



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

Desarrollo de una base de datos de Pigmentos Históricos mediante
Espectroscopía Infrarroja y Colorimetría

Autora:

Violeta Hurtado García

Tutores:

Javier Pinto Sanz

Suset Barroso Solares

A. Carmelo Prieto Colorado

'Por convenio hay color, por convenio hay dulzura y amargura, pero en realidad hay átomos y espacio.'

Demócrito

'El color y yo somos la misma cosa.'

Paul Klee

Resumen

La existencia de bases de datos completas de pigmentos históricos es muy importante para agilizar los trabajos de conservación del patrimonio cultural. En este trabajo se ha caracterizado una paleta completa de pigmentos históricos mediante dos técnicas de espectroscopia infrarroja: la espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier en Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR) y la espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier en Reflectancia Difusa (DRIFT). Se ha realizado un estudio comparativo de ambas técnicas, con el objetivo de conformar una base de datos pública que contribuya al uso de la espectroscopía infrarroja en la investigación del patrimonio artístico. El estudio se acompaña con un análisis colorimétrico de cada pigmento. La técnica FTIR-ATR, además de ser muy rápida y necesitar muy poca cantidad de muestra aporta espectros bien definidos que sirvieron de apoyo para el análisis de los espectros DRIFT. Con este trabajo, además se quiere poner en valor el potencial de la técnica DRIFT en el ámbito cultural, por ser una técnica no destructiva y portable que da buenos resultados en la caracterización y diferenciación de pigmentos históricos.

Palabras clave:

Pigmentos históricos; DRIFT; FTIR-ATR; Colorimetría; Base de datos; Patrimonio cultural.

Abstract

The existence of historical pigment's databases is important to speed up cultural heritage research. In this work, a complete historical pigment's database has been characterized with two techniques: Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR) spectroscopy and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) spectroscopy. A comparative study between these two techniques has been done, pursuing the objective of a broad public database for the studies in cultural heritage. The study also includes a colorimetry characterization of each pigment. The high definition of FTIR-ATR spectrums allowed to identify the important peaks in DRIFT ones. To finish, with this work we want to put in value the DRIFT spectroscopy for the analysis of cultural materials because it is a portable and no destructive technique with good results in the differentiation and characterization of historical pigments.

Key words:

Historical pigments; Database; DRIFT, FTIR-ATR; Colorimetry; Cultural Heritage.

Índice

1	Introducción	8
1.1	Evolución e importancia de los pigmentos	8
1.2	La espectroscopía IR en el estudio del patrimonio artístico	10
2	Fundamento teórico	12
2.1	Orígenes de la espectroscopía IR	12
2.2	Fundamento de las vibraciones moleculares	13
2.3	Observación IR de las vibraciones moleculares	16
2.3.1	Consideraciones generales.....	16
2.3.2	FTIR-ATR: Descripción de la técnica	19
2.3.3	DRIFT: Descripción de la técnica	23
2.3.4	Colorimetría: Descripción de la técnica	24
3	Materiales y métodos	26
3.1	Materiales utilizados	26
3.2	Métodos experimentales.....	29
3.2.1	ATR-FTIR: Procedimiento experimental y tratamiento de datos.....	29
3.2.2	DRIFT: Procedimiento experimental y tratamiento de datos	30
3.2.3	Colorimetría: Procedimiento experimental y tratamiento de datos	31
4	Resultados experimentales.....	32
4.1	Pigmentos blancos	32
4.1.1	Calcita	33
4.1.2	Blanco España	35
4.1.3	Albayalde	36
4.1.4	Baritina	38
4.1.5	Blanco litopón	40
4.1.6	Yeso	42
4.1.7	Blanco de zinc.....	44
4.1.8	Blanco de titanio.....	46
4.1.9	Alúmina.....	48
4.1.10	Oxalato cálcico.....	50
4.1.11	Sal de Rochelle	52
4.1.12	Análisis colorimétrico	54
5	Conclusiones.....	56
6	Índice de tablas.....	57
7	Índice de figuras.....	57

8	Referencias.....	59
9	ANEXO.....	63
9.1	Ocres, sienas y sombras.....	63
9.1.1	Ocre superior.....	63
9.1.2	Ocre claro.....	65
9.1.3	Siena natural.....	67
9.1.4	Siena tostada.....	69
9.1.5	Siena calcinada.....	71
9.1.6	Sombra natural.....	73
9.1.7	Sombra tostada.....	75
9.1.8	Sombra calcinada.....	77
9.1.9	Óxido de hierro pardo.....	79
9.1.10	Tierra cassel.....	81
9.1.11	Análisis colorimétrico.....	82
9.2	Amarillos.....	84
9.2.1	Aureolina.....	84
9.2.2	Oropimente.....	86
9.2.3	Amarillo de zinc.....	87
9.2.4	Amarillo de estroncio.....	89
9.2.5	Amarillo de cromo puro.....	91
9.2.6	Amarillo de cromo.....	93
9.2.7	Óxido de hierro amarillo sintético.....	95
9.2.8	Análisis colorimétrico.....	97
9.3	Naranjas.....	98
9.3.1	Naranja de cromo.....	99
9.3.2	Naranja de cadmio.....	100
9.3.3	Análisis colorimétrico.....	102
9.4	Rojos.....	103
9.4.1	Escarlata de molibdeno.....	104
9.4.2	Minio.....	106
9.4.3	Rojo cadmio.....	107
9.4.4	Cinabrio.....	109
9.4.5	Bermellón.....	110
9.4.6	Carmín.....	112
9.4.7	Carmín intenso.....	114
9.4.8	Rojo normal.....	116

9.4.9	Rojo kermes	118
9.4.10	Quinalizarina.....	120
9.4.11	Magenta.....	122
9.4.12	Óxido de hierro rojo sintético	124
9.4.13	Tierra roja	126
9.4.14	Almagre.....	128
9.4.15	Análisis colorimétrico	130
9.5	Verdes	132
9.5.1	Verde ftalo medio.....	132
9.5.2	Verde cromo permanente.....	134
9.5.3	Verde cobalto.....	136
9.5.4	Verde esmeralda	138
9.5.5	Verde esmeralda oscuro	140
9.5.6	Verde intorsol.....	142
9.5.7	Análisis colorimétrico.....	144
9.6	Azules.....	145
9.6.1	Azurita.....	146
9.6.2	Azul ultramar	147
9.6.3	Azul ftalocianina	149
9.6.4	Análisis colorimétrico.....	151
9.7	Violetas.....	151
9.7.1	Violeta ultramar	152
9.7.2	Violeta de manganeso	153
9.7.3	Violeta oscuro	155
9.7.4	Análisis colorimétrico.....	157
9.8	Negros.....	158
9.8.1	Negro marte	159
9.8.2	Negro viña.....	160
9.8.3	Óxido de hierro negro sintético	162
9.8.4	Negro marfil	164
9.8.5	Negro de humo.....	166
9.8.6	Lignito	167
9.8.7	Análisis colorimétrico.....	168
10	Referencias.....	171

1 Introducción

La espectroscopía infrarroja (IR) constituye uno de los métodos mejor adaptados y utilizados desde el último siglo hasta hoy para el análisis de la composición molecular de la materia, al mismo nivel que otras técnicas como la espectroscopía Raman, la espectroscopía de masas, la espectroscopía ultravioleta o la resonancia magnética nuclear [1]. Aunque dentro de los estudios ligados al patrimonio artístico no sea la técnica de análisis espectral predominante [2], la mejora de los dispositivos IR en las últimas dos décadas ha permitido su consolidación como técnica eficaz y versátil en este campo.

La existencia de una amplia base de datos de espectros de pigmentos históricos de referencia es crucial para agilizar los procesos de investigación del patrimonio cultural. Si bien ya existe alguna base de datos pública con espectros IR de diversos materiales ligados al patrimonio artístico (véase en [3]), cubrir una gama más amplia de pigmentos sigue siendo necesario, así como aportar espectros obtenidos con técnicas nuevas más versátiles.

Este trabajo contribuye a este propósito con dos técnicas IR: la espectroscopía FTIR-ATR (*Fourier Transform Infrared -Attenuated Total Reflection*, por sus siglas en inglés) y la espectroscopía DRIFT (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*). Ambas técnicas permiten el estudio no destructivo de los pigmentos. Además, la espectroscopía DRIFT es una técnica novedosa en este ámbito que permite el estudio no invasivo (sin necesidad de toma de muestras) de obras de arte *in situ*, y su potencial se quiere poner en valor. El análisis se completa con el estudio colorimétrico de cada pigmento y con comentarios históricos de los mismos.

1.1 Evolución e importancia de los pigmentos

Los pigmentos han acompañado al desarrollo de la sociedad humana desde sus albores y están inevitablemente relacionados con el desarrollo social y tecnológico de cada época. Un estudio reciente establece que las primeras manifestaciones artísticas europeas se realizaron hace más de 64000 años en cuevas peninsulares por parte de grupos de Neandertales, utilizando pigmentos inorgánicos, como el hematite y el ocre, en su composición [4]. Ejemplo claro de ello es la cueva de Altamira ubicada en Santillana del Mar, España. Un estudio en el que colaboró el Dpto. de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid [5] determinó que la paleta utilizada en el techo de polícromos está formada fundamentalmente por hematite y ocre (Figura 1). Desde entonces, la consolidación de pigmentos y el desarrollo de otros nuevos se hace una constante a lo largo de la historia. Conocer su composición química, sus técnicas de preparación y su aplicación artística, la época en la que estuvieron en uso, su evolución histórica y su significado simbólico, la degradación que sufren con el paso del tiempo, etcétera, contribuyen al estudio de la Historia y de l Arte. Por ello, el estudio científico de los pigmentos que se han utilizado a lo largo de la historia se ha convertido en una herramienta fundamental para mejorar las técnicas de restauración y estudio del patrimonio artístico [6].

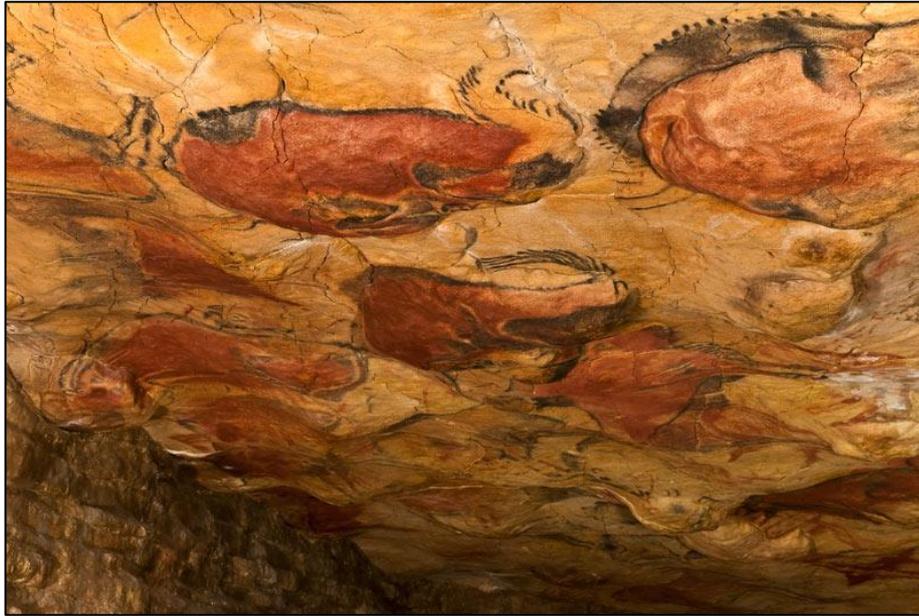


Figura 1: Vista general del techo de polícromos de la cueva de Altamira, Paleolítico Superior. Imagen: Wikipedia, [7].

En la literatura se describen varias formas de clasificar los pigmentos [8]. Por su origen pueden ser naturales (vegetales, animales o minerales) o artificiales (mezclas de pigmentos naturales o producidos por síntesis química). Por su composición pueden ser orgánicos o inorgánicos y por su uso y aparición en la historia se pueden distinguir los pigmentos utilizados desde la Prehistoria hasta hoy (negros y tierras coloreadas), pigmentos antiguos que han dejado de usarse y se han reemplazado por otros más estables (azul ultramar y bermellón naturales, oropimente, etcétera), pigmentos característicos de un período histórico restringido, importantes en la datación y autenticación de obras (blanco de titanio, amarillo de plomo y estaño, etcétera) y pigmentos de la era industrial, a partir de del siglo XVIII (aureolina, amarillo cadmio, naranja de cromo, azul de ftalocianina, entre muchos). También pueden clasificarse, naturalmente, por su color.

Los primeros pigmentos que aparecen en la Prehistoria son minerales machacados y mezclados que constituyen los ocre, sienas y sombras [9]. En el antiguo Egipto, algunos pigmentos como el oropimente, cuyo color amarillo se asoció con lo eterno e indestructible, se incluía dentro de vasijas del ajuar funerario de los grandes emperadores [10]. Posteriormente, la Edad Media concentró el arte en iglesias y catedrales y fue, en estos espacios, una época llena de color. El azul, propio de la bóveda celeste, simbolizaba la creación [11]. Entorno al siglo XII empieza a representarse a la Virgen envuelta en un manto azul, generalmente lapislázuli, como signo de honor, que luego se extenderá al mundo de la nobleza y la monarquía [11]. El rojo, utilizado desde siempre a partir de mezclas de minerales, renace en Occidente con los pigmentos de origen orgánico utilizados por las culturas indígenas americanas [9]. Durante siglos los pigmentos más inaccesibles serán sustancias altamente cotizadas que hablarán de la riqueza de sus propietarios. El descubrimiento de nuevos elementos y compuestos químicos en los siglos XVII y XVIII, junto a la revolución social e industrial que da a luz a nuestra era, abre un nuevo capítulo en la historia del color, produciendo nuevas fórmulas químicas tanto de pigmentos, aglutinantes, secantes y barnices.

En este trabajo los pigmentos analizados se presentan ordenados por colores, desde el blanco hasta el negro pasando por ocre, sienas y sombras, amarillos, naranjas, verdes, azules y violetas. Dentro de cada grupo se ordenan según su similitud en la composición química.

1.2 La espectroscopía IR en el estudio del patrimonio artístico

La espectroscopía IR se introduce como técnica dentro del estudio del patrimonio cultural por primera vez en la década de los 90 del pasado siglo, dos décadas después de la espectroscopía Raman [2]. El desarrollo de la técnica ATR dentro de la espectroscopía FTIR permitió medir muestras sin un tratamiento químico previo y agilizó el tiempo de medida, impulsando a la espectroscopía IR en los estudios culturales [2]. En el ámbito cultural las técnicas de estudio se pueden dividir en invasivas (si necesitan de la toma de muestras) y no invasivas (miden directamente de la obra). También se clasifican en destructivas (si degradan el material de la muestra o de la obra de arte) y no destructivas [2]. Así, una técnica puede ser no invasiva pero destructiva. El ATR-FTIR es una técnica invasiva, pero permitió el estudio no destructivo de pigmentos, adhesivos y secantes, entre otros materiales. Sin embargo, el carácter todavía destructivo de la técnica para algunas muestras sólidas (por ejemplo, un trozo de cerámica, pues debe prensarse) y sobre todo, la existencia de otras técnicas capaces de medir *in situ*, justificó que la espectroscopía IR no se popularizara en este campo hasta bien entrada la primera década del siglo XXI [2]. Esto ocurrió por el desarrollo de técnicas de reflectancia FTIR, que eran capaces de tomar medidas directamente de las obras artísticas gracias a dispositivos portátiles. La técnica FORS (*Fiber Optic Reflectance Spectroscopy*) tomó un papel relevante en este aspecto [12,13]. El desarrollo de aparatos portátiles y de mano de otra técnica de reflectancia, la reflectancia difusa, igualmente no invasiva, abre un abanico amplio de posibilidades para la espectroscopía IR en el ámbito cultural.

