a deshidratar la planta hasta que este seca y quebradiza, para poder triturar lo más fino posible.
- ◆ Una vez hecho polvo se procede a su extracción en agua destilada a reflujo, temperatura y agitación constante por 120 h.
- ◆ Transcurrido el tiempo se filtra al vacío, para hacer la extracción del color, Terminado el proceso el sólido se pasa por mantas de cielo y se amolda para hacer una especie de panes o jabones.

2.5.3. Creación del híbrido

- ◆ Los experimentos se realizaron con las variaciones que se muestran en la Tabla 2.2, utilizando hojas de la planta *indigofera suffruticosa*.
- ◆ Se aplicó un procedimiento parecido con la *Curcuma Longa* y *Bixa Orellana* en las condiciones que se especifican en la Tabla 2.3 y 2.4 respectivamente utilizando como solvente el agua.

- ◆ Inicialmente se deshidrató arcilla a 200°C y se dispersó el tinte en el solvente, mientras se enfriaba a arcilla en un desecador, ya fría, se agregó a la solución disolvente tinte orgánico para calentar la solución a 110 °C durante 4 hrs.
- ◆ Finalmente se dejó enfriar la solución y se filtró para eliminar el disolvente y el tinte no absorbido en la arcilla.

TABLA 2.2. Preparación con Indigofera Suffruticosa.

No. Muestra	Palygorskita	Índigo	Disolvente	Temp.	Tiempo de Calentamiento y. Agitación.
AH1	1g.	0.1g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
AH2	1g..	0.25g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
AH3	1g.	0.5g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
AH4	1g.	0.75g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
AH5	1g.	1g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.

TABLA 2. 3. Preparación con Cúrcuma Longa.

No. Muestra	Palygorskita	Cúrcuma	Disolvente	Temp.	Tiempo de Calentamiento y. Agitación.
AMH1	1g.	0.1g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
AMH2	1g.	0.25g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
AMH3	1g.	0.5g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
AMH4	1g.	0.75g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
AMH5	1g.	1g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.

TABLA 2.4. Preparacion con Bixa Orellana.

No. Muestra	Palygorskita	Achiote	Disolvente	Temp.	Tiempo de Calentamiento y. Agitación.
RH1	1g.	0.1g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
RH2	1g.	0.25g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.

RH3	1g.	0.5g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
RH4	1g.	0.75g.	Agua D. 80 ml.	110 °C	4h.
RH5	1g.	1g.	Agua D 80 ml.	110 °C	4h.

Se utilizaron, XRD, SEM, TEM, UV-Visible, IR, RAMAN, RMN y simulación molecular como técnicas de caracterización para la palygorskita, índigo, Cúrcuma, Achiote, e híbridos.

Toda la materia prima obtenida se caracterizó por diferentes técnicas a manera de resumen se muestran los resultados obtenidos por IR, DRX, Raman, RMN y su imagen obtenida en simulación para la Palygorskita (Figura 2.2), Índigo (Figura 2.3), Cúrcuma (Figura 2.4) y Achiote (Figura 2.5).

Palygorskita:

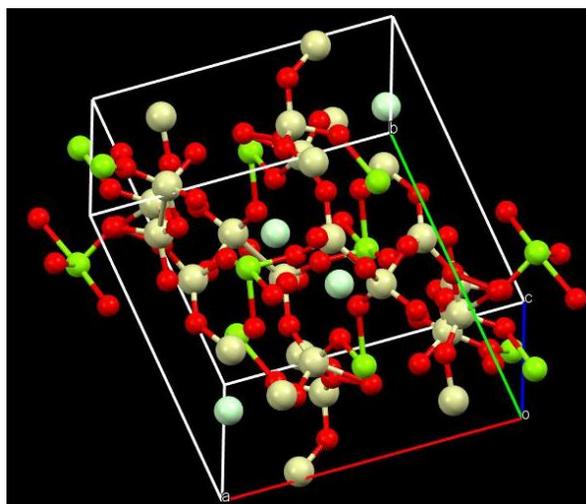


Figura 2.2. Estructura de la Palygorskita obtenida con Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.

IR: 442, 481, 509, 647, 912, 987, 1034, 1092, 1120, 1194, 1450, 1650, 3400, 3547, 3615 cm^{-1} .

Raman: 108, 186, 243, 269, 293, 332, 370, 412, 472, 513, 681, 707, 758, 775, 811, 904, 986, 1035, 1062, 1109, 1161, 1175, 1203, 1225, 1292, 1320, 1353, 1367 cm^{-1}

DRX: (100), (200), (130), (040), (121), (400), (231), (161).

Índigo:

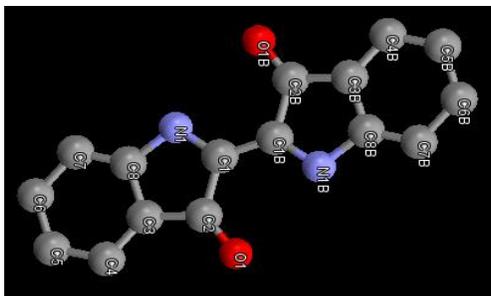


Figura 2.3. Estructura de una molécula de Índigo obtenida con Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.

RMN: ^1H NMR ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ , 11.02 (s) y 10.90 (s; NH y N'H), 8.77 (dd; H-4), 7.66 (d; H-4'), 7.58 (m; H-6'), 7.42 (d; H-7'), 7.26 (m; H-6), 7.02 (m; H-5 y H-5'), 6.91 (d; H-7); $J_{4-5} = 7.8$, $J_{5-6} = 7.8$, $J_{6-7} = 7.8$, $J_{4-5} = 7.6$, $J_{5-6} = 8.2$, $J_{6-7} = 8.1$ Hz; HR-MS m/z , 262.0740 y calculada para $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, 262.0742.

IR: 3450 vs, 2850 vs, 1623 m, 1609 m, 1584 w, 1481m, 1459 m, 1389 m, 1315 m, 1297 s, 1196 s, 1170 w, 1123 m, 1065 s, 1009 w, 878 m, 751m, 612m, 467m

Raman: 1700 w, 1622 w, 1581 s, 1571 vs, 1481 s, 1459 s, 1363 m, 1309 m, 1247 s, 1224 m, 1014 w, 756 w, 674 s.

Curcuma:

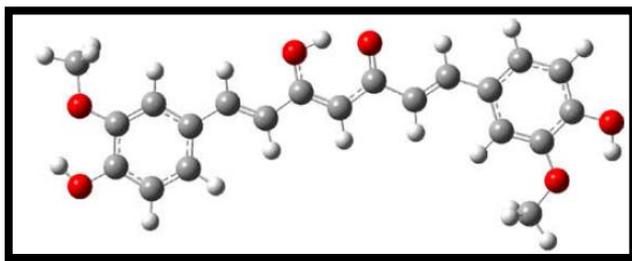


Figura 2.4. Estructura de molécula de Curcumina obtenida con Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.

RMN: ^1H NMR ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ , 16.35 (w) y 9.62 (s; OH enol y OH Fenol), 7.53 (d; H-4), 7.31 (H-6), 7.14 (m; H-10, dd), 6.81 (d; H-9), 6.74 (d; H-3), 6.05 (; H-1), 3.83 (CH_3O); $J_{4-3} = 15.8$, $J_{2-6} = 2$, $J_{6-5} = 8.3$, $J_{6-2} = 2$, $J_{5-6} = 8.3$, $J_{3-4} = 15.8$ Hz; HR-MS m/z , 400.13 MHz y calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$, 400.13Mz.

IR: 450, 610, 809, 962, 1025, 1112, 1135, 1183, 1200, 1213, 1280, 1385, 1427, 1506, 1587, 1600, 1625, 2850, 3396, 3507 cm^{-1} .

Raman: 274, 369, 444, 514, 567, 717, 792, 814, 945, 1125, 1159, 1182, 1225, 1244, 1290, 1298, 1396, 1417, 1430, 1457, 1470, 1554, 1585 cm^{-1} .

Achiote:

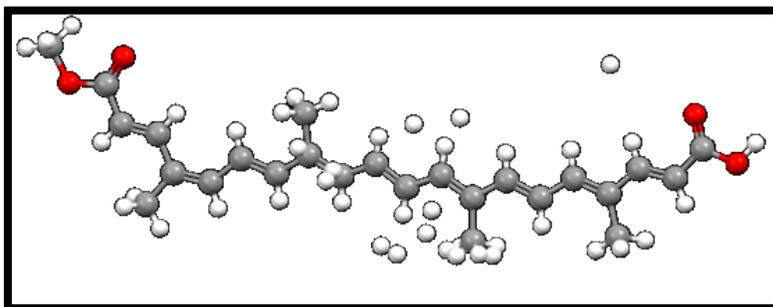


Figura 2.5. Estructura de una molécula de bixina obtenida con Mercury - Crystal Structure Visualisation, Exploration and Analysis Made Easy.

RMN: ^1H NMR ($\text{Me}_2\text{SO}-d_6$) δ , 0.79 (*H*-1) 1.48, 1.66 (*H*2-3), 1.62(*H*5), 1.01, 1.3(*H*2-6, 1.33, 1.46(*H*2-7), 0.94, 1.51(*H*2-8), 1.14, 1.45(*H*2-10), 0.99, 2.07(*H*2-12), 1.12(3*H*, *S*, *H*-13), 3.76(*H*20), 2.0(*H*20'), 7.38 (*H*8'), 7.98 (*H*8) $J_{4-5} = 7.8$, $J_{5-6} = 7.8$, $J_{6-7} = 2$, $J_{4-5} = 8.5$, $J_{5-6} = 8.5$, $J_{6-7} = 7.5$ Hz; HR-MS m/z , 300 y calculada para $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4$ y , 300.

IR: 676, 720, 843, 883, 952, 1006, 1095, 1253, 1287, 1376,1415, 1558, 1603, 1643, 1721, 2855, 2920, 3102 cm^{-1} .

Raman: 352, 444, 498, 536, 634, 780, 852, 910, 1007, 1066,1153,1183, 1320, 1412, 1528 cm^{-1} .



CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de las muestras de pintura mural del ex convento de San Nicolás de Tolentino en Actopan Hgo., así como los resultados de la caracterización de la palygorskita, el índigo (usados para sintetizar el pigmento Azul Maya), la Cúrcuma, achiote y los pigmentos obtenidos en laboratorio por las mismas técnicas; comparando finalmente el azul maya Novohispano con el pigmento azul sintetizado y el nuevo pigmento obtenido.

3.1 Muestras Arqueológicas

3.1.1 Espectrofotometría

En la Tabla 3.1 se presentan las coordenadas de cromaticidad obtenidas en diez fragmentos de pintura mural. En la primera columna se asigna un número a cada muestra para facilitar su ubicación en el diagrama de cromaticidad CE 1964 (Figura 3.1), en la segunda columna se especifica el nombre de la muestra y el número experimento; las columnas 3, 4 y 5 son las coordenadas de cromaticidad que especifican el color y de forma alternativa las columnas 6 y 7 cumplen la misma función, pero con los parámetros de longitud de onda dominante y porcentaje de pureza. Los valores de x se encuentran en el intervalo de 0.3126 a 0.4318 y los valores de y entre 0.3334 y 0.4014, lo que los ubica en los cuadrantes más cercanos al punto de cromaticidad del iluminante D65. El porcentaje de pureza varía entre 2.60 para el azul M1 y 37.15 para el Ocre O3, mientras se observa que la longitud de onda dominante se conserva generalmente alrededor de 479 nm, excepto en las muestras azul M2 (475.42 nm) y azul M1 (481.10 nm).

TABLA 3.1. Coordenadas de cromaticidad en pigmentos del ex convento de San Nicolás de Tolentino.

No.	Muestra	X	Y	Y	λ	% Pureza
1	Azul M1	0.32	0.34	20.43	475.42	4.67
2	Azul M2	0.31	0.33	21.73	481.10	2.60
3	Rojo N1	0.55	0.36	28.54	479.23	14.84
4	Rojo N2	0.58	0.37	24.74	479.23	23.17
5	Rojo N3	0.52	0.40	22.70	479.24	37.15
6	Rojo N4	0.58	0.35	13.58	479.32	22.18
7	Ocre 01	0.43	0.37	16.20	479.31	35.83

8	Ocre 02	0.32	0.33	44.33	479.35	4.44
9	Ocre 03	0.41	0.36	19.61	479.32	30.69
10	Negro p1	0.35	0.34	17.86	479.22	9.77

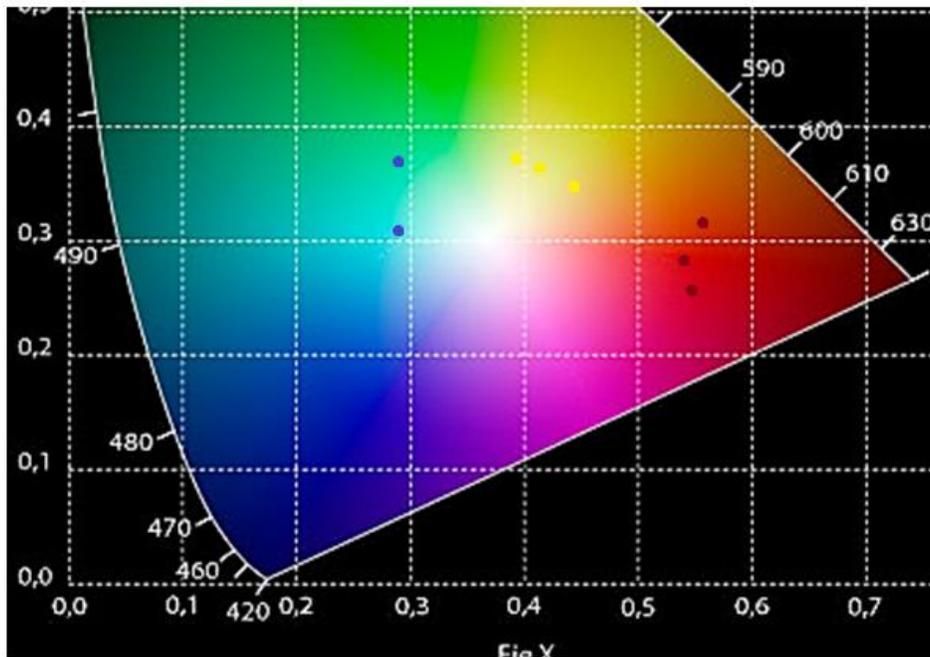


Figura 3.1. Ubicación de las coordenadas de cromaticidad de los pigmentos del Ex convento de San Nicolás de Tolentino en el diagrama CIE 1964.

Estos datos también se representan en forma de espectros de distribución de energía o reflectancia difusa, dónde se evidencia el color que refleja cada muestra. En la Figura 3.2, se observa que los azules reflejan aproximadamente un 20 % de la luz incidente en el intervalo de longitudes de onda de 425 nm a 580 nm, que corresponde a una combinación de tonos violeta, azul, verde y amarillo con dominio del azul y el verde. Los ocre reflejan un 37 % en el intervalo de 550 - 575 nm a 700 nm, combinación de verde, amarillo y naranja con dominio de los dos últimos. Los rojos reflejan a su vez, entre un 20 y un 40 % a partir de 580 nm hasta 700nm combinando tonos amarillo, naranja y rojo con dominio del rojo. Por su parte, el negro refleja en todas las longitudes de onda alrededor de 20 % y es prácticamente una recta comparada con las curvas donde se distinguen cambios en el porcentaje de luz reflejada y absorbida.

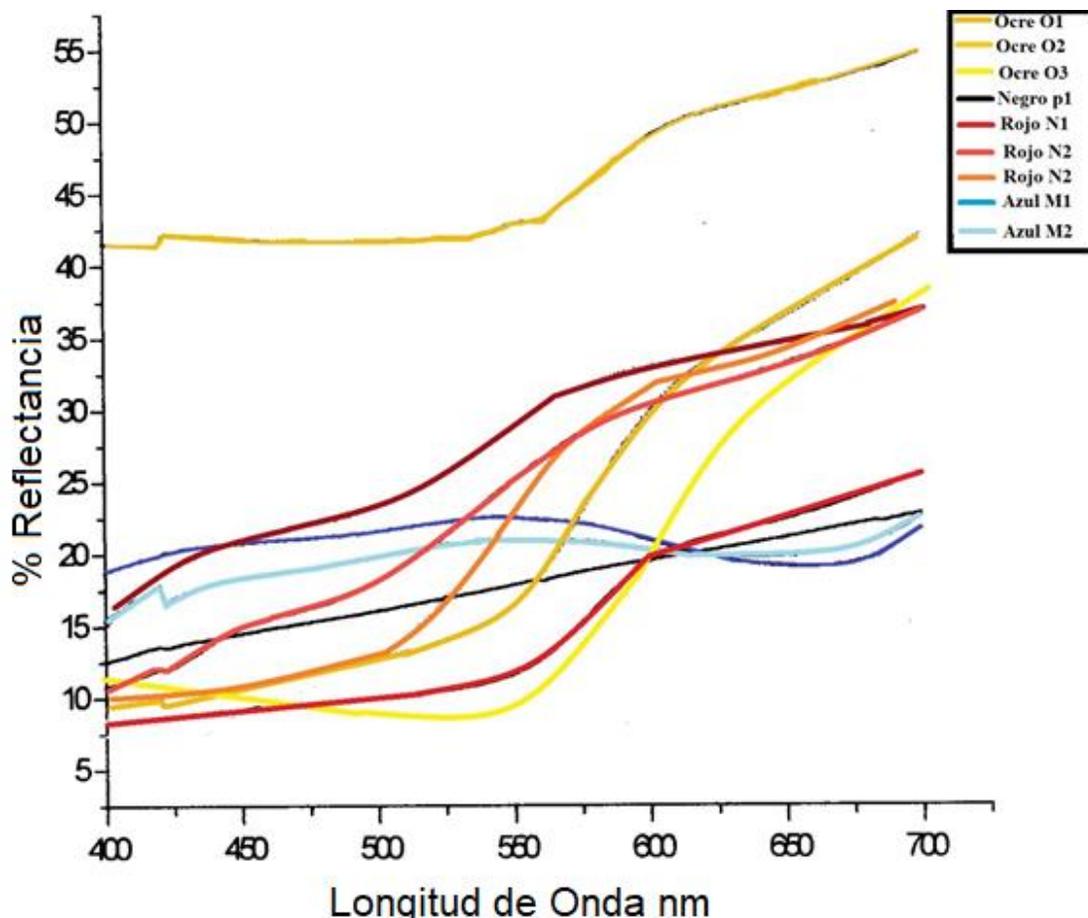


Figura 3.2. Distribución Espectral de energía en la Región de luz visible de Pigmentos del Ex convento de San Nicolás de Tolentino.

3.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido - EDS.

Se identificaron zonas con diferentes morfologías y composiciones químicas en las superficies de cada pigmento. Los análisis por EDS se realizaron en regiones representativas, con morfologías definidas (C), en forma de fibras (F), agregados compactos en masa (Gr), hojuelas (H), así como zonas generales a bajas ampliaciones (G). Se detectó Si, C y O en todas las muestras como elementos mayoritarios en porcentajes del 20 al 50 % peso; el Al, Mg, Si, S, Pb Ca y Fe también fueron identificados en todas las muestras en proporciones menores. El K, Hg, Na y Cl se encontraron en proporciones menores al 4 % en peso en los pigmentos. El Fe se identificó en todos los pigmentos excepto en el blanco; el S se detectó en todos los pigmentos; el Pb únicamente en los rojos. En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de los análisis químicos elementales realizados en diferentes zonas del

pigmento azul expresados en porcentaje en peso (Figura 3.3), en la Tabla 3.3 se muestran los análisis EDS expresados en porcentaje en peso de una muestra de pigmento rojo y en la Figura 3.4 el área en donde se realizó el análisis, en la Tabla 3.4 se Muestran los análisis EDS del pigmento negro y otra del pigmento gris que fueron analizados en diferentes zonas, en la Figura 3.5 a) se muestra el pigmento negro y en la Figura 3.5 b) el pigmento color gris. Por último, se presenta en la Tabla 3.5 los resultados de los análisis químicos elementales realizados en diferentes zonas del pigmento a expresados en porcentaje en peso (Figura 3.6).

TABLA 3.2. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras azules del exconvento de San Nicolás de Tolentino.

a)	Azul 1		Azul 2		Azul 3	
Elemento	% en peso					
C	28.46	27.56	38.51	39.93	17.70	14.89
O	44.15	45.91	45.56	48.96	43.96	44.61
Na	0.62	0.48	0.38	0.31	-	-----
Mg	1.08	1.10	0.59	0.50	1.54	1.0
Al	2.09	2.17	1.21	1.44	1.52	0.92
Si	6.60	6.42	2.26	1.55	7.15	3.78
S	2.78	2.29	2.78	1.73	4.87	5.19
Cl	0.64	0.45	0.31	0.32	0.25	0.19
K	0.56	0.45	0.25	0.14	0.10	-----
Ca	12.59	12.50	7.89	4.95	22.34	29.13
Fe	0.42	0.63	0.21	0.13	0.50	0.24

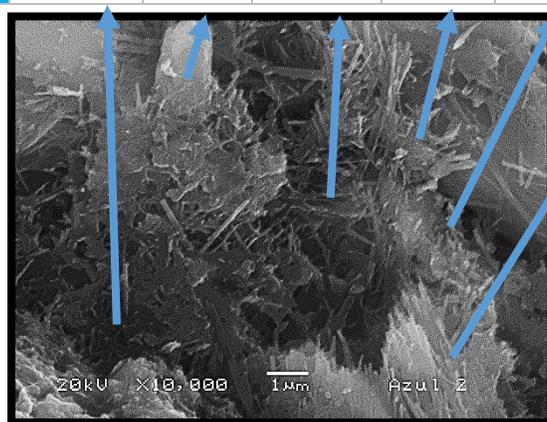


Figura 3. 3. Micrografía de fibras de palygorskita donde se muestran las áreas localizadas para el análisis EDS.

TABLA 3.3. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras rojas del exconvento de San Nicolás de Tolentino.

Elemento	Rojo 1			Rojo 2		
	% en peso					
C	28.14	29.53	30.07	36.53	53.80	35.10
O	30.20	29.57	30.72	27.35	25.59	29.72
Na	0.35	0.51	0.43	0.30	0.27	0.18
Mg	0.74	0.55	0.55	0.39	0.26	0.61
Al	2.94	2.80	2.46	1.17	0.94	1.73
Si	5.44	5.17	4.46	2.38	1.44	2.59
S	0.99	1.12	0.85	2.16	0.92	2.49
K	0.52	0.55	0.46	0.19	0.12	0.23
Ca	18.84	14.83	15.67	15.31	8.91	17.65
Fe	4.60	4.75	6.65	3.16	1.36	2.38
Pb	7.18	10.57	7.62	11.00	6.35	7.26

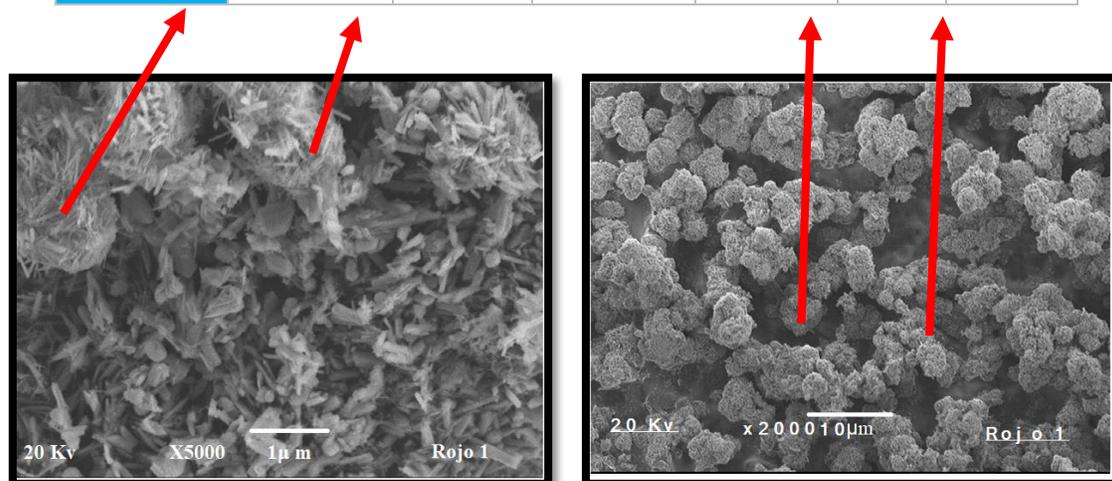


Figura 3. 4. Micrografía del pigmento rojo donde se muestran las áreas localizadas para el análisis EDS.

TABLA 3.4. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras de pigmento negro y gris del exconvento de San Nicolás de Tolentino.

Elemento	Negro 1			Gris 1			
	% en peso						
C	14.09	14.20	12.91	18.57	35.51	18.39	15.87
O	37.79	42.60	46.03	45.30	32.96	40.89	43.14
Mg	0.98	0.61	0.76	2.23	2.02	3.40	2.14
Al	2.38	0.92	0.63	0.50	0.48	0.50	0.85
Si	1.82	1.44	1.21	1.20	1.09	1.14	1.80
S	5.69	4.32	8.22	5.81	4.09	5.89	4.04
Ca	22.12	23.68	24.53	25.10	22.67	28.50	30.74

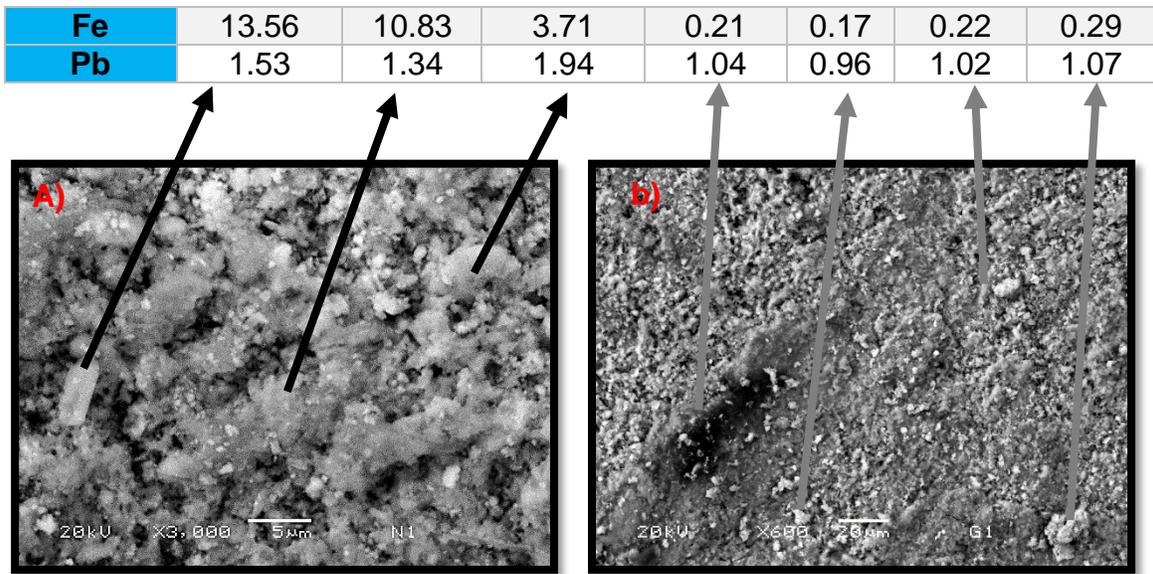


Figura 3. 5. a) Micrografía del pigmento negro y b) pigmento gris donde se muestran las áreas localizadas para el análisis EDS.

TABLA 3.5. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en la muestra de pigmento blanco del exconvento de San Nicolás de Tolentino.

Elemento	Blanco 1	
	% en peso	
C	17.88	24.87
O	41.26	41.04
Mg	0.47	1.17
Al	1.21	0.75
Si	0.97	1.13
S	0.14	7.51
Ca	38.04	23.51

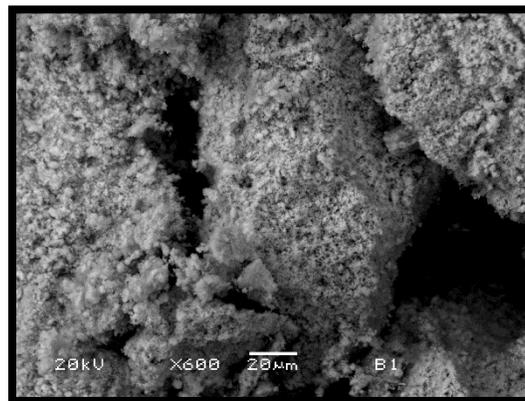


Figura 3. 6 Micrografía de pigmento blanco donde se muestran las áreas localizadas para el análisis EDS.

En la Figura 3.7 se muestra la fractura de una capa pictórica color azul. En la superficie se observan partículas en forma de fibras ricas en Al, Si, O y Mg provenientes de la Palygorskita, las fibras aciculares del orden de 10 μm de largo y 52 a 64 nm de diámetro con apariencia de agujas rígidas, se observan también aglomerados constituidos por Ca, posiblemente relacionadas con carbonato de calcio; así mismo se distinguen pequeños esqueletos de sílice con diferentes formas. En algunos fragmentos de pigmento azul se observaron rastros de un proceso de dolomitización, donde las fibras de arcilla forman puentes entre minerales. El análisis elemental de las fibras muestra que están compuestas principalmente por O, Si, Al y Mg con pequeñas proporciones de Fe.

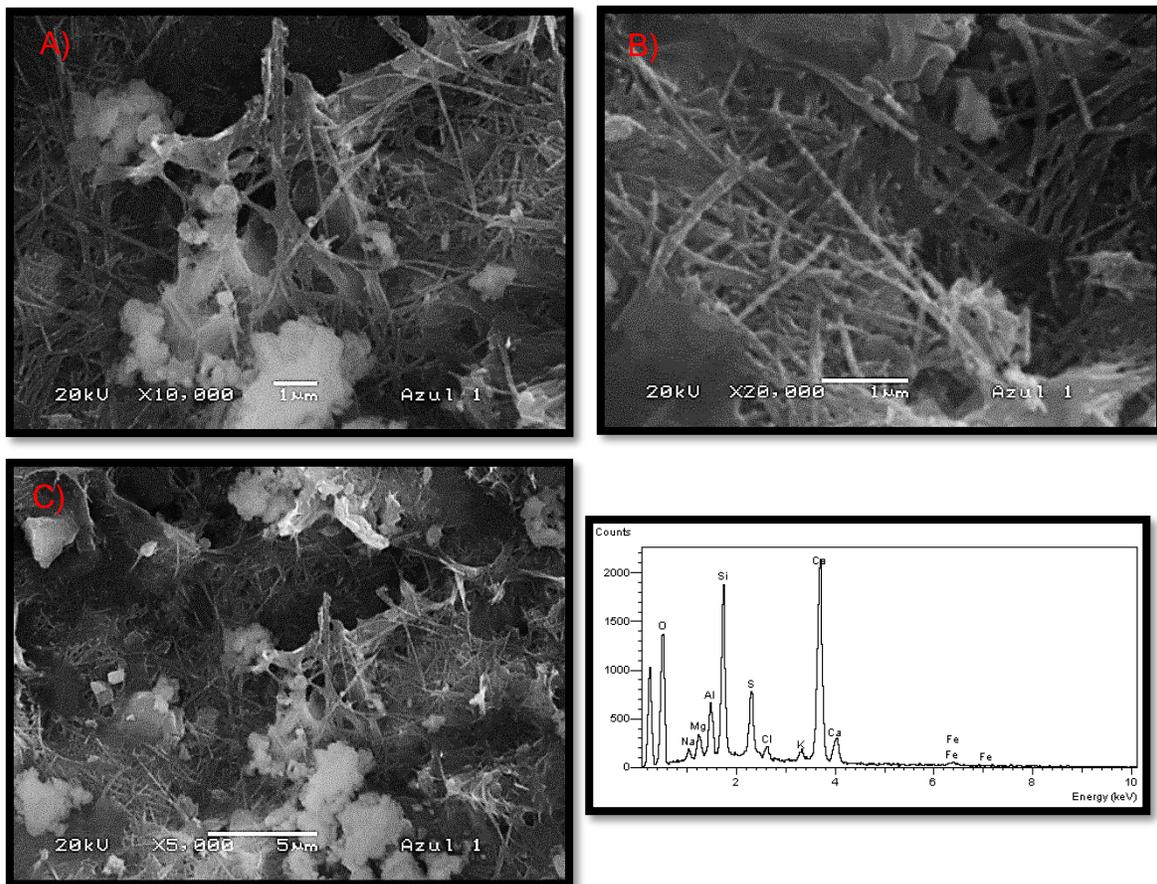


Figura 3.7. a) b) c) Micrografías típicas de pigmento azul del Ex convento de San Nicolás de Tolentino, d) espectro EDS de las fibras.

En la Figura.3.8 a) corresponde al pigmento ocre y se aprecian aglomerados con diferentes clases de tamaños (1)100.46 μm * 50.07 μm 2) 89.78 μm * 38.60 μm 3) 96.61 μm * 36.69 μm 4) 51.64 μm * 45.71 μm 5) 39.66 μm * 21.85 μm 6) 86.23 μm * 58.99 μm 7) 145.40 μm * 76.13 μm); se observó el dominio de partículas con cantos agudos y longitudes muy cortas aglomeradas en masa con aproximadamente 13 % de Fe (fig. 3.8b). También se identificaron otro tipo de aglomerados granulares con altos contenidos de hierro, arriba del 26% (fig. 3.8c). En la figura 3.8d se muestra un espectro obtenido por EDS de los primeros aglomerados, en el que se distinguen los picos correspondientes a las líneas del Fe y el O que indican la probable presencia de óxidos de hierro; el resto de los elementos detectados forman el soporte del pigmento.

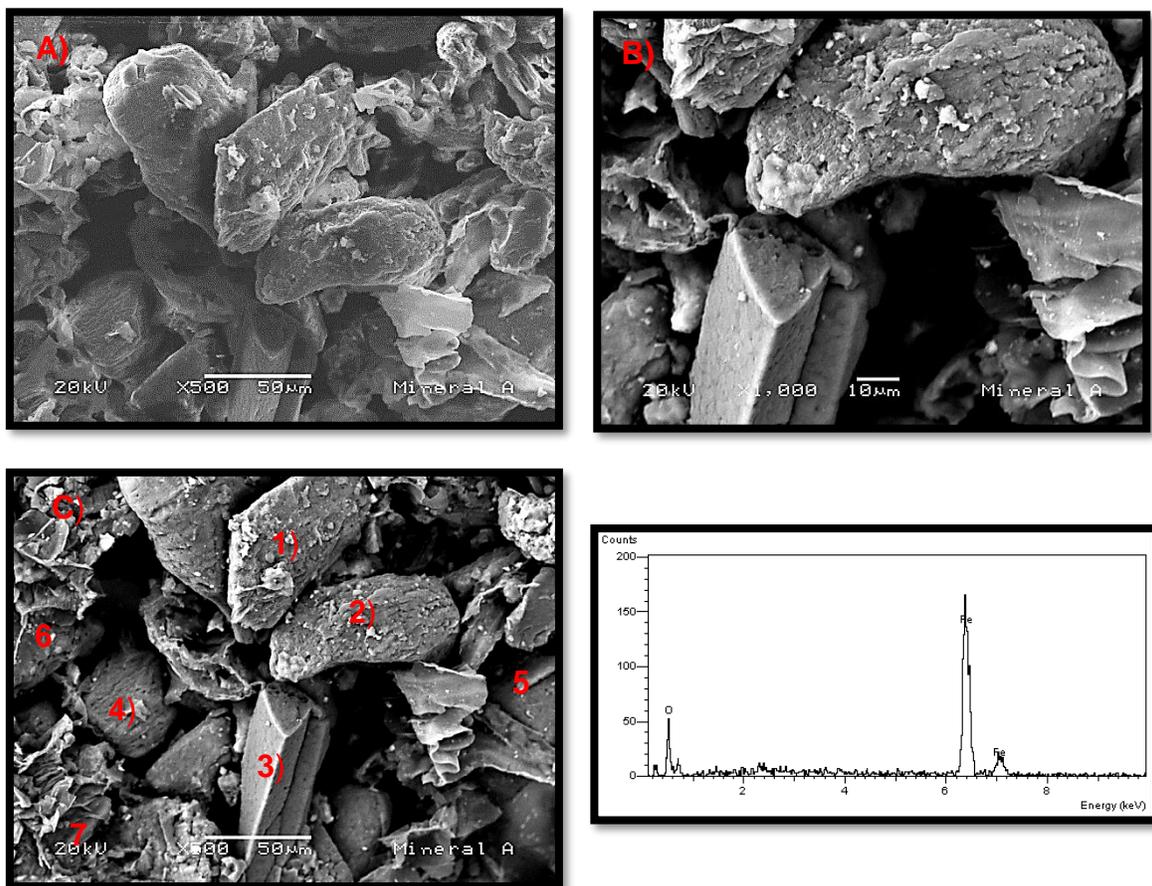


Figura 3.8. Micrografías típicas de pigmento ocre del Ex convento de San Nicolás de Tolentino, d) espectro EDS del pigmento amarillo.

En la Figura 3.9 que corresponde al pigmento rojo se observan pequeños aglomerados o grumos de partículas granulares de 3 μm de largo con 40% de Fe; sin embargo, se detectaron cantidades significativas de Al, Si, S, K y Pb 7%, 18%, 5%, 2% 10% respectivamente y algunas partículas con calcio que presentan morfologías similares a las de Fe pero con diferentes contrastes; también se observan zonas con superficies casi lisas con forma de hojuelas sobre las cuales están depositados los aglomerados de las partículas con hierro, el espectro EDS correspondiente a los aglomerados muestra picos grandes de Fe y O probablemente relacionados con la óxidos de hierro.

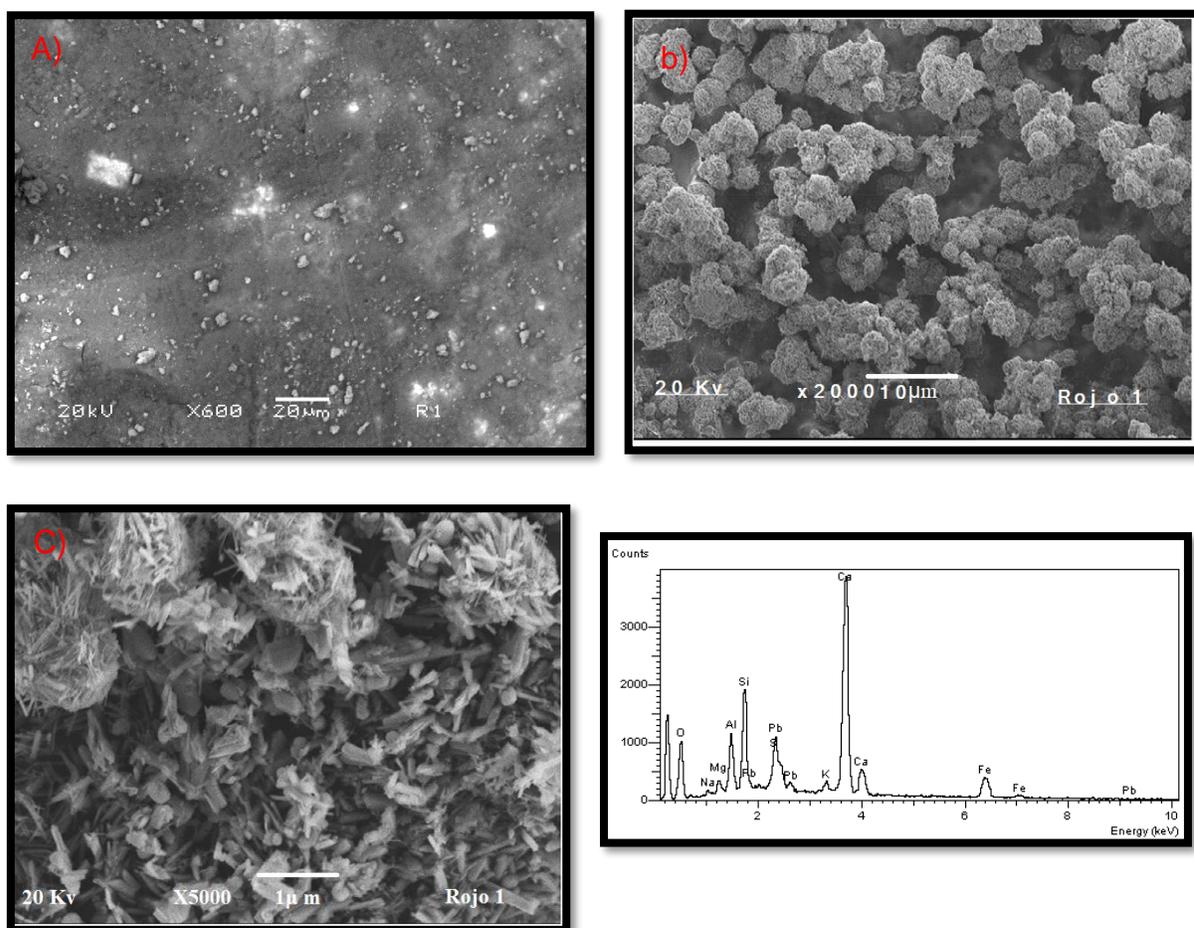


Figura 3. 9. Micrografías típicas de pigmento rojo, d) espectro por EDS de los aglomerados.

En la Figura 3.10 se muestra el mapeo que obtuvimos del pigmento rojo con él objetivo de determinar la distribución de los elementos presentes en la muestra.

Donde los elementos encontrados fueron Pb, Al, S, K, Fe Ca., con esto se justifica los porcentajes en peso que se mostró en la Tabla 3.3.

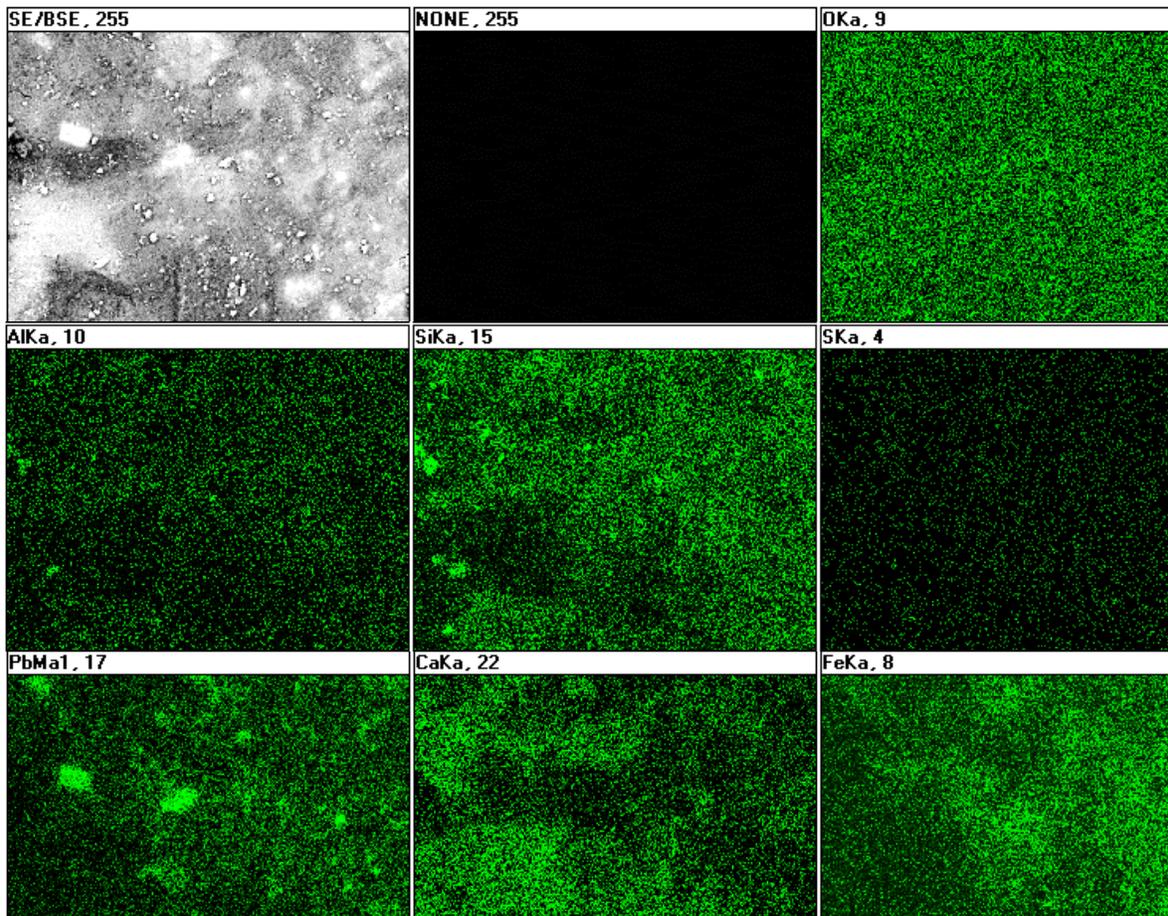


Figura 3.10. Mapeo elemental de una muestra de pigmento rojo del ex convento de San Nicolás de Tolentino.

3.1.3. Difracción de rayos X

En las muestras de color azul se detectaron los picos representativos de las arcillas fibrosas sepiolita ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot H_2O$), y palygorskita ($(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH)_4 \cdot H_2O$) como componentes mayoritarios junto con otras fases cristalinas como calcita ($CaCO_3$) y cuarzo (SiO_2) (Fig.3.11).

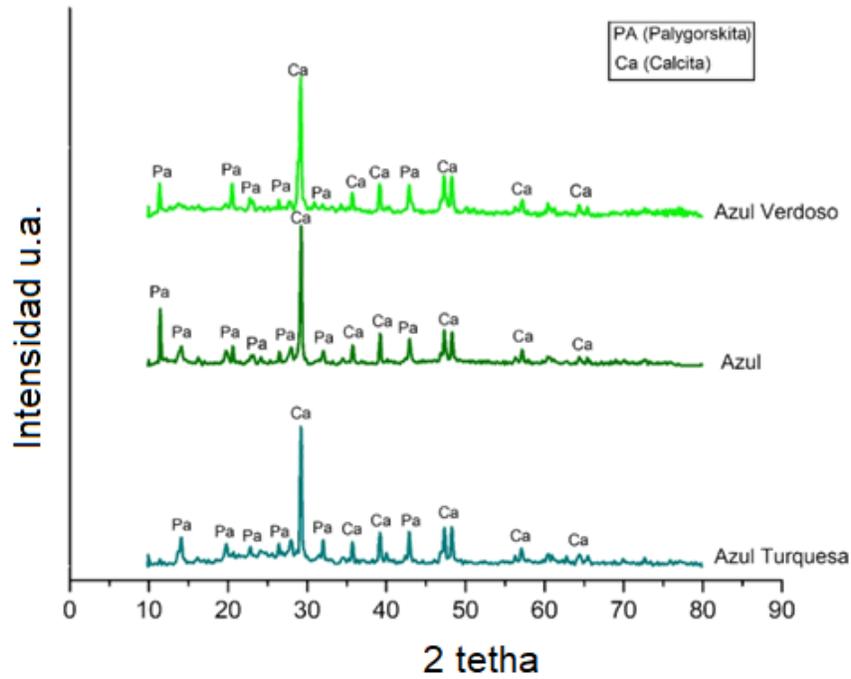


Figura 3.11. Difractograma de rayos X del pigmento azul.

En los fragmentos rojos se identificó calcita y Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en un 70 %, con un 10% de cuarzo (Figura 3.12)

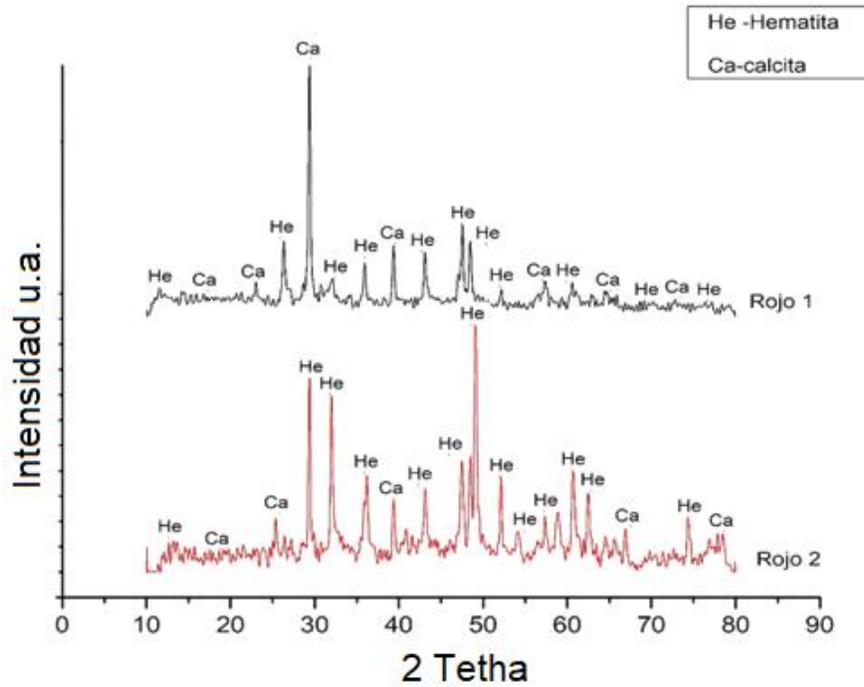


Figura 3.12. Difractograma de rayos-X del pigmento rojo.

Mientras la calcita probó ser completamente cristalina, las reflexiones de la Hematita fueron anchas, lo que indica un desordenamiento atómico. El cuarzo es un material que se asocia a todo tipo de rocas minerales y por lo tanto el lógico que se encuentra en casi todas del pigmento rojo. Se encontró que el material de soporte es una mezcla de calcita con anorthita sódica y albita, los últimos dos pertenecientes al grupo mineral plagioclasa. En cuatro muestras se observó una reflexión ajena a los minerales identificados en $2\theta = 68.75$ correspondiente a $d = 1.365 \text{ \AA}$ que no pudo ser identificada y que probablemente se relacione con algún producto de alteración debido al efecto de los contaminantes ambientales de la ciudad de México.

3.1.4. Microscopia Electrónica de Transmisión:

La Fig. 3.13 pertenece al pigmento azul M1, en ella se observa un aglomerado de fibras con forma de agujas alargadas de aproximadamente 1800 nm de longitud y 25 nm de diámetro, esta imagen ejemplifica el tipo de estructuras que dominan en los pigmentos azules del Azul Maya.

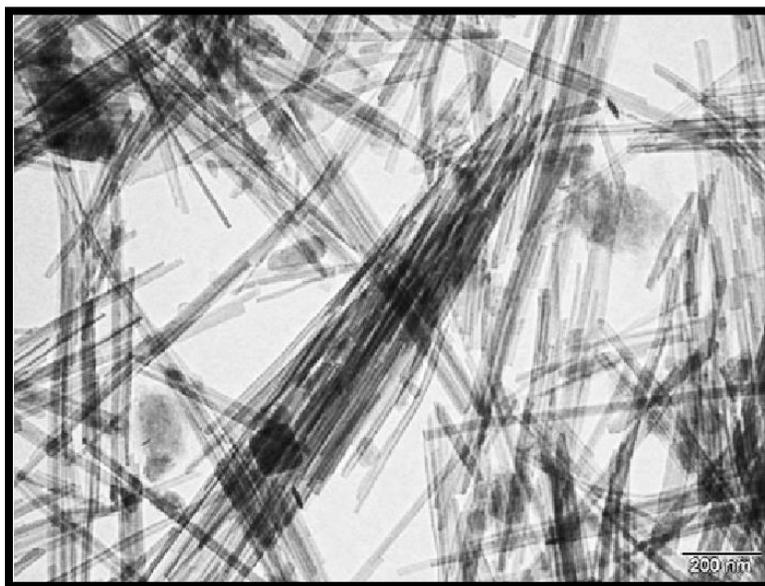
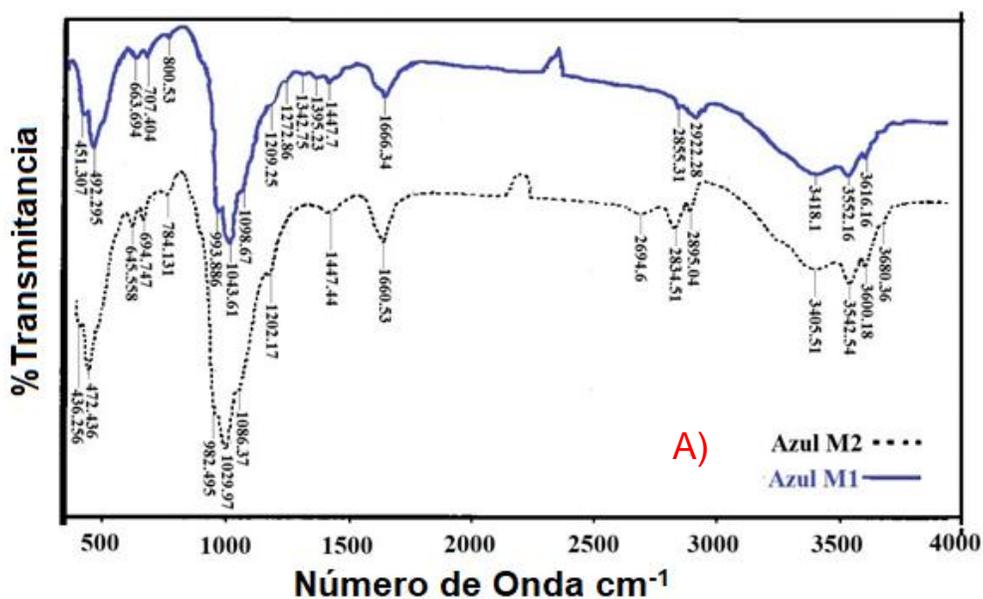


Figura 3.13. Imagen del pigmento azul M1 donde se observan un grupo de fibras.

3.1.5. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier

Por ésta técnica se observaron bandas de absorción asociadas a los minerales palygorskita, sepiolita, calcita, cuarzo, Goetita, Hematita, albita, anorthita y material silícico amorfo o tierra de diatomeas; bandas anchas de agua adsorbida y en

algunos casos bandas correspondientes a grupo $-CH_2-$. En la figura 3.14 a se presentan los espectros de absorción de las muestras azul M1 y M2 presentan bandas similares, el azul m2 presenta un desplazamiento en dichas bandas; particularmente las bandas de $3690-3680\text{ cm}^{-1}$ indican la presencia de enlaces Mg-OH que son los que dominan en la capa octaédrica de la sepiolita, junto con las bandas en $1200-1210$, $1025-1050$, $1655-1670$ y $782-800\text{ cm}^{-1}$, estas son diferentes a las de la palygorskita que absorbe en $3542-3555$, $3418-3440$, $1655-1660$, $1440-1450$, $980-995$, $645-665$, $470-490$ y $435-450\text{ cm}^{-1}$ mostrando desplazamiento de ciertos enlaces tetraédricos y octaédricos por sustitución isomórfica de Si^{+4} por Al^{+3} , lámina tetraédrica y Al^{+3} por Mg^{+4} , Fe^{+2} o Fe^{+3} , lámina octaédrica, hacia frecuencias menores. Por otro lado, los espectros de las figuras 3.14b y 3.14c de las muestras ocre y rojo respectivamente, si presentan diferencias en las intensidades de sus bandas, especialmente en la región de 500 a 1500 cm^{-1} , donde pequeños cambios de frecuencia ayudan a identificar al óxido hidratado de hierro conocido como Goetita en $800-900\text{ cm}^{-1}$ y Hematita en las frecuencias 1053 , 1188 , 1021 , $910-888$, 547 y 432 cm^{-1} junto con bandas características de calcita y cuarzo. En el espectro de absorción del pigmento negro, únicamente se identificaron bandas correspondientes a la albita, cuarzo, calcita y agua adsorbida. En la Tabla 3.6 se presentan las principales frecuencias de absorción infrarroja identificadas en los pigmentos.



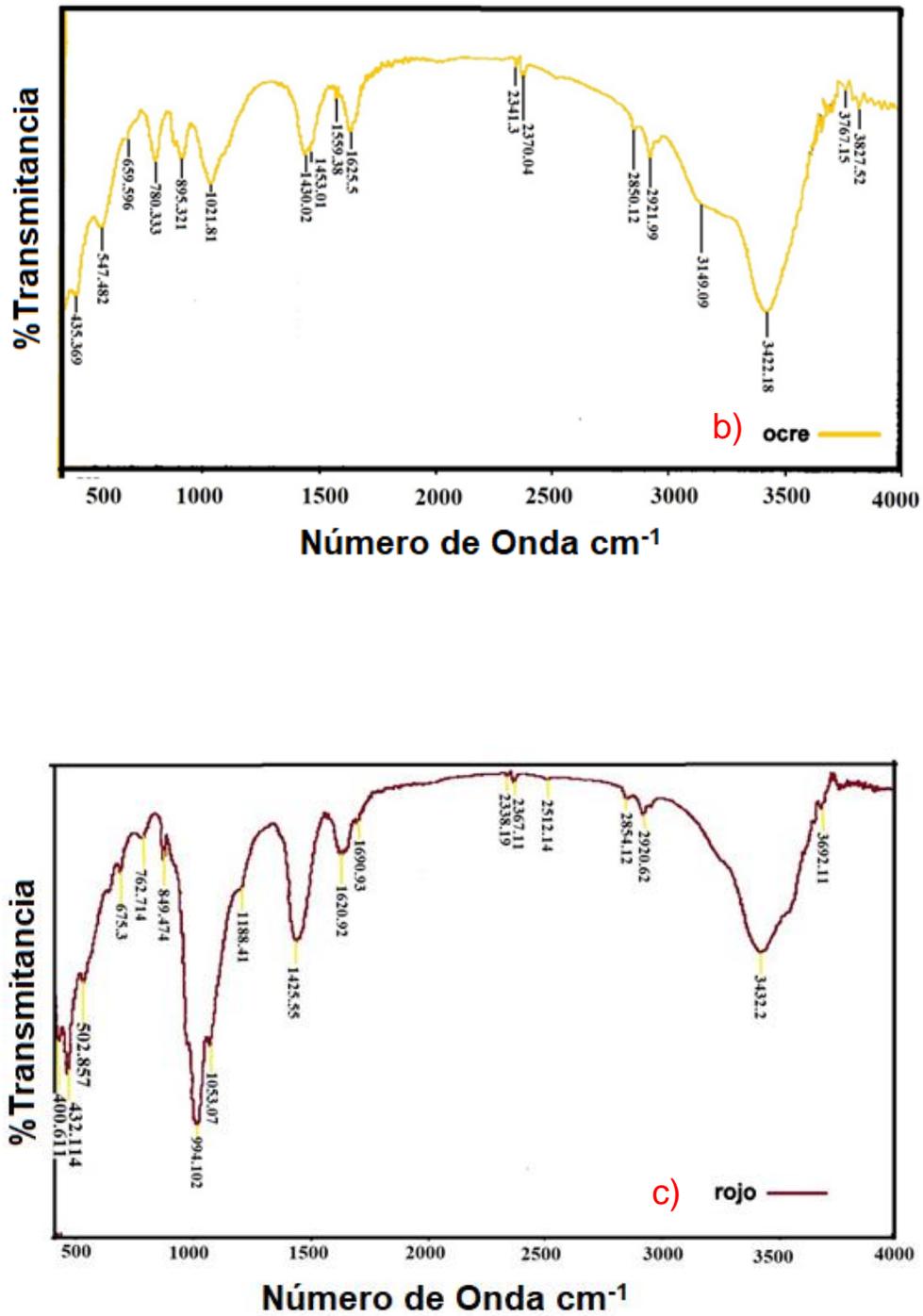


Figura 3.14. Espectros de absorción infrarroja de los pigmentos: a) azules b) ocre c) rojo.

TABLA 3.6. Frecuencias de absorción infrarroja de los pigmentos del ex convento de San Nicolás de Tolentino.

Frecuencia cm^{-1}	Modo vibracional
Pigmento azul	
3680.14	Mg-OH
3600-3617	O-Si-O
3553-3542, 3420-3405	Palygorskita
2923-2895	CH
2856-2834	CH ₂
2694	Palygorskita, sepiolita
1666-1660	Palygorskita
1440-1450	CO ₃ (Calcita)
1395-1272	
1200-1210, 1099-1085, 1044-1028	SiO
982-993	SiO
784	O-Si-O (Palygorskita, cuarzo)
707-694, 663	O-Si-O (Cuarzo)
645, 492, 472, 451, 436	Mg-OH, SiO
Pigmento Ocre	
900-800	Fe O (Goethita)
1021,1430,1453,1559,1625, 895,547, 435	Fe O (Hematita)
1021,652,547,460	SiO (Cuarzo)
1453,780	CO ₃ (Calcita)
2900-3400	OH
Pigmento Rojo	
1150-994, 1188-1053, 849,502	Si-O
1425	Si-O
1053,1188,762,675, 432,400	CO ₃
1053, 994, 849, 502, 432	Si-O

3.2. Síntesis, caracterización de materias primas y desarrollo del híbrido

Se produjo en laboratorio un pigmento azul, uno amarillo y uno rojo con propiedades similares a las del pigmento azul maya prehispánico, por medio de los experimentos descritos en el capítulo 2; se determinó que la cantidad de tinte sorbido por la arcilla es de aproximadamente 0.4% en peso y se comprobó su resistencia a los álcalis, ácidos, al agua regia y al calor moderado, observándose que cambia de azul a gris a 276°C el segundo pigmento cambio de amarillo a blanco a los 325 °C y el tercer pigmento de rojo a amarillo a los 125 °C Los materiales utilizados para reproducir en laboratorio el pigmento azul fueron attapulgitte gel 601-P de Mocayco Co., la planta *indigofera suifruticosa*, *Curcuma longa* y *Anattato bixa orellana* éstos fueron caracterizados.

3.2.1. Espectrofotometría de color

En la Figura 3.15 se muestran los espectros de reflexión difusa de la palygorskita y el pigmento azul sintetizado, mientras la palygorskita refleja en el intervalo de los verdes, amarillos y rojos con mayor intensidad por su opacidad. La curva del azul sintetizado es muy diferente a la palygorskita, pero es muy parecido a la de los pigmentos azules prehispánicos, reflejando una gama de tonos azules y verdes. En la Tabla 3.7 se presentan las coordenadas de cromaticidad registradas para las mediciones de color. se designa en la Primera columna el nombre de la muestra; las columnas x, y especifican las coordenadas de cromaticidad y la luminancia, Y para especificar el color medido. La longitud de onda dominante y el porcentaje de pureza representan otra alternativa para especificar el color.

Los valores de x se encuentran entre 0.2873 y 0.4520 y los de y entre 0.3389 y 0.3616, las coordenadas de cromaticidad de las muestras se encuentran en los cuadrantes más cercano al punto D65 (luminante). El porcentaje de pureza está en el intervalo de 6.94 a 8.99 % para las muestras Índigo y Cúrcuma respectivamente; la longitud de onda dominante tiene valores cercanos a 479. Los puntos

correspondientes a las mediciones de color se presentan en una pequeña sección del diagrama CIE 1964 (Figura 3.16).

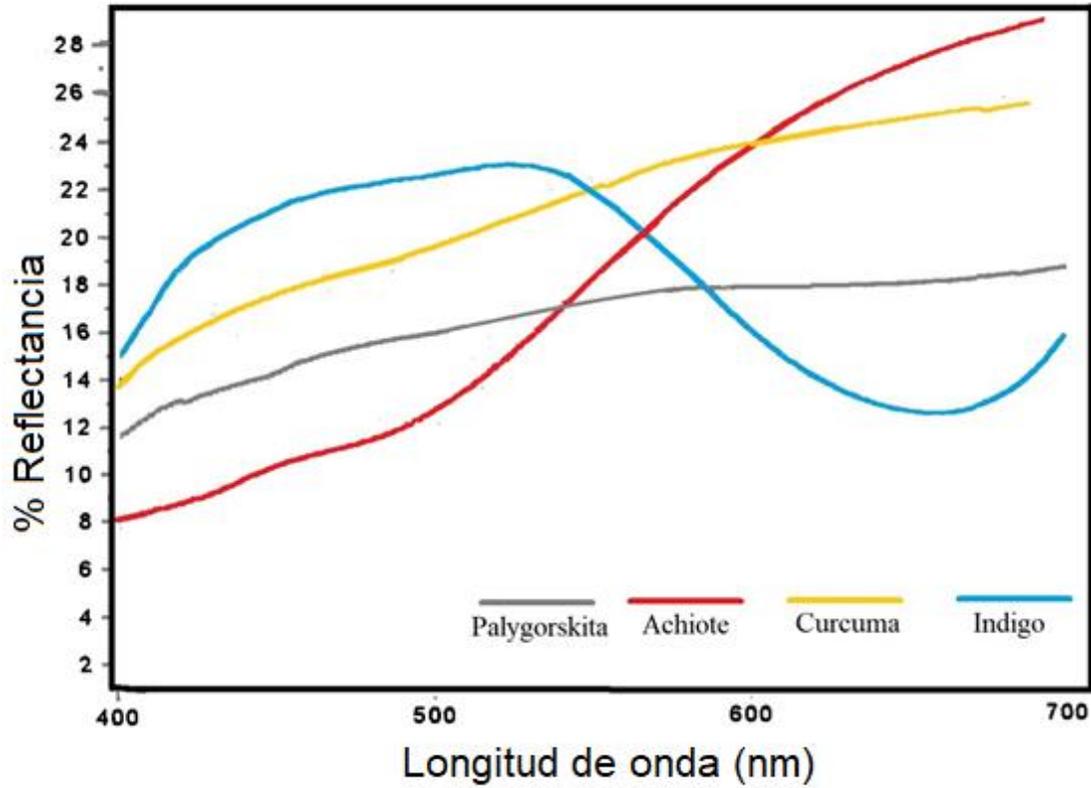


Figura 3.15. Distribución espectral en la región visible del pigmento sintetizado Índigo, Cúrcuma, el Achioté y Palygorskita.

TABLA 3.7. Coordenadas de cromaticidad.

Muestra	x	Y	Y	λ	% Pureza
Palygorskita	0.33	0.35	17.00	479.13	7.66
Índigo	0.28	0.34	20.24	479.46	7.94
Achioté	0.45	0.36	53.62	479.20	8.99
Cúrcuma	0.38	0.34	66.86	479.22	6.94

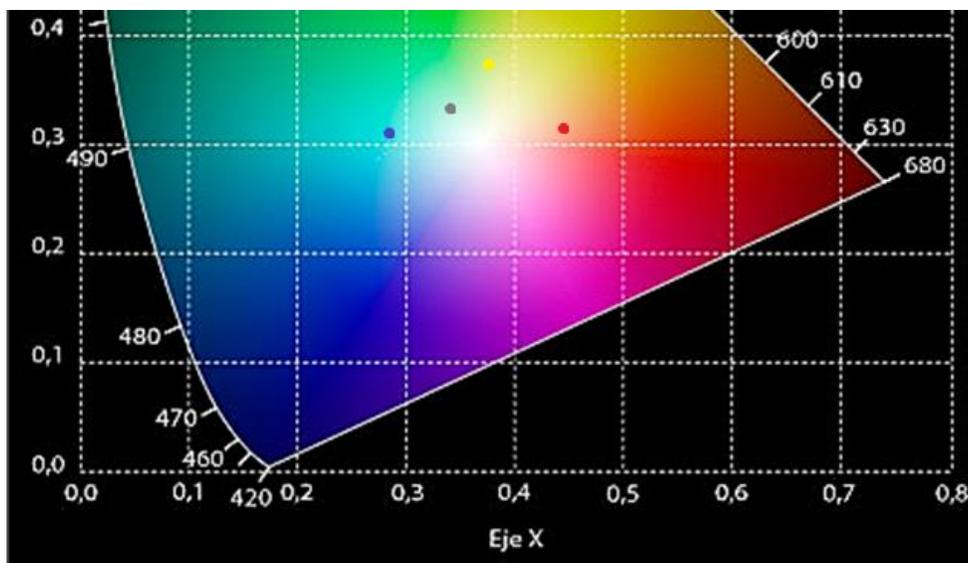


Figura 3. 16. Ubicación de las coordenadas de cromaticidad de los pigmentos del Ex convento de San Nicolás de Tolentino en el diagrama CIE 1964.

3.2.2. Palygorskita

3.2.2.1. Microscopia electrónica de barrido - EDS

Por MEB se observó que la palygorskita puede encontrarse en forma de fibras enlazadas, a manera de ovillos de estambre (Figura 3.17a) o en forma de fibras disgregadas al azar (Figura 3.17b), en la Tabla 3.8a se muestra la composición elemental de una fibra presenta los elementos típicos: Al, Mg, Si, O y Fe en proporciones similares a las del azul maya proveniente del Ex convento de San Nicolás de Tolentino. En la Tabla 3.8 b se reporta el tamaño promedio de partícula, mediante el uso del software “Imagen J”, se analizan más de 150 estructuras para poder sacar un promedio de tamaño de partícula.

TABLA 3.8. A) Composición elemental (%) determinado a través de eds en la muestra de palygorskita. b) y tamaño de partícula.