Un ejemplo icónico del papel que juega la espectroscopía en este ámbito es el de la restauración de *La Gioconda*, del Taller de Leonardo. Esta obra no es la original de Leonardo da Vinci, que se encuentra en el Museo del Louvre, sino que se encontraba en el almacén del Museo del Prado y se desconocía su procedencia. La restauración del cuadro, cuyo proceso, conclusiones y detalles técnicos se puede consultar en [14], descartó la hipótesis de que fuera una copia realizada a posteriori del original o un intento de falsificación. El análisis espectroscópico de los materiales mostró que coincidían con los mismos utilizados por Leonardo, además de descubrir el paisaje de azul lapislázuli que se escondía bajo el repinte que cubría todo el fondo. El análisis con otras técnicas (reflectografía IR) mostró que el trazo se había hecho siguiendo los mismos pasos y correcciones que en el original, por lo que se concluyó que ambas se habían realizado simultáneamente (Figura 2).

La espectroscopía IR tiene varias ventajas respecto a otro tipo de técnicas. Como trabaja con luz infrarroja, puede utilizarse en condiciones de luz ambiental sin ningún problema. Además, no presenta fenómenos de fluorescencia, por lo que sirve para analizar sustancias que serían difícilmente medibles con otras técnicas, como los compuestos cromóforos [15]. Con todo también presenta desventajas, pues no permite detectar moléculas homonucleares (O_2 , N_2 , etc.) ni enlaces metálicos o iónicos puros, pues sólo es sensible al enlace covalente [16].

El modo ATR permite una preparación muy sencilla de la muestra, lo que agiliza el proceso experimental. Además, a pesar de ser invasiva, requiere de muy poca cantidad de muestra. Para la medida de pigmentos es una técnica casi inmediata.

La técnica DRIFT es una técnica nueva en el estudio del patrimonio artístico. Los trabajos que utilizan esta técnica son escasos y desarrollados durante la última década [15,19–21]. Sin embargo, es una técnica valiosa pues, además de ser portable y no invasiva, permite disposiciones experimentales que evitan la reflexión especular que distorsiona los espectros en mayor grado que en la técnica FORS [22]. Como otras técnicas de reflectancia, el modo DRIFT aporta información muy valiosa en la comparación de sustancias similares, pues recoge combinaciones de modos de vibración y sobretonos que acentúan las diferencias entre compuestos. Se pueden distinguir así compuestos

formados, por ejemplo, por el mismo anión, pero diferentes cationes metálicos. Sin embargo, la medida de materiales de referencia en polvo, como es el caso de los pigmentos analizados, puede hacerse complicada por la necesidad de colocar las muestras en posición vertical frente al espectrómetro. Una manera de preparar las muestras es fabricar pellets de algún material insensible al IR que contengan el pigmento. En nuestro caso se obtuvieron buenos resultados prensando el pigmento en un porta-muestras. Los espectros obtenidos en ATR sirvieron como referencia para analizar los espectros DRIFT.



Figura 2: A la izquierda, La Gioconda, taller de Leonardo, Museo del Prado. A la derecha, el original de Leonardo, Museo del Louvre, al que no se ha abordado su restauración. Imágenes extraídas de Wikipedia [17,18].

2 Fundamento teórico

2.1 Orígenes de la espectroscopía IR

El descubrimiento del espectro IR y el desarrollo de la espectroscopía están ligados a la historia de un tema profundo en el seno de la ciencia: la naturaleza de la luz y su relación con la materia. Las dos posturas al respecto que se debaten a lo largo de la historia, aquella que postula que la luz está formada por pequeños corpúsculos y aquella que, por el contrario, entiende la luz como una onda, se funden de manera sutil y se entienden como las dos caras de una misma moneda con el desarrollo de la mecánica cuántica. El espectro IR de la luz es la primera incursión *más allá de lo visible*, en cuanto a la fenomenología de la luz se refiere: es la parte del espectro electromagnético oculta al ojo humano que primero se descubre¹. Newton inicia la espectroscopía cuando descompone a través de un prisma la luz blanca en los colores del arcoíris. En 1686 Mariotte experimenta con el calor y observa que se puede concentrar en un punto mediante la reflexión en un espejo pero que es absorbido por una lámina de vidrio [23]. No será hasta más de un siglo después cuando Herschel *ubicará* esta radiación en su relación con la luz visible: repitiendo el experimento del prisma de Newton observa cómo hay *algo* más allá del rojo que es invisible pero que transporta calor, pues es capaz de calentar un termómetro de mercurio con más intensidad que cualquier color del espectro visible [1]. El propio Herschel demuestra que esa radiación *infrarroja*, popularmente conocida como calor, se comporta según las leyes de la óptica y no es una radiación distinta a la luz [1].

La espectroscopía toma forma a lo largo del siglo XIX y está ligada, sobre todo, al estudio de la radiación solar y de la atmósfera [23]. Su desarrollo experimental va de la mano de los dispositivos capaces de medir de forma precisa la radiación emitida por los cuerpos. Sirva de ejemplo, las rendijas de difracción que el propio Fraunhofer desarrolla en 1821 le sirven a Ångström para determinar, en 1868, las longitudes de onda de las líneas de absorción del espectro solar (líneas de Fraunhofer) [24]. En la década de los ochenta Langley inventa el bolómetro, instrumento capaz de medir la radiación electromagnética en función de su longitud de onda, y Abney y Festing recogen los primeros espectros IR en placas fotográficas [24]. Con ellos son capaces de asociar determinadas bandas a la presencia de combinaciones de átomos que se repiten en las moléculas (grupos funcionales). Es en 1890 cuando Michelson inventa el célebre interferómetro de dos haces perpendiculares, instrumento de mayor precisión que los dispersivos (prismas y las rendijas de difracción). Sin embargo, no se establecerá como técnica predilecta en la espectroscopía IR hasta que la construcción de ordenadores manejables en laboratorios y el desarrollo de algoritmos rápidos a la hora de calcular la transformada de Fourier de los espectros del interferómetro (Fast Fourier Transform, [1]) lo permitieran en la década de los sesenta del siglo XX [23].

El camino teórico hacia la comprensión de los espectros atómicos y moleculares que se recogen ampliamente en las últimas décadas del siglo XIX pasa por la teoría electromagnética de Maxwell, que establece qué tipo de onda es la luz, pero también por dilucidar qué tipo de estructura tiene la materia para que cada sustancia emita una serie original de líneas discretas y no un continuo de radiación. Kirchhoff, Balmer o Rydberg fueron algunos de los que dieron pasos hacia ello [24], y junto a la recién nacida teoría cuántica de Planck y Einstein, que pone la clave de bóveda de un nuevo edificio conceptual, se sientan las bases para la comprensión mecano-cuántica de los átomos, las moléculas y de la luz.

¹ Para ser justos, la luz ultravioleta es descubierta en 1801 por J. W. Ritter, sólo un año después del IR.

2.2 Fundamento de las vibraciones moleculares

Las moléculas son un sistema cuántico formado por el enlace de átomos en una estructura estable. La formación de la molécula implica que la energía de interacción entre los átomos encuentre un mínimo a una cierta distancia r_e entre los núcleos. Este proceso de formación del enlace químico implica una deslocalización de los estados electrónicos atómicos que produce la estabilización energética del sistema, y aunque no es objeto de estudio de este trabajo, es conocido en mecánica cuántica como resonancia cuántica (puede consultarse en [25], página 411). Estudiar los estados de energía que se establecen en la formación de una molécula diatómica es un problema complejo, pues requiere la obtención de los estados estacionarios del sistema formado por los núcleos y los electrones, cuya ecuación de Schrödinger no tiene solución exacta. La aproximación de Born-Oppenheimer da una solución satisfactoria (una explicación cualitativa se da en [25], página 512) y permite calcular el potencial en función de la distancia internuclear, como el de la Figura 3. Cuando los núcleos están lejos no interactúan y el potencial es prácticamente constante. A medida que r disminuye, $V(r)$ decrece rápidamente: las fuerzas atractivas responsables son las fuerzas de Van der Waals. Siendo r_e la distancia internuclear del mínimo del potencial, en $r = r_e$ se forma el enlace químico y para r menores el sistema se encuentra con una barrera de la repulsión electrostática entre los núcleos. En un entorno próximo a r_e el potencial de interacción se aproxima a una parábola. Los átomos de la molécula no están en posiciones fijas y en este entorno se puede estudiar el movimiento *vibracional* de la molécula como un problema de oscilador armónico. Las moléculas también realizan movimientos que no implican variación de la distancia internuclear, sino de los ángulos θ y ϕ respecto al eje de la molécula (rotaciones) y en general están acoplados con las vibraciones. En condiciones de vibraciones de baja amplitud se pueden desacoplar y podemos estudiar el movimiento vibracional de la molécula por separado ([25], página 513). Por otro lado, en este trabajo se estudian materiales sólidos, donde el movimiento rotacional de las moléculas está muy limitado ([16], página 6).

La energía de las vibraciones de un oscilador armónico mecano-cuántico no puede tomar cualquier valor, sino que su espectro está cuantizado según:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1)$$

E_n es el autovalor del hamiltoniano armónico para el autoestado $|\varphi_n\rangle$, con $n = 0, 1, 2, \dots$, el número cuántico de cada modo, \hbar la constante de Planck reducida y ω la frecuencia angular fundamental. Por tanto, el estudio cuántico del oscilador armónico establece que el valor medio del operador posición, $\langle R \rangle$, definido aquí como la distancia internuclear, oscila en torno a r_e con una frecuencia $\omega/2\pi$ en cada modo normal.

Para la molécula diatómica el espectro de energías es $E_{v,i} = \hbar\omega \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - V_0$, donde se utiliza la letra v para indicar que se tratan del espectro vibracional de una molécula y se ha tomado el origen de energía en $-V_0$. El índice i hace referencia a que los modos normales pueden presentar degeneración.

Así, el estado fundamental de la molécula no es el de equilibrio, con la energía del fondo del pozo, sino un estado de vibración con energía $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$ por encima de $-V_0$. Cada banda de energía está separada por una distancia $\hbar\omega$. En la Figura 3 se observa el potencial de Morse en función de la distancia internuclear con los niveles de energía vibracional permitidos en rojo.

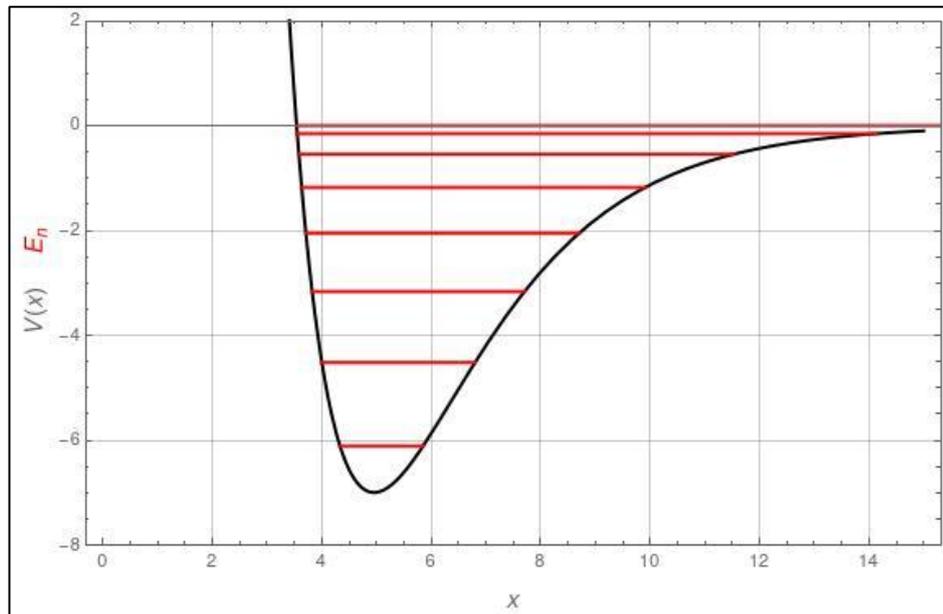


Figura 3: Potencial de interacción molecular (potencial de Morse). Figura dibujada con el código libre proporcionado por Mathematica.

El tratamiento clásico de un oscilador armónico de masa m y constante de fuerza κ conduce a la siguiente expresión de la frecuencia angular, sin más que resolver² la ecuación de Newton, $F = \mu \ddot{r} = -\kappa(r - r_e)$:

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad (2)$$

La constante de fuerza puede relacionarse con el potencial armónico. Si se desarrolla en serie de Taylor la función potencial $V(r)$ entorno a $r=r_e$ hasta segundo orden se tiene:

$$V(r) = -V_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 + \dots \quad (3)$$

donde se ha despreciado el término lineal porque la primera derivada del potencial en r_e se anula.

Teniendo en cuenta la expresión de la fuerza elástica escrita más arriba y puesto que $F = -\frac{\partial V}{\partial r}$, si se toma la derivada en r de (3) y se desprecia la derivada de tercer orden se tiene que:

$$\kappa = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} \quad (4)$$

Es decir, cuanto mayor sea la curvatura del potencial mayor será la constante de fuerza del enlace. Por la ecuación (2), la frecuencia angular de vibración crece con la raíz de κ . Las constantes

² La deducción es sencilla y puede verse, por ejemplo, en [23], página 9.

de fuerza de los enlaces moleculares se pueden calcular teóricamente y tienen valores típicos entre 1 y 25 N/cm ([23], página 32).

En este estudio clásico de la frecuencia de vibración de la molécula diatómica se estudia la vibración relativa de las masas nucleares, y este problema es equivalente a determinar la vibración de una partícula de masa efectiva $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, donde m_1 y m_2 son las masas de los núcleos de la molécula. Físicamente quiere decir que la vibración está dominada por el núcleo de menor masa. La ecuación (2) nos dice que cuanto mayor sea μ , la frecuencia de vibración decrece con su raíz.

Hasta ahora se han mostrado resultados para la molécula más simple, la diatómica, que es la más sencilla de estudiar. Para moléculas de N átomos se pueden contar el número de modos de vibración y generalizar el desarrollo en serie del potencial de manera que incluya las vibraciones de todos los átomos de la molécula.

El número de modos normales en que se puede descomponer el movimiento vibracional de una molécula formada por N átomos se calcula fácilmente. Cada átomo tiene tres grados de libertad a lo largo de las tres coordenadas cartesianas, por lo que N átomos podrán realizar $3N$ movimientos en total. Como en este trabajo, debido a la fase sólida de los materiales de estudio, sólo entrará en juego el movimiento vibracional de las moléculas, hemos de sustraer los movimientos correspondientes a la rotación y a la traslación de la molécula en su conjunto. El movimiento de traslación implica el movimiento coordinado de los N átomos a lo largo del mismo eje y el de rotación implica el movimiento de los átomos de manera que exista un par de fuerzas que haga girar la molécula entorno a cada uno de los ejes cartesianos. Por tanto, hay que restar 3 movimientos de traslación y 3 movimientos de rotación alrededor de estos ejes. Así, el número de modos normales de vibración es igual a $3N-6$. Esto es correcto para moléculas no lineales, pero para moléculas a lo largo de un único eje los movimientos de rotación sólo son 2, pues la rotación de la molécula entorno a su eje no implica desplazamiento de los átomos y no se cuenta como movimiento de rotación. Por tanto, para moléculas lineales hay $3N-5$ modos que cambian la distancia entre los enlaces.

Este cambio en la distancia interatómica puede deberse a movimientos de tensión (*stretching*) que estiren y encojan los enlaces o a movimientos de flexión (*bending*) que cambien los ángulos que forman entre sí. Para moléculas de dos y tres átomos es sencillo definir sus modos normales de vibración. El movimiento de tensión puede ser simétrico o antisimétrico. Los movimientos que implican flexión pueden ser de cuatro tipos: scissoring, rocking, wagging y twisting según el plano de la molécula respecto al cual varíe el ángulo entre enlaces. En total: 6 movimientos básicos de vibración para este tipo de moléculas bidimensionales. La molécula de agua, por ejemplo, tiene $3 \cdot 3 - 6 = 3$ modos normales de vibración, que se corresponden con la tensión simétrica, asimétrica y deformación angular de tipo scissoring ([23], página 12). Las moléculas diatómicas tienen un único modo vibracional.

Para N moléculas, el problema del cálculo de la frecuencia se puede abordar a partir de la ecuación de Euler-Lagrange ([23], página 11). El lagrangiano se construiría con una energía cinética que sea la suma de las energías de cada átomo y una energía potencial que recoja la suma de interacciones entre átomos i y j . Así, la constante de fuerza entre ellos sería:

$$\kappa_{i,j} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r_e} \quad (5)$$

Las constantes de fuerza con $i = j$ definen enlaces que se comportan según la Ley de Hooke, mientras que aquellos con $i \neq j$ describen el cambio en las propiedades elásticas de un enlace cuando otro diferente se deforma (un fenómeno no lineal).