Elemento	% peso
C	11.75
O	43.38
Mg	10.37
Al	2.46
Si	21.45
K	0.39
Ca	8.25
Fe	1.92

a)

b)

Tamaño de partícula promedio	Largo	ancho
	600 nm	70 nm

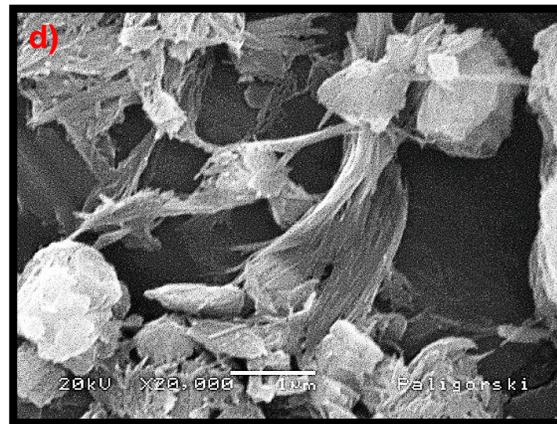
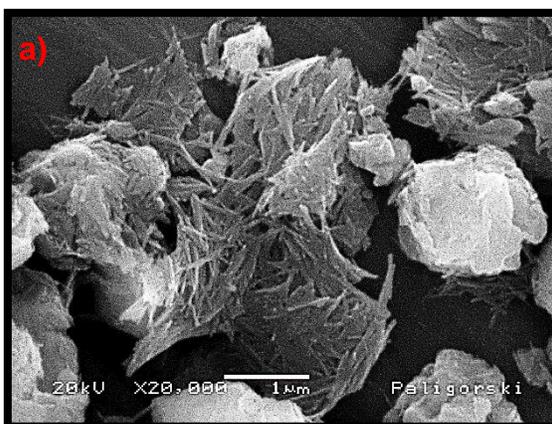
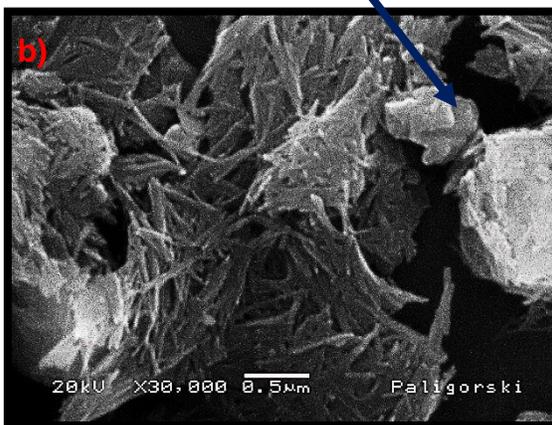


Figura 3.17. Micrografía de palygorskita.

3.2.2.2. Difracción de rayos X.

En la Figura 3.18 se observa que las reflexiones de la palygorskita. El Pico $2\theta = 7.9^\circ$ corresponden a un espacio basal entre los planos (110) de 1.04 nm de la red Cristalina [48,90]. Los picos en 13.62° , 16.36° , 19.78° , 20.80° , 26.6° , 28.2° , 35.4° corresponden a la difracción primaria en los planos (200), (130), (040), (121), (400), (231) y (161) respectivamente de la estructura de la arcilla. Se encontró la presencia de calcita, palygorskita y sepiolita mediante la indexación de las tarjetas PDF-96-901-4724 Para la sepiolita, PDF-96-900-55-66 para la palygorskita y PDF 96-900-4935 para la calcita.

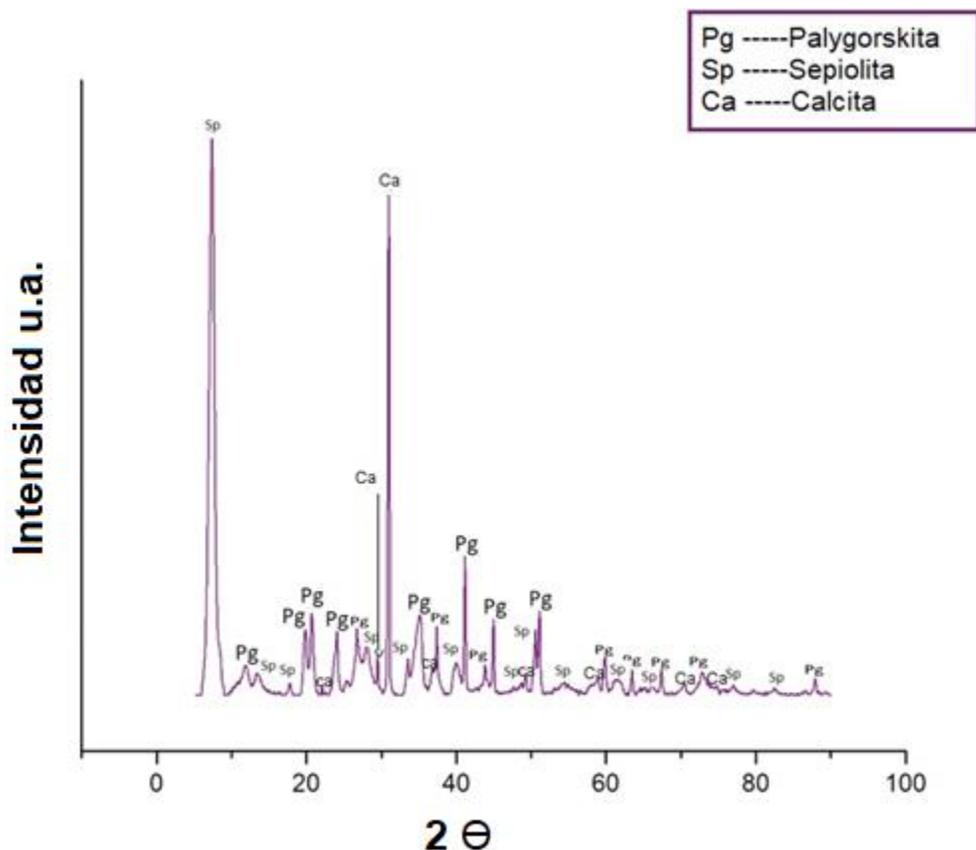


Figura 3.18. Espectro de DRX de palygorskita.

3.2.2.3. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier de la palygorskita

Los espectros de IR de palygorskita (Figura 3.19) nos muestra. La banda en 3615 cm^{-1} corresponde a la absorción de infrarrojo debido al estiramiento de los enlaces Mg-OH. A 3547 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces del agua

coordinada con Al y Mg. La región pronunciada en 3400 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento de enlaces del agua absorbida, o agua zeolítica. La banda en 1650 cm^{-1} corresponde a la flexión en los enlaces OH del agua, así como la banda de baja intensidad en 1450 cm^{-1} . Las bandas en 1194 y 1034 cm^{-1} corresponde a los enlaces de estiramiento asimétrico Si-O-Si, y la de 987 cm^{-1} se debe al estiramiento perpendicular al plano de enlaces Si-O. la banda de 912 cm^{-1} se debe a la flexión en enlaces Al-Al-OH y la de 647 cm^{-1} corresponde a enlaces de estiramiento Mg-OH. La banda en 509 cm^{-1} corresponde a la deformación de enlaces Si-O, la de 481 cm^{-1} corresponde a la flexión paralela al plano de enlaces Si-O y de 442 cm^{-1} a la rotación de los enlaces del Mg-O.

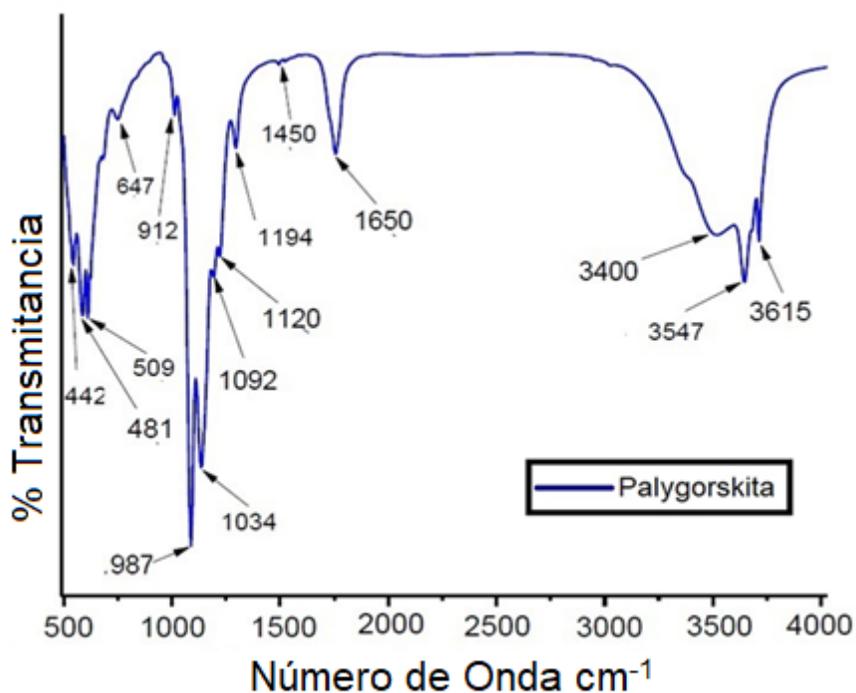


Figura 3.19. Espectro de infrarrojo de la palygorskita.

3.2.2.4. Espectroscopia Raman

El resultado de las mediciones de FT-Raman de palygorskita se presentan en la Figura 3.20, respectivamente. Bandas de estiramiento en el plano debido a las vibraciones del enlace O-Mg-O se reportan en $108\ 681$, 707 , 1320 cm^{-1} , bandas de estiramiento asimétrico debido a las vibraciones del enlace Mg-O-Mg 186 , 472 , 1292 cm^{-1} , bandas de deformación del enlace SiO_4 en 243 , 1203 , 1225 cm^{-1} , bandas de

deformación del enlace Mg-O reportadas en 269, 293, 332, 513 cm^{-1} bandas de estiramiento del enlace Si-O reportadas en 370, 758, 1161, 1175 cm^{-1} , bandas de estiramiento dentro y fuera del plano en 412, 1035, 1062, 1109, 1353 cm^{-1} debido al enlace O-Si-O Si-O, bandas de estiramiento asimétrico debido al enlace Si-O-Si localizadas en 775, 811, 904, 986, 1367 cm^{-1} .

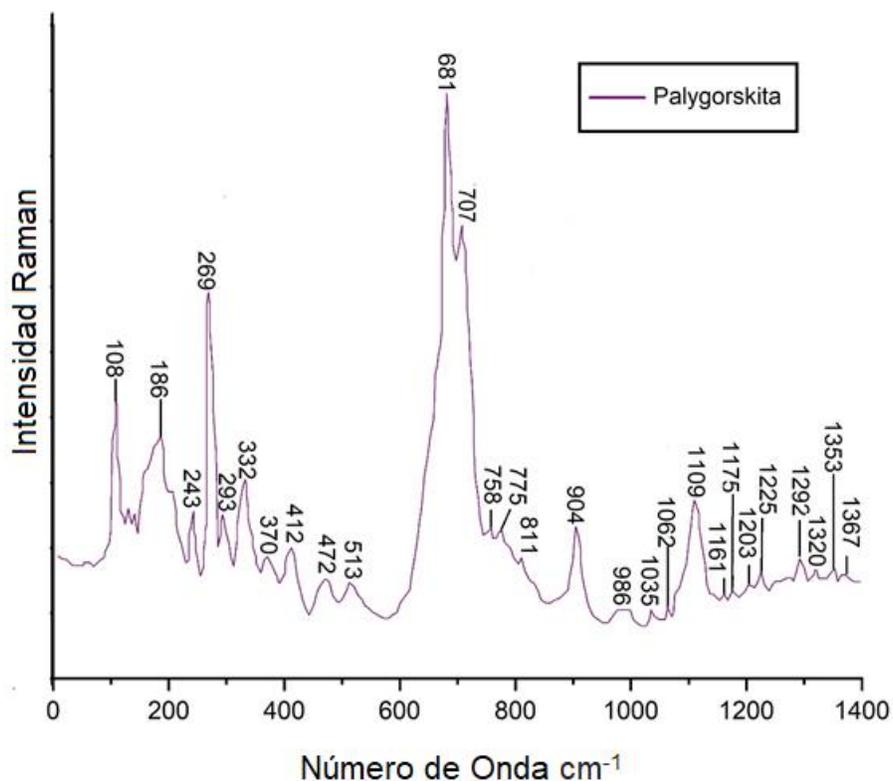


Figura 3. 20. Espectro Raman correspondiente a la palygorskita.

3.2.3. Índigo

3.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido – EDS del índigo

En el pigmento azul puede encontrarse un conjunto típico de láminas aglomeradas, donde se ven restos de pequeñas partículas laminares más pequeños (Figura 3.21 en la Tabla 3.9a) se muestra la composición elemental del índigo, al ser un compuesto orgánico presenta los elementos típicos de dichos compuestos: C y O, así como Na, Si, P en pequeñas proporciones. En la Tabla 3.9b se reporta el tamaño promedio de partícula, mediante el uso de un software, se analizan más de 150 estructuras para poder sacar un promedio de tamaño y así poderse reportar un espesor uniforme de lámina de 25 nm.

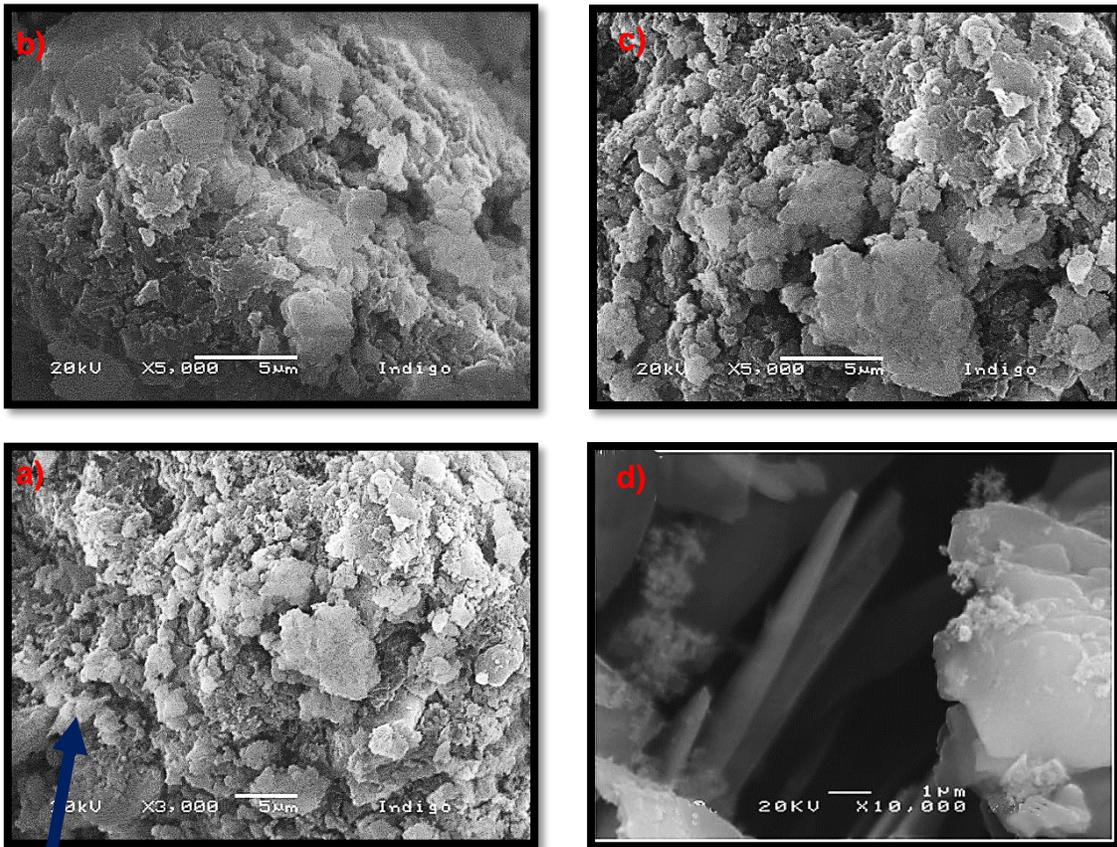


Figura 3. 21. Micrografía del índigo.

TABLA 3.9. Composición elemental (%) determinado a través de eds en la muestra de índigo.b) y tamaño de partícula.

a)

Elemento	% peso
C	71.01
O	25.48
Na	0.14
Mg	0.14
Si	1.81
P	0.35
S	0.14
K	0.35
Ca	0.59

b)

Tamaño de partícula promedio	Largo	espesor
	4.5 µm	25 nm

3.2.3.2. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier del índigo

El espectro de absorción infrarrojo correspondiente al índigo extraído de la planta y al índigo ya procesado, los dos de origen natural (Figura 3.22) en ambos se aprecia una banda anchas de estiramiento simétrica provocada por el enlace O-H, en 2850 cm^{-1} una banda de estiramiento simétrica del enlace CH_2 , las bandas representativas del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ son una banda de estiramiento en 1623 cm^{-1} y una banda simétrica lineal en 467 cm^{-1} , las bandas correspondientes al enlace CC son bandas de estiramiento en 1609, 1584, 1481, 1459, 1315, 1009, 878 cm^{-1} , las bandas del enlace CH se encuentra una de balanceo simétrico en 1481 y una asimétrica de 1459 cm^{-1} , Otras bandas provocadas por el mismo enlace se encuentran en 1315, 1297, 1196, 1170 cm^{-1} , una banda de estiramiento del CH en 612 cm^{-1} y una simétrica lineal en 751 cm^{-1} , las bandas del enlace NH son bandas de balanceo asimétrico en 1389, 1196, 1170, 1123, 1065 cm^{-1} y por último los enlaces CN son bandas de estiramiento simétrico en 1389, 1196, 1170, 1123, 1065 y 878 cm^{-1} .

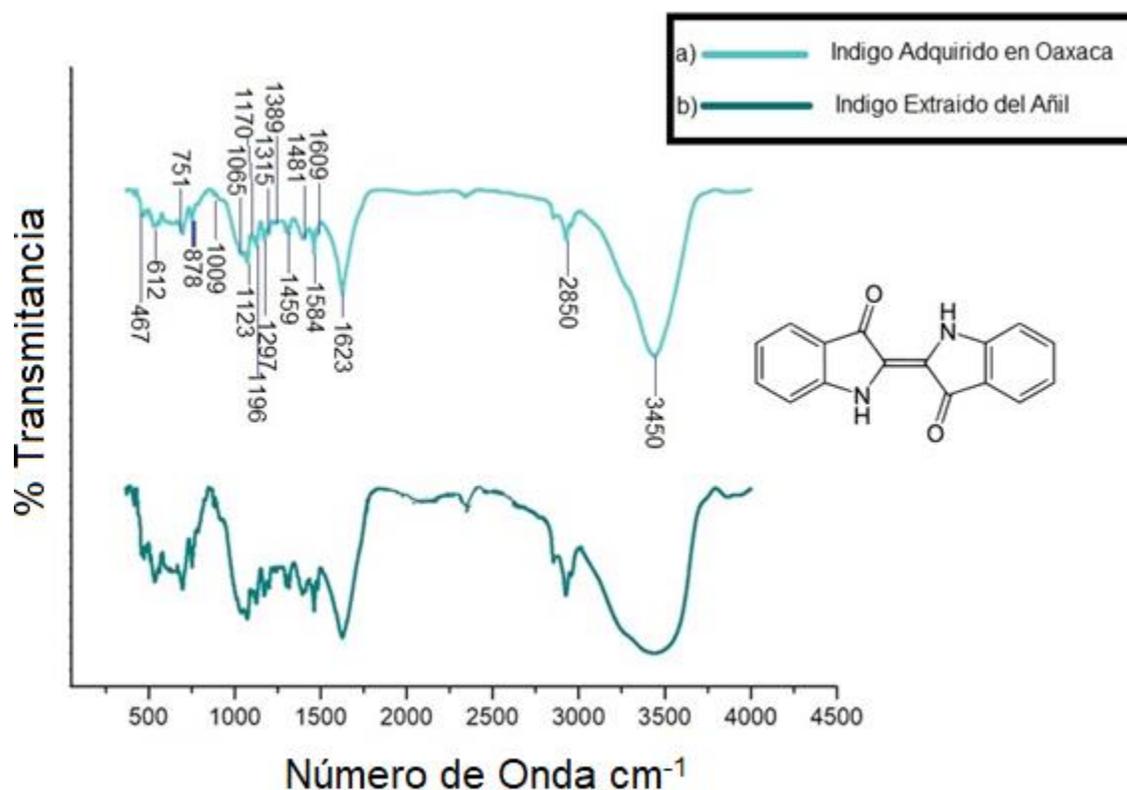


Figura 3. 22. Espectro de infrarrojo correspondiente al índigo.

3.2.3.3. Espectroscopia Raman del índigo

El resultado de las mediciones de FT-Raman del índigo se presentan en la Figura 3.23, respectivamente. Además, un estándar sintético de índigo y dos pigmentos obtenidos de la misma planta, los espectros FT-Raman del añil de las dos muestras son muy similares. El perfil de las bandas índigo, reconocido en el espectro de la norma pura se puede observar para ambas muestras obtenidas de forma natural. La señal más intensa de es la de estiramiento que se observa cerca de 1571 cm^{-1} con un pronunciado hombro a 1581 cm^{-1} debido a vibraciones del sistema conjugado de enlaces C=C, C=O y N-H. Las vibraciones de este sistema conjugado también dan lugar a bandas cercanas a 1700 , 1622 y 1363 cm^{-1} . La banda atribuida a las vibraciones oscilantes de los grupos N-H se observan en aproximadamente 1224 cm^{-1} . Las vibraciones que involucran oscilación C-H son reconocidas en 1481 , 1459 y 1247 cm^{-1} mientras que las vibraciones asimétricas de los enlaces C-C, C-H, NH_2 y C-O están a 1309 , 1014 , 756 y 674 cm^{-1} .

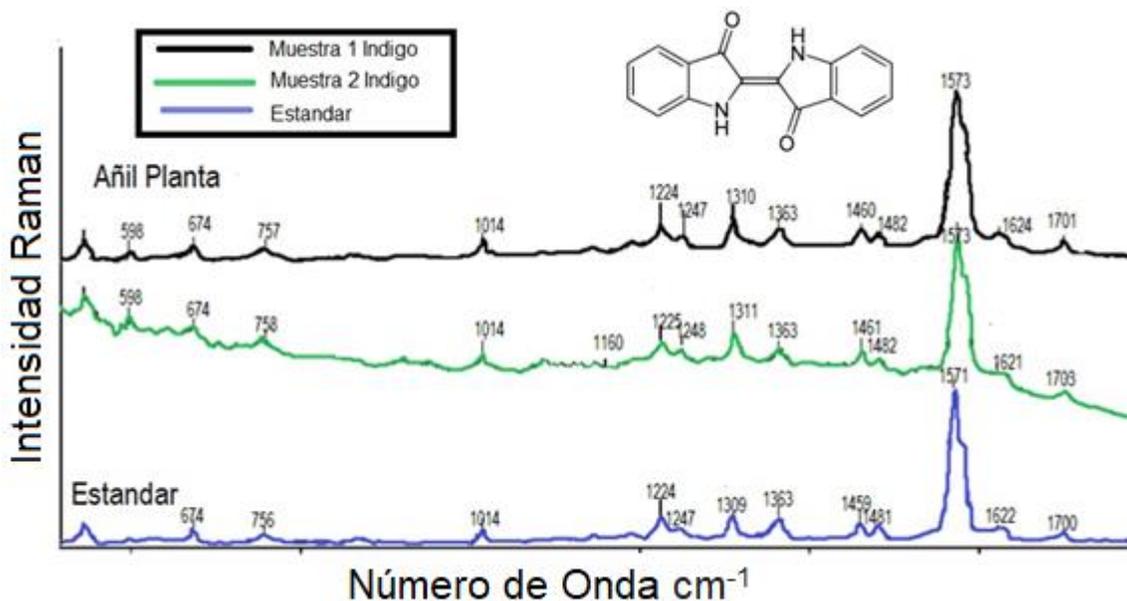


Figura 3. 23. Espectro Raman correspondiente al Índigo.

3.2.3.4. Resonancia magnética nuclear del índigo

El añil fue caracterizado por RMN ^1H (Figura 3.24), en donde se observan dos dobletes en 6.91 y 7.42 que integra para dos protones al grupo C_6H_6 con constantes

de acoplamiento $J = 7.8$ y 8.1 Hz también se puede observar un Multiplete a 7.02 ppm que integran para 2 protones correspondiente al grupo C_6H_6 . Así mismo se observa un cuadruplete en 7.26 ppm y 7.58 ppm que integran para dos protones del grupo C_6H_6 con constantes de acoplamiento $J = 7.8$ y 8.1 Hz respectivamente, también se observa dos dobletes a 7.66 y 8.66 ppm integra para dos protones correspondientes a los grupos C_6H_6 con constantes de acoplamiento $J = 7.6$ y 7.8 Hz respectivamente, en 11.2 y 10.90 ppm se observa dos singuletes que integra para dos protones correspondiente al grupo NH_2 .

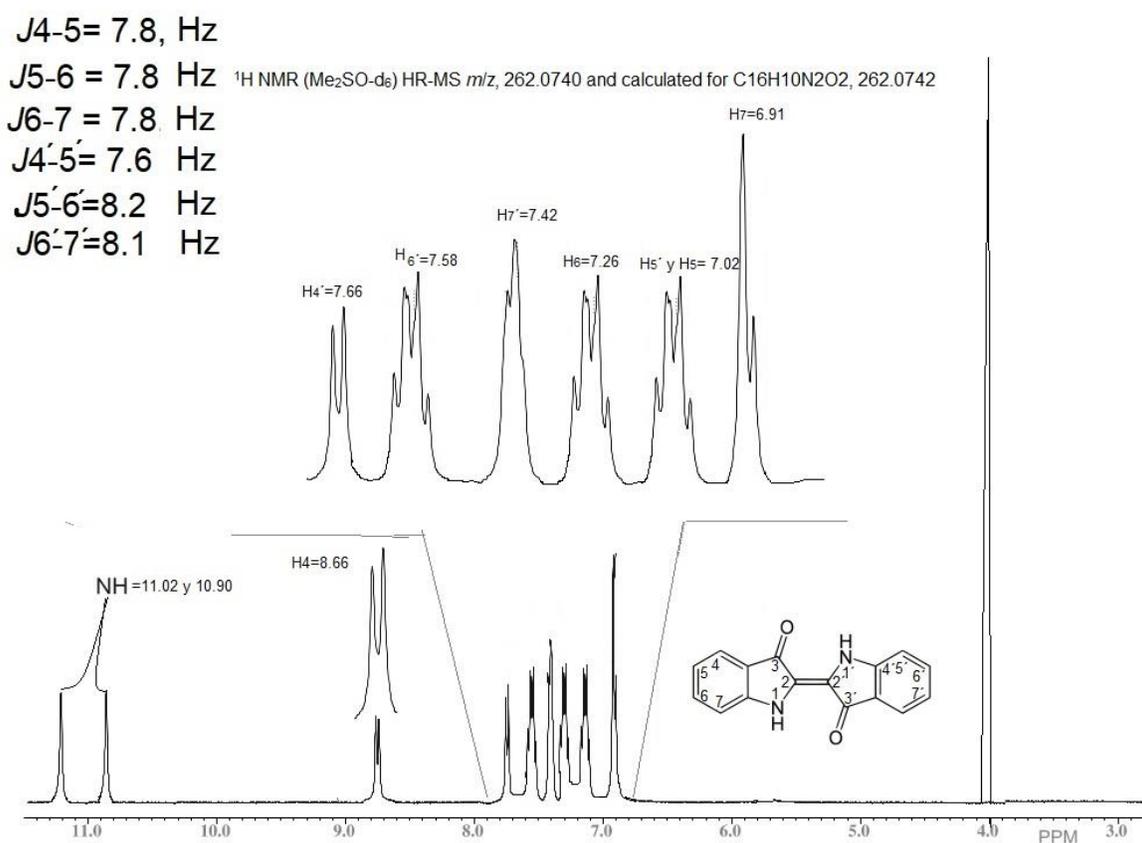


Figura 3.24. Espectro de 1H del Añil.

3.2.3.5. Microscopia Electrónica de Barrido – EDS del híbrido palygorskita-índigo.

En la tabla No. 3.10 se muestra la composición elemental en porcentaje en % en peso del híbrido azul y sus diferentes concentraciones, el análisis es de zonas con partículas de diferentes morfologías: aglomerados, fibras y formas diversas. Los

elementos típicos en todas las muestras son Si, Al, O y Fe; sin embargo, se detectaron los elementos C, O, Mg, Si y Ca como elementos mayoritarios en porcentajes variables en el caso del azul (Tabla 3.10b) el C y O se encuentran entre 30 y 40% el Si y Mg sigue entre el 10 y 20 %. El Fe y K se encontró en todas las muestras, estos elementos están entre el 1% y 2% respectivamente en todos los casos el Ca oscila entre el 2 y 14 %.

TABLA 3. 10. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras del híbrido azul.

b) Azul	0.1g	0.25g	0.5g	0.75g	1g
Elemento	% Peso				
C	29.50	20.63	26.77	30.51	19.51
O	37.45	42.19	39.74	35.34	40.84
Mg	7.42	8.02	7.30	6.73	9.39
Al	1.95	2.57	1.80	2.06	2.11
Si	15.66	17.57	15.67	15.23	18.66
P	0.58	0.27	0.34	0.61	0.28
K	0.42	0.56	0.44	0.78	0.46
Ca	5.74	6.77	6.25	7.12	7.28
Fe	1.22	1.37	1.64	1.47	1.43

En las micrografías se observan fibras cortas con diámetro aproximado de 20 a 48 nm y longitudes de 1.2 a 2 μm ; en algunos casos éstas se encuentran formando aglomeradas (Figura 3.25a, Figura 3.25b) y en otros orientadas al azar (Fig. 3.25 c, d, e,), las ampliaciones se hicieron a x10000, x20000 x30000, ordenándose con respecto a las diferentes concentraciones de pigmento que se mezclaron con la arcilla 1g (Fig. 3.25e) 0.75g (Fig. 3.25d) 0.5g (Fig. 3.25c) 0.25g (Fig. 3.25 b) 0.1g (Fig. 3.25a). Después de hacer las mediciones de tamaño se aprecia un tamaño de partícula más uniforme en comparación del amarillo y del rojo en cuanto a la formación de aglomerados lo mismo que en el amarillo a menor concentración mayor es la formación de aglomerados, aunque en menor proporción al pigmento amarillo. (Fig. 3.25 a).

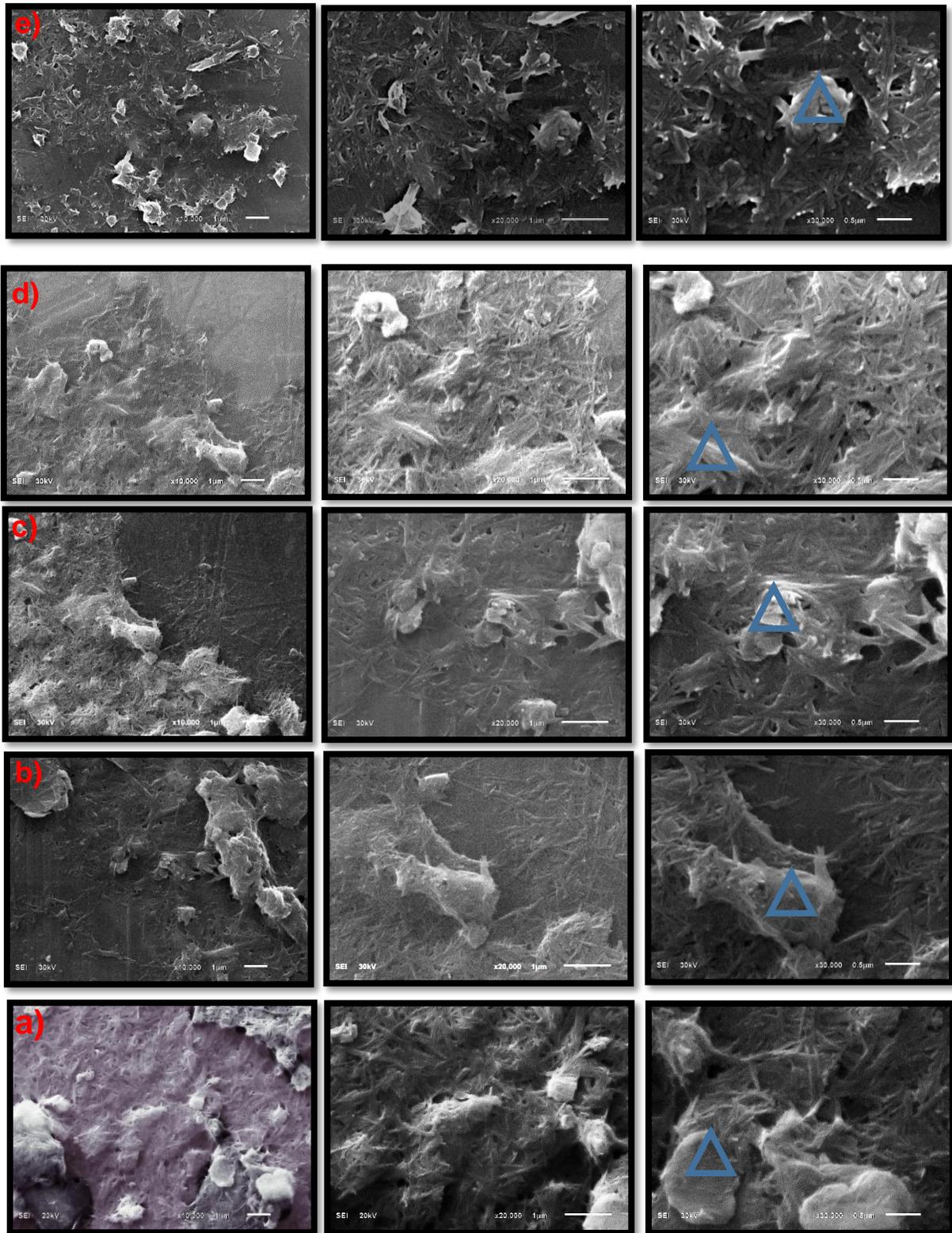
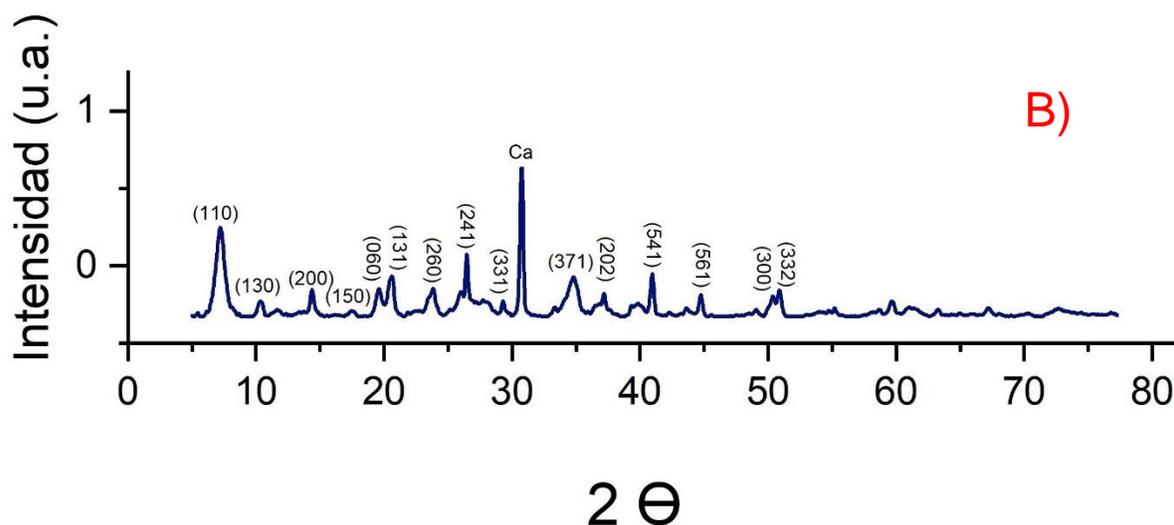


Figura 3. 25. Micrograffías, pigmento azul a) 0.1g b) 0.25g y c) 0.5g d) 0.75g e) 1g de concentración de colorante. Δ área donde se obtuvo el análisis EDS.

3.2.3.6. Difracción de rayos X del híbrido azul

En la Figura 3.26 se presentan simultáneamente los difractogramas de rayos-X de las muestras azul a diferentes concentraciones (0.1g, 0.25g, 0.5g 0.75g y 1g), se observa que la fase cristalina palygorskita y sepiolita aparece en los difractogramas de las 5 muestras; El Pico $2\theta = 7.26^\circ$ corresponden a un espacio basal entre los planos (110) de 1.04 nm de la red cristalina. Los picos en 10.34° , 14.45° , 19.67° , 20.69° , 23.89° , 26.56° , 39.35° , 34.85° , 37.24° , 41.01° , 44.83° , 50.46° , 50.99° corresponden a la difracción en los planos (130), (200), (150), (060), (131), (260), (241), (331), (241), (371), (202), (541), (561), (300) y (332) respectivamente de la estructura de la arcilla. Se encontraron la presencia de calcita, Palygorskita y Sepiolita mediante la indexación de las tarjetas PDF-96-901-4724 Para la sepiolita, PDF-96-900-55-66 para la palygorskita y PDF 96-900-4935 para la calcita. El crecimiento del pico en 10.45° y 14.67° se debe a que se han llenado los canales de la palygorskita por el pigmento, también se nota un corrimiento con respecto al difractograma de la palygorskita sin pigmento.



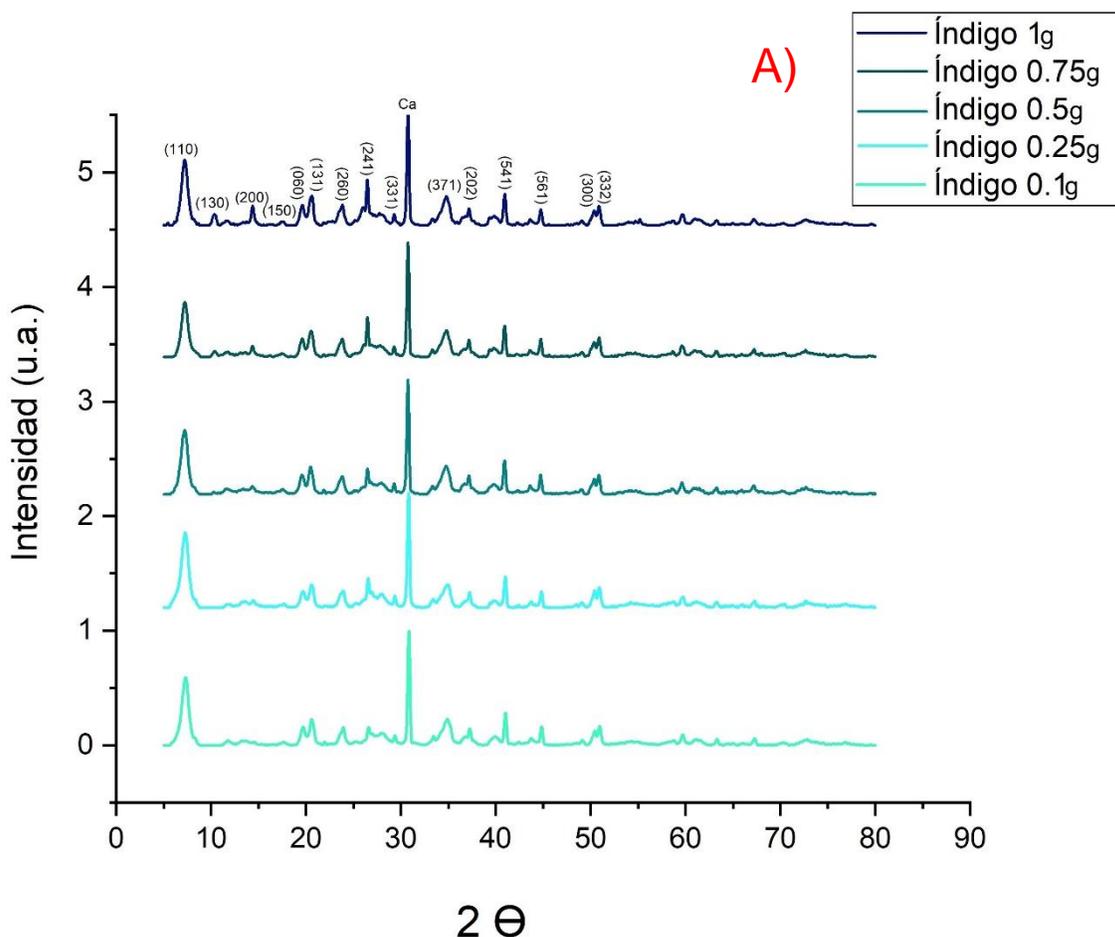


Figura 3. 26. Difractogramas del híbrido azul a) diferentes concentraciones y b) ampliación del híbrido con 1 g de pigmento mostrando los principales planos cristalográficos.

3.2.3.7. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de IR del híbrido azul (Fig. 3.27) mostraron que la banda en 3856 cm^{-1} corresponde a la absorción de infrarrojo debido al estiramiento de los enlaces Mg-OH. A 3434.07 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces del agua coordinada con Al y Mg. La región pronunciada en 3257 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento de enlaces del agua absorbida, o agua zeolítica, en 2958 cm^{-1} banda de estiramiento asimétrico del grupo CH_3 , en $2925, 2855, 2330\text{ cm}^{-1}$ bandas de estiramiento simétrica y asimétrica fuera y dentro del plano del enlace CH_2 y CH , en 2535 y 2638.33 cm^{-1} bandas vibracionales debido a puentes intermoleculares con el grupo carbonilo y OH, en 1830 cm^{-1} un sobre tono fuera del

plano del enlace C-H, la banda representativa del grupo carbonilo C=O es una banda de estiramiento en 1632 cm^{-1} , la banda en 1464.56 cm^{-1} corresponden a la flexión en los enlaces OH del agua, las bandas correspondientes al enlace CC son bandas de estiramiento en 1317 , 1025 y 881 cm^{-1} , las bandas de estiramiento asimétrico del enlace NH están en 1300 , 1267 1177 cm^{-1} , las bandas en 1202 y 1128 cm^{-1} corresponden a los enlaces de estiramiento asimétrico Si-O-Si, en 832 y 791 cm^{-1} se localizan las bandas de torsión del enlace C-H fuera del plano, en 758 la banda de torsión $\equiv\text{C-H}$, bandas simétricas de estiramiento lineal del enlace $=\text{C-H}$ en 730 y 512 cm^{-1} , banda de torsión fuera del plano N-H en 697 cm^{-1} , la banda de 656 cm^{-1} corresponden a enlaces de estiramiento Mg-OH. La banda en 508 cm^{-1} corresponde a la deformación de enlaces Si-O, la de 758 cm^{-1} corresponde a la flexión paralela al plano de enlaces Si-O y a la rotación de los enlaces del Mg-O.

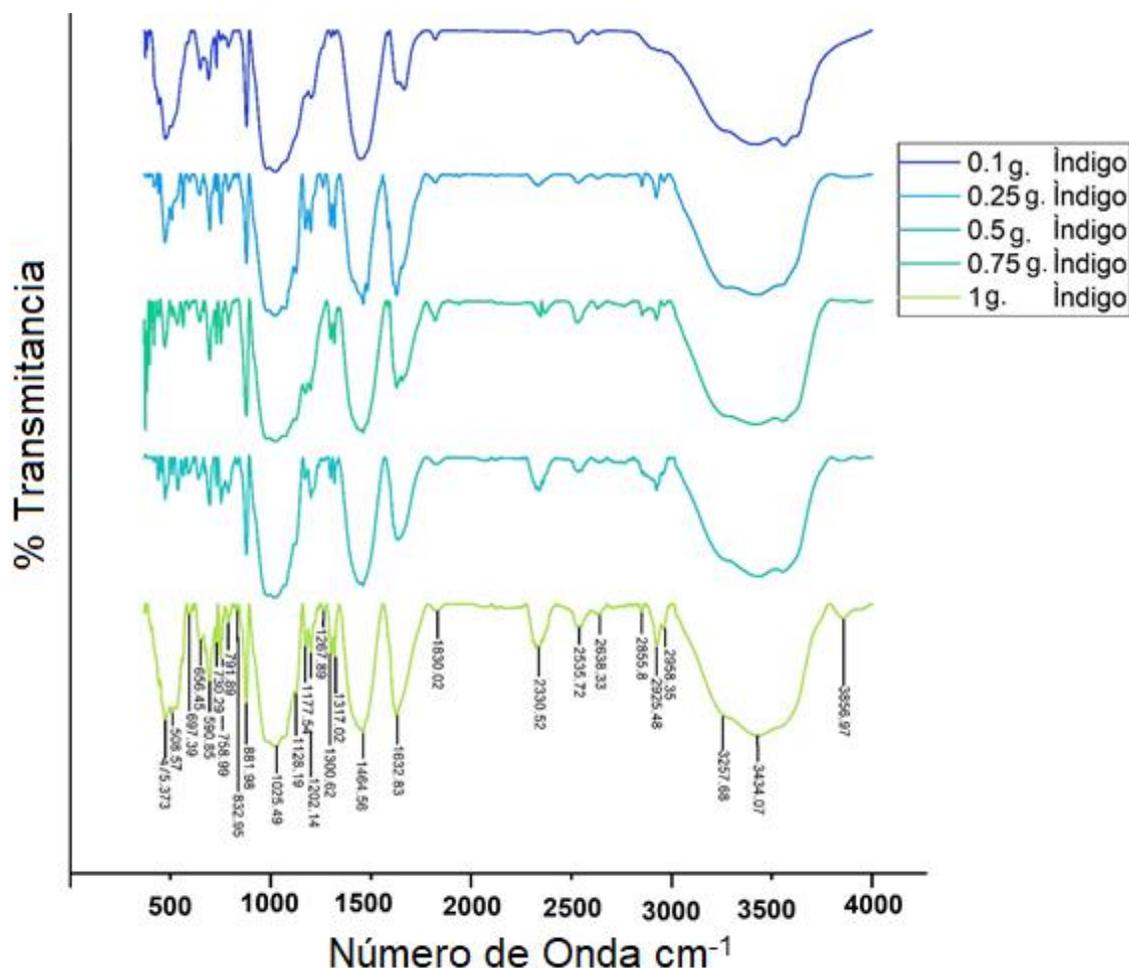


Figura 3. 27. Espectros de Infrarrojo del híbrido palygorskita-índigo.

3.2.3.8. Uv-Vis del híbrido azul

Las muestras que se sometieron a pruebas de resistencia después de 24 h se analizaron por Uv – Visible, en el caso del índigo se irradió a 335 y 610 nm. Su UV-Vis se presenta en la (Figura 3.28). Los máximos de longitud de onda (Tabla 3.11) muestran que, con ambas longitudes de onda de irradiación, el índigo es la principal especie absorbente. Irradiaciones en longitudes de onda más bajas como 254 nm fueron evitados a propósito, ya que este tipo de irradiación puede dar lugar a diferentes reacciones que las inducidas por el cercano ultravioleta y visible.

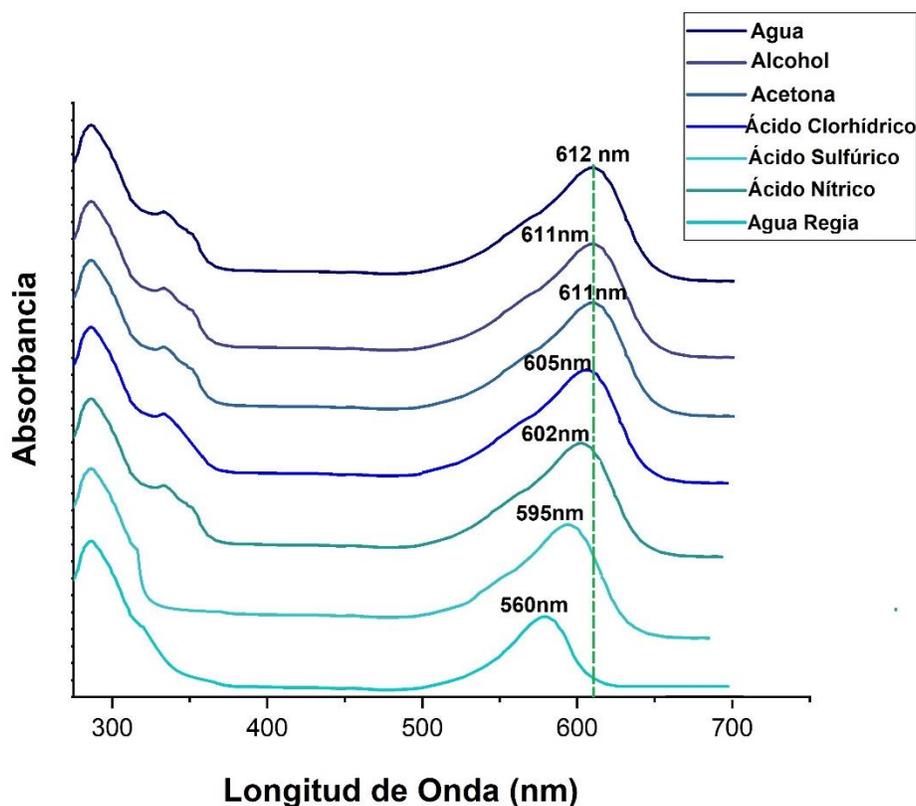


Figura 3. 28. Espectro UV-Visible de índigo sometido a degradación en diferentes medios.

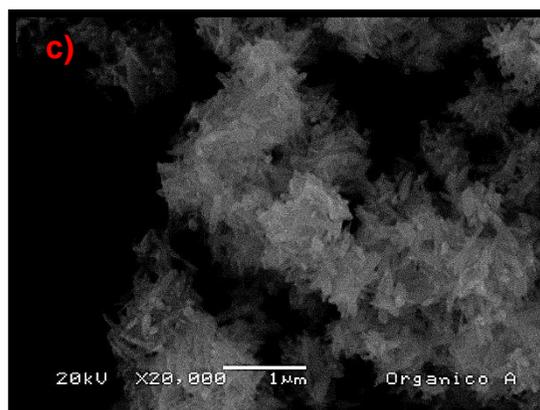
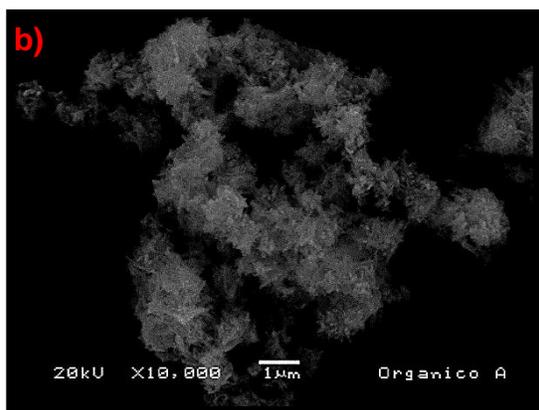
TABLA 3.11. Máximos de longitud de onda del índigo en diferentes medios.

Muestra / Medio	λ Max.
Índigo / Agua	612 nm
Índigo / Alcohol	611 nm
Índigo / Acetona	611 nm
Índigo / Ácido Clorhídrico	605 nm
Índigo / Ácido Sulfúrico	602 nm
Índigo / Ácido Nítrico	595 nm
Índigo / Agua Regia	560 nm

3.2.4. Cúrcuma

3.2.4.1. Microscopia electrónica de barrido – EDS de la cúrcuma

En el caso del amarillo que fue extraído de la planta “*Curcuma longa*” puede encontrarse moléculas en forma de fibras parecidas a los granos de arroz de 540 nm de largo* 60nm de diámetro y aglomeradas de 1 a 3 μ m a manera de pompones (Fig. 3.29d) o en forma de fibras disgregadas al azar con diámetros entre 40 y 60 nm * 600 nm de largo (Fig. 3.29c), en la Tabla 3.12a) se muestra la composición elemental de la cúrcuma, esta presenta los elementos típicos de un material orgánico: C y O, el primero está presente en un 50% y el otro en un 40% así como Fe, Mg, Ca, Al, con porcentajes menores a 1.5% cada uno. En la Tabla 3.12b) se reporta el tamaño promedio de partícula, mediante el uso del software “Imagen J”, se analizan más de 150 estructuras para poder sacar un promedio de tamaño.



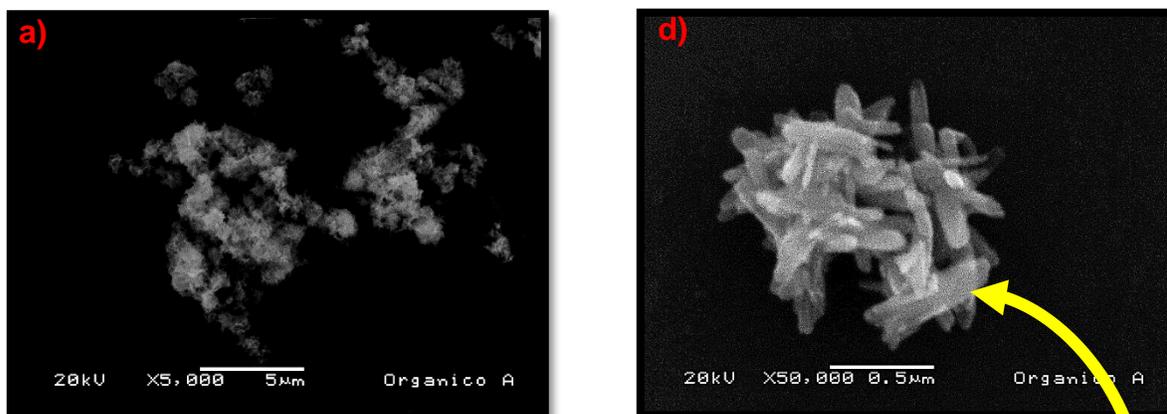


Figura 3. 29. Micrografía de Cúrcuma.

TABLA 3.12. a) Composición elemental (%) determinado a través de eds en la muestra de .b) y tamaño de partícula.

b) Tamaño de partícula promedio	Largo	ancho
	540 nm	60 nm

a) Elemento	% Peso
C	52.94
O	41.37
Mg	0.28
Al	1.05
Si	1.07
P	0.23
S	0.23
K	1.53
Ca	0.77
Fe	0.51

3.2.4.2. Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier de la cúrcuma

En la Figura 3.30 se representa el espectro de absorción correspondiente a la cúrcuma la banda en 3507 cm^{-1} corresponde a la absorción de infrarrojo debido al

estiramiento de los enlaces -OH. A 3396 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces del agua coordinada con la molécula de Curcumina, esta última siendo una región prolongada y ancha. La banda en 2850 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del enlace CH_2 , la banda correspondiente al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ está en 1625 cm^{-1} y una banda longitudinal simétrica del mismo enlace $\text{C}=\text{O}$ en 450 cm^{-1} , las bandas que corresponden a los estiramientos simétricos de los enlaces CC están en $1600, 1587, 1506, 1427, 1280, 1200, 1025, 960\text{ cm}^{-1}$, son bandas fuertes y muy delgadas, las bandas correspondientes al balanceo simétrico provocado por el enlace CH , están en $1506, 1427, 1385, 1280, 1213, 1200, 1183, 1135, 1112, 808, 610\text{ cm}^{-1}$, son bandas de medianas a grandes, bandas angostas.

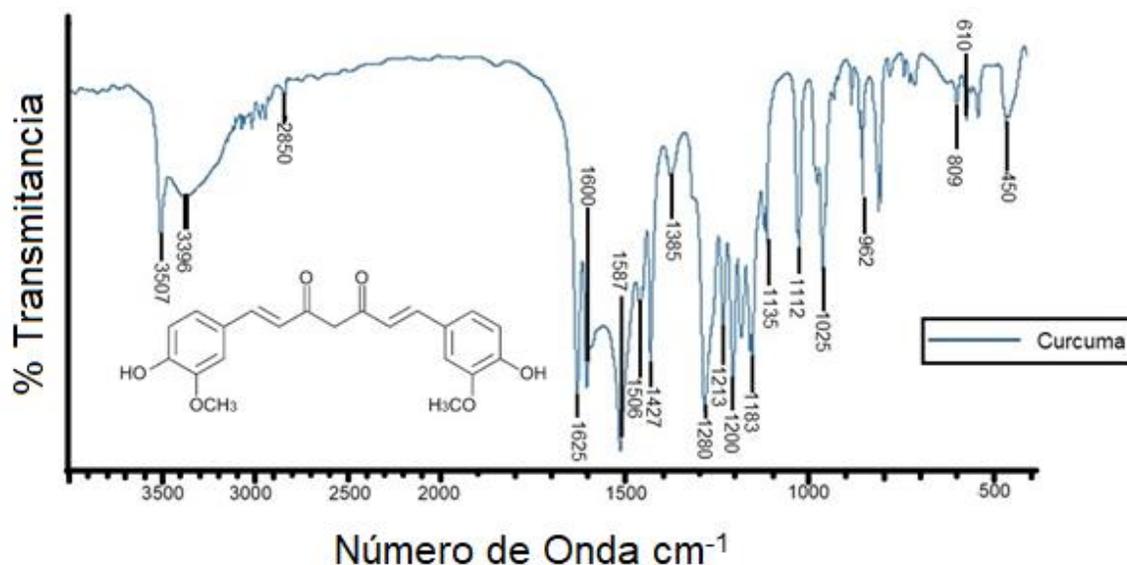


Figura 3. 30. Espectro de Infrarrojo correspondiente a la cúrcuma.

3.2.4.3. Espectroscopia Raman de la cúrcuma

El resultado de las mediciones de FT-Raman de Cúrcuma se presenta en la Figura 3.31, la banda de estiramiento simétrico debido a las vibraciones de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ se encuentran en $1585, 1554, 945\text{ cm}^{-1}$, las bandas de torsión del enlace CH_3 se encuentran en $1470, 1457, 1183\text{ cm}^{-1}$ las bandas de torsión de los enlaces $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, CCH COH se encuentran en $1430, 1417, 1290, 1244, 1225, 1182, 1159, 1125, 814, 792, 717\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, la banda de torsión del enlace COH está en 1396 cm^{-1} , hay bandas de torsión del enlace $\text{C}=\text{CH}$ en $1298, 1290, \text{cm}^{-1}$ la banda de estiramiento $\text{C}-\text{OH}$ está en 945 cm^{-1} , por último las bandas en $567, 514, 444,$

369, 274, son bandas fuera del plano debido a las vibraciones de los enlaces CCC y CCH.

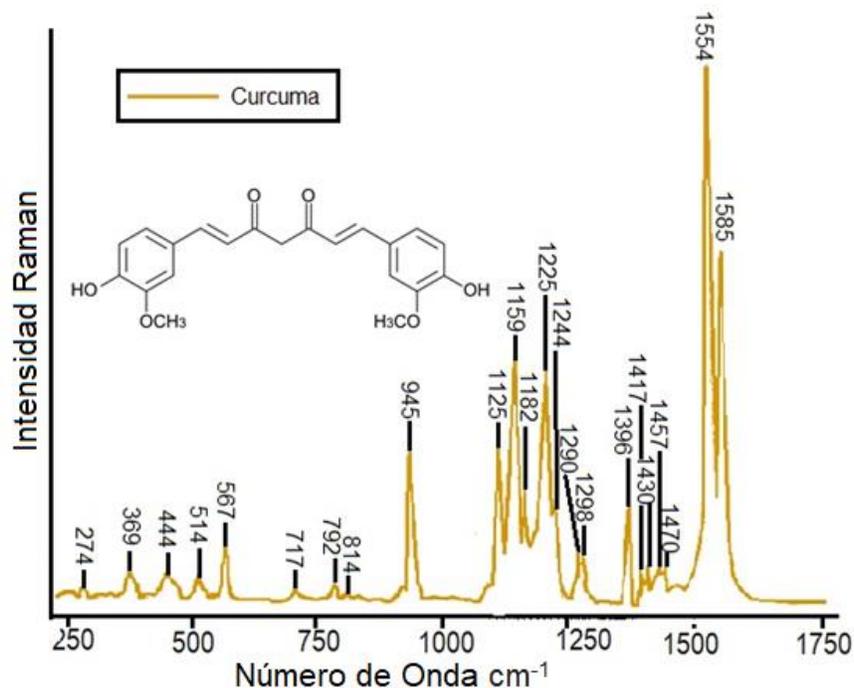


Figura 3.31. Espectro Raman correspondiente a la cúrcuma.

3.2.4.4. Resonancia magnética nuclear de la cúrcuma

La cúrcuma fue caracterizada por RMN ^1H (Figura 3.32), en donde se observa a 6.05 ppm, un singulete que integra para un protón al grupo $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$, también se pueden observar dos dobletes a 6.74 y 6.81 ppm que integran para 4 protones cada uno correspondiente a los grupos $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$ y C_6H_6 respectivamente, con constantes de acoplamiento $J=15.8$ y 8.3 Hz para cada grupo, correspondientes a una isomería. Así mismo se observan un cuadruplete en 7.14 ppm que integran para dos protones con constantes de acoplamiento $J=8.3$ y 2 Hz respectivamente, también se observa a 7.31 ppm un doblete que integra para dos protones correspondientes a los grupos C_6H_6 con una constante de acoplamiento $J=2.0$ Hz, en 7.53 ppm se observa también un doblete que integra para dos protones correspondiente al grupo con una constante de acoplamiento $J=15.8$ Hz para un enlace $\text{C}_6\text{H}_6\text{-CH}_3$ también se observa un singulete a 9.72 ppm correspondiente al grupo fenol y otro singulete correspondiente al grupo enol en 16.35 ppm.

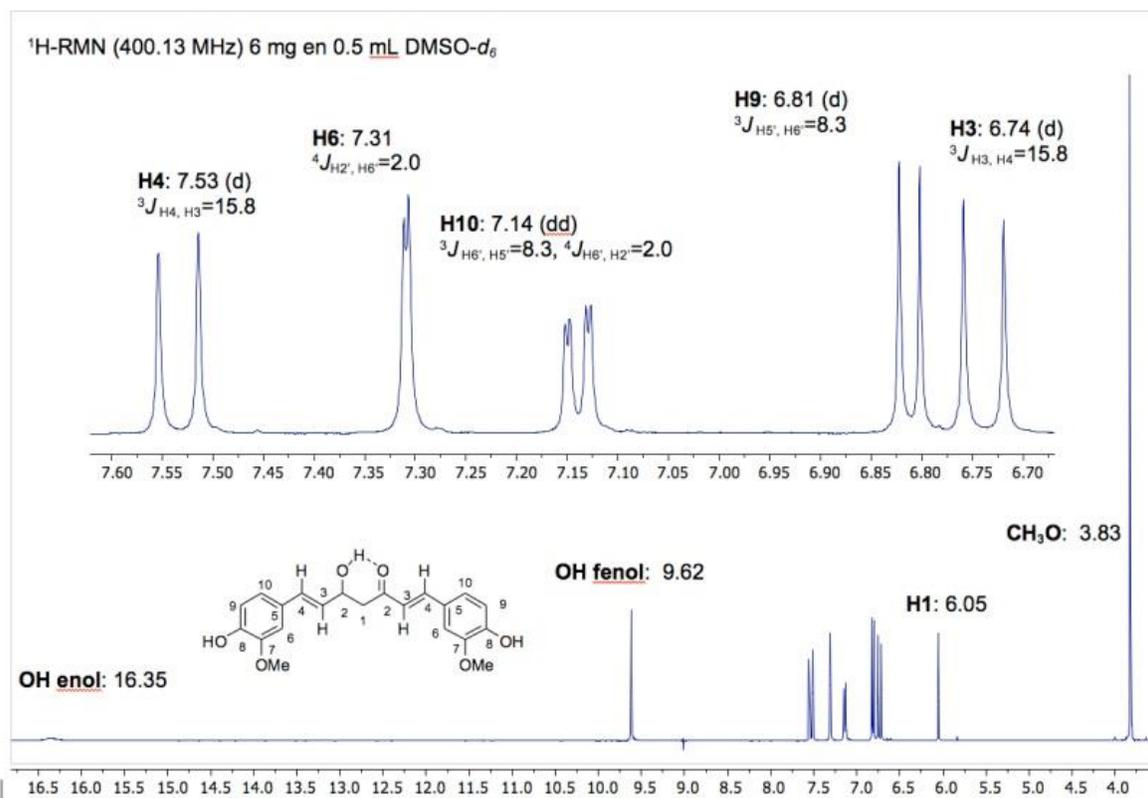


Figura 3. 32. Espectro de ¹H de la Cúrcuma.

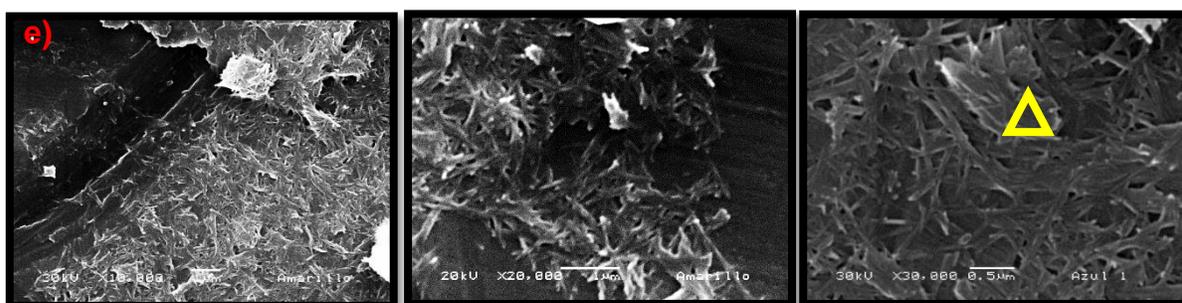
3.2.4.5. Microscopia Electrónica de Barrido – EDS del híbrido palygorskita – cúrcuma

En la tabla No. 3.13 se muestra la composición elemental en porcentaje en % en peso del híbrido palygorskita-cúrcuma y sus diferentes concentraciones, el análisis es de zonas con partículas de diferentes morfologías: aglomerados, fibras y formas diversas. Los elementos típicos en todas las muestras son Si, Al, O y Fe; sin embargo, se detectaron los elementos C, O, Mg, Si y Ca como elementos mayoritarios en porcentajes variables en el caso del amarillo (Tabla 3.10a) el C y O esta entre 20 y 40 % mientras que el Si y Mg esta entre 10 y 20 %. El Fe y K se encontró en todas las muestras, pero en menor cantidad en el amarillo (Tabla 3.13) se encuentran en cantidades menores al 2 %, en todos los casos el Ca oscila entre el 2 y 14 %

TABLA 3. 13. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras del híbrido amarillo.

a) Amarillo	0.1g 	0.25g 	0.5g 	0.75g 	1g 
Elemento	% Peso				
C	20.36	16.10	13.32	19.24	28.41
O	44.60	42.47	47.64	44.59	49.43
Mg	8.58	9.94	11.76	9.07	6.62
Al	1.91	2.46	1.40	2.09	1.37
Si	16.73	20.58	10.21	17.13	10.81
K	0.38	0.38	0.17	0.36	0.16
Ca	6.17	6.52	14.92	6.31	2.79
Fe	1.23	1.52	0.54	1.17	0.37

En las micrografías se observan fibras cortas con diámetro aproximado de 28 a 90 nm y longitudes de 1.2 a 2.8 μm ; en algunos casos éstas se encuentran formando aglomerados (Figura 3.33a y 3.33b) y en otros orientadas, como se puede apreciar en las Figuras 3.30c, d, e. El pigmento amarillo está constituido principalmente por fibras a las que se les hizo análisis por EDS, encontrando picos correspondientes a elementos que podrían ser asociados a la arcilla fibrosa conocida como palygorskita (Tabla 3.13), ordenándose con respecto a las diferentes concentraciones de pigmento que se mezclaron con la arcilla 1g (Fig. 3.33e) 0.75g (Fig. 3.33d) 0.5g (Fig. 3.33c) 0.25g (Fig. 3.33b) 0.1g (Fig. 3.33a). También es notorio que cuando la concentración de pigmento aumento, las fibras se encuentran más dispersas y a menor concentración se forman aglomerados con tamaños de 3 a 5 μm de ancho por 4 μm (Fig. 3.33a)



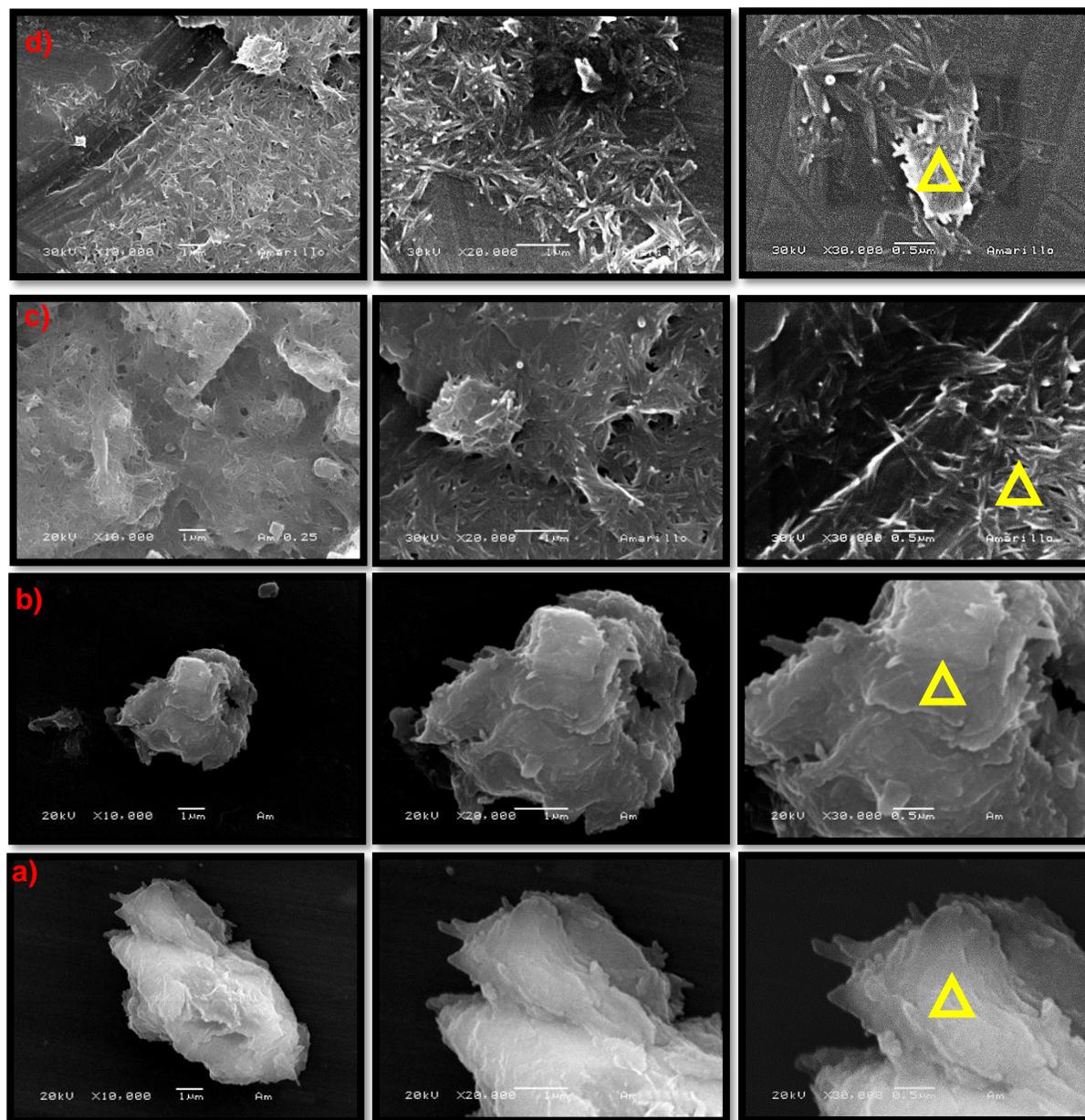


Figura 3. 33. Micrografías, pigmento amarillo a) 0.1g b) 0.25g y c) 0.5g d) 0.75g e) 1g contracciones de pigmento amarillo.