Como se observa en el potencial de la Figura 3, a medida que la distancia internuclear se separa del equilibrio la “armonicidad” se pierde. El desarrollo de Taylor del potencial no se puede trunca, entonces, en el término de segundo orden y las frecuencias de vibración ya no son las de la ecuación (2). Hay potenciales fenomenológicos que modelizan la función de interacción molecular, como el potencial que se ha dibujado, el potencial de Morse. La ecuación de Schrödinger se puede resolver analíticamente con este potencial para calcular las nuevas energías de los estados estacionarios ([26], página 355):

$$E_{v,i} = \hbar\omega \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega x_e \left(v_i + \frac{1}{2} \right)^2 - V_0 \quad (6)$$

donde x_e se denomina la constante de anarmonicidad. El nuevo término rebaja el nivel de energía esperado para el oscilador armónico y se vuelve tanto más importante cuando aumenta v_i . Mejorando las aproximaciones al potencial se pueden añadir términos a esta expresión que afinen el espectro. En conclusión, la “anarmonicidad” se produce para oscilaciones de gran amplitud y conlleva un acercamiento de los niveles de energía.

2.3 Observación IR de las vibraciones moleculares

2.3.1 Consideraciones generales

Hasta ahora se ha repasado el fundamento físico de las vibraciones moleculares. Experimentalmente estas vibraciones se pueden medir si somos capaces de excitar los modos de vibración con una perturbación externa. Esta perturbación, como se ha comentado en la Introducción, se descubre que es la radiación IR. Esto es debido a que la energía que las moléculas necesitan absorber para saltar de un modo de vibración a otro entra dentro de la banda de energía de los fotones del IR. Estos poseen energías hf con frecuencia entre 120 y 0,3 THz, o bien, con longitudes de onda λ desde los 2,5 μm (infrarrojo cercano) a 1 mm (infrarrojo lejano).

Una magnitud importante en la espectroscopía es el número de onda, W , que se define como el inverso de la longitud de onda:

$$W = \frac{1}{\lambda} = \frac{f}{c} \quad (7)$$

En el espectro IR toma valores entre los 14000 y 10 cm^{-1} . Un resumen de las magnitudes de la banda IR se ve en la Tabla 1.

Tabla 1: Magnitudes que describen la banda IR del espectro electromagnético.

Magnitud/Unidad	Banda IR		
	IR cercano	IR medio	IR lejano
$\lambda/\mu\text{m}$	0.79 - 3.0	3.0 - (25-40)	(25-40) - 1000
W/cm^{-1}	14000 - 4000	4000 - (400-200)	(400-200) - 10

La absorción de energía se produce cuando los fotones del campo electromagnético tengan una energía igual a la diferencia energética entre niveles vibracionales de la molécula:

$$\Delta E_{vibr} = hcW \quad (8)$$

El resto de los fotones serán transmitidos. Hay una condición adicional para que la vibración de la molécula absorba energía IR. Si consideramos el operador momento dipolar D , el elemento de la matriz que conecta los estados con frecuencias ν y $\nu + 1$, esto es, $\langle \nu + 1 | D | \nu \rangle$, tiene que ser distinto de cero para que se produzca la absorción de IR. Esto ocurre cuando³:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial r} \right)_{r=r_e} \neq 0 \quad (9)$$

La interpretación física de esta condición es la siguiente: la absorción de energía se producirá cuando el campo electromagnético externo vibre con la misma frecuencia que el campo interno de la molécula, D . Sólo cuando el campo D oscile, es decir, cuando se vea *modulado* por la frecuencia de los modos normales de la molécula (o lo que expresa la condición (9), cuando cambie su magnitud con la vibración de los modos normales), se producirá un fenómeno de resonancia entre el campo externo y el interno. Las transiciones hacia el estado estacionario inmediatamente superior son las más intensas y son fruto de la oscilación armónica de la molécula. La anarmonicidad del potencial, sin embargo, provoca la *anarmonicidad eléctrica* del momento dipolar, lo que da lugar a transiciones hacia el segundo nivel de energía, $\nu + 2$, conocidas como segundos armónicos del espectro vibracional.

Esta regla de selección de las transiciones permitidas en las vibraciones moleculares implica, por ejemplo, que las moléculas diatómicas homonucleares (p.e, H_2) no son activas al infrarrojo. En general, las simetrías moleculares determinarán qué modos normales son o no activos. En consecuencia, normalmente se observan menos de los $3N-6$ modos vibracionales de una molécula N -atómica. Además, se ha comentado que algunos modos normales pueden presentar degeneración, lo que también contribuye a que se observen menos modos.

Ahora bien, ¿cómo son los espectros IR? La molécula sólo absorberá radiación con un número de onda que cumpla la ecuación (8). Si se incide con un haz en el espectro IR sobre una muestra que se quiere analizar y se representa la radiación transmitida frente al número de onda de la radiación incidente (transmitancia vs número de onda) se observarán, por tanto, bandas de absorción definidas para determinados W , que serán características de los enlaces de las moléculas que componen la muestra. El negativo de esta representación es un diagrama de picos de absorción (absorbancia vs número de onda). La obtención experimental de estos espectros se tratará más adelante.

³ Una discusión detallada puede verse en [26], página 356.

En términos generales, se distinguen dos zonas del espectro:

- **Zona de grupos funcionales:** los grupos funcionales son átomos o conjuntos de átomos enlazados entre sí que aparecen como radicales en las diferentes moléculas. Son responsables de la reactividad y propiedades físicas de numerosas moléculas. Existe una clasificación detallada de todos ellos y sus bandas de absorción se dan en una amplia franja que va de los 12500 a los 1600 cm^{-1} .
- **Zona de huella molecular:** es la zona más compleja del espectro. Aparece entre los 1600 y los 400 cm^{-1} y es exclusiva de cada molécula, por ello, también es denominada “zona de huellas dactilares”.

Hay otros aspectos del espectro IR que aportan información sobre la molécula: la intensidad de los picos de absorción y su anchura. La absorbancia $A(W)$ se define como el logaritmo decimal del inverso de la transmitancia, $T(W)$, siendo esta última el cociente entre la intensidad de radiación de la fuente y la que emerge de la muestra. Ambas magnitudes dependen del número de onda de la radiación incidente. La ley de Beer da una expresión analítica de ellas. Para una muestra mezcla, la absorbancia de la i -ésima componente es ([16], página 13):

$$A(W) = \alpha_i(W) l c_i \quad (10)$$

donde $\alpha_i(W)$ es el coeficiente de absorción de esa componente, c_i su concentración y l el camino recorrido por el haz dentro de la muestra. Es decir, la intensidad del pico que caracteriza un enlace depende de factores que atañen a la propia molécula (de su coeficiente de absorción para esa radiación y de la concentración molecular) y de factores externos a ella (el camino que recorre la luz en la muestra, diferente en cada técnica experimental).

La anchura de los picos depende del ambiente químico en el que encuentra la molécula, es decir, el tipo de enlaces intermoleculares que establece con su entorno. La intensidad y el número de estos enlaces dependerán de la localización de la molécula e influirán en las constantes de fuerza de los enlaces intramoleculares, produciendo un desviación o anchura de pico entorno al valor esperado de la frecuencia de vibración del enlace.

En cada una de las técnicas que se han utilizado el aspecto de los picos de absorción son diferentes. En el caso FTIR-ATR los espectros se han recogido en *modo absorbancia*, de manera que se visualizan picos centrados en el número de onda de la radiación absorbida en cada caso. El caso DRIFT es diferente, pues los espectros se recogieron en *modo Log(reflectancia)*. Esto es el logaritmo decimal de la reflectancia, que se define como el cociente entre la intensidad de la luz reflejada por la muestra y la intensidad de la luz emitida por la fuente. De esta manera, las bandas que nos interesan son bandas de absorción, es decir, picos invertidos centrados en el número de onda de la radiación absorbida. En la Figura 4 puede verse con detalle la forma de cada tipo de espectro y el análisis comparativo de los picos que se llevará a cabo a lo largo del trabajo. Es importante notar que los espectros DRIFT son un orden de magnitud menos intensos que los espectros ATR, como se explicará a continuación.

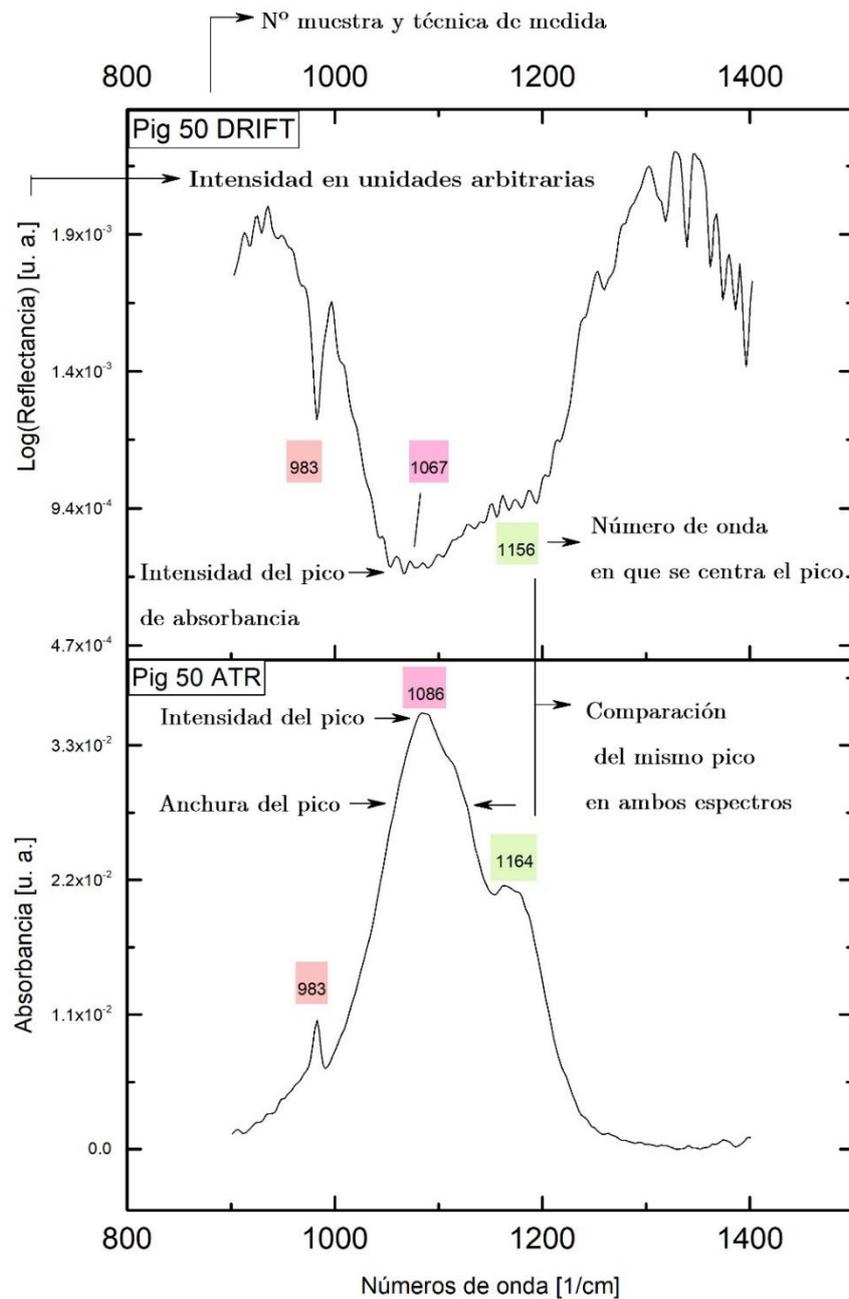


Figura 4: Detalle del pico del stretching asimétrico del grupo sulfato, fruto de la fotodegradación del CdS en el naranja de cadmio.

2.3.2 FTIR-ATR: Descripción de la técnica

La mayor parte de los espectrómetros utilizados en la actualidad son de tipo FT [23]. La parte fundamental de cualquier espectrómetro FTIR es un interferómetro. En este caso el interferómetro es de tipo Michelson. Éste es un dispositivo que divide el haz de radiación incidente en dos haces que siguen caminos diferentes y se recombina dando lugar a un patrón de interferencias. Consiste, en resumidas cuentas, en una lámina separadora y dos espejos planos. La lámina separadora divide el haz que llega de la fuente en dos haces perpendiculares de igual intensidad (en el caso ideal), que

viajan hacia sendos espejos y se reflejan en ellos, viajando de vuelta hasta la lámina donde interfieren entre sí. Uno de los espejos es móvil y modifica el camino óptico recorrido por uno de los haces, de manera que un haz llegará a la lámina con un desfase respecto al otro. Esto provocará interferencias constructivas y destructivas para determinadas longitudes de onda que variarán la intensidad de la radiación que llega al detector en función de la diferencia de camino óptico. Supongamos una fuente de IR monocromática de intensidad $I(W_0)$ para el número de onda W_0 . Para entender el fenómeno de interferencia que se produce en la lámina separadora hay que tener en cuenta los retardos que introducen en la luz las reflexiones en las diferentes superficies del interferómetro: 90° por la reflexión en la lámina separadora y 180° por la reflexión en los espejos. La diferencia de camino óptico es, según la Figura 5, $\delta = 2(OM - OF)$. Cuando la luz se recombina en la lámina separadora hay una parte de la luz que se dirige al detector y otra que vuelve a la fuente. Ambas son equivalentes y se suele estudiar únicamente la del detector, pero podría estudiarse la que viaja hacia la fuente separándola de la luz emitida. En cuanto a la luz que viaja hacia el detector, cuando $\delta = 0$, tanto el haz que llega del espejo fijo como del espejo móvil sufren una reflexión en la lámina separadora y una reflexión en el espejo antes de recombinarse, por lo que ambas llegan con un desfase de 270° y se combinan constructivamente. Para la luz que viaja hacia la fuente, la luz que llega del espejo fijo lleva un desfase de 360° (reflexión en lámina separadora + reflexión en espejo + reflexión en lámina separadora), mientras que la que viene del espejo móvil únicamente lleva un desfase de 180° , puesto que la transmisión a través de la lámina no produce desfase. Se combinan en oposición de fase. Esta es la situación de *interferencia constructiva*: todos los fotones iniciales pasan al detector, que registra una intensidad $I(W_0)$, y ninguno a la fuente. Si se introduce un $\delta = \frac{\lambda_0}{2}$ desplazando el espejo móvil una distancia $\frac{\lambda_0}{4}$, en el camino hacia el detector se recombinan dos haces en oposición de fase y en el camino hacia la fuente dos haces en fase, siguiendo la descripción anterior. Esta es la situación de *interferencia destructiva*: ningún fotón pasa al detector ya que todos pasan hacia la fuente. Se cumple así el principio de conservación de la energía: la energía no se destruye, sino que se divide entre el detector y la fuente de manera controlada por el interferómetro. Así, para desplazamientos intermedios del espejo móvil parte de la intensidad $I(W_0)$ pasará hacia la fuente y parte hacia el detector. Si el espejo móvil se mueve a velocidad constante, la señal en el detector será una onda cosenoidal con un pico de intensidad $I(W_0)$ cada vez que se introduzca un retardo $\delta = n \lambda_0$.

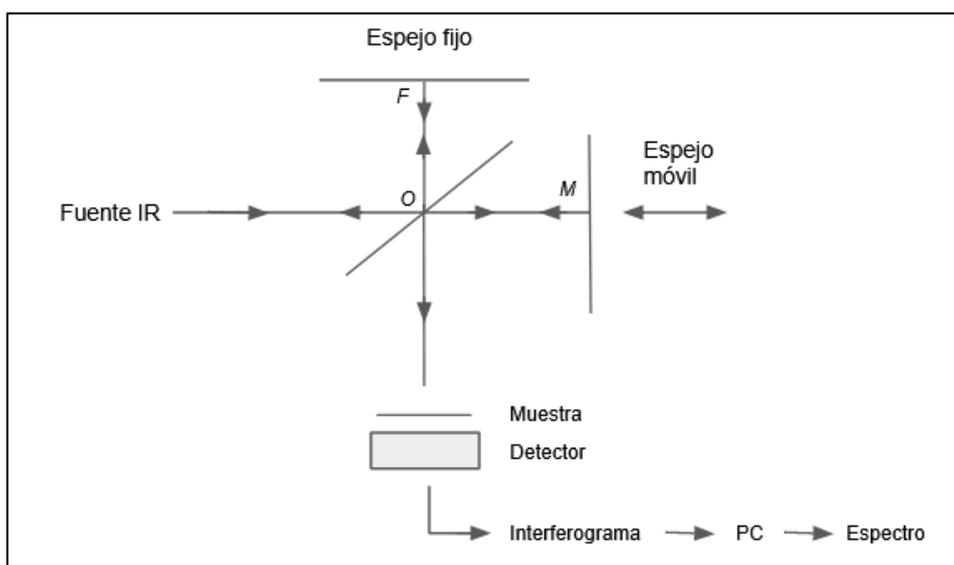


Figura 5: Esquema de espectrómetro FTIR.