3.2.4.6. Difracción de rayos X del híbrido amarillo

En la figura 3.34, se presentan simultáneamente los difractogramas de rayos-X de las muestras amarillas a diferentes concentraciones (0.1g, 0.25g, 0.5g 0.75g y 1g), se observa que la fases cristalinas palygorskita y sepiolita aparecen en los difractogramas de las 5 muestras; también se nota un corrimiento con respecto a la muestra del color azul en el pico $2\theta = 7.36^\circ$ corresponden a un espacio basal entre

los planos (110) de 1.04 nm de la red cristalina y la disminución de los picos correspondientes a los planos (130) y (200). Los picos en 17.70° , 19.75° , 20.72° , 23.90° , 26.61° , 29.44° , 33.51° , 37.27° , 40.96° , 43.78° , 50.45° , 50.96° corresponden a la difracción primaria en los planos (150), (060), (131), (260), (241), (331), (241), (371), (202), (541), (561), (300) y (332) respectivamente de la estructura de la arcilla. Se encontró la presencia de calcita, palygorskita y sepiolita mediante la indexación de las tarjetas PDF-96-901-4724 Para la sepiolita, PDF-96-900-55-66 para la palygorskita y PDF 96-900-4935 para la calcita. La disminución del crecimiento del pico en 12.5° y 14.45° se debe a que no se han llenado los canales de la palygorskita por el pigmento.

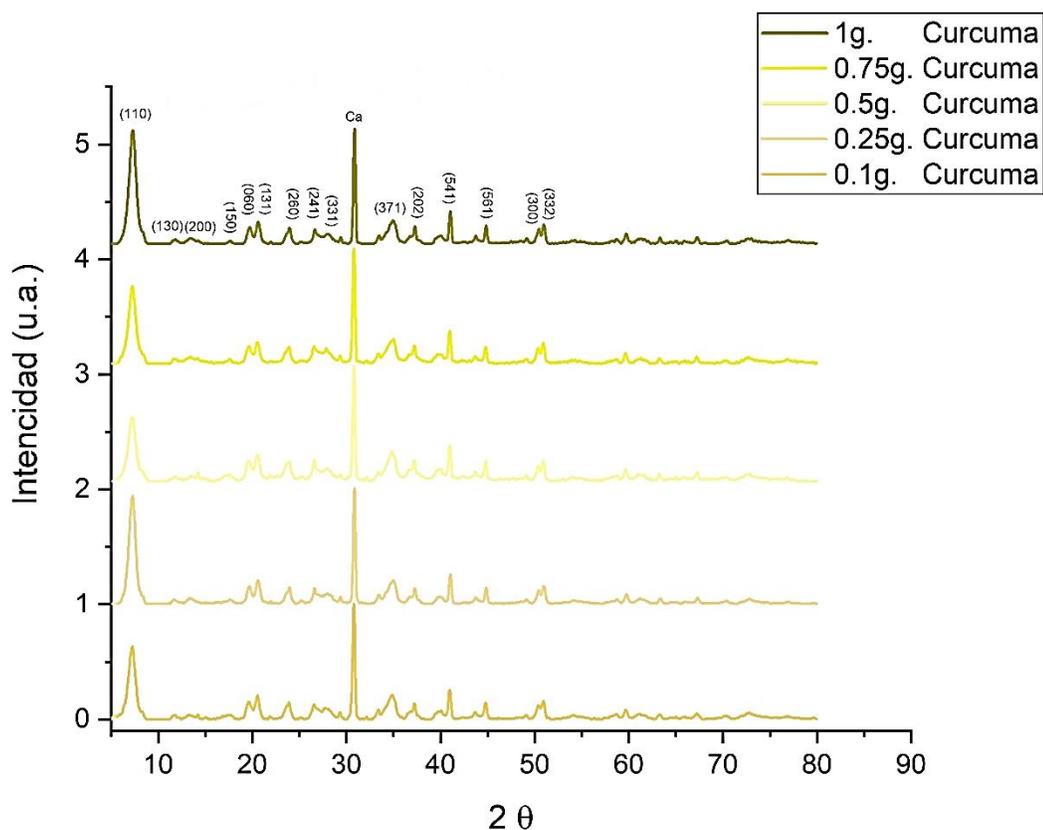


Figura 3.34. Difractogramas del híbrido amarillo a diferentes concentraciones mostrando los principales planos cristalográficos.

3.2.4.7. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de IR del híbrido amarillo (Fig.3.35) nos mostraron que la banda en 3684 cm^{-1} corresponde a la absorción de infrarrojo debido al estiramiento de los enlaces Mg-OH. A 3549 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces del agua coordinada con Al y Mg. La región pronunciada en 3402 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento de enlaces del agua absorbida, o agua zeolítica, en 2925 cm^{-1} banda de estiramiento simétrico dentro del plano del enlace CH_2 , en 2535 cm^{-1} , banda vibracional debido a puentes intermoleculares con el grupo carbonilo y OH, en 1830 cm^{-1} un sobre tono fuera del plano del enlace C-H, banda de estiramiento de grupos vinilos cis y trans en 1693 cm^{-1} , la banda en 1663 cm^{-1} corresponde a la flexión en los enlaces OH del agua, las bandas que corresponden a los estiramientos simétricos de los enlaces CC están en 1437 y 1019 cm^{-1} , una banda de torsión en 1329 cm^{-1} del enlace C-H, las bandas correspondientes al balanceo simétrico provocado por el enlace CH están en 1215 , 1151 , 979 cm^{-1} , una banda de torsión $=\text{CH}_2$ en 878 cm^{-1} , las bandas en 773 y 643 cm^{-1} , bandas de torsión fuera del plano de Ar-R, una banda de torsión de balanceo por el grupo $-\text{CH}_2-$ en 729 cm^{-1} , en 643 cm^{-1} banda de torsión fuera del plano del enlace C-H, la banda de 573 cm^{-1} se debe a la flexión en enlaces Al-Al-OH y la de 536 cm^{-1} corresponde a enlaces de estiramiento Mg-OH, la banda en 476 cm^{-1} corresponde a la deformación de enlaces Si-O, la de 443 cm^{-1} corresponde a la flexión paralela al plano de enlaces Si-O y de 420 cm^{-1} a la rotación de los enlaces del Mg-O.

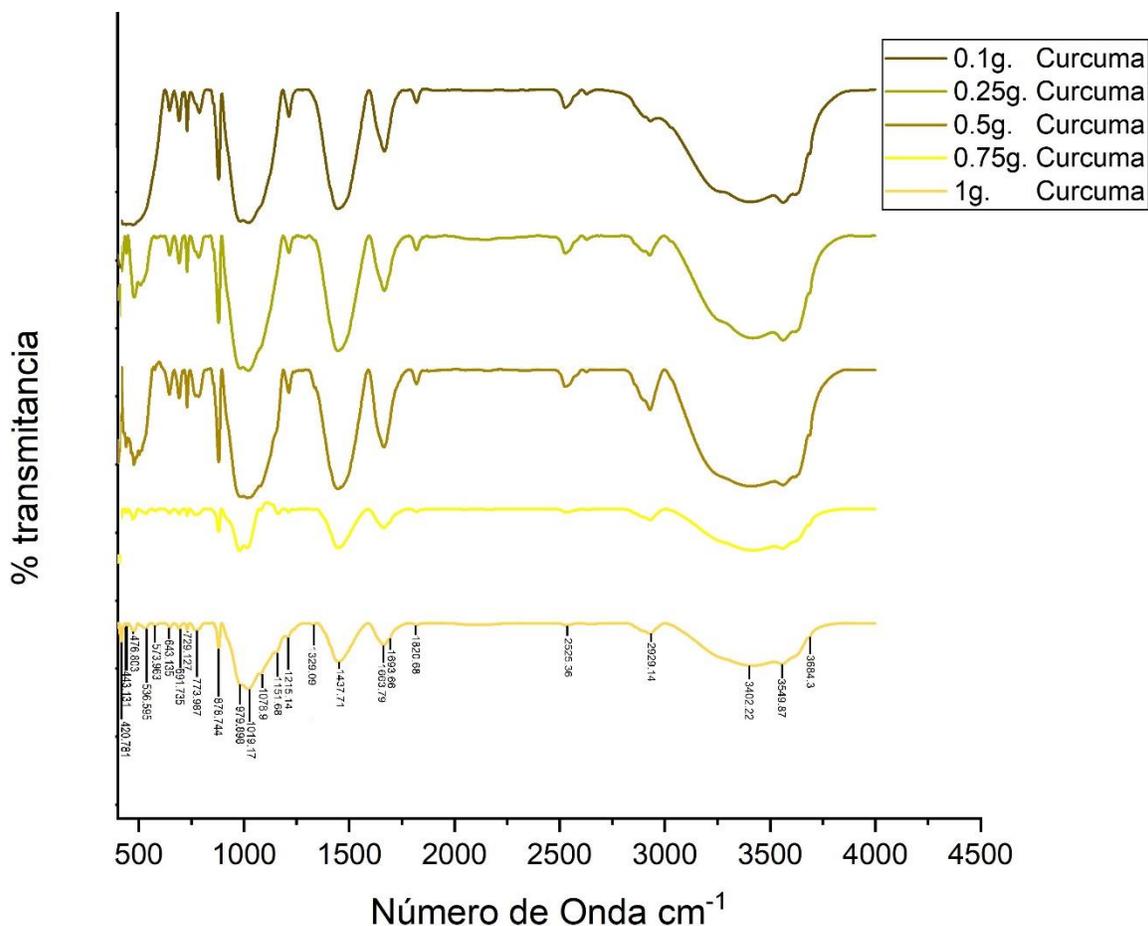


Figura 3. 35. Espectro de Infrarrojo del híbrido palygorskita-cúrcuma.

3.2.4.8. Uv-Vis del híbrido amarillo

Las muestras que se sometieron a pruebas de resistencia después de 24 h, se analizaron por UV - Visible y en el caso de la Cúrcuma, se irradió a 427 nm. Su UV-vis se presenta en la (Figura 3.36). Los máximos de longitud de onda (Tabla 3.14) muestran que, con ambas longitudes de onda de irradiación, la Curcumina es la principal especie absorbente. Irradiaciones en longitudes de onda más bajas como 254 nm fueron evitadas a propósito, ya que este tipo de irradiación puede dar lugar a diferentes reacciones que las inducidas por el cercano ultravioleta y visible.

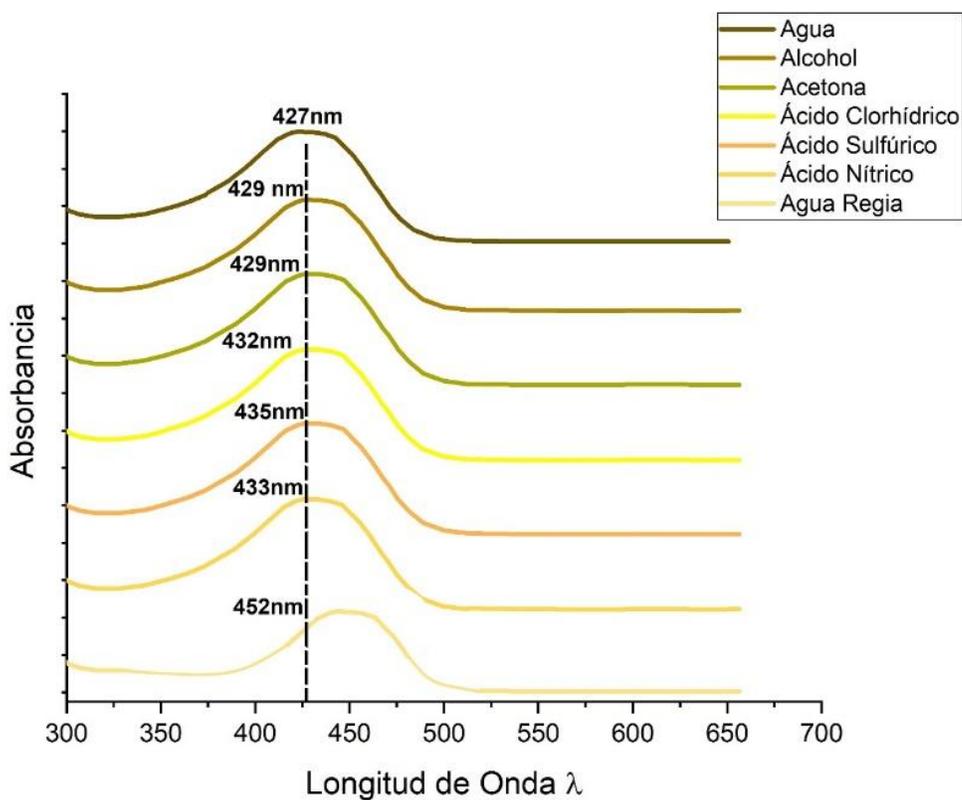


Figura 3.36. Espectro UV-Visible de cúrcuma sometido a degradación en diferentes medios.

TABLA 3.14. Máximos de longitud de onda de la cúrcuma en diferentes medios.

Muestra / Medio	λ Máxima
Cúrcuma / Agua	427 nm
Cúrcuma / Alcohol	429 nm
Cúrcuma / Acetona	429 nm
Cúrcuma / Ácido Clorhídrico	432 nm
Cúrcuma / Ácido Sulfúrico	435 nm
Cúrcuma / Ácido Nítrico	433 nm
Cúrcuma / Agua Regia	452 nm

3.2.5. Achiote

3.2.5.1. Microscopia electrónica de barrido – EDS del achiote

Por último se observó que el Achiote donde se encontraron diferentes formas, y clases de tamaños, algunas partículas tienen forma de hojuelas de $38.07 \times 30.15 \mu\text{m}$ (Figura 3.37a) o en forma de partículas semiesféricas disgregadas al azar que van desde 1 hasta $8 \mu\text{m}$ (Figura 3.37c), en la Tabla 3.15a se muestra la composición elemental del achiote, este presenta elementos como: C y O principalmente con un % en peso de 54% y 40% respectivamente y en cantidades minoritarias tiene Mg, K, Ca, Cu Al en proporciones similares a la cúrcuma es decir porcentajes menores del 1% cada uno de esos elementos. En la Tabla 3.15b se reporta el tamaño promedio de partícula, mediante el uso del software “Imagen J”, se analizan más de 150 estructuras para reportar las clases de tamaño principales en la muestra

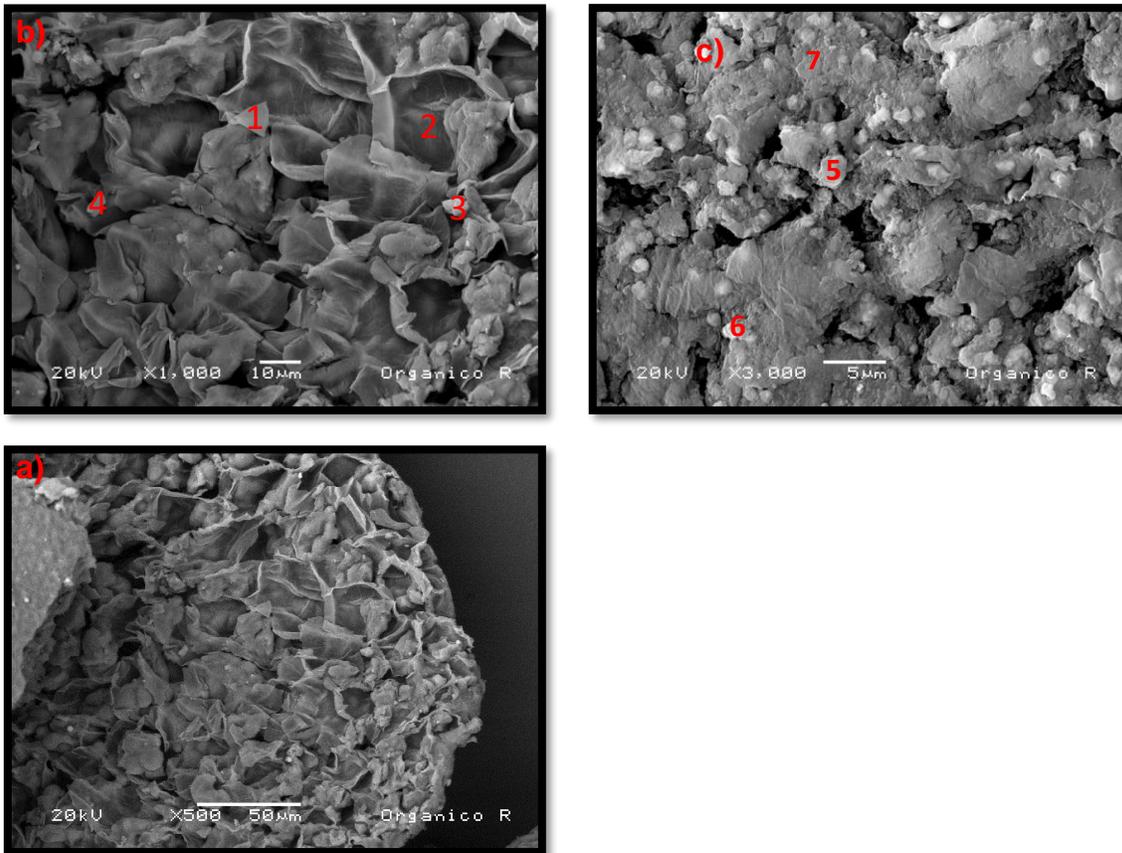
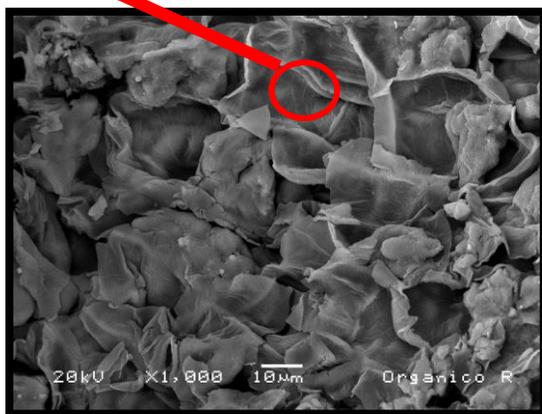


Figura 3.37. Micrografía del Achiote.

TABLA 3.15. a) Composición elemental (%) determinado a través de eds en la muestra de achiote.b) y tamaños de partículas.

Elemento	% peso
C	54.33313
O	40.88251
Mg	0.292369
Al	0.599498
Si	0.112268
P	0.476271
S	0.36016
K	2.538401
Ca	0.275847
Cu	0.129552

b)	Largo μm	Ancho μm
1	8.54	7.92
2	38.07	30.15
3	5.73	4.58
4	5.47	2.85
5	2.51	1.95
6	1.15	1.38
7	1.08	1.31



3.2.5.2. Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier del achiote

El espectro del Achiote de la Figura 3.38, muestra una banda ancha en 3284 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de estiramiento del OH y hasta 2920 y 2855 cm^{-1} asociados al estiramiento vibracional del grupo CH, así como con bandas afiladas. a 1721 , 1558 cm^{-1} bandas de estiramiento simétrico del enlace C=O asociado al ácido carboxílico, en 1643 , 1603 cm^{-1} bandas afiladas de estiramiento del enlace C=O, en 1415 cm^{-1} banda correspondiente a un enlace O-H, en 1376 cm^{-1} una banda

afilada de estiramiento simétrico del grupo CH_3 , en 1286 cm^{-1} una banda de desdoblamiento dentro del plano del grupo OH , 1253 cm^{-1} una banda de estiramiento provocada por la vibración del enlace C-N , en 1149 , 1095 , 1006 cm^{-1} bandas afiladas de estiramiento provocadas por el enlace C-O , en 952 cm^{-1} banda de deformación del grupo OH , en 883 , 843 , 676 cm^{-1} bandas pequeñas por deformación fuera del plano de enlaces CH y una banda de CH_2 de balanceo en 720 cm^{-1} .

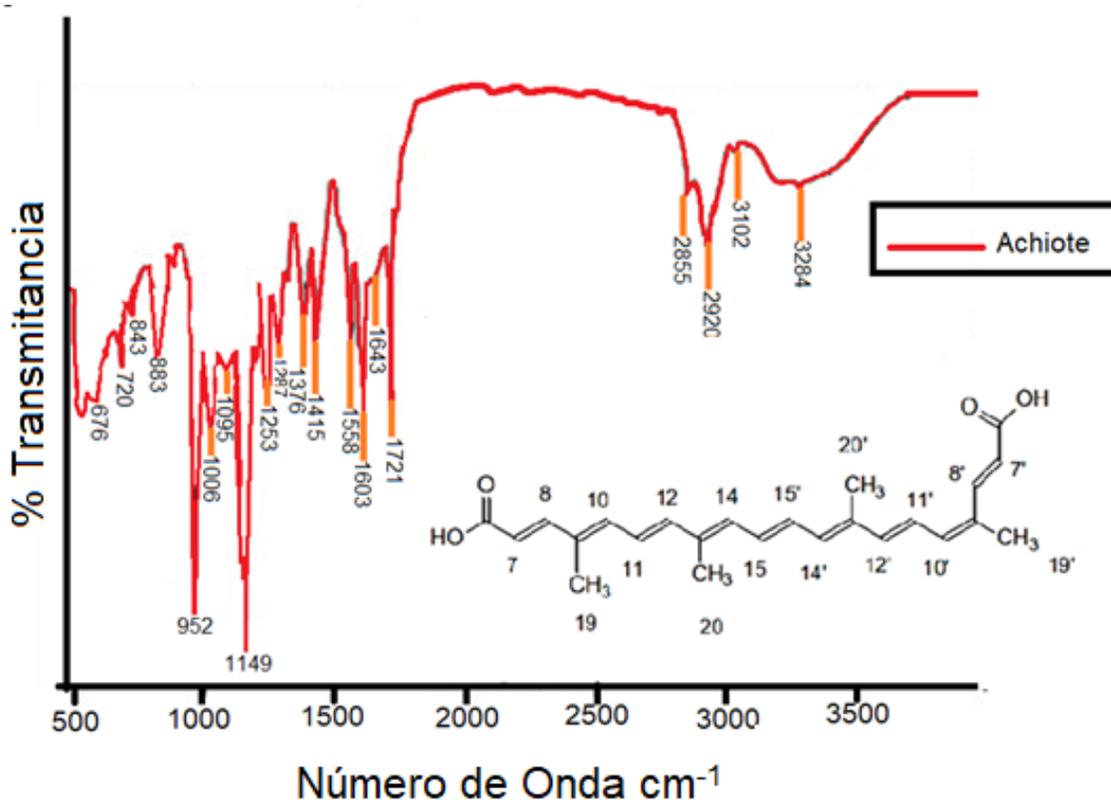


Figura 3. 38. Espectro de Infrarrojo Correspondiente al Achiote.

3.2.5.3. Espectroscopia Raman del achiote

El resultado de las mediciones de FT-Raman de Achiote se presenta en la Figura 3.39, las bandas vibracionales características del achiote son la banda asignada en 1007 cm^{-1} que corresponde a una banda de torsión del enlace CH_3 , una banda de estiramiento provocada por el enlace C-C en 1153 cm^{-1} , una banda de torsión por el enlace C-H en 1183 cm^{-1} , y la banda asignada en 1528 cm^{-1} correspondiente a un estiramiento en el enlace C=C , en el caso del achiote la medición resultó muy pobre con respecto a la relación señal/ ruido es por eso que las bandas que van de

300 a 910 cm^{-1} se deben a moléculas que conforman el achiote como son tocotrienoles, betacaroteno debido a que el pigmento puro no se purificó.

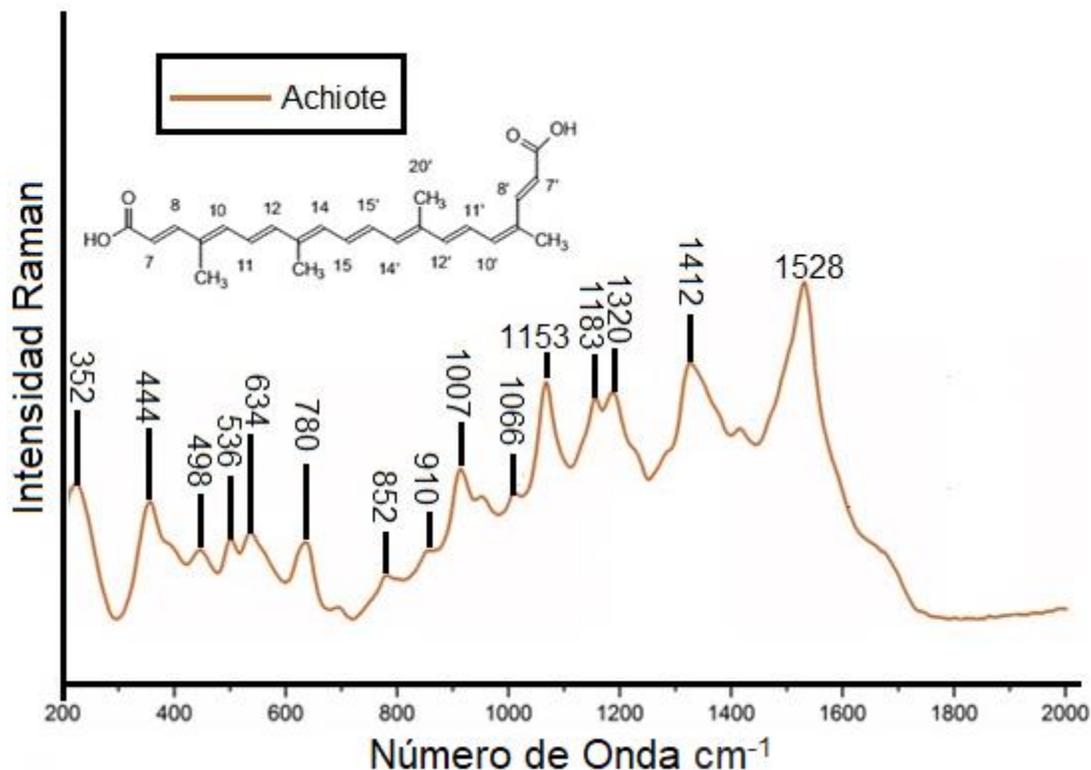


Figura 3.39. Espectro Raman correspondiente al Achiote.

3.2.5.4. Resonancia magnética nuclear del achiote

La Figura 3.40 muestra los resultados de la caracterización por ^1H -RMN de las muestras obtenidas a partir de los métodos de separación y saponificación utilizados y, tomando en cuenta los resultados de la espectroscopia FTIR, el espectro de las Figs.3.40 A y B están de acuerdo con bixina y norbixina, respectivamente. En la Figura 3.40 A, el pico característico de 3.76 ppm indica la presencia del grupo metoxi, mientras que los picos de 1.9 y 2.0 ppm corresponden a los grupos metilo $\text{H}'\text{-20}$ y H-20 , respectivamente. Los dobletes a 7.38 y 7.98 ppm se integran a un protón cada uno, y corresponden a $\text{H}'\text{-80}$ y H-8 , respectivamente.

El espectro de cis-norbixina en la Fig. 3.40B revela la presencia de huellas de cis-bixina (pequeño singulete 3.76 ppm). Los dobletes confirman la presencia del enlace cis en ambos casos. Estos resultados ilustran que es relativamente sencillo obtener tintes puros de las semillas de achiote.

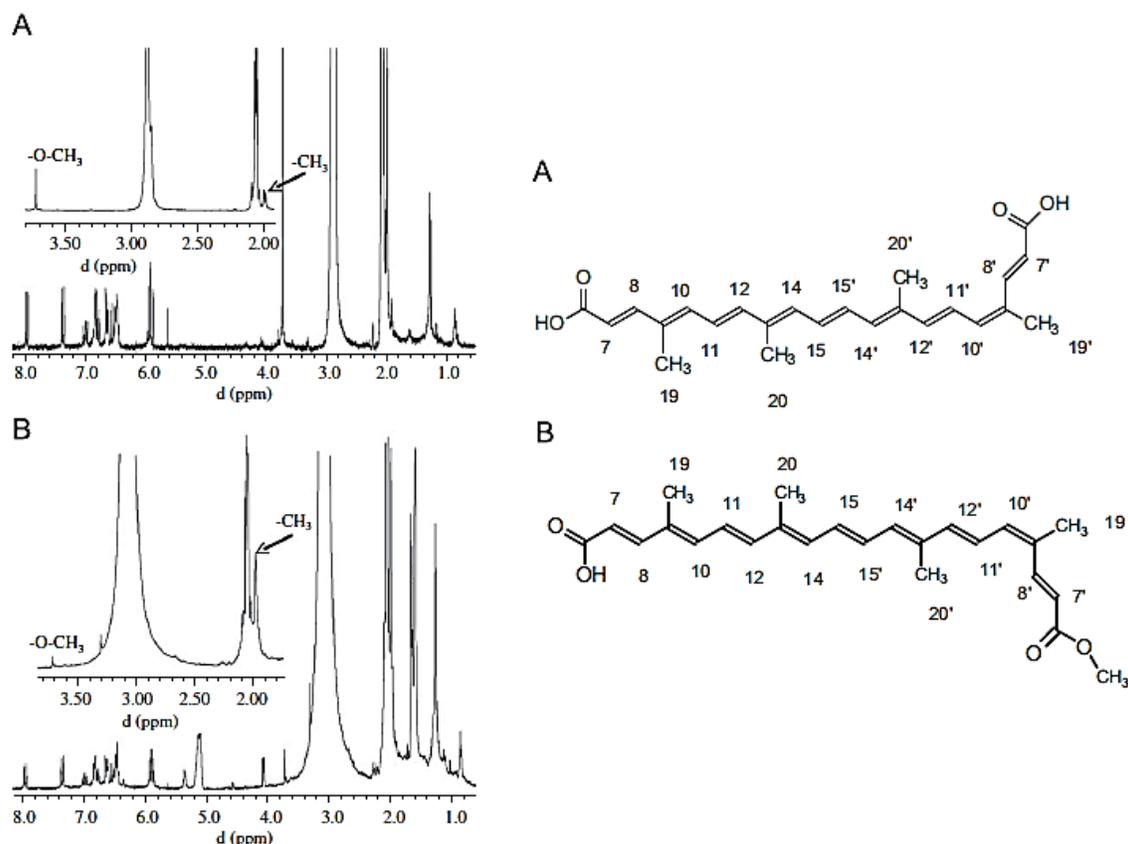


Figura 3.40. Espectros de ^1H del Achiote a) norbixina y B) bixina.

3.2.4.5. Microscopia Electrónica de Barrido – EDS del híbrido palygorskita – achiote

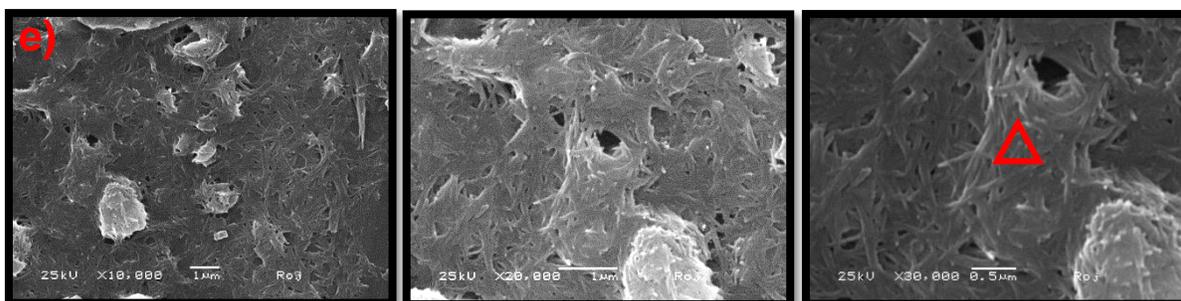
En la Tabla 3.16 se muestra la composición elemental en porcentaje en % en peso de los híbridos palygorskita – achiote y sus diferentes concentraciones, el análisis es de zonas con partículas de diferentes morfologías: aglomerados, fibras y formas diversas. Los elementos típicos en todas las muestras son Si, Al, O y Fe; sin embargo, se detectaron los elementos C, O, Mg, Si y Ca como elementos mayoritarios en porcentajes variables el C y O constituyen del 30 al 42 %, el Si y Mg esta entre el 4 y 18 %. El Fe y K se encontró en todas las muestras, están en entre 0.30 y 1.56 % respectivamente en todos los casos el Ca oscila entre el 2 y 14 %.

TABLA 3.16. Composición elemental (%) determinado a través de EDS en las muestras de los híbridos rojos.

Rojo	0.1g 	0.25g 	0.5g 	0.75g 	1g 
Elemento	% Peso				
C	22.81	21.14	35.28	26.14	31.32
O	41.34	41.48	32.46	40.27	38.83
Mg	7.92	9.37	4.93	7.75	6.52
Al	1.95	2.16	1.97	1.85	1.67
Si	16.08	18.21	11.36	15.72	12.64
P	0.29	0.30	1.26	0.24	0.46
K	0.62	0.32	0.78	0.45	0.47
Ca	7.28	5.98	9.17	5.98	6.79
Fe	1.38	1.28	1.85	1.56	1.26

Figura 3.41 Distribución Espectral de energía en la región visible de híbridos.

En las micrografías se observan fibras cortas con diámetro aproximado de 30 a 60 nm y longitudes de 1.5 a 2 μm ; en algunos casos éstas se encuentran formando aglomerados (fig. 3.41a, fig. 3.41b) y en otros orientadas al azar (Fig. 3.41c, d, e.), las ampliificaciones se hicieron a x10000, x20000 x30000, ordenándose con respecto a las diferentes concentraciones de pigmento que se mezclaron con la arcilla 1g (Fig. 3.341e) 0.75g (Fig. 3.41d) 0.5g (Fig. 3.41c) 0.25g (Fig. 3.41b) 0.1g (Fig. 3.41a). Después de hacer las mediciones de tamaño se aprecia un tamaño de partícula más uniforme con 40nm de diámetro, en el híbrido rojo sigue cumpliendo que a mayor concentración más disgregadas las partículas y a menor concentración más aglomerados. (Fig. 3.41 a)



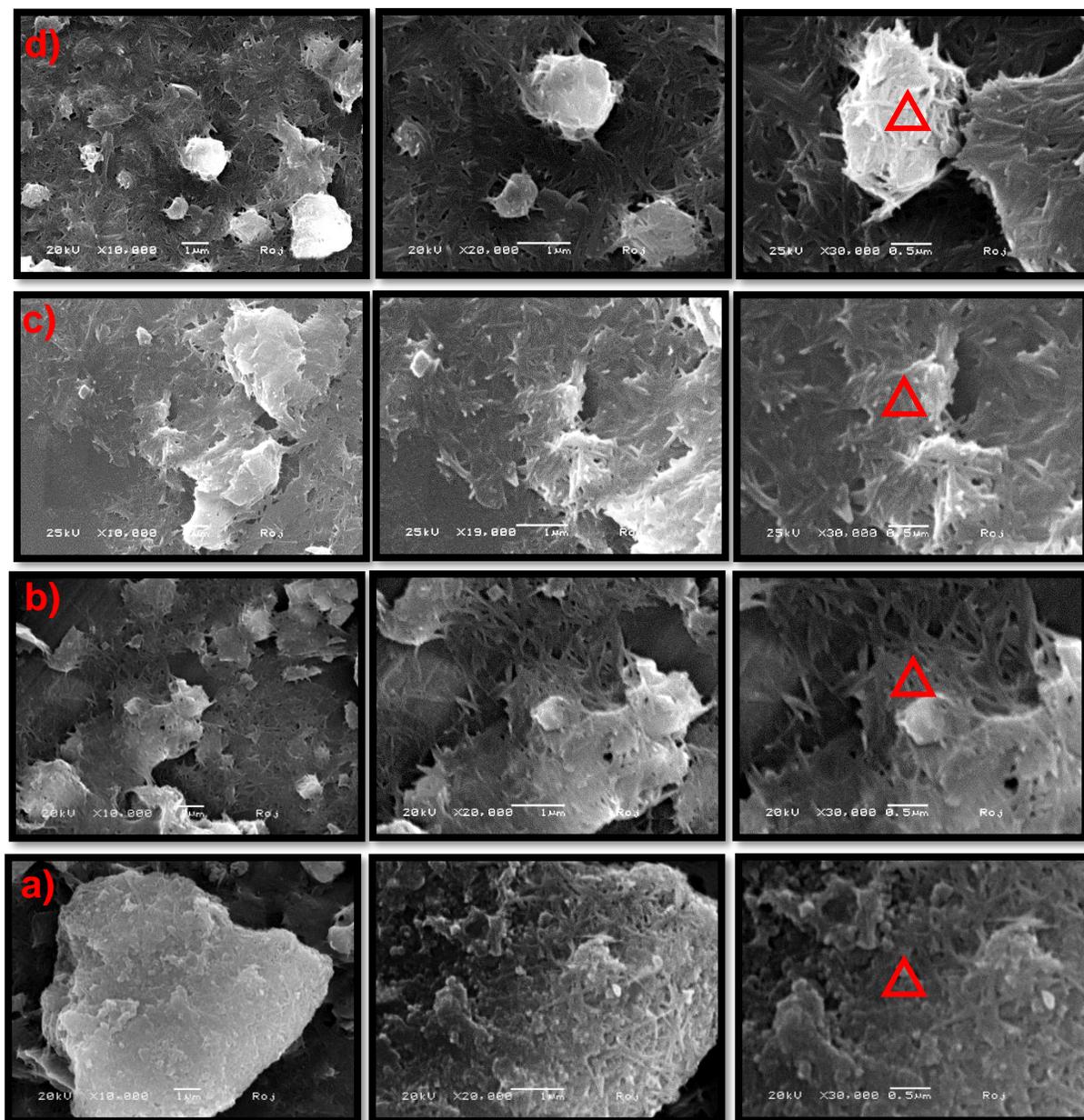


Figura 3.42. Micrografías, pigmento Rojo a) 0.1g b) 0.25g y c) 0.5g d) 0.75g e) 1g cristales fibrosos a diferentes ampliaciones.

3.2.5.6. Difracción de rayos X del híbrido rojo

En la figura 3.43 se presentan simultáneamente los difractogramas de rayos-X de las muestras rojas a diferentes concentraciones (0.1g, 0.25g, 0.5g 0.75g y 1g), se observa que las fases cristalinas de palygorskita y sepiolita aparece en los difractogramas de las 5 muestras; El pico $2\theta = 7.26^\circ$ corresponden a un espacio

basal entre los planos (110) de 1.04 nm de la red cristalina. Los picos en 10.34°, 14.45°, 19.67°, 20.69°, 23.89°, 26.56°, 39.35°, 34.85°, 37.24°, 41.01°, 44.83°, 50.46°, 50.99° corresponden a la difracción primaria en los planos (130), (200), (150), (060), (131), (260), (241), (331), (241), (371), (202), (541), (561), (300) y (332) respectivamente de la estructura de la arcilla. Se encontró la presencia de calcita, palygorskita y sepiolita mediante la indexación de las tarjetas PDF-96-901-4724 para la sepiolita, PDF-96-900-55-66 para la palygorskita y PDF 96-900-4935 para la calcita. En este difractograma no se nota cambia algo esto quiere decir que las diferentes concentraciones no afectaron a la estructura cristalina de manera notoria.

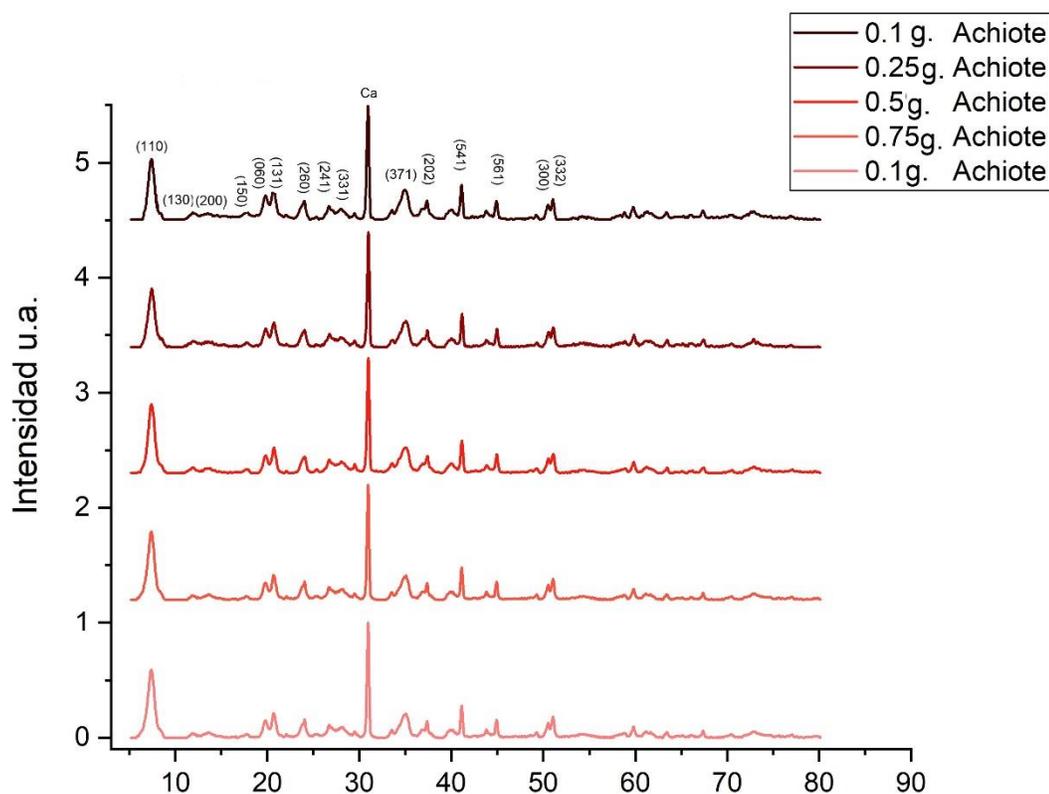


Figura 3.43. Difractogramas del híbrido rojo a diferentes concentraciones mostrando los principales planos cristalográficos.

3.2.5.7. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier del pigmento rojo. Los espectros de IR del híbrido rojo (Figura 3.44) nos reveló. La banda en 3821 cm^{-1} corresponde a la absorción de infrarrojo debido al estiramiento de los enlaces Mg-OH. A 3423 cm^{-1} corresponden al estiramiento de los enlaces del agua coordinada con Al y Mg, bandas en 2907 y 2811 cm^{-1} asociados al estiramiento vibraciones del

grupo CH, bandas de estiramiento simétrico en 2469 y 2566 cm^{-1} debido al grupo del ácido carboxílico, en 2280 y 2087 cm^{-1} bandas de estiramiento simétrico del enlace $\text{-C}\equiv\text{CH}$, un sobretono del grupo -C-H localizado en 1990 cm^{-1} , a 1751 cm^{-1} banda de estiramiento simétrico del enlace C=O asociado al ácido carboxílico, en 1614, cm^{-1} banda afiladas de estiramiento del enlace C=O , en 1405 cm^{-1} banda correspondiente a un enlace O-H, la banda en 1682 cm^{-1} corresponden a la flexión en los enlaces OH del agua, banda de estiramiento del enlace C=O , la banda de 997 cm^{-1} se debe al estiramiento perpendicular al plano de enlaces Si-O. la banda de 702 cm^{-1} se debe a la flexión en enlaces Al-Al-OH y la de 632 cm^{-1} corresponden a enlaces de estiramiento Mg-OH. la Bandas en 588 y 528 cm^{-1} corresponde a la deformación de enlaces Si-O, las bandas de 507 y 471 cm^{-1} corresponde a la flexión paralela al plano de enlaces Si-O y las de 413y 370 cm^{-1} a la rotación de los enlaces del Mg-O, en 833, 670 cm^{-1} banda pequeñas por deformación fuera del plano de enlaces CH y una banda de CH_2 de balanceo en 722 cm^{-1} .

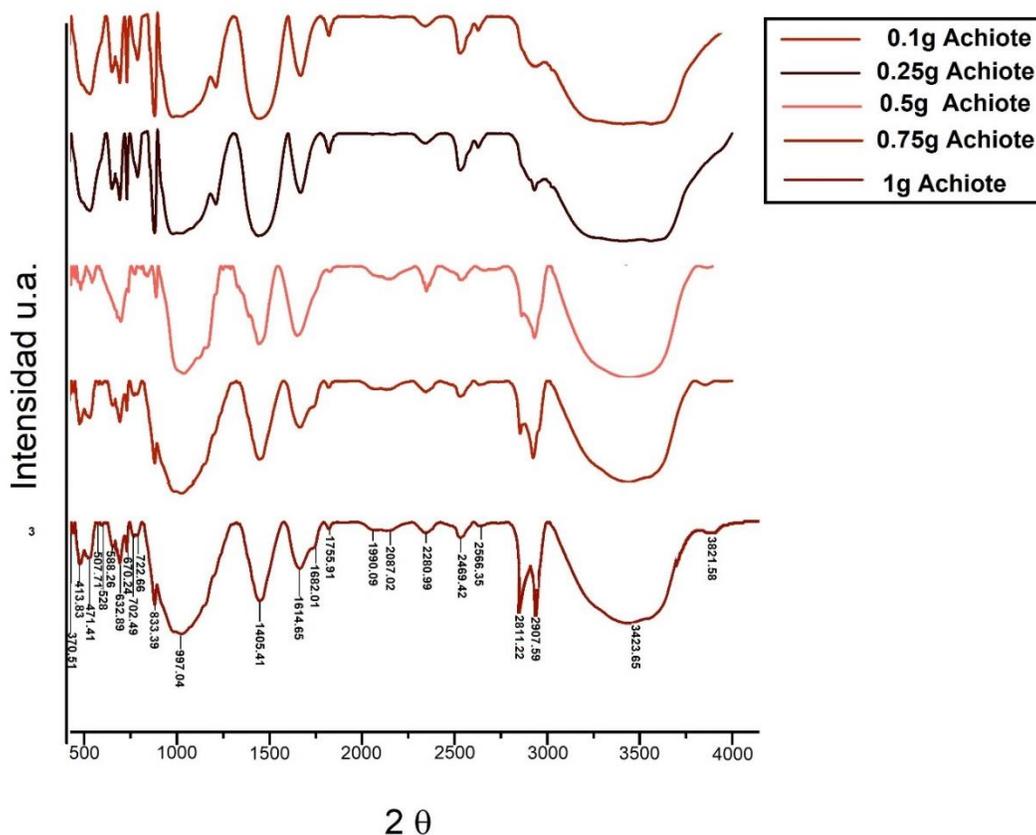


Figura 3.44. Espectro de Infrarrojo del híbrido palygorskita-achiote.

3.3.5.8. Uv-Visible del híbrido rojo

Las muestras que se sometieron a pruebas de resistencia después de 24 h se analizaron por UV - Visible en el caso del Achiote se irradió a 470 nm. Su UV-vis se presenta en la (figura 3.45). La longitud máxima de onda (tabla 3.18) muestran que, con ambas longitudes de onda de irradiación, La bixina es la principal especie absorbente. Irradiaciones en longitudes de onda más bajas como 254 nm fueron evitados a propósito, ya que este tipo de irradiación puede dar lugar a diferentes reacciones que las inducidas por el cercano ultravioleta y visible.

TABLA 3.17 Máximos de longitud de onda de la cúrcuma en diferentes medios.

Muestra / Medio	Máx.
Achiote / Agua	427 nm
Achiote / Alcohol	429 nm
Achiote / Acetona	429 nm
Achiote / Ácido Clorhídrico	432 nm
Achiote / Ácido Sulfúrico	435 nm
Achiote / Ácido Nítrico	433 nm
Cúrcuma / Agua Regia	452 nm

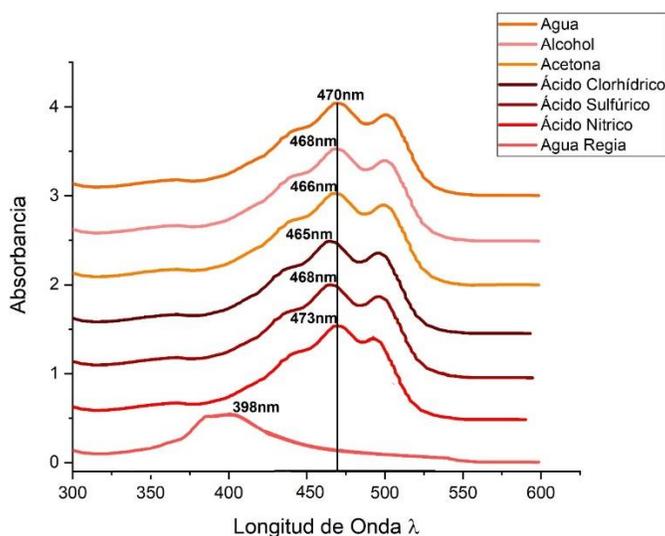


Figura 3.45. Espectro UV-Visible del Achiote sometido a degradación en diferentes medios.

3.3.6. Espectrofotometría de color del híbrido

En la Tabla 3.18 se observan las mediciones de color realizadas a los híbridos con sus diferentes concentraciones dando un total de 15 muestras. Al igual que en los resultados Anteriores, se ubica a cada Muestra en el diagrama de cromaticidad en la primera columna, se especifica el nombre de la muestra y el número del experimento; las columnas sombreadas x , y especifican las coordenadas de cromaticidad y la luminancia Y para especificar el color medido. La longitud de onda dominante y el porcentaje de pureza representan otra alternativa para especificar el color.

TABLA 3.18. Coordenadas de cromaticidad de los híbridos.

No.	Muestra	x	y	Y	λ	% Pureza
1	Azul 0.1g	0.33	0.30	35.83	479.38	48.3
2	Azul 0.25g	0.31	0.34	28.62	617.38	16.3
3	Azul 0.5g	0.30	0.33	33.95	479.36	26.6
4	Azul 0.75g	0.28	0.20	30.45	479.38	56.5
5	Azul 1g	0.20	0.18	32.65	479.35	64.3
6	Amarillo 0.1g	0.41	0.39	33.95	479.25	33.34
7	Amarillo 0.25g	0.43	0.36	66.86	479.22	35.84
8	Amarillo 0.5g	0.42	0.39	26.19	479.26	69.4
9	Amarillo 0.75g	0.47	0.36	30.34	479.22	45.64
10	Amarillo 1g	0.5	0.34	29.15	479.28	79.6
11	Achiote 0.1g	0.41	0.38	22.35	479.37	18.5
12	Achiote 0.25g	0.44	0.32	21.39	479.26	32.63
13	Achiote 0.5g	0.48	0.33	22.35	479.36	55.6
14	Achiote 0.75g	0.5	0.32	20.89	479.58	67.5
15	Achiote 1g	0.55	0.32	24.33	479.32	89.9

Los valores de x se encuentran entre 0.30 y 0.55 y los de y entre 0.18 y 0.39, las coordenadas de cromaticidad de las muestras se encuentran en los cuadrantes más cercanos al punto D65 (luminante). El porcentaje de pureza está en el intervalo de

16.3 a 89.9 % para las muestras Azul y Ocre respectivamente; la longitud de onda dominante tiene valores cercanos a 479, excepto para la muestra Azul 0.25% que es de 617.38 nm. Los puntos correspondientes a las mediciones de color se presentan en una pequeña sección del diagrama CIE 1964 (Figura 3.46).

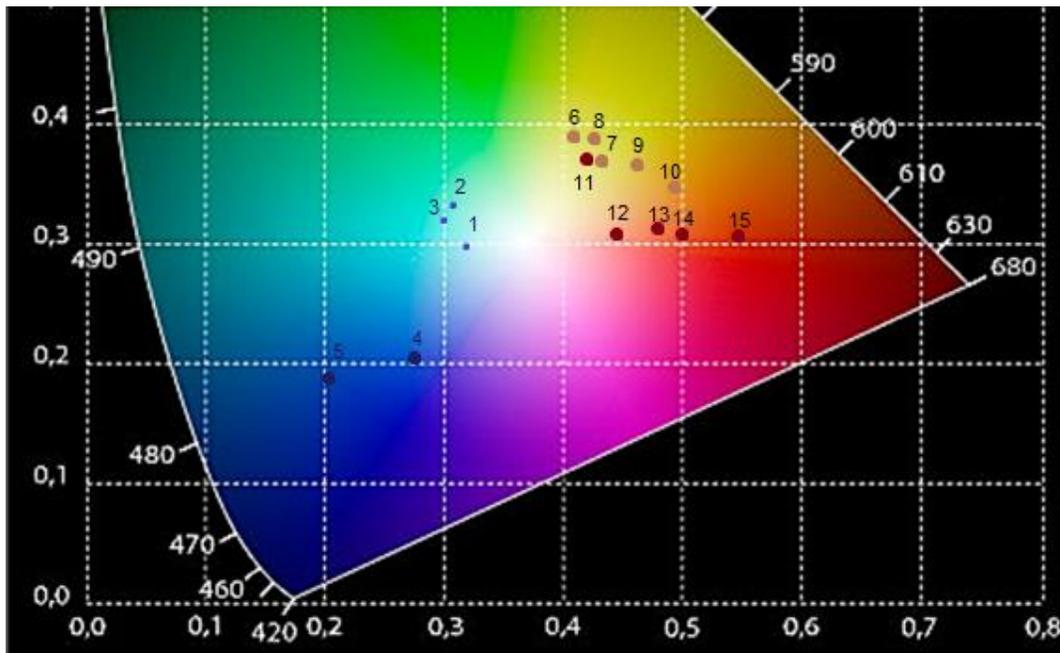


Figura 3.46 Coordenadas de cromaticidad (x, y) ubicadas en una región del diagrama CIE 1964.

En la Figura 3.47 se muestran los espectros de distribución de energía en la región visible de los 15 pigmentos analizados, se observan diferencias en los porcentajes, de luz reflejados en longitudes de onda mayores a 550 nm. Los azules reflejan casi en un 40% en el intervalo de 440-600 nm, azul, verde, amarillo; los Amarillos reflejan 45% en el intervalo de 400 a 700 nm, verde, amarillo, naranja y el rojo refleja aproximadamente un 3% de 580 a 700 nm; muy parecido a los ocre, verde, amarillo, naranja.

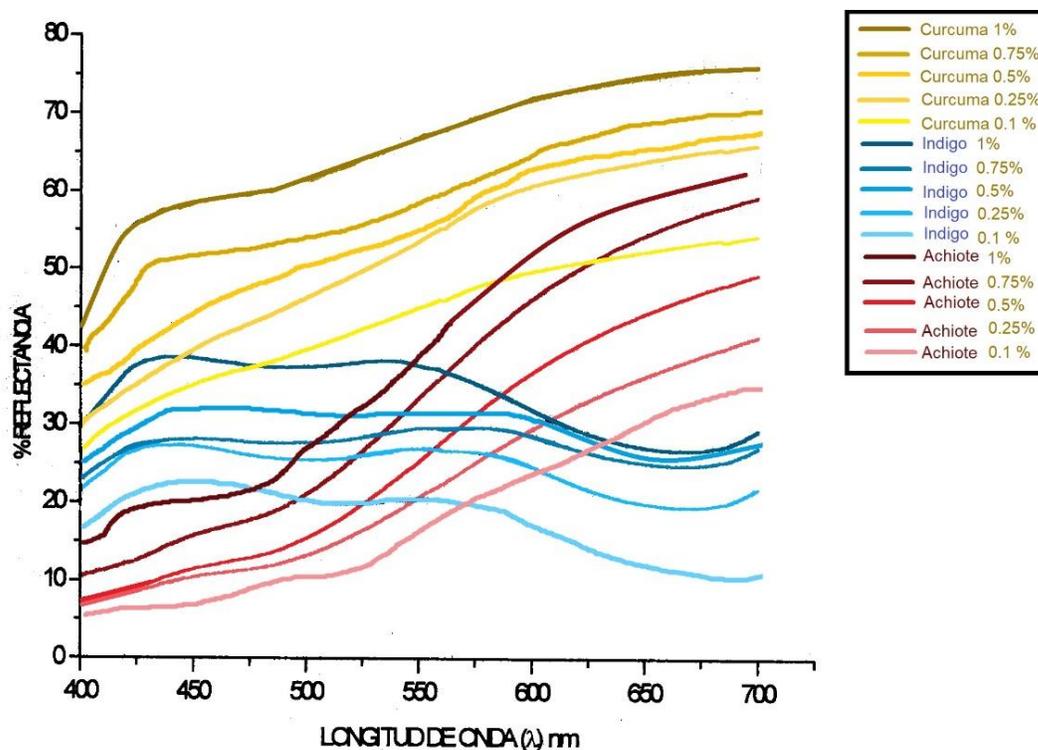


Figura 3.47. Distribución espectral en la región visible de los híbridos a diferentes concentraciones.

3.3.6 Simulación Molecular

La estructura de palygorskita [fórmula ideal: $(\text{Mg}, \text{Al})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] se basa en una lámina tetraédrica continua, en la que los tetraedros de SiO_4 se reproducen periódicamente (cada dos cadenas tipo piroxeno) estos invierten la orientación de sus oxígenos en los extremos de la estructura y así unirse a octaedros discontinuos, alargados en la dirección z y que contienen iones de Mg y Al (Fig. 3.48). Tal disposición hace que la estructura sea atravesada por microtuneles. ($3.2 \times 6.4 \text{ \AA}$), haciendo crecer su estructura cristalina de manera alargada en la dirección del eje z, estos canales generalmente están ocupados por Moléculas de H_2O zeolítica débilmente unidas o interconectadas a través de un través de una complicada red de enlaces H y que está coordinada por iones Mg ubicados En los sitios M3 en los bordes de las franjas octaédricas.

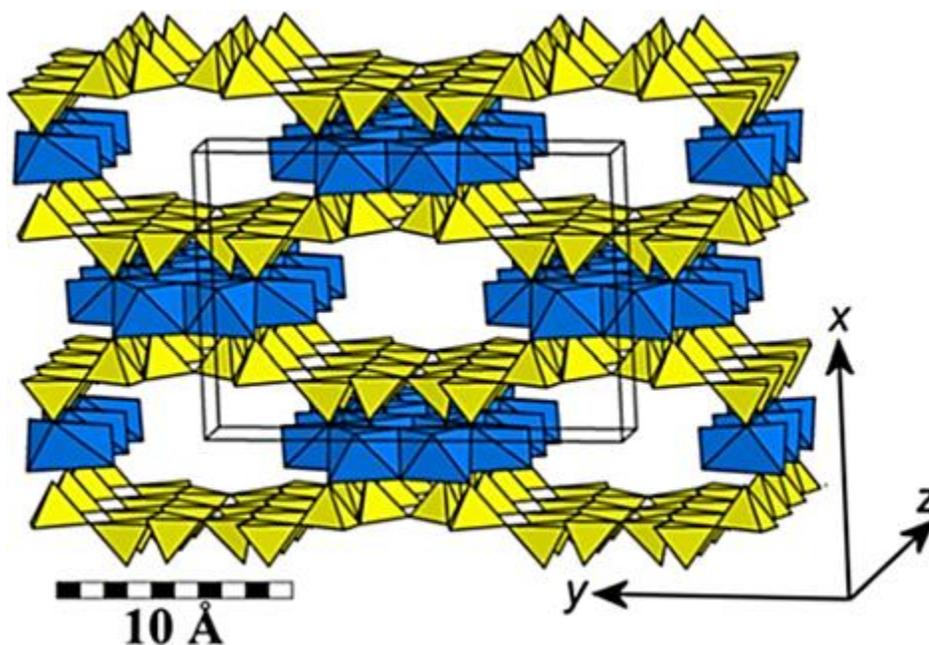


Figura 3.48. La estructura de palygorskita; la celda unitaria está marcada por Las líneas continuas.

Las moléculas orgánicas que se usaron para la creación del híbrido fueron el Índigo, la cúrcuma y el Achiote La Fig. 3.49 muestra la estructura del índigo en tres direcciones (rojo = O, azul = N, verde = C) y estructuras sostenidas como una lámina por los fuertes enlaces de hidrógeno inter-moleculares. son claramente visibles. La estructura de la lámina a nivel molecular se ve reflejado en la formación de placas a nivel macroscópico. Observando por dentro la estructura se aprecia el que los átomos de oxígeno (rojo) y los átomos de nitrógeno (azul) están interconectados a través de enlaces de hidrógeno (líneas discontinuas).

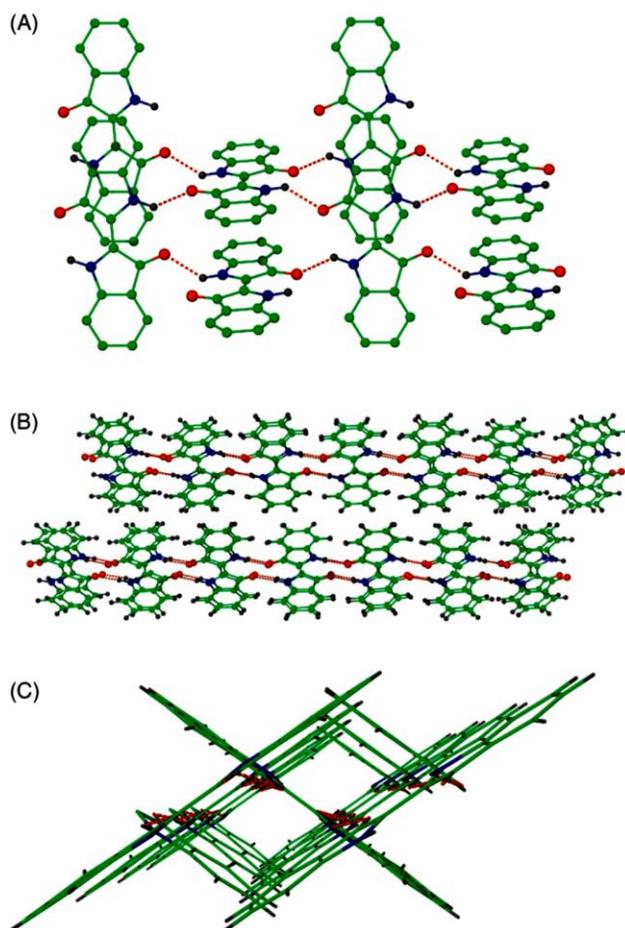


Figura 3.49. Estructura cristalina del índigo que muestra (A) vista superior de una lámina de índigo, (B) vista lateral de dos láminas de índigo, y (C) vista frontal de la celda que forma las moléculas de índigo.

La Figura 3.50 muestra la estructura de la Cúrcuma (rojo = O, Blanco = H, Gris = C). La Curcumina presenta polimorfismo: tres formas cristalinas han sido caracterizadas por difracción de rayos X (trimorfismo), con colores que van del rojo oscuro al naranja; este problema y su relación con cristalografía, RMN de estado sólido, cálculos teóricos (HOMO/LUMO) y tautomería han sido discutidos. Un polimorfo pertenece al grupo $P2/n$ y tiene una molécula independiente en la celda unitaria ($Z' = 1$) y los dos otros a los grupos $Pca21$. La relación entre estabilidad y polimorfismo de la Curcumina ha sido discutida.

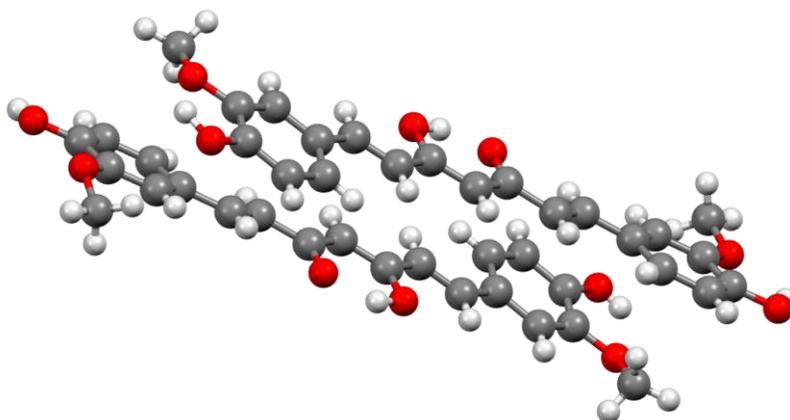


Figura 3. 50. Estructura del polimorfo de la Curcumina.

La Figura 3.51 muestra la estructura del achiote (rojo = O, Blanco = H, Gris = C). el Achiote presenta un equilibrio cis-trans. El pericarpio de las semillas contiene una alta concentración de carotenoides, y es compuesto por hasta el 80% del carotenoide cis-bixina (metil hidrógeno (90Z) -6,60-apocaroteno-6, 60-dioato o 90-cis-bixina o a-bixin); El 20% restante incluye trans-norbixina y cis-norbixina (6,60-diapocaroteno-6,60 ácido dioico y 90-cis-6,60-diapocaroteno-6,60-ácido dioico); Las estructuras químicas se muestran en la Figura 3.51 se aprecian las 2 estructuras. cis-bixina ($C_{25}H_{30}O_4$) es insoluble en agua y consiste en una cadena de Alternativamente dobles enlaces conjugados, con un grupo ácido carboxílico. en un extremo de la cadena y un grupo éster metílico en el otro. La norbixina ($C_{24}H_{28}O_4$) es un carotenoide soluble en agua con la diferencia en la presencia del ácido carboxílico.

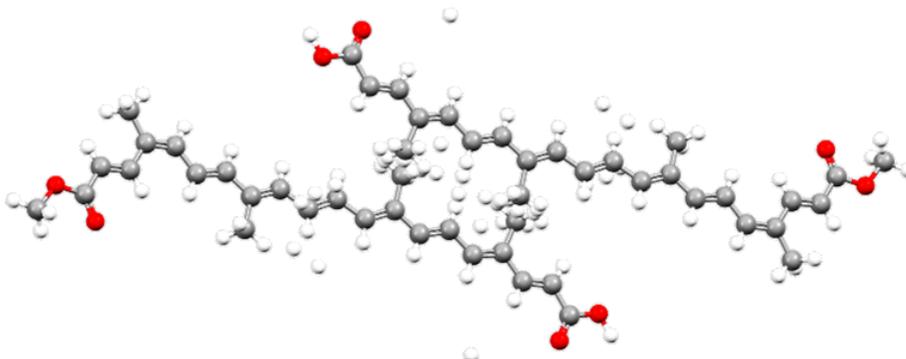


Figura 3. 51. Estructura del Achiote mostrando la cis-bixina y trans-norbixina.

Se ha demostrado que la sorción en palygorskita protege y estabiliza el colorante índigo, en la cual el color no cambia sensiblemente a pesar de las drásticas variaciones del pH, y mantenerlo in situ gracias a las interacciones supramoleculares. El uso de palygorskita en lugar de sepiolita garantiza el alojamiento perfecto para que la unión del híbrido sea más fuerte y, aunque el tamaño reducido de los poros limita la posibilidad de incorporar mayores moléculas huésped.