En un interferómetro real la lámina separadora no divide el haz incidente en dos haces de exactamente la misma intensidad, y esta respuesta depende de la frecuencia. Además, la respuesta de los amplificadores que poseen los detectores también depende de la frecuencia.

Por tanto, la función del interferograma que registra detectores del tipo ([16], página 23):

$$S(\delta) = B(W_0)\cos(2\pi W_0\delta) \quad (11)$$

donde $B(W_0)$ es la intensidad dada por la fuente con las modificaciones propias de las características del interferómetro.

El espectro IR de la señal del detector se halla calculando la transformada de Fourier (FT) de la ecuación (11). Así se tiene la intensidad de la señal en función del número de onda (cm^{-1}). En el caso de los espectrómetros IR, la fuente es multicromática y se necesitan algoritmos avanzados⁴ para calcular la FT del interferograma producido, más complejo.

Como es lógico, si no situamos ninguna muestra en el interferómetro, no podemos visualizar su espectro. La muestra ha de colocarse entre la lámina separadora y el detector, como se observa en la Figura 5. Así, la muestra absorberá radiación a determinadas frecuencias, cuyos picos no aparecerán en espectro que realiza el ordenador. En la pantalla del ordenador se visualizará el espectro de transmisión (ausencia de los picos característicos de la muestra) o de absorción (el negativo del espectro anterior). Cada pico tendrá su máximo en un número de onda que permitirá determinar qué enlace molecular es responsable de la absorción.

Este tipo de espectrómetros utilizan un láser monocromático de He-Ne del que recogen simultáneamente su interferograma, cuyos ceros sirven para definir los puntos entre los que se programa el desplazamiento del espejo ($\lambda_{\text{He-Ne}}/2 = 316,4 \text{ nm}$, determina el mínimo desplazamiento posible, [27] página 51). La distancia Δx entre estos dos puntos determina la resolución del espectrómetro, ΔW :

$$\Delta W = \frac{1}{2\Delta x} \quad (12)$$

Así, cuanto mayor resolución queramos en la frecuencia mayor tendrá que ser la distancia entre puntos de retardo ([1], página 56).

Las fuentes de luz que se utilizan en los espectrómetros en el IR medio (MIR) tienen que adaptarse al detector, al amplificador y al conversor analógico-digital utilizados, para no saturarlos [16]. Idealmente, un cuerpo negro de alta temperatura es la fuente ideal para el MIR, pues la densidad de energía espectral aumenta con la temperatura, pero esta se tendrá que ajustar para no saturar el detector. La fuente más común en los espectrómetros FTIR es una varilla resistiva de carburo de silicio, comercialmente conocida como *Globalar*, operando en torno a 1300 K, de manera que emiten luz de longitud de onda con un máximo de emisión entre 4 y 15 μm [16]. La técnica FTIR es muy rápida porque permite medir simultáneamente en todo el rango de emisión, y no discretamente, longitud de onda a longitud de onda, como ocurre en los espectrómetros dispersivos [23].

El detector suele ser de tipo térmico, es decir, de un material capaz de detectar los cambios de temperatura. El tiempo de respuesta de este material tiene que ser menor a 1 ms, ha de tener una respuesta lineal y funcionar cerca de la temperatura ambiente, condiciones que cumplen los bolómetros piroeléctricos [16]. Son materiales ferroeléctricos que presentan una amplia polarización

⁴ El algoritmo comúnmente utilizado se denomina *Fast Fourier Transform*. Puede consultarse en [16], Sección 4.2.

eléctrica espontánea por debajo de su temperatura de Curie [16]. Los detectores más utilizados son los DTGS (*deuterated triglycine sulfat*e) que tienen una temperatura de Curie entorno a los 49°C [16].

2.3.2.1 ATR

Constituye un dispositivo experimental para facilitar la interacción del IR que llega del interferómetro con la muestra en cuestión. Se trata de aprovechar el fenómeno de onda evanescente que produce un haz de luz que se refleja en reflexión total en la superficie de separación entre un medio 1 y un medio 2. El medio 1 es por el que viaja la luz incidente, con índice de refracción n_1 , y el medio 2 es la muestra que queremos caracterizar, con n_2 tal que $n_1 > n_2$ (condición necesaria para la reflexión total). En la capa de separación, las componentes eléctrica y magnética no sufren una discontinuidad brusca, sino que penetran en el medio 2 una cierta distancia antes de reflejarse. La onda reflejada, además de ser menos intensa que la onda incidente debido a las pérdidas causadas en la reflexión, transporta información del medio en el que ha penetrado: se habrán absorbido determinadas frecuencias. A partir de aquí el tratamiento es el mismo que el que se hace con la señal transmitida por una muestra.

En el dispositivo ATR el medio 1 se suele llamar medio de reflexión interna. Sobre él que se coloca la muestra a analizar (medio 2). El medio 1 ha de ser necesariamente transparente a la radiación IR y ha de tener forma de prisma que permita sucesivas reflexiones internas, como se ve en la Figura 6. En nuestro caso es un cristal de zafiro.

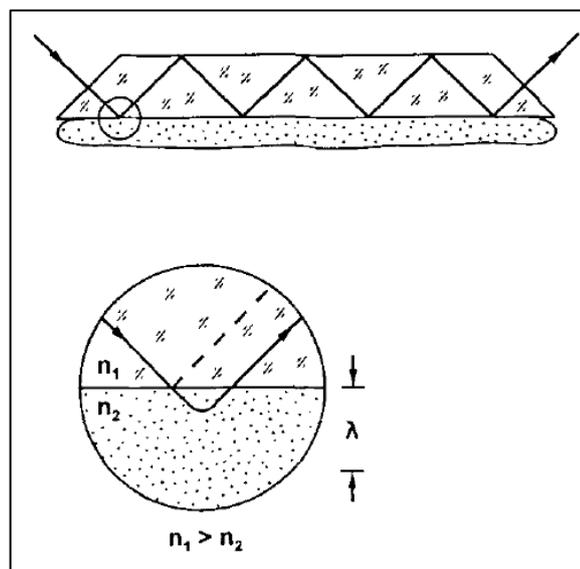


Figura 6: Esquema de ATR con múltiples reflexiones internas. Imagen extraída de [2], página 576.

La distancia de penetración d_p se define como la distancia necesaria para que la amplitud del campo eléctrico decaiga en un factor de e^{-1} respecto a su valor inicial. Su expresión analítica se escribe en función del ángulo de reflexión total y el índice del medio interno y externo como ([23], página 593):

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi\sqrt{\sin^2\phi_1 - n_2^2/n_1^2}} \quad (13)$$

donde $\lambda_1 = \lambda/n_1$ es la longitud de onda efectiva en el medio 1 y ϕ_1 es el ángulo de incidencia, mayor que el ángulo crítico de reflexión total.

La resta que aparece entre corchetes se interpreta como una diferencia angular, pues el cociente de índices de refracción define el seno del ángulo crítico. De esta manera, se observa como la distancia de penetración crece fuertemente cuando nos aproximamos al ángulo crítico, a partir del cual se produce la refracción, donde la onda pasa íntegramente al segundo medio.

Toda sustancia que haga buen contacto con el medio auxiliar es candidata de ser analizada en ATR. El equipo dispone de una pequeña prensa para garantizar el contacto entre ambos medios, que es necesario accionar para realizar la medida. Este dispositivo limita el tipo de muestras que pueden ser analizadas, pues tienen que depositarse en pequeña cantidad y a ser posible en forma de polvo, en el caso de los sólidos. Los pigmentos son ideales para esta técnica.

2.3.3 DRIFT: Descripción de la técnica

Cuando cualquier radiación se emite contra una muestra, esta puede ser absorbida, transmitida, reflejada directamente por reflexión especular, reflejada internamente hasta escapar o difundida por dispersión en todas las direcciones. Los tres últimos casos permiten adquirir espectros de materiales sólidos sin toma de muestras.

Un espectrómetro DRIFT combina el fenómeno de la reflexión difusa (DR) con el análisis FTIR explicado anteriormente. El dispositivo experimental consta de un espectrómetro FTIR como el esbozado en la Figura 5, más un módulo de DR que permite la interacción por radiación difusa entre el IR que llega del espectrómetro y la muestra.

La luz incidente sobre superficies inhomogéneas (como el polvo) de grano menor que su longitud de onda puede reflejarse especularmente pero también penetrar en la muestra y ser difractada en los bordes de las partículas de polvo hasta emerger, mezclándose con la luz reflejada en un principio ([27], página 78). Es en las múltiples difracciones cuando las moléculas del material absorben la luz correspondiente, de manera que el haz resultante contiene la información química de la muestra. Para tener una señal medible es necesario que el medio no sea muy absorbente, por lo que se suele rebajar la concentración del material con polvo de materiales no absorbentes en el IR, como el KBr o el KCl. Aun así, en el MIR la DR es muy débil, pues todos los materiales absorben en esta franja, y sólo se pueden obtener espectros útiles gracias a la alta resolución que aporta el interferómetro FTIR ([27], página 80).

La principal fuente de distorsiones en los espectros DRIFT es precisamente la mezcla entre la luz difractada por las partículas de la muestra y la luz reflejada directamente, que distorsiona el espectro al ser más intensa. Para evitar esta contribución por reflexión total existen diferentes opciones en el dispositivo experimental, dependiendo de la franja del espectro electromagnético con la que se esté trabajando. Para el MIR una opción es recoger la luz difusa mediante espejos colectores situados

fuera del plano óptico que forman el haz incidente y el haz que emerge por reflexión total ([27], página 80). Así, la contribución de luz por reflexión total que se adquiere es mucho menor.

Con todo, es inevitable recoger en la DR una parte de luz especular. Esta contribución da lugar a dos distorsiones diferentes en el espectro DR [15]. Atendiendo a las ecuaciones de Fresnel, la reflectancia especular R_s se puede expresar en función del índice de refracción n y del coeficiente de absorción α como:

$$R_s = \frac{(n - 1)^2 + \alpha^2}{(n + 1)^2 + \alpha^2} \quad (14)$$

Dependiendo del valor de α aparecen diferentes distorsiones en el espectro DR. Si $\alpha < 1$ aparecen formas de tipo *derivativo*, siendo comunes de moléculas orgánicas. Si $\alpha \gg 1$ aparecen las bandas *reststrahlen* (en alemán, rayos residuales), situadas en números de onda en los que se da una reflectancia especular muy alta que enmascara la posible absorción de esa energía por parte de la muestra. En equipos DRIFT de mano se han probado configuraciones experimentales distintas para evitar las bandas *reststrahlen*, obteniendo buenos resultados [22,28]. La clave es evitar la configuración $0^\circ - 0^\circ$ (en la que la luz es emitida perpendicularmente a la superficie de la muestra y es recogida en esa misma dirección). Se han probado configuraciones $0^\circ - 45^\circ$, donde la luz reflejada se recoge en un cono de 45° en torno a la dirección de emisión.

El espectro DRIFT presenta una peculiaridad interesante respecto al espectro ATR. Como es fruto de múltiples difracciones en la muestra, presenta combinaciones de modos de vibración y sobretonos (múltiplos enteros de modos de vibración fundamentales), siendo bandas más intensas que las correspondientes a vibraciones fundamentales y muy valiosas a la hora de diferenciar sustancias similares [15]. Por el contrario, las distorsiones previamente mencionadas inducen efectos como la inversión de algunas bandas de absorción o su presencia en formas de tipo *derivativo*, haciendo que la interpretación de espectros DRIFT sea en muchos casos compleja. Es por ello por lo que las asignaciones propuestas en este trabajo para los espectros DRIFT de materiales para los que no existen resultados previos en la bibliografía deben considerarse como hipótesis, que deberán ser confirmadas con trabajos futuros.

2.3.4 Colorimetría: Descripción de la técnica

Se calcula que el ser humano puede distinguir hasta 10 millones de colores [29]. ¿Cómo se puede describir el color de manera que se incluya toda esta fenomenología? Es una tarea complicada de la que se encarga la colorimetría, un campo que tiene por objeto de estudio la energía electromagnética en cuanto a la producción de sensación de color [29]. En la observación del color intervienen tres elementos básicos: el observador, el objeto del que se quiere determinar su color y la luz que lo ilumina. El color no existe sin uno de estos tres elementos. Por tanto, para hablar del color se necesita especificar, por un lado, bajo qué tipo de luz hablamos. La Comisión Internacional de Iluminación (CIE por sus siglas en francés) establece unos iluminantes patrones denominados A, B, C, D_{65} y E. En este caso nos interesa el D_{65} , que representa la luz de día correspondiente a una temperatura de color de 6540 K. Esa luz ilumina el objeto del que queremos saber su color y se puede medir una curva espectral de reflectancia en función del número de onda, característica de ese objeto. Son los conos y bastones del observador los que convierten esa señal en impulsos nerviosos que el cerebro interpreta. Para terminar de definir el color se necesita, por tanto, establecer un *observador patrón* a través de unas curvas de sensibilidad espectral que sean una media de la

respuesta humana a las diferentes longitudes de onda. La comisión CIE estableció un observador patrón en 1931 (CIE 1931 2°) y otro en 1964 (CIE 1964 10°).

Con estos tres ingredientes se puede pasar a medir y clasificar toda esa *fenomenología* del color. Desde el Renacimiento se conoce como con tres colores bien elegidos se puede reproducir prácticamente la totalidad de los colores que se observan en la naturaleza. Igualmente ocurre con tres luces espectrales puras. Además, son tres los atributos de percepción visible o atributos psicológicos del color: la claridad, el tono y la saturación [30]. En este sentido se puede decir que el color es un *objeto tridimensional*, y es en lo que se basa el álgebra del color, que trata de establecer sistemas de especificación de color en un espacio tridimensional. Se trata de reproducir el color de una luz a partir de tres luces monocromáticas concretas, variando su intensidad hasta que los colores se igualen. Se establece así una ecuación tricromática en las que los coeficientes de cada componente de luz monocroma son magnitudes fotométricas y serán, después de multiplicarse por el iluminante y el observador patrón, las coordenadas del espacio de color [29,30] Existen varios sistemas de color relacionados entre sí mediante cambios de coordenadas, como el RGB, y el CIE ($L^* a^* b^*$). El RGB utiliza tres luces primarias situadas en 700 nm (R), 546,1 nm (G) y 453,8 nm (B). Los coeficientes de cada componente varían de 0 a 255, siendo el (0, 0, 0) el negro y el (255, 255, 255) el blanco. El CIE ($L^* a^* b^*$) define L^* como la medida de la luminosidad, desde 0 (negro) a 100 (blanco), mientras que a^* y b^* son las coordenadas cromáticas, es decir, a^* toma valores desde el verde (negativo) al rojo (positivo) y b^* va del azul (negativo) al amarillo (positivo), siendo todas adimensionales [31]. En este sistema se pueden comparar la luminosidad entre pigmentos según:

$$\Delta L^* = L_i^* - L_j^* \quad (15)$$

donde la diferencia de color como la distancia entre dos puntos en el espacio $L^* a^* b^*$:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (a_i^* - a_j^*)^2 + (b_i^* - b_j^*)^2} \quad (16)$$

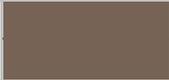
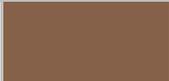
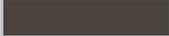
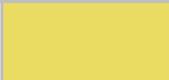
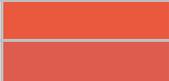
3 Materiales y métodos

3.1 Materiales utilizados

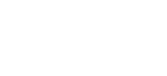
Se han analizado un total de 65 pigmentos históricos que se detallan a continuación en la Tabla 2. Están agrupados por colores y las columnas recogen la siguiente información: número de muestra asignado en el laboratorio, nombre que se les ha dado históricamente, composición química y coordenadas RGB de color.