Esta hipótesis es corroborada por el papel fundamental que desempeña el calentamiento o evacuación durante la síntesis de pigmentos híbridos, proceso que es responsable de la activación de la arcilla y Pérdida del agua zeolítica e incorporación de tinte dentro de los túneles vacíos o superficiales (figura 3.46). Se forman enlaces H específicos e interacciones electrostáticas entre el grupo carboxílico del colorante y la arcilla coordinada con Mg - OH₂ (líneas discontinuas), estabilizando así el material híbrido. Los canales que están vacíos se vuelven a llenar con un enlace débil de agua zeolítica (en condiciones ambientales promedio; no se muestra por razones de claridad (figura 3.52).

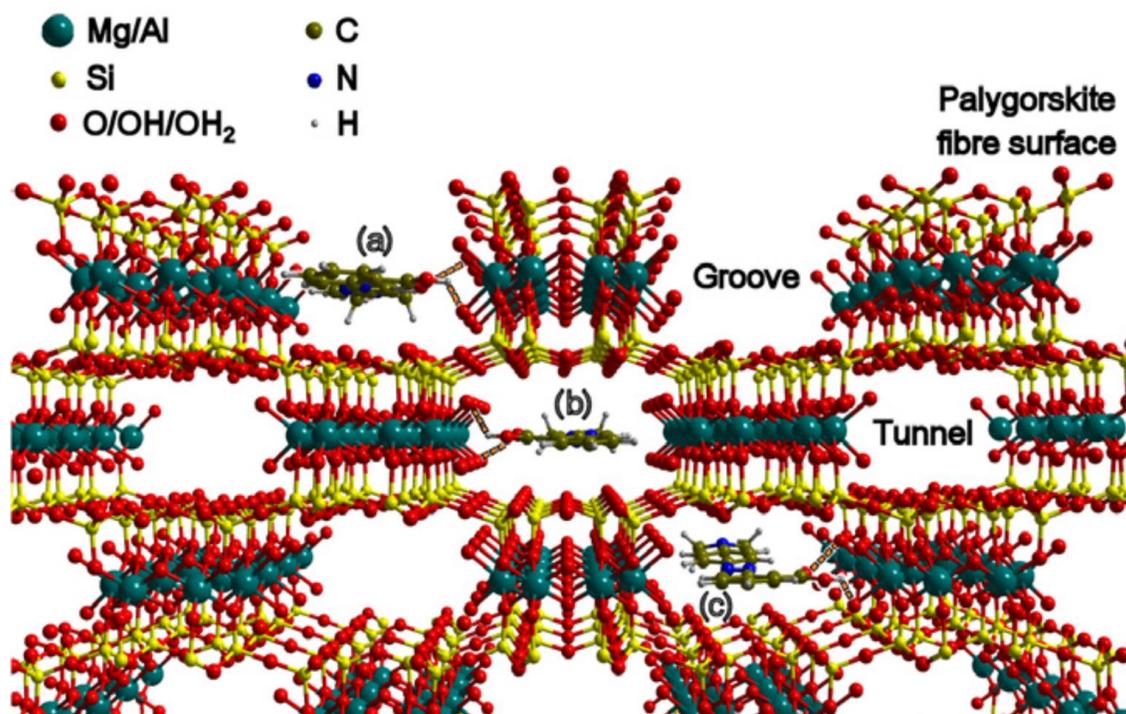


Figura 3.52. Yuxtaposición y encapsulación de la molécula de índigo dentro de la Palygorskita ranuras superficiales (a) y micro-túneles (b y c) respectivamente.

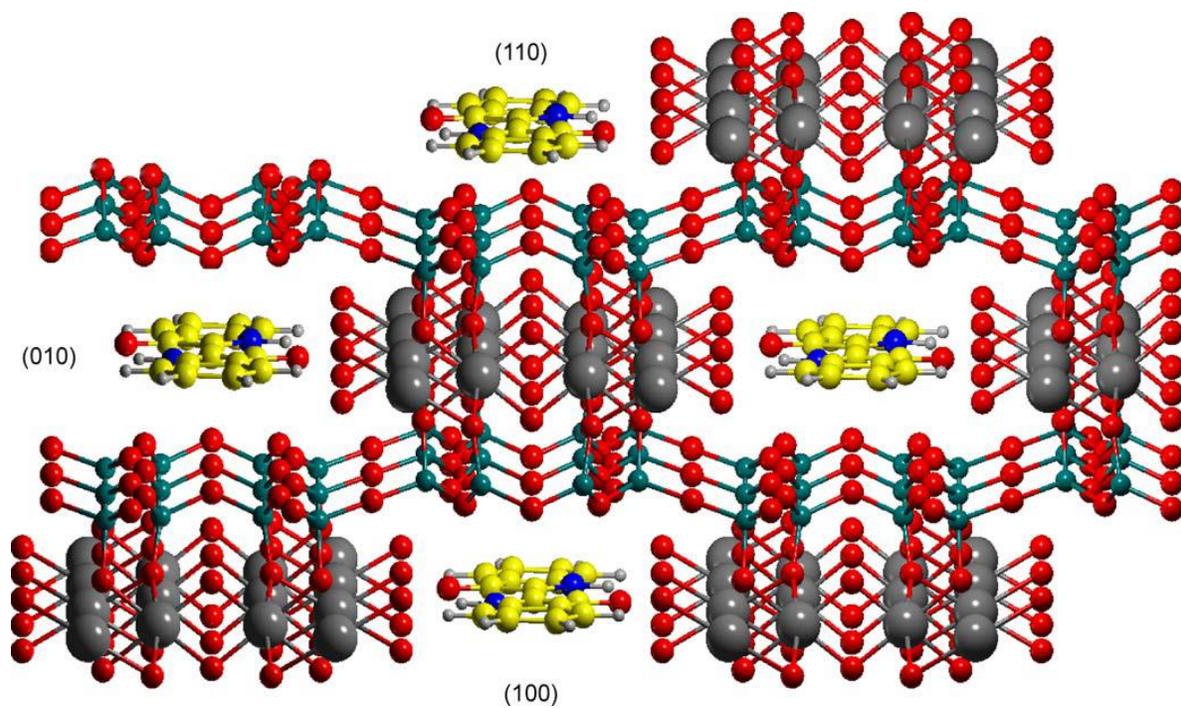


Figura 3.53. Ampliación de la estructura de Azul Maya proyectada en el plano (001).



CAPÍTULO IV DISCUSIÓN DE RESULTADOS



La caracterización de pigmentos y soportes de fragmentos de pintura mural permitió profundizar en aspectos relacionados con su composición química y mineralógica, forma de preparación de los pigmentos, las técnicas pictóricas utilizadas y en algunas ocasiones sobre su formación y proveniencia. Las pinturas murales del Ex Convento de San Nicolás de Tolentino ofrecen una particular variedad de colores en la decoración del edificio, acorde con los materiales que la naturaleza ofrecía y los conocimientos técnicos obtenidos a partir de observación, experimentación e intercambio cultural. Es notoria la riqueza cromática de las pinturas murales del Ex convento en comparación a otros.

Algunas técnicas como IRTF y TEM no son técnicas rutinarias en el estudio de arcillas minerales, pero aportan datos difíciles de determinar por otros medios, como se discutirá más adelante. En la medición de color, se observó que las coordenadas de cromaticidad de las muestras de pigmento, se localizan principalmente en el cuadrante del iluminante 065 del diagrama de cromaticidad.

Las muestras: ocre 01, ocre 03, y rojo N3 presentan los valores más altos respecto al % de pureza en un intervalo de 30.69 a 37.15 %, esto indica que al alejarse del punto D65 los colores son más saturados; el resto se encuentran entre 2.60 y 23.17 % de pureza. Es claro que la mayor brillantez de los fragmentos del ex convento se relaciona estrechamente con el soporte de cal sobre el cual fueron aplicados los pigmentos; son más brillantes aquellos que fueron aplicados sobre una gruesa capa de estuco que los que fueron aplicados sobre un aplanado de lodo o piedra para lograr ciertos efectos de saturación.

Por microscopia óptica se detectó una ligera presencia de sales en zonas aisladas en los pigmentos azules del ex convento, motivo por el cual no fue necesaria su eliminación; al parecer la migración de sales se produjo por la humedad y la contaminación ambiental a la que están expuestas las pinturas. Por otro lado, los principales factores que afectan la estabilidad de las pinturas murales del ex convento son, el envejecimiento de los consolidantes utilizados en su momento para fijar los pigmentos al soporte, el aire caliente, o humo resultado del uso de incensarios, cirios, etc. dentro de los servicios religiosos y que se dan entre las pinturas murales, así como las corrientes de aire que han ido desprendiendo poco

apoco las partículas de pigmento en las pinturas. La estabilidad de las pinturas y el espesor de las capas pictóricas dependen del soporte, de su capacidad de adherencia, de la compatibilidad con los pigmentos aplicados y también de los efectos que los artistas quisieron dar a los diferentes colores. Se encontró que las capas de pintura más delgadas fueron aplicadas sobre estuco y las más gruesas sobre aplanados de lodo y piedra.

A partir de los resultados de los análisis por EDS, se determinó que los elementos C, O, Mg, Ca, S, Si, que son comunes en todos los pigmentos, mientras otros elementos como el Fe, Pb, Ca, Al, Si, Cl aparecen selectivamente en cada color. De esta forma la abundancia relativa de algunos elementos se asocia a los colores analizados; el pigmento rojo contiene la mayor cantidad de Fe, seguido por los pigmentos amarillos y azul; los pigmentos azules y verde tienen las mayores cantidades de Mg y Al. Por otro lado, casi todas las muestras analizadas contienen Ca, presentan entre el 16% y el 25%. Algunos elementos detectados por ésta técnica se podrían asociar con diferentes minerales de la siguiente forma: K con feldespatos como la Anortoclasa e lita; Mg con la montmorillonita, sepiolita y palygorskita; Fe con la Hematita, Goetita, sepiolita, palygorskita y ferroactinolita; Na con la anortoclasa, albita, anorthita y montmorillonita; Si con cuarzo, feldespatos y silicatos en general; el Al con palygorskita y principalmente con feldespatos; el Ca con la calcita y dolomita, y con carbonatos de Ca y Mg, todos ellos utilizados en la decoración de edificios prehispánicos y novohispanos.

El hecho de que las partículas dominantes en los pigmentos azules muestren la morfología característica de las partículas del pigmento azul maya y la presencia de pequeños restos de calcita y partículas de cinabrio en los pigmentos azules, aporta información acerca de su preparación. De esto se puede inferir que posiblemente el pigmento azul se preparó en una superficie que ya había tenido una capa pictórica anterior o una base, o que el pigmento ya preparado fue suspendido en agua de origen lacustre antes de su aplicación. Por otro lado, se encontró evidencia de la formación y origen de las arcillas sepiolita palygorskita utilizadas como matriz del pigmento azul; huellas del proceso en el que la arcilla no creció a partir de la transformación de otra arcilla, sino que precipitó directamente de una solución. las

fibras de estos pigmentos azules tienen diámetros muy variados, uno por que se demuestra que ha sufrido un restauración antes porque muchas de las fibras tienen una cubierta de yeso y dos la presencia de palygorskita y sepiolita, lo cual coincide con el hecho de que el parámetro de red b de la sepiolita es mayor que el de la palygorskita por casi 10 Å; esto porque la palygorskita tiene 4 o 5 átomos de Mg en la capa octaédrica y la sepiolita 8 o 9 átomos, como se aprecia en las figuras 3 y 4 del capítulo 1.

En los pigmentos de color ocre se observan principalmente aglomerados de partículas muy grandes y alargadas en forma de prismas o anedrales, ambas con Fe, probablemente las últimas son el resultado de un proceso de deshidratación parcial de un óxido hidratado de hierro; en los pigmentos rojos dominan aglomerados pequeños de partículas granulares, algunas presentan cantidades significativas de Fe y otras de Ca, ambas poseen morfologías muy similares. también el rojo como el ocre presentan de igual manera partículas granulares ricas en calcio. Las partículas observadas en los pigmentos ocre y rojo se compararon con aquellas de especímenes puros de Goetita y Hematita encontrando una correspondencia total en sus morfologías.

Por otro lado, también se hizo un mapeo elemental en las muestras de color rojo y se encontró una contaminación por Pb del 20% así como la distribución elemental localizada de otros elementos como Fe, Pb, Al, etc.

El tamaño de partícula que deben poseer los pigmentos es muy importante, pues influye en la opacidad, fácil aplicación y consistencia de la pintura que se prepare con ellos. De acuerdo a las especificaciones estándar de la ASTM (American Society for Testing and Materials), la mayoría de los pigmentos minerales como los óxidos de hierro, deben estar finamente molidos; en ellos el residuo total retenido en una criba del No. 325, que equivale a un diámetro de 45 micras, debe ser máximo de 0.5% para el óxido amarillo [128], 1% para el rojo sintético [130,131] y de 2% para el rojo naturales, en tanto que para los pigmentos de carbonato de calcio existen dos tipos de pigmentos según su origen y cinco grados según el tamaño de partícula, que se mide de acuerdo al % de partículas gruesas retenidas en cribas de diferentes números, el diámetro superficial específico máximo (SSD) y un intervalo

específico de tamaño de partículas. La inspección de los fragmentos de pintura por SEM permitió medir el tamaño de partícula en los soportes y los pigmentos, encontrando las partículas más grandes en los enfoscados, del orden de 200 a 400 micras; en los estucos de 60 a 200 micras y en las capas de pintura de aproximadamente 50 micras las más grandes y de 0.5 micras las más pequeñas, resaltando que la mayoría de los pigmentos presentan partículas del orden de una micra; por lo tanto, se podría decir que los pigmentos aplicados en las pinturas cumplen con las especificaciones de tamaño del ASTM para pigmentos.

La identificación de las arcillas minerales se hace generalmente en el espacio basal paralelo a la estructura laminar; en los espectros de DRX diferentes zonas de diagnóstico dan máximos característicos de difracción, de tal forma que los primeros máximos de difracción son las reflexiones basales de primer y segundo orden (001) y (002); seguidas por una zona de reflexiones (hkl) más o menos complejas que dependen del grado de orden de apilamiento de las láminas o capas básicas de la estructura en las cristalinas. El mayor problema que se presenta en la difracción de rayos-X de las arcillas se debe al pequeño tamaño de las partículas y al pequeño dominio coherente de un solo cristal, como resultado de esto, habrá un máximo de difracción débil y la mayoría de los máximos podrán ser invisibles o parcialmente visibles si el diámetro de partícula más grande es de 2 μm , la más pequeña lo será por un factor de 10 a 20 o más, lo cual reduce aún más la fuerza de difracción de los planos atómicos en la mayoría de las direcciones cristalográficas. Este problema se acentúa también por el hecho de que las arcillas tienen esencialmente una estructura laminar bidimensional que tiende a presentar una orientación preferencial.

Los resultados de EDS y la asociación de algunos elementos a ciertos minerales sirvieron como apoyo en la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras. Se observaron diferencias significativas en las composiciones mineralógicas del ex convento. En las muestras de color azul se detectaron los picos representativos de las arcillas fibrosas sepiolita ($\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), y palygorskita ($(\text{Mg}_4 \text{ Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$) como componentes mayoritarios junto con otras fases cristalinas como calcita (CaCO_3) y cuarzo (SiO_2). En los fragmentos rojos

se identificó calcita y Hematita (Fe_2O_3) en mayor proporción, con algo de cuarzo; La identificación de sepiolita y palygorskita en los pigmentos azules confirma que éstos son pigmento azul maya. Mientras la calcita probó ser completamente cristalina, las reflexiones de la Hematita fueron anchas, lo que indica una variedad finamente dividida de ese mineral. El cuarzo es un material que se asocia a todo tipo de rocas minerales y por lo tanto se encuentra en casi todas las muestras.

Se encontró que el material de soporte es una mezcla de calcita con anorthita sódica y albita, los últimos dos pertenecientes al grupo mineral plagioclasa. En cuatro muestras se observó una reflexión ajena a los minerales identificados en $2\theta=68.75$ correspondiente a $d=1.365 \text{ \AA}$ que no pudo ser identificada y que probablemente se relacione con algún producto de alteración debido al efecto de los contaminantes provocados por los servicios religiosos que se realizan dentro del ex convento.

El análisis por MET proporcionó información relevante acerca de las estructuras de los compuestos cristalinos presentes en el pigmento azul. Se observaron formas de cristales en un plano y se estimó la composición de cristalinas. Esta técnica, aplicada a arcillas laminares, presenta algunas dificultades debido a su frágil naturaleza, pues ellas absorben demasiados el haz electrónico que se convierte en energía térmica; en el caso de la palygorskita de los pigmentos azul maya, se observó que su estructura se destruye rápidamente hasta convertirse en un material amorfo, al perderse los cuatro tipos de agua que contiene en su red cristalina. Por lo tanto, el tiempo durante el que se puede tomar una imagen" de las capas atómicas de las arcillas minerales es muy corto y muy pocas, es por eso que una de las pocas imágenes que se tomaron fue del pigmento azul M1, donde se observó un aglomerado de fibras con forma de agujas alargadas de aproximadamente 1800 nm de longitud y 25 nm de diámetro, esta imagen ejemplifica el tipo de estructuras que dominan en los pigmentos azules del Azul Maya.

La espectroscopia Infrarrojo ha sido usada para caracterizar minerales más que para identificarlos, su uso resulta difícil cuando se trata de mezclas de fases minerales; sin embargo, puede ser de ayuda para observar diferentes estados de unión del agua y enlaces de hidrógeno, unidades OH-, unidades tetraédricas (SiO_4 , AlO_4), unidades octaédricas (AlO_6 , MgO_6 , FeO_6), unidades complejas y porciones

multiatómicas en las hojas de una red cristalina, así, un espectro IR da una determinación indirecta pero precisa de la ocupancia del sitio octaédrico. Los modos de estiramiento, con mayor energía y los de torsión son los más importantes y son útiles para especificar la ocupancia de ciertos sitios en una estructura mineral. Las zonas más interesantes del espectro, para los minerales está en la región vibracional de los OH, porque aquí se tiene acceso a información no disponible por otros métodos de análisis; la energía de estas unidades son función de los cationes vecinos más cercanos al sitio de los OH. Los cationes más importantes son los octaédricos que se encuentran en arreglos de 2 o 3 iones alrededor de los grupos OH en el sitio octaédrico, esta interacción determina la fuerza del enlace OH. La frecuencia de las vibraciones está determinada por las masas de los átomos o iones, sus distancias, simetría, longitud de enlace y geometría. La intensidad de las bandas de absorción depende del cambio de momento dipolar durante la vibración, el tamaño de partícula, la longitud de onda y la diferencia en los índices de refracción entre la sustancia absorbente y el medio de dispersión. El ensanchamiento, pérdida de intensidad y disminución de frecuencia de las bandas, son causadas por sustituciones isomorfas aleatorias y por escasa cristalinidad.

Las bandas de absorción en 3418-3432, 3552-3542 y 1660-1690 cm^{-1} se observan en todos los espectros, pues estas corresponden a moléculas de agua adsorbida superficialmente y las muestras no fueron expuestas a temperatura para evitar modificaciones en sus características naturales. Los espectros de absorción IR de los pigmentos azules son muy similares; sin embargo es posible diferenciar entre sepiolita y palygorskita por la presencia de las bandas de hidroxilos a 3616-3600, 3549 cm^{-1} que corresponden a una sustitución trioctaédrica coordinada con grupos OH en la sepiolita. se observaron bandas de absorción en el intervalo de 1500 a 2700 cm^{-1} donde no existen bandas características de minerales pero si de compuestos orgánicos, así, la presencia de bandas correspondientes a anillos aromáticos, grupos C=O y grupos CH₃, CH₂, sugiere el uso de algún medio orgánico en la preparación o para la aplicación de los pigmentos Ocre y Rojo. Frecuentemente se observa un desplazamiento de las bandas de absorción hacia menores frecuencias cuando la sustitución isomorfa en los sitios octaédricos y

algunas veces en los sitios tetraédricos se da por iones de mayor valencia; por ejemplo: Fe^{+2} por Fe^{+3} .

Aceptando la propuesta de que el azul maya es un complejo palygorskita índigo, se obtuvo un pigmento azul con propiedades similares a las de los pigmentos azules encontrados en el Ex convento de San Nicolás de Tolentino; se encontró que la palygorskita absorbe aproximadamente el 0.4% en peso de índigo, para formar el complejo órgano-mineral estable conocido como azul maya. a raíz de estas ideas se buscaron plantas de la misma familia herbolaria para obtener nuevos pigmentos en otras tonalidades como son la Cúrcuma y el achiote, se caracterizaron todas las materias primas para tener un punto de comparación entre lo reportado y lo obtenido.

En los espectros de reflexión difusa, la palygorskita refleja en el intervalo de los verdes, amarillos y rojos con mayor intensidad por su opacidad. La curva del azul sintetizado es muy diferente a la palygorskita, pero es muy parecido a la de los pigmentos azules prehispánicos, reflejando una gama de tonos azules y verdes. En cuanto a las coordenadas de cromaticidad registradas para las mediciones de color, la longitud de onda dominante y el porcentaje de pureza representan otra alternativa para especificar el color.

Los valores de x se encuentran entre 0.28.73 y 0.4520 y los de y entre 0.3389 y 0.3616, las coordenadas de cromaticidad de las muestras se encuentran en los cuadrantes más cercano al punto D65 (luminante). El porcentaje de pureza está en el intervalo de 6.94 a 8.99 % para las muestras Índigo y cúrcuma respectivamente; la longitud de onda dominante tiene valores cercanos a 479.

Por MEB se observó que la palygorskita puede encontrarse en forma de fibras enlazadas, a manera de ovillos de estambre (fig. 26 a) o en forma de fibras disgregadas al azar (fig. 26 b), las ampliaciones se hicieron a 20000X, 30000X Y 50000X, mediante EDS se encontró la composición elemental de la palygorskita ya que esta presenta los elementos típicos de dicha arcilla: Al, Mg, Si, O y, siendo los elementos mayoritarios el Mg, Si, O y Ca, este último por que la arcilla tiene una contaminación de calcita desde su origen, los porcentajes están arriba del 10% de la composición y en menor % en peso el Fe, K, Al. Para el tamaño promedio de

partícula, se utilizó un software llamado Imagen J con el cual se analizaron más de 150 especímenes para poder sacar un promedio de tamaño, obteniendo 600 nm de largo * 70nm de ancho.

En el Azul puede encontrarse un conjunto típico de cristales en forma de láminas aglomeradas donde se ven restos de cristales más pequeños esta es La forma característica del Índigo, las ampliaciones se hicieron a 3000X, 5000X y 10000X, la composición elemental del índigo, al ser un compuesto Orgánico este presenta los elementos típicos de dichos compuestos: C y O en un % del 75% y 25% respectivamente, así como Na, N, Si, P en pequeñas proporciones. En cuanto al tamaño promedio de partícula se analizaron de igual manera más de 150 especímenes para poder sacar un promedio de tamaño encontrando un espesor uniforme de lámina de 25 nm.

En el caso del amarillo que fue extraído de la planta Cúrcuma longa puede encontrarse moléculas en forma de fibras parecidas a los granos de arroz y aglomeradas a manera de pompones o en forma de fibras disgregadas al azar las ampliaciones se hicieron a 5000X, 10000X, 20000X y 50000X, su composición elemental de la cúrcuma, esta presenta los elementos típicos de un material orgánico: C y O al igual que el azul sus % en peso son 52% y 45% respectivamente, también se encontraron elementos de Fe, Mg, Ca, Al, con porcentajes menores al 1.1% etc. en la medición de tamaño de partícula se obtuvieron partículas de 540nm *60 nm en promedio.

Por último se observó que el Achiote donde se encontraron diferentes formas, y clases de tamaños, algunas partículas tienen forma de hojuelas (fig. 29 a) o en forma de partículas semiesféricas disgregadas al azar (fig. 29 c), las ampliaciones se hicieron a 500X, 1000X Y 1500X, en la tabla 22 a se muestra la composición elemental del achiote, este presenta elementos como: C y O principalmente con un porcentaje del 54 y 40% en peso respectivamente y en cantidades minoritarias tiene Mg, K, Ca, Cu Al con porcentajes menores al 1.5%, se analizaron las diferentes clases de tamaño encontrándose 5 especies diferentes entre las que se encontraron hojuelas de 8.54 * 7.92 μm , u otras más grandes de 38.07 * 30.15 μm , partículas semiesféricas con tamaños de 1.08*1.31 μm y 1.15 * 1.38 μm respectivamente.

En cuanto la difracción las reflexiones de la Palygorskita. El Pico $2\theta = 7.9^\circ$ corresponden a un espacio basal entre los planos (110) de 1.04 nm de la red Cristalina [48,90]. Los picos en 13.62° , 16.36° , 19.78° , 20.80° , 26.6° , 28.2° , 35.4° corresponden a la difracción primaria en los planos (200), (130), (040), (121), (400), (231) y (161) respectivamente de la estructura de la arcilla. Se encontraron la presencia de calcita, palygorskita y sepiolita mediante la indexación de las tarjetas PDF-96-901-4724 Para la sepiolita, PDF-96-900-55-66 para la palygorskita y PDF 96-900-4935 para la calcita.

Los espectros de IR de palygorskita nos reveló. La banda en 3615 , 3547 , 3400 cm^{-1} corresponde a la absorción de infrarrojo debido al estiramiento de los enlaces del agua coordinada con Al y Mg. La banda en 1650 y 1450 cm^{-1} corresponden a la flexión en los enlaces OH del agua. Las bandas en 1194 y 1034 cm^{-1} corresponden a los enlaces de estiramiento asimétrico Si-O-Si, y la de 987 cm^{-1} se debe al estiramiento perpendicular al plano de enlaces Si-O. la banda de 912 cm^{-1} se debe a la flexión en enlaces Al-Al-OH y. la banda en 509 cm^{-1} corresponde a la deformación de enlaces Si-O, la de 481 cm^{-1} corresponde a la flexión paralela al plano de enlaces Si-O y de 442 cm^{-1} a la rotación de los enlaces del Mg-O

En cuanto al espectro de absorción infrarrojo correspondiente al índigo extraído de la planta y al índigo ya procesado, los dos de origen natural en ambos se aprecia una banda anchas de estiramiento simétrica provocada por el enlace O-H, en 2850 cm^{-1} las bandas del enlace de CH_2 y las bandas representativas del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ son bandas bien localizadas en el índigo ya sintetizado y más anchas en el índigo extraído en la planta debido al agua absorbida dentro de la molécula y a aunque sufrió un proceso de calentamiento no perdió todos los grupos OH, una banda de estiramiento del CH en 612 cm^{-1} y una simétrica lineal en 751 cm^{-1} , en el índigo extraído de las planta, las bandas del enlace NH son bandas que se encontraron en lo que fue un intervalo de 1065 a 1389 en 1389 cm^{-1} concordando con lo reportando en la literatura, comprobando la presencia del índigo.

En el Caso de la Cúrcuma, la identificación de los Curcuminoides mediante IR evidenció valores de numero de onda y bandas características similares a los reportados por otros autores lo cual se relaciona con la fase móvil utilizada para la

separación de los compuestos, ya que en este trabajo se extrajo en agua. Al estar en equilibrio tautomérico la molécula de Curcumina, es decir un equilibrio ceto-enol las bandas principales se observa en una banda intensa de C=O sobre los 1500 cm^{-1} . En la región de la huella dactilar del IR se puede observar el perfil de un grupo aromático trisustituido (2 bandas alrededor de 800 y 850 cm^{-1}).

El achiote contiene xantófila y carotenoide oxigenado. Se trata de una mezcla de los colorantes bixina y norbixina, si bien este último es resultado de la saponificación de la bixina. Según el tipo de extracción predomina una de las sustancias sobre la otra. El FTIR ha ayudado a identificar la sustancia química Estructural del achiote extraído, correspondiente al carotenoide. Además, estos resultados proporcionan un conocimiento más profundo. En nuestro caso tenemos las bandas características tanto de la bixina como de la norbixina. Los espectros FTIR muestran para el achiote. a 3284 cm^{-1} , el estiramiento O–H Se observa vibración, a 3102 cm^{-1} del estiramiento C–H, a 2920 y 2855 cm^{-1} el tramo C–H debido al grupo metilo y al metileno, a 1721 cm^{-1} el grupo carboxílico, a 1643 cm^{-1} si tuviéramos solo bixina, las vibraciones del grupo éster estarían ausentes y se observarían vibraciones de ácido carboxílico más fuertes, pero nosotros si tenemos la presencia del grupo ester y las del ácido carboxílico de igual manera comprobando la teoría del equilibrio cis y trans.

En cuanto a la espectroscopia Raman se realizó de manera complementaria al IR encontrando modos de baja frecuencia vibratorios, que nos dan más certeza de tener el material necesario para realizar el híbrido, respecto a la palygorskita se encontraron las bandas complementarias a bajas longitudes de ondas correspondientes a los enlaces Mg-O, Mg-OH, Al-O-Al, SiO respectivamente.

En los espectros FT-Raman del añil de Varios orígenes son muy similares. El perfil de las bandas índigo. reconocido en el espectro de la norma pura se puede observar para Ambas muestras obtenidas de forma natural. La señal más intensa del modo de estiramiento de los heterociclos se observa cerca de 1571 cm^{-1} con un pronunciado hombro a 1581 cm^{-1} debido al estiramiento mientras que en las muestras que obtuvimos tuvimos un corrimiento no mayor a dos unidades esto demuestra la obtención del pigmento, la espectroscopia FT-Raman combinada con

la técnica ATR-IR es recomendado. Un estudio tan complejo apoyado por Los cálculos teóricos permite una interpretación detallada de la Resultados obtenidos. La espectroscopia Raman ha sido demostrado ser un método sensible para identificar el índigo incluso en él, presencia de impurezas pigmentarias. Con la cúrcuma de igual manera se presentó un corrimiento en las bandas principales en 1554, 1585 y 1225 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales del enlace C=O. en el achiote se encontraron cuatro vibraciones principales las bandas fueron identificadas y asignadas a 1007 δ (CH₃); 1153: ν (C-C); 1183: δ (C-H); 1528: ν (C = C). demostrando que tenemos el compuesto.

Con respecto a la RMN en el añil se encontraron en, 11.02 ppm (s) y 10.90 ppm (s; NH y N'H), 8.77 ppm (*dd*; H-4), 7.66 ppm (*d*; H-4'), 7.58 ppm (*m*; H-6'), 7.42 ppm (*d*; H-7'), 7.26 ppm (*m*; H-6), 7.02 ppm (*m*; H-5 and H-5'), 6.91 ppm (*d*; H-7) que son los picos característicos de este compuesto ubicando los protones del grupo C₆H₆, C₅H₁₀ y NH₂. La Cúrcuma presento los picos más representativos de la molécula enólica que estuvieron, 16.35 ppm (*w*) y 9.62 ppm (s; OH enol y OH Fenol), 7.53 ppm (*d*; H-4), 7.31 ppm (H-6), 7.14 ppm (*m*; H-10, *dd*), 6.81 ppm (*d*; H-9), 6.74 ppm (*d*; H-3), 6.05 ppm (; H-1), 3.83 ppm (CH₃O), esto quiere decir que la extracción que se hizo favoreció la forma enol sobre la forma ceto y dio a esta molécula propiedades luminiscentes, con el achiote se extrajeron tanto la bixina y norbixina y se obtuvo el pico característico de 3.76 ppm que indica la presencia del grupo metoxi, mientras que los picos de 1.9 y 2.0 ppm corresponden a los grupos metilo H-20 y H-20, respectivamente. Los dobletes a 7.38 y 7.98 ppm se integran a uno. Protones cada uno, y corresponden a H-80 y H-8, respectivamente.

El espectro de cis-norbixina revela la presencia de huellas de cis-bixina (pequeño singulete 3.76 ppm). Los dobletes Confirmar la presencia del enlace cis en ambos casos. Estos resultados ilustran que es relativamente sencillo obtener tintes puros de las semillas de achiote.

En la medición de color, se observó que las coordenadas de cromaticidad de las muestras de pigmento, se localizan principalmente en el cuadrante del iluminante 065 del diagrama de cromaticidad. Las muestras amarillo, rojo y azul con los porcentajes de 1g, 0.75g, y 0.5g presentan los valores más altos de % de pureza en

un intervalo de 55.6 a 89.9 %, esto indica que al alejarse del punto D65 los colores son más saturados; el resto se encuentran entre 16.3 y 48.3% de pureza. La luminancia o brillantez presentó estos valores se asocian con los espectros de reflectancia difusa en los que se observa que las muestras procedentes de reflejan hasta en un 75% de la luz incidente siendo los tonos amarillos los que más reflejan seguido por los rojos que alcanzan hasta 60% de reflectancia y por último los azules que alcanzan hasta un 40 % Es claro que la mayor brillantez de los fragmentos amarillos se relaciona estrechamente con la molécula y el medio que se extrajo; son más brillantes aquellos que presentan más grupos OH.

A partir de los resultados de los análisis por EDS, se determinó que los elementos con mayor % de peso en los tres colores es el C, O, Si, en un intervalo del 20 al 40 % en peso, los elementos encontrados en menor cantidad fueron Fe, Mg, Al, P, Ca y K con porcentajes menores al 30%. De esta forma la abundancia relativa de algunos elementos se asocia a los colores analizados; el pigmento rojo contiene la mayor cantidad de Fe, seguido por el pigmento azul; los pigmentos amarillos tienen las mayores cantidades de Mg y Al, por otro lado, casi todas las muestras analizadas contienen Ca presentan menos del 10%. Algunos elementos detectados por ésta técnica se podrían asociar con diferentes minerales de la siguiente forma: K con feldespatos; el Mg, con la sepiolita y palygorskita; Fe sepiolita, palygorskita y nano partículas de los pigmentos que pudieron arrastrar las raíces de las plantas pero se tendría que seguir investigando con un TEM u otras técnicas que comprueben esta teoría; el Al con palygorskita y principalmente con feldespatos; el Ca con la calcita y con carbonatos de Ca y Mg, todos ellos presentes en la arcilla que se utilizó para la elaboración del híbrido.

En las micrografías se observan fibras cortas con diámetro aproximado de 28 a 90 nm y longitudes de 1.2 a 2.8 micrómetros; en algunos casos éstas se encuentran formando aglomerados y en otros orientadas al azar, como se puede apreciar. las ampliaciones en los tres pigmentos se hicieron a x10000, x20000 x30000, ordenándose con respecto a las diferentes concentraciones de pigmento que se mezclaron con la arcilla 1g, 0.75g, 0.5g, 0.25g, 0.1g. También es notorio que cuando la concentración de pigmento aumento, las fibras se encuentran más dispersas y a

menor concentración se forman aglomerados con tamaños de 3 a 5 μm de ancho por 4 μm , esto debido a que el pigmento no logra enlazarse y ser introducido en los canales, para los tres casos se respetaron estas condiciones, lo que respecta al tiempo de agitación y temperatura fue constante en los 15 experimentos. Por otro lado, el tamaño de partícula que deben poseer los pigmentos es muy importante, pues influye en la opacidad, fácil aplicación y consistencia de la pintura que se prepare con ellos. Al tener tamaños manométricos aumentamos el área superficial obteniendo mejores propiedades.