Tabla 2: Lista de los pigmentos históricos que se han caracterizado.

Color	Nº	Pigmento	Composición química	Coordenadas RGB
Blanco	53	Calcita	Carbonato cálcico, CaCO_3	(250, 246, 246)
	3	Blanco España	Dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	(233, 230, 223)
	1	Albayalde	Cerusita, PbCO_3	(235, 233, 232)
			Hidrocerusita, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	
	52	Baritina	Sulfato bórico, BaSO_4	(245, 242, 236)
	13	Blanco litopón	Baritina, BaSO_4	(232, 232, 227)
			Sulfuro de zinc, ZnS	
	51	Yeso	Sulfato cálcico dihidratado, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(247, 241, 240)
	2	Blanco de zinc	Óxido de zinc, ZnO	(239, 236, 231)
	10	Blanco de titanio	Óxido de titanio, TiO_2	(241, 241, 243)
	54	Alúmina	Óxido de aluminio, Al_2O_3	(244, 242, 239)
63	Oxalato cálcico	Oxalato de calcio, CaC_2O_4	(240, 239, 238)	
64	Sal de Rochelle	Tartrato sódico-potásico, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(252, 248, 243)	
Ocre	28	Ocre superior	Goethita, FeOOH	(214, 161, 95)
	4	Ocre claro	Goethita, FeOOH	(195, 152, 115)
			Cuarzo, SiO_2	
Calcita, CaCO_3				
Siena	26	Siena natural	Goethita, FeOOH	(188, 139, 87)
			Hematite, Fe_2O_3	
			Calcita, CaCO_3	
	8	Siena tostada	Hematite, Fe_2O_3	(133, 94, 94)
			Cuarzo, SiO_2	
			Calcita, CaCO_3	
	30	Siena calcinada	Goethita, FeOOH	(133, 92, 84)
			Hematite, Fe_2O_3	
			Magnetita, Fe_3O_4	
Calcita, CaCO_3				
Sombra	24	Sombra natural	Goethita, FeOOH	(118, 99, 86)

	14	Sombra tostada	Cuarzo, SiO ₂	(111, 86, 83)	
			Calcita, CaCO ₃		
			Hematite, Fe ₂ O ₃		
			Goethita, FeOOH		
	29	Sombra calcinada	Cuarzo, SiO ₂	(148, 101, 79)	
			Calcita, CaCO ₃		
			Goethita, FeOOH		
			Hematite, Fe ₂ O ₃		
	48	Óxido de hierro pardo	Magnetita, Fe ₃ O ₄	(134, 97, 73)	
			Goethita, FeOOH		
			Hematite, Fe ₂ O ₃		
	27	Tierra cassel	Materia orgánica	(74, 67, 61)	
Amarillo	55	Aureolina	Amarillo de cobalto, K ₃ [Co(NO ₂) ₆] · H ₂ O	(175, 97, 62)	
	59	Oropimente	Oropimente, As ₂ S ₃	(233, 181, 120)	
	23	Amarillo de zinc	Cromato de zinc y potasio hidratado, K ₂ ZnO(CrO ₄) ₄ · 3H ₂ O	(234, 220, 99)	
	38	Amarillo de estroncio	Cromato de estroncio, SrCrO ₄	(255, 206, 0)	
			Baritina, BaSO ₄		
	57	Amarillo de cromo puro	Cromato de plomo, PbCrO ₄	(247, 169, 32)	
	45	Amarillo de cromo	Cromato de plomo, PbCrO ₄	(254, 216, 122)	
			Calcita, CaCO ₃		
9	Óxido de hierro amarillo sintético	Goethita, FeOOH	(212, 160, 89)		
Naranja	36	Naranja de cromo	Cromato básico de plomo, Pb ₂ O ₂ CrO ₄ .	(220, 92, 68)	
	50	Naranja de cadmio	Sulfuro de cadmio, CdS	(234, 89, 62)	
Rojo	35	Escarlata de molibdeno	Cromato y molibdato de plomo, Pb(Cr ₁₉ Mo ₁₁)O ₄	(221, 92, 77)	
			Baritina, BaSO ₄		
	58	Minio (Plomo rojo)	Tetróxido de plomo, Pb ₃ O ₄ .	(247, 122, 78)	
	6	Rojo cadmio	Sulfoseleniuro de cadmio, Cd(S, Se)	(193, 58, 75)	
	62	Cinabrio	Cinabrio, HgS	(227, 66, 52)	
	42	Bermellón	Cinabrio, HgS	(218, 98, 111)	
			Calcita CaCO ₃		
			Baritina BaSO ₄		
34	Carmín	Acido carmínico, C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	(192, 101, 112)		
		Calcita CaCO ₃			
		Yeso, Ca(SO ₄) ₂ · 2H ₂ O			
18	Carmín intenso	Ácido carmínico, C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	(195, 66, 105)		
		Calcita, CaCO ₃			

			Baritina, BaSO ₄		
	43	Rojo normal	Ácido kermésico, C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃ Calcita CaCO ₃	(207, 102, 114)	
	47	Rojo kermes	Ácido kermésico, C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃ Baritina, BaSO ₄	(194, 43, 59)	
	61	Quinalizarina	1,2,5,8-Tetrahidroxiantraquinona, C ₁₄ H ₈ O ₆ .	(157, 64, 55)	
	12	Magenta	Fucsina, C ₂₀ H ₁₉ N ₃ Calcita CaCO ₃ Baritina, BaSO ₄	(186, 76, 136)	
	11	Óxido de hierro rojo sintético	Hematite, Fe ₂ O ₃	(147, 77, 76)	
	22	Tierra roja	Hematite, Fe ₂ O ₃	(142, 90, 94)	
	31	Almagre	Hematite, Fe ₂ O ₃	(139, 70, 67)	
Verde	37	Verde ftalo medio	Ftalocianina de cobre policloro, C ₃₂ H ₁₆ CuN ₈ Cl ₁₅ Calcita, CaCO ₃ Baritina, BaSO ₄	(97, 163, 116)	
	44	Verde cromo permanente	Cromato de plomo, PbCrO ₄ Ftalocianina de cobre, Cu(C ₃₂ H ₁₆ N ₈) Calcita, CaCO ₃ Barita, BaSO ₄ Yeso, Ca(SO ₄) ₂ · 2H ₂ O	(91, 182, 142)	
	49	Verde cobalto	Óxido de hierro y cobalto, (CoFeO ₂)O ₄ Óxido de cobalto y zinc, CoO · nZnO Baritina, BaSO ₄	(70, 143, 99)	
	39	Verde esmeralda	Aceto-arsenito de cobre, Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · 3Cu(AsO ₂) ₂ Calcita, CaCO ₃ Baritina, BaSO ₄	(91, 195, 181)	
	19	Verde esmeralda oscuro	Aceto-arsenito de cobre, Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · 3Cu(AsO ₂) ₂ Calcita, CaCO ₃ Baritina, BaSO ₄	(0, 142, 121)	
	17	Verde intorsol	Baritina, BaSO ₄	(36, 58, 63)	
	Azul	56	Azurita	Carbonato de cobre, Cu(OH) ₂ · 2(CuCO ₃)	(0, 127, 255), [32]
20		Azul ultramar	Lazurita, (NaCa) ₈ (AlSiO ₄) ₆ (SO ₄ , S, Cl) ₂	(64, 0, 255), [33]	
46		Azul ftalocianina	Ftalocianina de cobre, Cu(C ₃₂ H ₁₆ N ₈) Calcita, CaCO ₃	(100, 171, 216)	

Violeta	5	Violeta ultramar	Lazurita, (NaCa) ₈ (AlSiO ₄) ₆ (SO ₄ , S, Cl) ₂	(150, 123, 185)	
	40	Violeta de manganeso	Fosfato de amonio y manganeso, Mn(NH ₄) ₂ P ₂ O ₇	(187, 165, 214)	
			Calcita, CaCO ₃		
16	Violeta oscuro	Fosfato de cobalto, Co ₃ (PO ₄) ₂	(85, 77, 126)		
Negro	60	Negro marte	Magnetita, Fe ₃ O ₄	(109, 109, 100)	
	25	Negro viña	Magnetita, Fe ₃ O ₄	(113, 107, 108)	
	33	Óxido de hierro negro sintético	Magnetita, Fe ₃ O ₄	(76, 67, 69)	
	32	Negro marfil	Carbón, C	(57, 57, 61)	
			Hidroxiapatito, Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH		
	15	Negro de humo	Carbón, C	(68, 63, 72)	
65	Lignito	Carbón, C	(66, 64, 66)		

3.2 Métodos experimentales

3.2.1 ATR-FTIR: Procedimiento experimental y tratamiento de datos

Los pigmentos se analizaron, en primer lugar, con un espectrómetro FTIR-ATR. Se utilizaron dos dispositivos: un espectrómetro de banco Bruker Alpha y un espectrómetro portátil Bruker Tensor 27, ambos con resolución en un rango de W entre los 4000 y los 600 cm⁻¹, esto es, en el IR medio (MIR).

Estos espectrómetros permiten tomar una medida de referencia en la cual se puede registrar un espectro con el que se compararán el resto de las medidas. En nuestro caso el canal *Background* nos permitió sustraer el espectro del ambiente del laboratorio al de los pigmentos, midiéndolo aproximadamente una vez cada tres espectros. El software que utiliza el espectrómetro Bruker para controlar el dispositivo y dibujar los espectros es el programa OPUS, que permite seleccionar el tipo de espectro que se quiere representar, el número de escáneres que se promediarán para dibujar el espectro, el canal de medida, visualizar los espectros y manipularlos, etc. Se seleccionó un promediado de 24 escáneres. Se tomaron tres espectros de cada muestra, cada uno de ellos de un área diferente de la muestra de cada pigmento para garantizar que el espectro obtenido es significativo del pigmento y no de una traza o impureza local.

En cuanto al tratamiento de datos, la única operación que se llevó a cabo con este software fue sustraer el ruido de la línea base del espectro, introducido por la presencia de dióxido de carbono ambiental en el rango 2500-2150 cm⁻¹ [16]. Se sustrajeron con el comando *straight line generation*. Posteriormente los datos se trataron con el programa de análisis espectral *Spectragryph*. Con él se sustrajo la línea base que pudiese quedar y se obtuvieron las posiciones de los picos en cada uno de los tres espectros de cada pigmento, de manera que la posición que se presenta en el trabajo es un promedio de las tres tomas. Por último, se eligió el mejor espectro de las tres tomas para dibujarlo con el programa *Origin*, y elaborar las gráficas de este trabajo.

3.2.2 DRIFT: Procedimiento experimental y tratamiento de datos

Las medidas en reflectancia difusa se realizaron añadiendo el módulo ERM (External Reflection Module) al espectrómetro portátil Bruker Tensor 27. Así, el dispositivo se transforma en un espectrómetro DRIFT en el que la muestra se sitúa fuera, enfrentada al orificio de salida de la luz IR. Para iniciar las medidas el espectrómetro necesita realizar una toma de un material de referencia, que viene a ser un cabezal recubierto de oro que incluye el dispositivo. Es necesario iniciar el software con el cabezal puesto, de manera que el dispositivo se calibra automáticamente. Para iniciar las medidas se cambia el cabezal de referencia por el cabezal que permite la salida del IR a través de un orificio circular, enfrente del cual se situará la muestra. El módulo ERM incluye una cámara que permite enfocar la muestra con precisión. Las características del dispositivo sólo permitían una disposición del tipo $0^\circ - 0^\circ$.

La preparación de las muestras se llevó a cabo prensando manualmente el pigmento entre dos porta-láminas de manera que se adhiriese a uno de ellos. Esta preparación se situó delante de la salida IR del módulo ERM, se enfocó con la cámara a través del ordenador y se tomó la medida con el programa OPUS. Se seleccionó un promediado de 24 escáneres. Se tomaron dos espectros de cada muestra, volviendo a realizar la preparación anterior antes de cada toma para garantizar una medida representativa. Durante la experiencia se observó que el dispositivo podía llegar a rechazar una gran cantidad de espectros y dedicar más tiempo del habitual en alcanzar los 24 escáneres. En estos casos, se detuvo la tarea pasados los 12 escáneres rechazados para volver a preparar la muestra.

El tratamiento de datos que se llevó a cabo con estos espectros fue idéntico al realizado en el caso ATR.

Como el pigmento prensado sobre el portamuestras es poroso, la luz puede penetrar en el portamuestras y difundirse hacia el detector. Además, a diferencia de lo que ocurría en ATR, aquí no es sencillo limpiar la zona del espectro correspondiente al CO_2 ambiental sin dañar el espectro global, por lo que no se sustrajo el ruido ambiental y su huella también aparecerá en los espectros. Con todo, el espectro resultante es la suma del espectro del pigmento, del espectro del CO_2 ambiental y del espectro del portamuestras. Para poder diferenciar los picos del pigmento del resto se midió el espectro del portamuestras por separado. El espectro se puede ver en la Figura 7. Destacan los picos en 2339 y 2361 cm^{-1} , que aparecen en todos los espectros DRIFT analizados, que están dentro de la banda vibracional típica del CO_2 .

A lo largo del trabajo se ha observado como el DRIFT es más sensible que el modo ATR a las trazas de aglutinantes que aparecen en los espectros y que a simple vista no se esperaba encontrar. En algunos espectros ATR también aparecen, lo que confirma su presencia, pero sólo en aquellos en los que la intensidad relativa entre los picos de las sustancias predominantes y los picos de las sustancias residuales es pequeña. Con esto se concluye que, para nuestros materiales y método experimental, el espectro DRIFT produce intensidades relativas parecidas entre componentes abundantes y componentes escasas y permite detectar trazas de material.

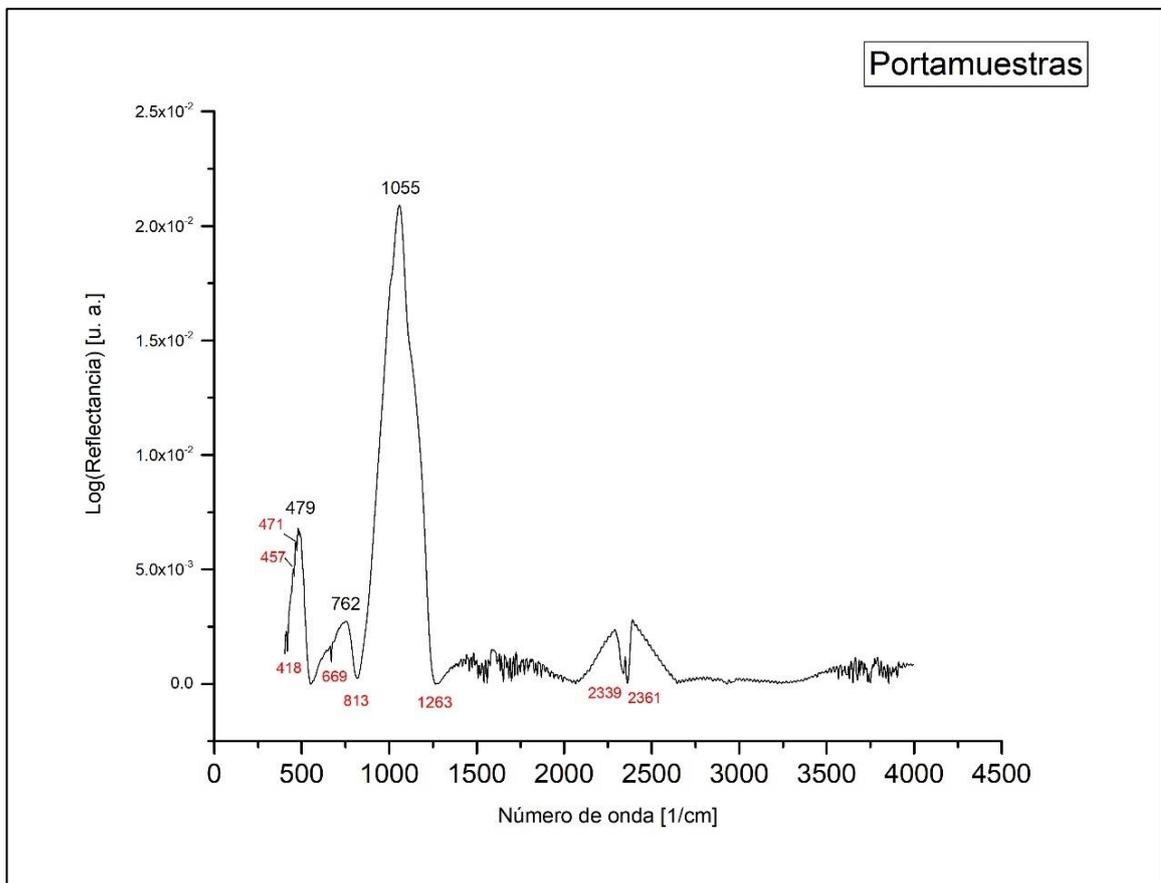


Figura 7: Espectro DRIFT del portamuestras. En rojo están los números de onda de las bandas de absorbancia. En negro los de las bandas de reflectancia.