La identificación de las arcillas minerales se hace generalmente en el espacio basal paralelo a la estructura laminar; en los espectros de DRX diferentes zonas de diagnóstico dan máximos característicos de difracción, de tal forma que los primeros máximos de difracción son las reflexiones basales de primer y segundo orden (001) y (002). Realizaron simultáneamente los difractogramas de Rayos-X de las muestras azul, amarillo y roja a diferentes concentraciones (0.1g, 0.25g, 0.5g 0.75g y 1g), se observó que la fase cristalina palygorskita y sepiolita aparece en los difractogramas de las 5 muestras; El Pico $2\theta = 7.26^\circ$ corresponden a un espacio basal entre los planos (110) de 1.04 nm de la red Cristalina. Los planos cristalográficos de dichas arcillas (130), (200), (150), (060), (131), (260), (241), (331), (241), (371), (202), (541), (561), (300) y (332). Se encontraron la presencia de calcita, Palygorskita y Sepiolita. En el azul hubo un El crecimiento del pico en 10.45° y 14.67° con respecto a la concentración a mayor concentración mayor fue su crecimiento esto se debe a que se han llenado los canales de la palygorskita por el pigmento, también se nota un corrimiento con respecto al difractograma de la palygorskita sin pigmento. En el caso del amarillo el corrimiento fue menor de 1 grado aproximadamente con respecto al azul y los picos en 10.90° y 14.00° no tuvieron el crecimiento significativo a comparación del pigmento azul pero igual hubo un cambio con respecto de la concentración, en el rojo no se encontró cambio alguno, esto debido a la naturaleza del pigmento orgánico no cambio la estructura cristalina de la palygorskita se tendría que realizar un análisis Rietveld o una microdifracción para ver si hay un cambio relevante.

En los IR del híbrido podemos comprobar que se ha creado el híbrido debido a que hay que encuentran tanto las bandas del pigmento puro como de la arcilla palygorskita, pero esto se comprueba igual con el surgimiento de nuevas bandas vibracionales provocadas por los enlaces que se forman en la creación del híbrido

En el azul Los espectros de IR nos reveló. Las bandas en 3856, 3434.07, 3257 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento de enlaces del agua absorbida, o agua zeolítica, en 2958 cm^{-1} banda de estiramiento asimétrico del grupo CH_3 , y el surgimiento de nuevas bandas en 2925, 2855, 2330 cm^{-1} bandas de estiramiento simétrica y asimétrico fuera y dentro del plano del enlace CH_2 y CH , en 2535 y 2638.33 Bandas vibracionales debido a puentes intermoleculares con el grupo carbonilo y OH, en 1830. Un sobre tono fuera del plano del enlace C-H, la banda representativa del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ es una banda de estiramiento en 1632 cm^{-1} , Las bandas de estiramiento asimétrico del enlace NH están en 1300, 1267 1177 cm^{-1} , se localizan nuevas bandas de torsión del enlace C-H fuera del plano, en 758 la banda de torsión $\equiv\text{C}-\text{H}$, bandas simétricas de estiramiento lineal del enlace $=\text{C}-\text{H}$ en 730 y 512 cm^{-1} , banda de torsión fuera del plano N-H en 697 cm^{-1} .

En el híbrido amarillo La banda en 3684, 3549 ,3402 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento de enlaces del agua absorbida, o agua zeolítica, nuevas bandas en 2925 cm^{-1} correspondiente a una banda de estiramiento simétrico dentro del plano del enlace CH_2 , en 2535 cm^{-1} , banda vibracional debido a puentes intermoleculares con el grupo carbonilo y OH, en 1830 cm^{-1} un sobre tono fuera del plano del enlace C-H, una banda de torsión en 1329 cm^{-1} del enlace C-H, , una banda de torsión $=\text{CH}_2$ en 878 cm^{-1} , bandas de torsión fuera del plano de Ar-R, una banda de torsión de balanceo por el grupo $-\text{CH}_2-$ en 729 cm^{-1} , en 643 cm^{-1} banda de torsión fuera del plano del enlace C-H

en el híbrido Rojo los espectros de IR nos reveló, nuevas bandas en, bandas de estiramiento simétrico en 2469 y 2566 cm^{-1} debido al grupo del ácido carboxílico, en 2280 y 2087 cm^{-1} bandas de estiramiento simétrico del enlace $-\text{C}\equiv\text{CH}$, un sobretono del grupo $-\text{C}-\text{H}$ localizado en 1990 cm^{-1} , en 833, 670 cm^{-1} banda pequeñas por deformación fuera del plano de enlaces CH y una banda de CH_2 de balanceo en 722 cm^{-1} .

se realizaron los espectros de Uv-Visible después de haber estado sometido el compuesto a diferentes medios agresivos por 24 h, en el caso del azul El índigo es la principal especie absorbente. Irradiaciones en longitudes de onda más bajas como 254 nm fueron evitados a propósito, ya que este tipo de irradiación puede dar lugar a diferentes reacciones que las inducidas por el cercano ultravioleta y visible la longitud de onda estándar es a 612 nm, algunos autores mencionan que al introducir el híbrido en ácido nítrico este debe mantener un tono azul ya que si se degrada a un color amarillo es que no se formó el híbrido, debido a que el índigo es susceptible al ácido nítrico, en nuestro caso hubo un corrimiento en la longitud de onda a 595 nm pero conservo su tonalidad azul, en el caso del agua regia, el híbrido reacciona hasta pasada las 72h lo que nos da entender su alta resistencia, a un medio altamente agresivo. En el híbrido amarillo al no tuvieron un cambio significativo de tonalidad, el mayor cambio se dio con el agua regia y al igual que el azul hasta las 72h tuvo un cambio mayor de tonalidad. Con el híbrido rojo no se obtuvieron resultados favorables con el agua regia porque hubo una degradación instantánea y con los ácidos paso de un tono naranja a un tono amarillento, en ácido clorhídrico y sulfúrico, aunque a simple vista si cambio su tonalidad en la medición no tuvo un cambio significativo al pasar solo de 470 a 465 y 468 respectivamente. La simulación se realizó con el objetivo de entender el mecanismo de reacción y entender donde se realizan los enlaces para la generación del híbrido, se obtuvieron los tamaños de partícula para entender si entran dentro de los canales de la palygorskita, el tamaño del canal es de $3.5 * 6.4 \text{ \AA}$ la molécula de Índigo tubo una dimensión de $4.8 * 12.3 \text{ \AA}$, la molécula de Curcuma dimensiones de $5.9 * 14.5 \text{ \AA}$ y el achiote $6 * 24.6 \text{ \AA}$, se procedió hacer la simulación de la súper celda, la estructura cristalina de palygorskita que contiene índigo. según lo referido por Chiari [11] muestra que La molécula de índigo ocupa tres células unitarias a lo largo del canal. Para que las moléculas de índigo llenen los canales, primero es necesario eliminar el agua zeolítica. Una vez que la molécula de tinte entra en el canal, forma dos enlaces de hidrógeno. con Mg^{+2} de la arcilla, que deben ser simultáneamente roto para que la molécula avance un paso más. Solo después de tres pasos de este proceso improbable puede una segunda molécula de tinte entra en el mismo canal.

Así, se puede inferir que el índigo. llena solo la primera parte de los canales, en el plano (001).

Se realizó una yuxtaposición y encapsulación de la molécula de índigo dentro de la Palygorskita mostrando que se puede enlazar en las ranuras superficiales y en los respectivamente. Observando que se forman enlaces H específicos e interacciones electrostáticas entre el colorante (grupo carboxílico) y la arcilla coordinada con Mg OH estabilizando así el material híbrido. Esto nos permitió ver que la cantidad limitada de pigmento agregado a la palygorskita (2% en peso) hace que no todos los canales estén ocupados por las moléculas de tinte. Los canales residuales (mientras se calientan) se vuelven a llenar con un enlace débil de agua zeolítica.

Es necesario identificar la estructura de estos materiales porque sus propiedades dependen de su arreglo atómico, composición elemental y el tipo de enlaces presentes. En el caso de la sepiolita y la palygorskita, se genera un desequilibrio de carga por sustituciones isomorfas, en éstas pueden penetrar moléculas polares o cationes en el espacio interlaminar; la sustitución de cationes por otros de menor valencia produce un desbalance de cargas que puede balancearse con otro tipo de carga dentro de la red, por ejemplo OH^- por O^{2-} . Después de calcular las dimensiones de las moléculas orgánicas por simulación, se determinó que el agua, el índigo y la molécula orgánica tienen posibilidades de entrar en los canales por su tamaño. Por otra parte, se dice que el índigo trans domina en estado sólido, lo cual podría interpretarse como que en un disolvente polar el índigo podría existir en forma cis con un momento dipolar; en esta situación, la parte donde se localizan los átomos de nitrógeno quedarían cargados positivamente y podrían compensar la carga negativa causada por sustitución isomorfa de átomos octaédricos en la palygorskita, estabilizando el complejo órgano-mineral formado.



CONCLUSIONES



Este estudio ha permitido caracterizar satisfactoriamente los pigmentos y soportes de fragmentos de pinturas murales del Ex convento de San Nicolás de Tolentino, por medio de la combinación de análisis experimentales y métodos teóricos; de esta manera, se contribuye en el conocimiento, investigación y estudio de materiales arqueológicos y novohispanos dentro del campo que abarca la Arqueometría, la cual podría considerarse como una rama específica de la Ciencia de Materiales.

El procedimiento propuesto nos ha llevado a distinguir morfologías características de algunos minerales con composiciones químicas particulares, de tal forma que a partir de las imágenes de MEB y los análisis por EDS se puede hacer una primera aproximación para la identificación mineralógica en muestras pequeñas. Así, se pueden tomar como referencia las imágenes de electrones secundarios de los materiales aquí estudiados, para trabajos posteriores que involucren la caracterización de pigmentos, no sólo en pintura mural, sino en otros tipos de pintura y cerámica.

Los pigmentos utilizados en la decoración de las pinturas murales del Ex Convento y de otros recintos similares son básicamente minerales naturales adecuados para la técnica al fresco porque presentan buena resistencia química y firmeza de color, a excepción del pigmento azul maya. Existen diferencias en los materiales utilizados como pigmentos y soportes, en la preparación de los pigmentos y en las composiciones estratigráficas de los fragmentos de ambos sitios; estas diferencias aportan información importante acerca de las técnicas pictóricas utilizadas. Aun cuando los materiales empleados para su elaboración fueron básicamente minerales, algunos implican la presencia de un material aglutinante adicional y otros fueron claramente trabajados al fresco. Los tlacuilos que enseñaron a los maestros españoles desarrollaron una tecnología pictórica exitosa, probablemente basada en los conocimientos de los grupos culturales que habitaron México, quienes conocían las propiedades de los materiales usados para la construcción y decoración de sus edificios, ya que los pigmentos son adecuados para las técnicas pictóricas aplicadas en sus templos. Por otra parte, de acuerdo a los resultados obtenidos de las muestras del Ex convento de San Nicola de Tolentino se infiere que los españoles utilizaron la tecnología previamente desarrollada por los pueblos mesoamericanos,

echando mano de los materiales que tenían a su alcance, lo cual no resulto en una cohesión satisfactoria entre el soporte y los pigmentos; pues los aplanados de lodo sobre los que se aplicó la pintura no son compatibles con los pigmentos, hecho que se refleja en la exfoliación de las capas de pintura.

Es muy probable que las nanopartículas de óxidos y partículas metálicas identificadas en los pigmentos azules jueguen un papel importante en su estabilidad estructural y en sus propiedades ópticas. Se identificó un tipo de pigmento Azul Maya que fue elaborado con la combinación de sepiolita y palygorskita. El uso de este pigmento, es clave para establecer o sugerir una relación de intercambio cultural y comercial entre las diferentes culturas que existieron en Mesoamérica; de tal forma que se sugiere contacto entre los aztecas y grupos nativos del área de Campeche e intercambio comercial entre los Aztecas y los españoles o los mayas peninsulares y los españoles. En cuanto a los pigmentos elaborados con otras plantas de la familia fabaceae, se obtuvo en laboratorio tres pigmentos estables de color azul, amarillo y rojo utilizando los mismos materiales que se reportan en fuentes históricas, pero un método diferente a los descritos en la bibliografía; el pigmento es resistente a la corrosión y al ataque de ácidos, incluyendo el agua regia. El aspecto más importante en la síntesis del azul maya, amarillo maya o rojo maya radica en la eliminación del agua zeolítica por deshidratación a 200-210 °C y en seleccionar el medio adecuado para dispersar el tinte durante el proceso de síntesis para que la arcilla incorpore en sus canales las moléculas de índigo. La cantidad máxima de tinte que sorbe la palygorskita es de aproximadamente 1 a 1 en peso para formar el complejo órgano-mineral que presenta tamaño de partícula y área adecuados para lograr una dispersión con buenas características cubrientes y de fácil aplicación.

Debe converger el conocimiento de físicos y químicos con los de los geoquímicos, historiadores de arte o arqueólogos pues el éxito de este tipo de investigaciones radica en la comprensión de las técnicas usadas por los artistas y la evaluación de sus habilidades para manipular la materia y sus métodos para superar las dificultades que tuvieron que enfrentar para la realización de sus obras.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



- [1]. Torres M.L., *Magistrales*, Universidad Iberoamericana - Golfo Centro, III, 6, (2004) 79 - 108.
- [2]. Kingery W.D., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 352 (2005) 21-29.
- [3]. Caso A., *Arqueología Mexicana*, Monte Albán, 1, 3 (1993) 50-56.
- [4]. Cabrera O.MA., *Los Métodos de Análisis Fisicoquímicos y La Historia del Arte*, Universidad de Granada (2014).
- [5]. García R.G., Justo E.A. and Abad C.L., *Estudio Fisicoquímico y Mineralógico de una Serie de Pinturas y Revestimientos Murales de Itálica (Sevilla)*, *Archivo General de Arqueología*, Madrid, 49 (1986) 141-157.
- [6]. Tite M.S., *Methods of Physical examination in Archaeology*, Seminar Press London and New York (2002).
- [7]. Vandenamelee P., Moens L., Edwards H.G.M and Dams R., *J. Raman Spectrosc.*, 31 (2010) 509-517.
- [8]. Vandenamelee P., Wehling B., Moens L., Edwards H., De Reu M. and Van Hooydonk G., *Anal. Chim. Acta*, 407 (2010) 261-274.
- [9]. Ortega R. F. and Lee B. K., *Neutron Activation Study of Ancient Pigments from Murals of Cholula and Teotihuacan* (2017).
- [10]. Langenscheid Adolphus, *La Minería en el área mesoamericana, Rocas y Minerales del México Antiguo*, *Arqueología Mexicana*, V, 27(2007) 6-15.
- [11]. Tuurnala T., Hautolarvi A. and Harva K., *Studies in Conservation*, 30 (1995) 86-92.
- [12]. Peisach M., Pineda C.A. and Jacobson L., *J. of Radioanal. Nuc. Chem.*, 151, 1 (2001) 221-227.
- [13]. Dinator M.I. and Morales J.R., *J. of Radioanal. Nuc. Chem.*, 140, 1(2010) 133-139.
- [14]. Del Monte M., Ausset P. and Lefevre A., *Archaeometry*, 40, 2 (1998) 403-412.
- [15]. Souza L.A.C. and Derrick M. R., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 352 (1995) 573-578.

- [16]. Mendoza-Anaya D., Rodríguez-Lugo V., Martínez-Cornejo G. and Soto-Urrutia, Microstructural studies paints from the Totonaca civilization in Tajin, Electron Microscopy, by Institute of Physics Publishing, Bristol III, 2 (1998)253-254.
- [17]. Rodríguez-Lugo V., Ortiz-Velázquez L., Miranda J., Ortiz-Rojas M. and Castaño V.M., J. of Radioanal. Nuc. Chem., 240, 2 (1999) 561-569.
- [18]. Uda M., Tsunokamni T., Murai R., Maeda K., Harigai L., Nakayamna Y. Yoshimura S., Kikuchi T., Sakurai K. and Sasa Y., Nuc. Instrum. Methods Phys. Res., B75 (2013) 476-479.
- [19]. Miranda J., Oliver A., Dacal A., Ruvalcaba J.L., Cruz F. and Ortíz M.E., Nuc. Instrum. Methods Phys. Res., B75 (2013) 476-479.
- [20]. Brissaud I. Lagarde G. and Midy P., Nuc. instrument. Method Phys. Res. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 117, 1 (August 2016) 179-185.
- [21]. Menu M. and Phiflippe W., Nuc. Instrum. Methods Phys. Res., B64 (2012) 547-552.
- [22]. Menu M., Nuc. Instrum. Methods Phys. Res., B75 (2013) 469-475.
- [23]. Mac Arthur J.D., Del Carmine P., Lucarelli F. and Mandó PA., Nuc. Instrum. Methods Phys. Res., B45 (2010) 315-321.
- [24]. Vandenabeele P., Von Bohien A., Moens L. Klockenkámper R., Joukes F. and Ddewispelaere G., Anal. Lett., 33, 15 (2010) 3315-332.
- [25]. Wehling B., Vandenabeele P., Moens L., Klockenkamper R., Von Bohien A., Van Hooydonk G. and De Rue M., Mickrochimn. Acta, 130 (2009) 253-260.
- [26]. De Reu M., Van Hooydonk G., Vandenabeele P., Moens L., Von Bohien A and Klockenkámper R., Scriptoriumn, 53 (2009) 357-372.
- [27]. Van Hooydonk G., De Reu M., Moens L., Van Aelst J. and Millis L., Eur. J. Inorg. Chem. (2008) 639-644.
- [28]. Dekeyzer B., Vandenabeele P., Moens L. and Cardon B., The Mayer Van Den Bergh Breviaiy (Ghent-Bruges, Early 16Th Century), Hands and Pigments, La Peinture dans les Pays-Bas au 16e Siecle, Practiques D'Atelier

- Infrarouges et autres Méthodes D'investigation, Edité par Héléne Verougstraete et Roger Van Schoute (2009) 302-3 16.
- [29]. Jercher M., Pring A., Jones P.G. and Rayen M.D., *Archaeometry*, 40, 2 (1998) 383-401.
- [30]. Klockenkämper R., Von Bohien A. and Moens L., *X-Ray Spectrom.*, 29 (2000) 119-129.
- [31]. Wallert A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 352 (2015) 653-662.
- [32]. Magaloni K.D., Aguilar M. and Castaño V., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 185 (2001) 145-150.
- [33]. Villegas M., Vázquez X., Ríos D. and Magaloni D., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 352 (2005) 469-481.
- [34]. Hiroshi F., *Advances in Imaging and Electron Physics*, 96 (2005) 749-772.
- [35]. Hutchinson J.L., *Advances in Imaging and Electron Physics*, 97 (2006) 393-403.
- [36]. Burns G. and Bond A. N., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 352 (2015) 31-39.
- [37]. Torres M.L., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 123 (1998) 123-128.
- [38]. Toscano S., *Arte Precolombinode México y de la America Central*, IIE, UNAM (1984) 509-516.
- [39]. Tenorio D., Jiménez-Reyes M., Lagarde G., *int J. of Pixe*, 7, 1 y 2 (2008).
- [40]. Barba L., Córdoba J.L., Link K.F. and Ortiz A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 352 (2015) 491-495.
- [41]. Rodríguez-Lugo V., Mendoza-Anaya D., Martínez CG. and Espinosa PM., *Microstructural Análisis from archaeological sculptures of the Olmeca Culture*, *Antropología y Técnica*, 6 (2000) 71-81.
- [42]. Jim., Evershed R.P., Scott A.W., Ambrose S.H. and Rogers J.M., *32 mt. Symp. Archaem, México* (2000) 46.
- [43]. Soler D., Koper, *32 Int. Symp. Archaem., México* (2000) 196.

- [44]. Carapia-Morales L., Rodríguez-Lugo V., Mendoza-Anaya D. and Martínez-Cornejo G., Caracterización microestructural por MEB y FTIR de muestras de un mosaico perteneciente a la cultura Cuicateca, Informe Técnico CM-98-12, ININ (1998).
- [45]. Beaubien H.F., and Kaplan E., 32 Int. Symp. Archaeol., México (2000) 34.
- [46]. Tejeda., Fournier P., Carapia M.L. and Bucio R.J., The Epiclassic way of life in the Tula region: characterization of fibers using SEM, 32 Int. Symp. Archaeol., México (20) 62.
- [47]. León-Portilla M., Los Antiguos Mexicanos, Colección Popular, 88, Ed. Fondo de Cultura Económica, México (2011).
- [48]. Sten M., Las Extraordinarias Historias de los Códices Mexicanos, Segunda Ed., Editorial Joaquín Motriz, S.A., México (1973) 21-24.
- [49]. De La Fuente B., Arqueología Mexicana, III, 16 (1995) 5-15.
- [50]. Weismantel G.E. Editor, Paint Handbook, Mc Graw Hill Book Company (2001) 2.
- [51]. Ferrer M.A., La pintura mural, su soporte, conservación, restauración y las técnicas modernas, Universidad de Sevilla (2005).
- [52]. Doerner M., Los Materiales de la Pintura y su Empleo en el Arte, Ed. Reverté S.A., (2004).
- [53]. Bazzi M., Enciclopedia de las Técnicas Pictóricas, Ed. Noguer S.A., Barcelona Madrid, (2013).
- [54]. Newman R., MRS Bulletin, December, 21, 12A (2016) 24.
- [55]. Santaella López Y., "Metodología de la Conservación Arqueológica In Situ", Tesis ENCR "Manuel Castillo Negrete", México (2013).
- [56]. Torres M.L., Álvarez G.D., Reyes G.M y Hernández R.J., Anales de Antropología, 26, I.A. UNAM (2009) 107-126.
- [57]. Wilson M.J. Editor, Clay mineralogy, Chapman & Hall (2014) 37, 50-55.
- [58]. Piqué F. Dei L. and Ferroni E., Stud. Conserv., 37, 4 (2012) 217-227.

- [59]. Ramírez M.J.R., Descarbonatación de la pintura mural, antecedentes y procesos realizados, tesis ENR (2018).
- [60]. Mondragón-Galicia G., Rodríguez-Lugo V., Martínez-Cornejo G. And Castaño V.M., ICEM 4th Symposium FF., III (1998) 283, 284.
- [61]. Leander B., Herencia Cultural del mundo náhuatl, SEP, Diana, México (2002) 61-71.
- [62]. Foncerrada de Molina M., Cacaxtla La Iconografía de los Olmeca-Xicalanca, UNAM, (2003).
- [63]. Cabrera G.J.M., Azul Maya, Informes y trabajos del Instituto de Conservación y Restauración de Obras de Arte, Arqueología y Etnología, Artes Gráficas Soler 5. A., 8 (1999) 1-23.
- [64]. José Yacamán M. and Serra Puche M.C., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 352 (2015) 3-11.
- [65]. Sheppard A.O. and Gottlieb H.G., Maya Blue: Alternative Hypotheses, Notes from a ceramic laboratory, Carnegiel institution of Washington, Washington D. C. (2002).
- [66]. Van Holphen H., Science, 154 (1996) 645,646.
- [67]. Torres L., Grinberg A. and K. de Grinberg D., XVI Mesa Redonda, Tegucigalpa, Honduras, Sociedad mexicana de Antropología, México (2006) 151-160.
- [68]. Reyes V.C., De Bonampak al Templo Mayor, Azul Maya en Mesoamérica Siglo XXI, Ciudad de México, México (2003).
- [69]. José Yacamán M., Rendón L., Arenas J. and Serra Puche M.C., *Science*, 273 (2006) 223-225.
- [70]. Chiari., Giustetto, Reyes - Valerio and Richiardi G., XXX Congresso Associazione Italiana di Cristallografia, Martina, Francia (Ottobre 2000).
- [71]. Polette L., Ugarte N and Chamelli R., *Microchem. J.*, 71, 2-3 (April 2012) 167-1 74.
- [72]. Golden D.C., Dixon J.B., Shadfán H. and Kippenberger L.A.; *Clays Clay Miner.*, 33, 1 (2005) 44-50.
- [73]. Shariatmadari H., Mermut A.R. and Benke M. B.; *Clays Clay Miner.*, 47, 1 (2009) 44-53.

- [74]. Chahi A., Duplay J. and Lucas J., *Clays Clay Miner.*, 41, 4 (2003) 401-411.
- [75]. De Pablo-Galán Liberto, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 13, 1 (2016) 94-103.
- [76]. De Pablo-Galán L.; *Boletín No. 96 Instituto de geología UNAM México* (2012) 6-30.
- [77]. Ducloux J., Delhoume J.P., Petit S. and Decarreau A.; *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 59 (2015) 269-276.
- [78]. Galán E., Mesa J. M. and Sánchez C., *App. Clay Sci.*, 9 (2014) 293-302.
- [79]. Magaloni D., Newman R., Baños L., Castaño V., Pancella R. and Truh Y., *Mat. Res. Soc. Symp.*, 352 (2005) 381-388.
- [80]. Besoain E.; *Mineralogía de arcillas de suelos Instituto Interamericano de cooperación para la agricultura (San José de Costa Rica)* (2015).
- [81]. Bradley W. F., *Am. Mineral*, 25 (1990) 405-410.
- [82]. Artioli G. And Gallí E.; *Mat. Sci. Forum*, 166-1 69 (2014) 647-652.
- [83]. Fernández M.E., Ascencio JA., Mendoza-Anaya D., Rodríguez Lugo V. and José-Yacamán M; *J. Mat Sci.*, 34 (1999) 1-13.
- [84]. Augsburger M. S, Strasser E., Perino E., Mercader R.C. and Pedregosa J.C., *J. Phys. Chem.Solids*, 59, 2 (2018) 175-180.
- [85]. Viseras C. and López-Galindo A., *App. Clay Sci.*, 14 (2009) 69-82.
- [86]. Rodríguez Navarro C., Sebastián E., Doehne E. And Ginel W.S., *Clays clay miner.*, 46 (2008) 414-422.
- [87]. Lokanatha S. and Bhattacharjee S.; *J. Mat. Sci. Lett.*, 3 (1994) 299-302.
- [88]. Mukherjee P.S., Lokanatha S., and Bhattacharjee S.; *J. Mat. Sci.*, 26 (2011) 6073-6077.
- [89]. Hayashi H., Otsuka R. and Imnai N.; *Am. Miner.*, 53, (Nov.-Dec.2016).
- [90]. Myriam M., Suárez M. and Martin-Pozas J.M.; *Clays Clay Miner.*, 46, 3(2016) 225-231.

- [91]. Chang S. H., Ryan M. E. and Gupta R. K.; J. App. Polymer Sci., 43 (2011) 1293-1299.
- [92]. Hesselink F.Th., Vrij A. and Overbeek Th. G.; J. Phys. Chem.; 75, 14 (2011) 2094-2103.
- [93]. Tarasevich Gíl., Ruppá V.A., Polyakov V.E. and Prishchep M.N., 1 Tekhnologia Vody, 11, 5 (2009) 393-397.
- [94]. Daza L., Mendioroz 5. And Pajares JA, Solid State Ionics, 42 (2010) 167-176.
- [95]. Cannings F. R.; J. Phys. Chem., 72, 3 (2008) 1072-1074.
- [96]. Parry W.T. and Reeves C.C Jr., Am. Mineral., 53 (2008) 984-993.
- [97]. Nagy B. and Bradley W. F., Amer. Mineral., 40 (2005) 885-892.
- [98]. MERCK NDEX, Eleventh ed. Merck & Co. Inc. (2009).
- [99]. Arnold D.D., The evidence for precolumbian índigo in the new world, Antropología y Técnica, UNAM, México, 2 (2017).
- [100]. Adrosko R.J., Natural Dyes in the United States, Washington U.S. Nat. Museum Bulletin, 281, Smithsonian Institution Press (2008).
- [101]. Calderón-Ruiz C.J., Aquino Gómez V.M: y Mendoza Melken O., Proceso de extracción (sólido-sólido) de índigo a partir de indigofera Suffruticosa (añil); Congreso de Química (octubre 2008).
- [102]. Lubs H.A., The chemistry of synthetic dyes and pigments, Book Division, Reinhold Publishing Corp. (2005) 662-675.
- [103]. Katsutoshi T. and Makoto 5., J. Cyst. Growth 166 (2016) 935-941.
- [104]. Velde B., Introduction to Clay Minerals, Chemnistrty, Origin, Uses and Environmental Significance, Chapman and Hall (2012).
- [105]. 105. Moore D. M. and Reynolds R. C J r., X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd Ed., Oxford, New York, Oxford University Press (2017).
- [106]. Domínguez J.M. and Scheffer., Las arcillas el barro noble, La ciencia desde México No. 109, SEP, Fondo de Cultura económica S.A. de C.V. México (2012).
- [107]. Van Olphen H. and Deeds C.T., Nature, 194 (1962) 176-177.

- [108]. Van Olphen H., An Introduction to Clay Colloid Chemistry for Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York-London Sydney Toronto, U.S.A. (1997).
- [109]. Clarck A., The Chemisorptive, Bond, Basic concepts, Academic press New York and London, Physical Chemistry, U.S.A. (2014).
- [110]. Agoston G.A., Color, theory and its Application in Art and Design, Springer Series in Optical Science, Second Ed., Edited by David L. Mac Adam, Springer-Verlag Berlin Heidelberg NY London Paris Tokyo, 19 (2007).
- [111]. Cabrera G.J.M., Estructura de los Pigmentos, Reporte, México (2007).
- [112]. Kurt Nassau Editor, Color for Art, Science and Technology, 1, Elsevier, Amnsterdam-Lausanne- New York-Oxford-Shannon-Singapore-Tokyo (2018).
- [113]. Rossotti Hazel, Color, Princeton University Press, Princeton New Jersey, USA, (2013).
- [114]. Fernández A., Dioses prehispánicos de México, Panorama Editorial S.A., México (2013) 49-59.
- [115]. Caux G., Applied UIV-Visible Spectroscopy, Description of the integrating Sphere Attachment and Investigation on Color Measurements in Various Application Fields, Bodenseewerk Perkin-Elmer and Co GmbH, Überlingen (2000).
- [116]. Curtis B. And Ustin LS., IGARSS '89 Proc. int. Geosc. and Remote Sens. Symp. Vancouver, BC, Canada. IEEE 89CH-2768-0, 4 (July 2009) 2633-2636.
- [117]. Barrio-Paredes RA., Formación de Imágenes en el microscopio electrónico, Ed. UNAM, México (2012).
- [118]. De Luca Edizioni D'Arte, Technology for Culture, Advanced diagnostic techniques applied by ENEA-The Italian Comisión for Nuclear and Alternative Energy Sources- to the study and conservation of art and the cultural heritage (2010).

- [119]. Harold P.K. and Alexander LE., X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, John Wiley and Sons, New York, London, second edition (2004).
- [120]. José-Yacamán M., Reyes G. J., Microscopia Electrónica, fondo de cultura económica (2006).
- [121]. Van Der Marel H. W. and Beutelspacher H., Atlas of Electron Microscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier Publishing Company (2008).
- [122]. José Yacamán M. and Ascencio G.J.A., Modern Methods in Art and Archeology, Capt. Electron Microscopy and its Application to The Study of Archaeological Materials and Art Preservation (2008).
- [123]. Van Der Marel H. W. and Beutelspacher H., Atlas of infrared spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier Publishing Company (2006).
- [124]. Fleming 1. and Williams D.H., Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, Mc Graw Hill (2006).
- [125]. Wingrove A.S. and Caret R.L., Química Orgánica, Ed. Haría Harper and Row Latinoamerica (2014).
- [126]. Fray Bernardino de Sahún, Historia General de las cosas de la Nueva España, Ed. Porrúa S.A. (1956).
- [127]. Hernández Francisco, Historia Natural de la Nueva España, UNAM, México (1959).
- [128]. Sánchez R.M., Historia del añil o xiquilite en Centro América, Ministerio de Educación, 6 El Salvador () 32.
- [129]. ASTM-D768, Standard Specification for yellow iron oxide hydrated (2011).
- [130]. ASTM-D3724, Standard Specification for synthetic brown iron oxide pigment (2011).
- [131]. STM-D3721, Standard Specification for synthetic red iron oxide pigment (2017).

- [132]. ASTM-D3722, Standard Specification for natural red and brown iron oxide pigments (2018).
- [133]. ASTM-D 1199-86, Standard Specification for calcium carbonate pigments (1999).
- [134]. Kebler R., Masschelein-Kleiner L. et Thissen J., Etudes de Conservation, 12, 2 (2007) 41-56.
- [135]. Yta de la Torre F., Tesis de Maestría: Estudios Térmicos del azul maya, ESFM, IPN (2007).

COMENTARIOS Y RECOMENDACIONES

Es importante señalar que en las muestras arqueológicas se tuvo la necesidad de seleccionar muestras representativas de cada color, procurando no tomarlas directamente con las manos para evitar contaminación por contacto; estas se almacenan en recipientes de plástico, los que se deben mantener fuera de contacto entre sí para evitar daños por choque con las paredes durante su transporte ya que las muestras con soporte de lodo son muy delicadas. El relativamente alto contenido de Calcio en los soportes y pigmentos es de gran importancia porque este es un elemento móvil que está expuesto a daños.

El procedimiento descrito en este trabajo se propone para analizar pequeños fragmentos sólidos de pintura mural sobre estuco o enfoscado; éste puede variar de acuerdo a las condiciones físicas de las muestras, su estado de deterioro, si es que han sido consolidadas con algún polímero o no, el tipo de soporte, la clase de permiso acordado con el INAH (su disponibilidad), y principalmente de acuerdo con las preguntas que se quieren responder. Por ejemplo, si una muestra tiene soporte de lodo no se podrá medir color por la pobre adhesión del pigmento al soporte; si la muestra ha sido intervenida y desprendida por la técnica de *Strappo* no se podrá tomar un pequeño fragmento sólido sino un poco de polvo por medio de un cuidadoso raspado superficial.

Es importante mencionar que los trabajos de investigación de materiales arqueológicos, parte del patrimonio cultural, han sido confiados casi en su totalidad a científicos e investigadores extranjeros desde sus inicios, es a partir de los años 90 y hasta la actualmente que ha sido un gran logro la incursión de científicos e investigadores mexicanos en la ciencia denominada Arqueometría, tras sortear un sinnúmero de obstáculos que se han presentado y se presentan en la apertura de la Arqueología e Historia del Arte a la aplicación de las ciencias exactas para el estudio y análisis de materiales de tan importante trascendencia cultural.