3.2.3 Colorimetría: Procedimiento experimental y tratamiento de datos

Un colorímetro es un dispositivo triestímulo que utiliza filtros rojos, verdes y azules para imitar la respuesta del ojo humano a la luz [30].

En nuestro caso la medida del color de cada pigmento se realizó con el colorímetro Colourpin SE (NCS Color AB, USA). Es un colorímetro de mano que requiere de un smartphone y la aplicación Colourpin para funcionar. Se conecta por Bluetooth y el colorímetro envía las coordenadas de color medidas a la aplicación. Antes de tomar medidas es necesario calibrar el colorímetro con el cabezal de calibración. Se seleccionó el observador patrón CIE 1931 2° y el iluminante D_{65} . Para tomar la medida se ha de colocar en contacto con la muestra. Tiene un canal de muestra y un canal estándar que compara dando el valor de ΔE_{ab}^* entre ellos. Se tomaron cuatro medidas de cada pigmento procurando que ΔE_{ab}^* fuera lo suficientemente bajo como para que el dispositivo indicase que no eran distinguibles para el ojo humano. De esas cuatro medidas se obtuvo la media para dar las coordenadas L^* a^* b^* que se presentan en el trabajo. Con ellas y la ayuda de un conversor online de coordenadas [34], se obtuvieron las coordenadas RGB. Las muestras 20, 56 y 62 no tenían suficiente pigmento para realizar la medida, por lo que las coordenadas que se presentan se extraen de la bibliografía. Los resultados se muestran ordenados por colores en tablas y gráficas en el apartado correspondiente.

4 Resultados experimentales

La caracterización de los pigmentos que se ha llevado a cabo se presenta a continuación organizada en las gráficas de los espectros y las tablas con la asignación de modos vibracionales correspondiente. Esta asignación se ha realizado mediante búsqueda bibliográfica y comparación con los resultados de la literatura, de manera que las fuentes principales a partir de las cuales se ha caracterizado cada pigmento aparecen incluidas en las tablas. En las gráficas se observan los espectros ATR y DRIFT en una comparativa de ambas técnicas por colores, utilizando el mismo color en los picos correspondientes a la misma vibración.

La notación vibracional que se ha utilizado se detalla en la Tabla 3. Además, se ha utilizado la notación habitual para indicar cualitativamente la intensidad de cada pico, de manera que vw = muy débil, w = débil, m = medio, s = fuerte, vs = muy fuerte, sh = hombro y b = ancho.

Tabla 3: Notación espectroscópica utilizada.

Notación	Significado
$\nu_{\text{sim}}, \nu_{\text{asim}}, \nu$	Tensión o <i>stretching</i> , simétrico, antisimétrico y sin especificar.
δ	Flexión o <i>bending</i> dentro del plano (<i>scissoring</i>)
β	Flexión o <i>bending</i> fuera del plano (<i>wagging</i> o <i>twisting</i>)
τ	Torsión o <i>rocking</i>

Con el objetivo de respetar la extensión recomendada para los Trabajos Fin de Grado, en este apartado de resultados se incluye únicamente la discusión de resultados para los pigmentos blancos, mientras que la discusión de los resultados para el resto de los pigmentos puede encontrarse en el Anexo.

4.1 Pigmentos blancos

*Esta mañana todos los tejados son blancos
como las casas blancas de un pueblo andaluz
y la tierra es blanca como la arena blanca de una playa virgen
sin hoteles en la costa
y solo hay espuma de mar*

enredada entre los pies

María Domínguez del Castillo, El polvo de las urnas

El color blanco se ha utilizado en el arte desde la Antigüedad. La molienda de minerales como calcita, dolomita o yeso fue la forma primaria de crear un pigmento representativo de este color. Pero la síntesis específica de un pigmento blanco también se remonta a las primeras civilizaciones. El Albayalde o blanco de plomo es un pigmento sintético que se utilizó durante la Antigüedad y la Edad Media y no se dejó de usar hasta el siglo XIX, cuando se sustituyó por el blanco de zinc y, posteriormente, por el blanco de titanio [35]. Las propiedades plásticas del blanco de plomo son

buenas, sobre todo por la rapidez de secado, pero es tóxico. Ya en 1782, Guyton de Morveau reconoce a la barita como un buen sustituto para el blanco de plomo. Los nuevos compuestos que se descubren y se sintetizan con la revolución industrial permiten crear pigmentos blancos inocuos y con buenas propiedades plásticas que se usan hasta nuestros días [9].

Los pigmentos blancos analizados se presentan aquí ordenados según su composición química, distinguiendo tres grupos. Los que están formados por un catión metálico unido al grupo carbonato: calcita, dolomita y blanco de plomo; los que están formados por un catión metálico unido al grupo sulfato: baritina, blanco litopón y yeso; otros: blanco de zinc, blanco de titanio, alúmina, oxalato cálcico y sal de Rochelle. Todos son pigmentos inorgánicos salvo el oxalato cálcico y la sal de Rochelle que tienen ligandos orgánicos (oxalato y tartrato).

4.1.1 Calcita

La calcita forma parte de la familia del carbonato cálcico, formada por las especies polimórficas del enlace entre el catión metálico Ca^{+2} y el grupo carbonato CO_3^{-2} (calcita, aragonito, vaterita). Se pueden clasificar en cuatro grupos por su origen: los que tienen un origen mineral puro, los que provienen directamente de producción biológica, los que proceden de la fosilización de estos restos y los que son sintéticos. La calcita forma parte de la base de multitud de pigmentos minerales y sintéticos desde la Antigüedad.

En el espectro FTIR se observan los cuatro modos de vibración fundamentales del grupo carbonato: el modo δ en la región 680-780 cm^{-1} ; el modo β en la región 800-900 cm^{-1} ; el modo ν_{sim} en la región 1000-1100 cm^{-1} y el modo ν_{asim} en la región 1390 - 1500 cm^{-1} . Los datos obtenidos entran dentro de estos rangos, como se observa en la Tabla 4. En DRIFT, y de forma menos intensa en ATR, se observan algunas combinaciones de estos modos, así como la combinación con un sobretono del *bending* fuera de plano ($2\beta + \delta$). La asignación del modo $2\nu_{\text{sim}}$ (CO_3^{-2}) en 2143 cm^{-1} es tentativa porque no se encuentra en la literatura, pero coincide numéricamente con ese sobretono y aparece recurrentemente en pigmentos que contienen calcita, además de que no se corresponde con ningún pico del espectro del portamuestras. Además se observan los picos de un aglutinante lipídico [28].

Tabla 4: Caracterización de la calcita, CaCO_3 .

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Miliani et al. [36]	Genestar et al. [37]
Calcita:				
Figura 8				
Técnica	ATR	DRIFT	ATR/FORS ⁵	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
$\delta(\text{CO}_3^{-2})$	712 m	718 w	680-780	705
$\beta(\text{CO}_3^{-2})$	875 s	886 w	800-900	872
$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$	-	1083 w	1000-1100	-

⁵ *Fiber Optic Reflectance Spectroscopy*. Los datos correspondientes a esta técnica se presentan en negrita.

$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1398 vs	1419 w	1390-1500 RSB ⁶	1409
$\nu_{\text{asim}} + \delta$	1797	1796 m	1733-1740	-
$2 \nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$	-	2143	-	-
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$	2516	2512 s	2524	-
$2\beta + \delta$	-	2590 sh	2300-2800	-
Aglutinante	-	2874 w	-	-
Aglutinante	-	2982 w	-	-

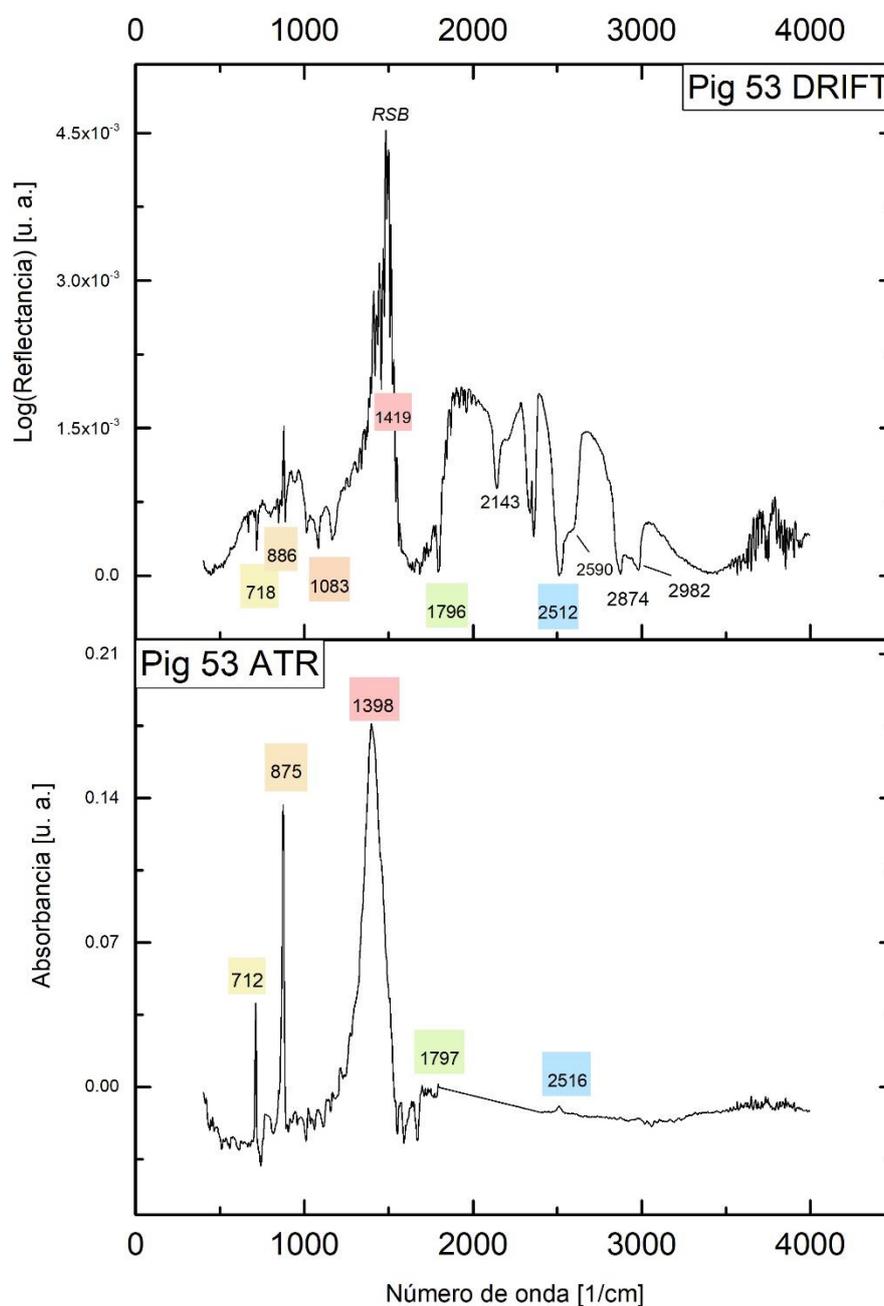


Figura 8: Espectros DRIFT y ATR de la calcita.

⁶ Reststrahlen band.

4.1.2 Blanco España

El blanco España es el nombre con el que se conoce en nuestra región al pigmento formado por dolomita, un carbonato doble de calcio y magnesio parecido en color a la calcita, el aragonito y la magnesita. Es un pigmento de origen mineral.

Los modos fundamentales de vibración del grupo carbonato entran dentro de los rangos señalados por [36], como se observa en la Tabla 5. La banda *reststrahlen* también se observa en este caso. Los resultados coinciden con los indicados en el trabajo de Roldán et al. [38].

Es interesante señalar como se observa la ruptura de la degeneración de la combinación $\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$ en los tres picos señalados. Son picos muy útiles para diferenciar este pigmento de otros carbonatos como el blanco de plomo o la calcita [36].

Tabla 5: Caracterización del blanco España, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Dolomita: Figura 9	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Miliani et al. [36]	Roldán et al. [38]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR/ FORS ⁷	FTIR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo/ Policromía	Superficie de roca
$\delta (\text{CO}_3^{-2})$	729 m	736 vw	680-780	713
$\beta (\text{CO}_3^{-2})$	877 s	894 m	800-900	728
$\nu_{\text{sim}} (\text{CO}_3^{-2})$	1034 w	1068 b	1000-1100	878
$\nu_{\text{asim}} (\text{CO}_3^{-2})$	1419 vs	1418 m	1390-1500 RSB	1434
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$	-	2530 m	2524	-
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$	-	2551 m	2547	-
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$	-	2627 w	2629	-

⁷ Los datos correspondientes a esta técnica se presentan en negrita.

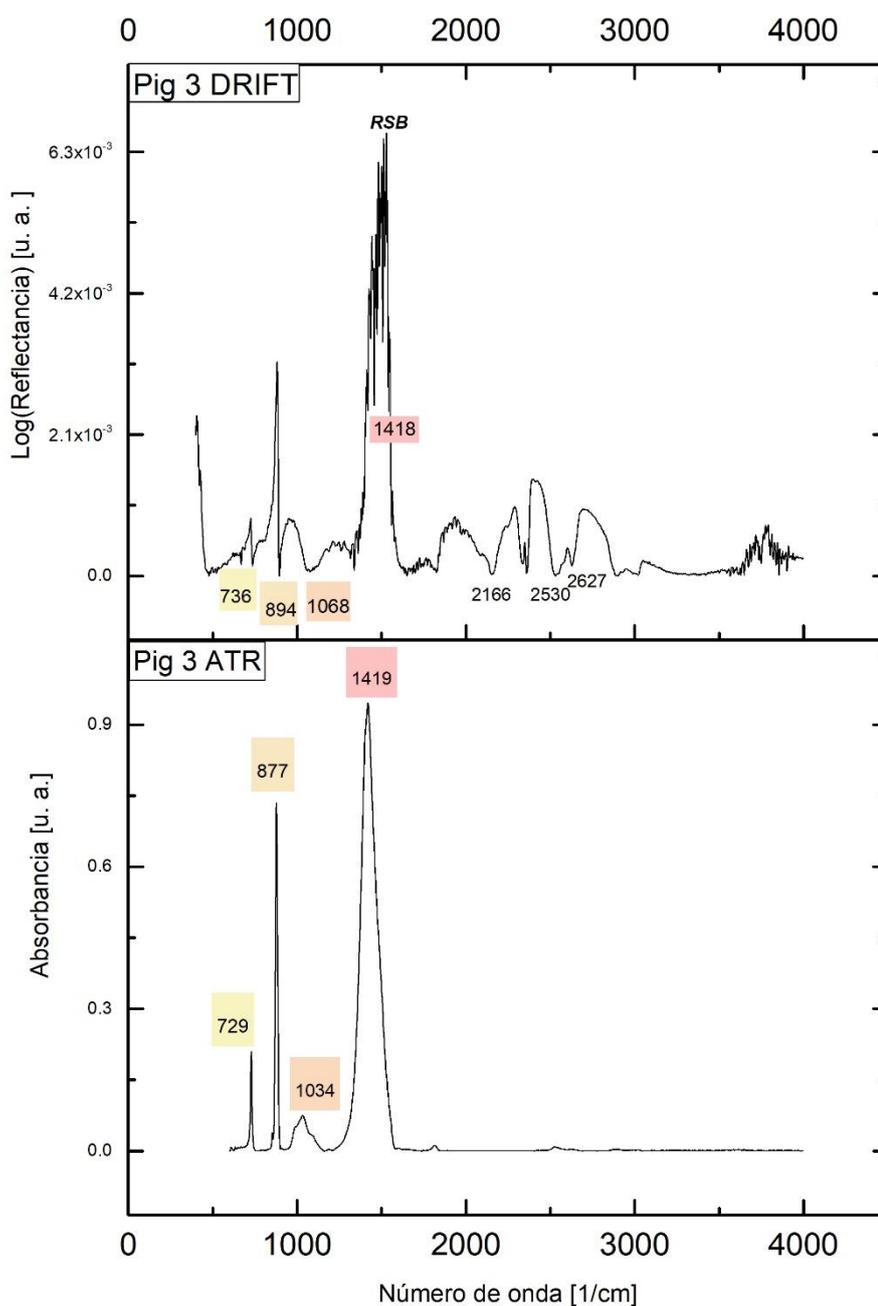


Figura 9: Espectros DRIFT y ATR del blanco España.

4.1.3 Albayalde

El albayalde o blanco de plomo está formado por cerusita e hidrocerusita, nombres con los que se conoce al carbonato de plomo y carbonato de plomo hidratado respectivamente [9]. Es un pigmento de origen sintético fabricado desde la Antigüedad.

En ATR se observan todas las vibraciones fundamentales del grupo carbonato, mientras que en el espectro DRIFT la banda del *bending* β del grupo carbonato apenas se percibe, como se recoge en

la Tabla 6. También se observa como el pico correspondiente al stretching ν_{asim} , en torno a los 1400 cm^{-1} , está afectado por la banda *reststrahlen*, pues en su lugar hay un pico de reflectancia que cae abruptamente en 1508 cm^{-1} . En ambos espectros se detecta el *stretching* ν_{asim} del grupo OH del agua. También se detectan los picos correspondientes a un aglutinante lipídico: *stretching* simétrico del grupo CH_3 y *stretching* antisimétrico del grupo CH_2 [39], por orden de aparición en la tabla.

Cabe destacar que en DRIFT se detectan dos excitaciones de sobretonos. La banda del sobretono $\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$ permite diferenciar entre distintos carbonatos. La cerusita tiene el pico en 2410 cm^{-1} y la hidrocerusita en 2428 cm^{-1} [36], pero aquí sólo se observa un único pico en 2422 cm^{-1} .

Tabla 6: Caracterización del albayalde, PbCO_3 y $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica		
Albayalde:	Datos	Datos propios	Miliani et	Steger et	Zaffino et
Figura 10	proprios		al. [36]	al.[28]	al. [40]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR/FORS	DRIFT	FTIR-Reflectance
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo	Preparación en goma arábica
$\delta (\text{CO}_3^{-2})$	680 vs 771 w	702	680-780	686	684
$\beta (\text{CO}_3^{-2})$	856 w	-	800-900	835	-
$\nu_{\text{sim}} (\text{CO}_3^{-2})$	1045 m	1048	1000-1100	1044	1047
$\nu_{\text{asim}} (\text{CO}_3^{-2})$	1396 vs	1508	1390-1500	1398	1447
			RSB	RSB	
$\nu_{\text{sim}} + \delta$	1736 vw	1733 m	1733-1740	1735	1725
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$	-	2422 w	2410-2428	2427	-
Agglutinante	2849 vw	2849 vw	-	2845	-
Agglutinante	2918 vw	2919 w	-	2914	-
$\nu_{\text{asim}} (\text{OH})$	3540 m	3544 s	3535	3536	3537

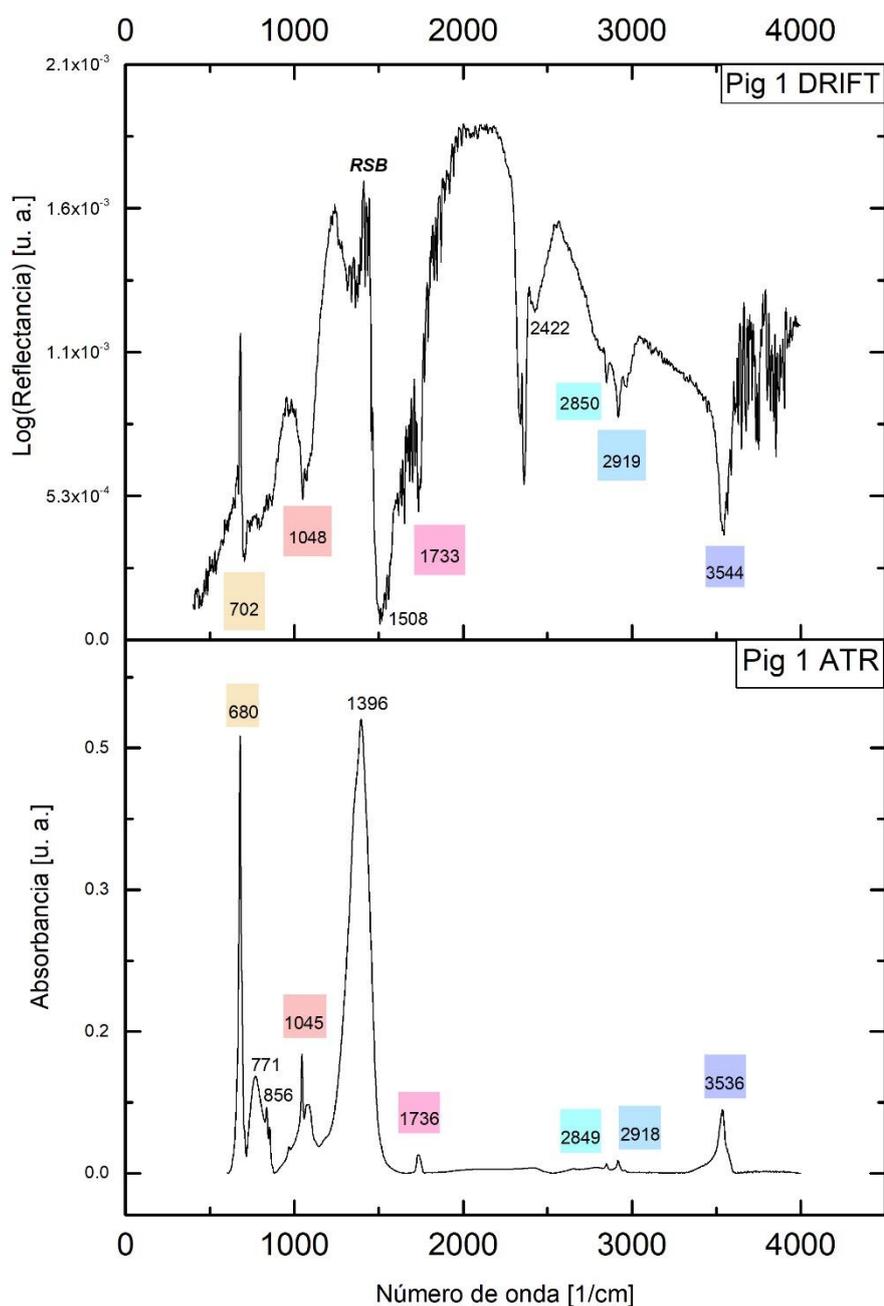


Figura 10: Espectros DRIFT y ATR del blanco de plomo.

4.1.4 Baritina

La baritina está formada por sulfato de bario, mena del bario en la naturaleza. Por sus buenas propiedades pictóricas y su síntesis industrial se consolida como pigmento en el siglo XIX [9].

En el espectro FTIR del sulfato de bario se observan con claridad los picos asociados a las vibraciones del grupo sulfato, como se recoge en la Tabla 7. Para el anión sulfato libre se esperan nueve modos de vibración: ν_{sim} , no degenerado; β , doblemente degenerado; ν_{asim} , triplemente

degenerado y δ , triplemente degenerado. Únicamente los modos ν_{asim} y δ son activos al infrarrojo. Sin embargo, la presencia del catión Ba^{2+} en la sales de sulfato reduce la simetría del anión y como resultado aparecen bandas prohibidas, las fundamentales se desplazan y se rompe la degeneración correspondiente [41].

En este caso se observa la degeneración del modo δ y la del ν_{asim} en dos bandas, respectivamente, pero no aparece el modo β . También es notable que se observa la combinación $\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$ triplemente degenerada en el espectro DRIFT.

Tabla 7: Caracterización de la baritina, BaSO_4 .

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Baritina:	Datos propios	Datos propios	Miliani et al. [36]	Rampanazzi et al. [20]
Figura 11				
Técnica	ATR	DRIFT	ATR/FORS	FTIR Reflectance
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	<i>Ritratto del nobile Giulio Vigoni bambino, Francesco Hayez</i>
$\delta(\text{SO}_4^{-2})$	604 vs 634 m -	- 649 m -	500-700 (triple degeneración)	- - -
$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	983 m	985 m	1000	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1060 vs 1185 m	- 1166 m	1100, 1136, 1205	-
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$	-	2063 m	2064	2025
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$	-	2140 w	2132	2135
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$	-	2187 w	2190	2191

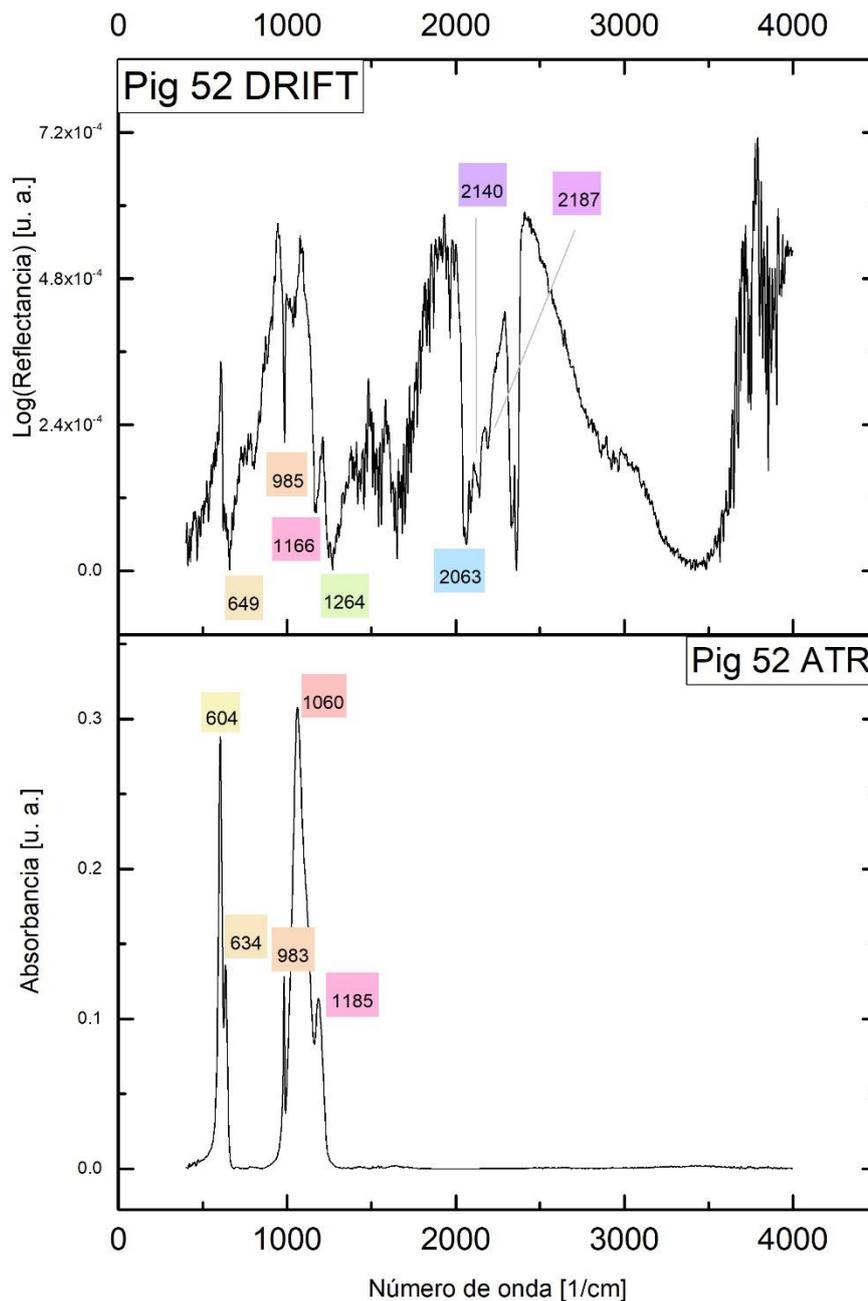


Figura 11: Espectros DRIFT y ATR de la baritina.

4.1.5 Blanco litopón

El blanco litopón está formado por la coprecipitación del sulfuro de zinc y sulfato de bario [9]. Fue descubierto en torno a 1850 y producido a gran escala a partir de 1874 [9].

Para el sulfuro de zinc los picos se registran en el IR lejano y no se observan con la metodología utilizada. Es un mineral que presenta polimorfismo, cuya forma más estable y predominante es la esfalerita, pero también puede presentarse como wurtzita. En [42] se asignan los picos en 334, 297, 220 cm^{-1} a la esfalerita y los situados en 376, 334, 299 y 216 cm^{-1} a la fase wurtzita del mineral.

En cuanto al sulfato de bario, se observa la ruptura de la degeneración del modo δ en dos picos y del modo ν_{asim} en tres picos, como se recoge en la Tabla 8. También se observa el modo del *stretching* simétrico ν_{sim} . En el espectro DRIFT se observan con cierta dificultad los modos ν_{asim} . Los sobretonos característicos de la barita se ven fuertemente enmascarados por los picos de 2341 y 2360 cm^{-1} del CO_2 ambiental. El modo β no se observa en este caso.

Tabla 8: Caracterización del blanco litopón, BaSO_4 y ZnS .

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica		
Blanco litopón:	Datos propios	Datos propios	Miliani et al. [36]	Zuena et al. [43]
Figura 12				
Técnica	FTIR	DRIFT	ATR/FORS	ER-FTIR ⁸
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	<i>Attirement of the Bride</i> , Max Ernst
$\delta(\text{SO}_4^{-2})$	608 m 637 w	-	500-700 (triple degeneración)	-
$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	984 vw	-	1000	984
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1069 s 1110 sh 1183 m	1100 vw 1142 vw 1215 w	1050-1250 (triple degeneración)	-
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}$	-	2065 w	2064	2065
	-	2133 vw	2132	2137
	-	2189 vw	2190	2194
Aglutinante	-	2971 w	2132	2137

⁸ External Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

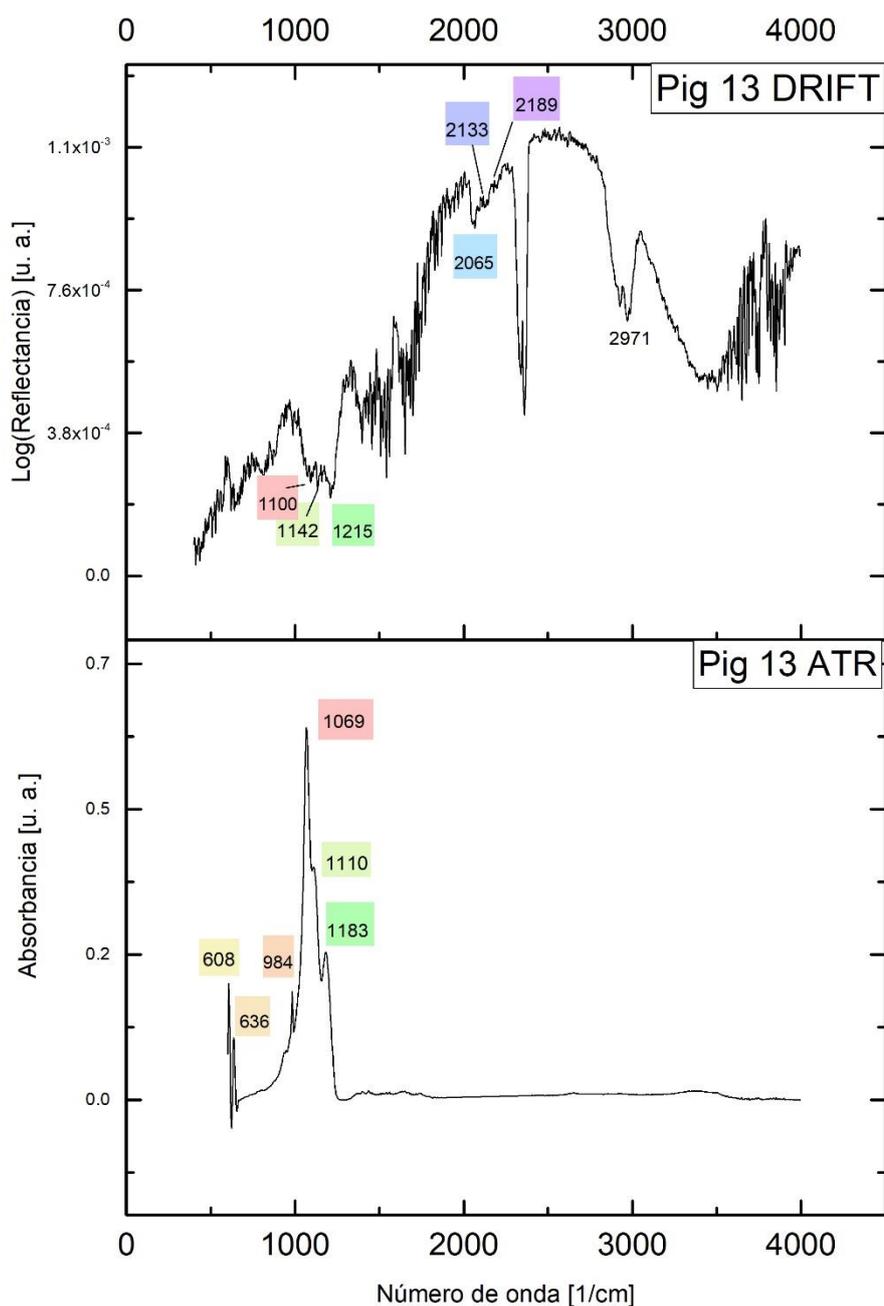


Figura 12: Espectros DRIFT y ATR del blanco litopón.

4.1.6 Yeso

El yeso está formado por sulfato de calcio dihidratado y es el sulfato mineral más común [9]. Existen otras dos fases hidratadas (basanita, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$, y yeso hemihidratado, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) y una tercera deshidratada (anhidrita) [9]. El yeso presenta diferentes variedades naturales (alabastro, selenita, rosa del desierto, entre otras). Su uso como pigmento se cita en la literatura de la Grecia clásica, se encuentra en el arte del antiguo Egipto y en pinturas prehistóricas [9].

En el yeso analizado se observan las vibraciones fundamentales del grupo sulfato con claridad y también acoples de estas en el espectro DRIFT, debido a la reflexión difusa, como se recoge en la Tabla 9. La presencia del catión, en este caso calcio, rompe la degeneración de las vibraciones del grupo sulfato. En ATR se observan la ruptura del *bending* δ en tres bandas, siendo muy poco intensas las dos primeras. La rotura parcial de la degeneración del *stretching* v_{asim} no se observa en los espectros tomados. En DRIFT una banda *reststrahlen* centrada en 1155 cm^{-1} oculta el *stretching* v_{asim} del grupo sulfato.

En cuanto a las vibraciones fundamentales del agua, se observan tanto en ATR como en DRIFT la ruptura de la degeneración del *bending* β y el *stretching* v_{asim} del grupo OH. El *bending* de la molécula de agua libre se da a unos 1885 cm^{-1} , si bien en sólidos cristalinos se ve afectado por los enlaces intermoleculares y se desplaza al rango $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$, como se observa en este caso. En ATR se observan sobretonos en las vibraciones del agua: el modo 2β y acoples de los modos v_{sim} del grupo OH [41]. Además, en DRIFT se observan vibraciones típicas al *stretching* O-D en moléculas del tipo HO-D, demostrando que en el yeso se da un comportamiento de las moléculas de agua similar al agua líquida (hay interacciones intermoleculares entre ellas). La configuración espacial del sulfato y el calcio es en capas paralelas unidas por las moléculas de agua [41].

Los sobretonos del grupo sulfato se observan con cierta claridad en el espectro DRIFT. El modo $2v_{\text{sim}}$ del grupo sulfato cae sobre una banda de reflexión y es difícil de identificar. El modo $2v_{\text{asim}}$ se confunde con una banda relativamente ancha correspondiente a la combinación del modo $\beta(\text{OH})$ y modos de libración del agua, que son movimientos de rotación de la molécula de agua restringidos por las fuerzas de interacción intermoleculares en el agua líquida, y son observables en el IR [41].

Tabla 9: Caracterización del yeso, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Yeso: Figura 13	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Rosi et al. [41]	Hussein et al. [44]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR/FORS ⁹	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo/Maquetas	Sarcófago egipcio
$\delta(\text{SO}_4^{-2})$	602 vw	-	603	-
	611 vw	633 m	620	-
	668 m	-	670	668
$v_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1005 vw	1008 vw	1004	-
$v_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1105 vs	-	1118,1146	1112
$\beta(\text{OH})$	1620 m	1635 m	1620/1630	-
$\beta(\text{OH})$	1684 w	1684 m	1685/1680	-
$2v_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	-	2011 vw	2010	-
$v_{\text{asim}} + v_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	-	2117 vw	2114	-
$v_{\text{asim}} + v_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	-	2135 vw	2132	-
$2v_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	-	2225 w	2230	-
$\nu(\text{O-D})$	-	2508 w	2515	-
$\nu(\text{O-D})$	-	2583 w	2580	-
$2\beta(\text{HOH})$	3244 vw	-	3240/3240	-

⁹ Los datos correspondientes a esta técnica se presentan en negrita.

$\nu(\text{OH})$	3401 m	-	3405	3403
$\nu(\text{OH})$	3523 w	3559 b	3550/3500	3526

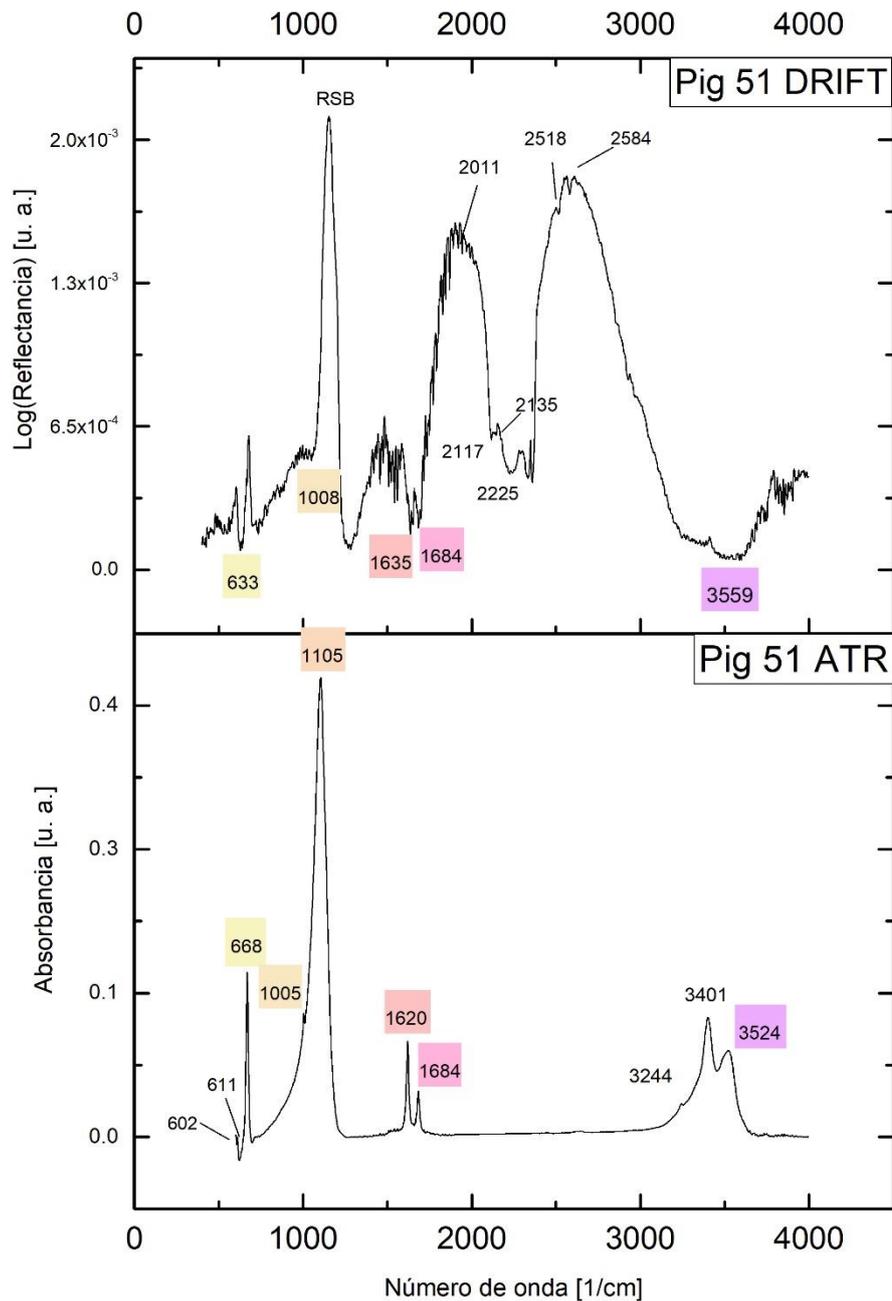


Figura 13: Espectros DRIFT y ATR del yeso.

4.1.7 Blanco de zinc

El blanco de zinc está formado por óxido de zinc y desde la revolución industrial se ha convertido en uno de los principales pigmentos blancos que sustituyeron al blanco de plomo [9]. Si bien se conoce

desde la Antigüedad como subproducto en la producción de latón, no fue hasta finales del siglo XVIII que se consolidó como pigmento [9].

En el espectro ATR se observa que hay un pico invertido fruto del ruido que se produce en la señal. En el espectro DRIFT se observa que esa es una zona de fuerte reflectancia. También se observa un pico de absorbancia en 679 cm^{-1} de intensidad prácticamente despreciable pero que es cercano a lo señalado en la literatura, como se recoge en la Tabla 10. En DRIFT se obtiene un espectro prácticamente idéntico al del portamuestras. Se concluye que no se obtiene una medida significativa del pigmento debido a la fuerte reflectancia que se produce en el material. En Ansir et al. [45] sí que adquieren su espectro con un espectrómetro FTIR-ATR e identifican la vibración del enlace Zn-O en 832 cm^{-1} .

Tabla 10: Caracterización del blanco de zinc, ZnO.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica
Blanco de zinc:	Datos	Datos	Ansir et al. [45]
Figura 14	propios	propios	
Técnica	ATR	DRIFT	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo
-	679 vw	-	668
$\nu(\text{Zn-O})$	-	-	832
-	-	-	1019
-	-	-	1557

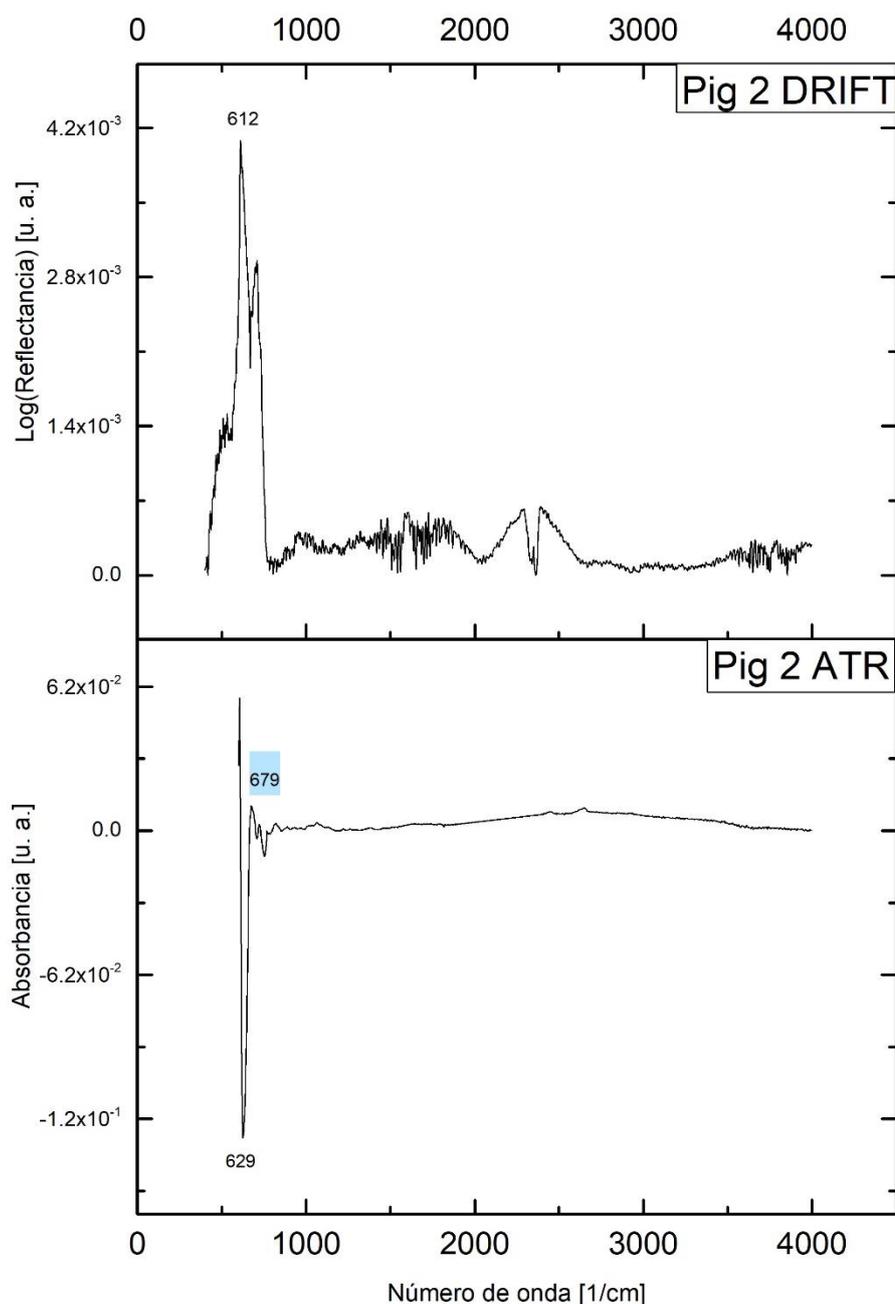


Figura 14: Espectros DRIFT y ATR del blanco de zinc.

4.1.8 Blanco de titanio

El blanco de titanio es un pigmento compuesto por las formas sintéticas del rutilo y la anatasa, ambos óxidos de titanio (IV) naturales [9]. Este pigmento se comienza a sintetizar a principios del siglo XIX, pero no es hasta principios del siglo XX cuando se comercializa ampliamente [46]. Es por ello un buen indicador de obras falsificadas durante este siglo. En nuestros días es el blanco más utilizado, monopolizando una parte importante de la industria [46].

El blanco de titanio no se caracteriza bien con las técnicas utilizadas porque sus picos más significativos caen en el IR lejano, fuera del rango en el que trabajan los espectrómetros que se han

utilizado. Para el rutilo (fase típica del TiO_2) los picos dominantes aparecen en 420, 550 y 675 cm^{-1} [10]. La anatasa presenta picos a 540 y 690 cm^{-1} .

En nuestro caso es notable que en el espectro ATR el pico dominante se sitúa en la zona de las vibraciones del grupo OH del agua. Aun así, se consiguen medir picos característicos que coinciden con otras mediciones que se han hecho con técnicas similares (DRIFT), aunque no están bien caracterizados en la literatura, como se recoge en la Tabla 11.

Tabla 11: Caracterización del blanco de titanio, TiO_2 .

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
Blanco de titanio: Figura 8	Datos propios	Datos propios	Arrizabalaga et al. [15]
Técnica	ATR	DRIFT	DRIFT
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo
-	701 vw	-	-
-	797 vw	-	-
-	-	1052 vw	-
-	-	1095 vw	1073
-	1635 m	-	1633

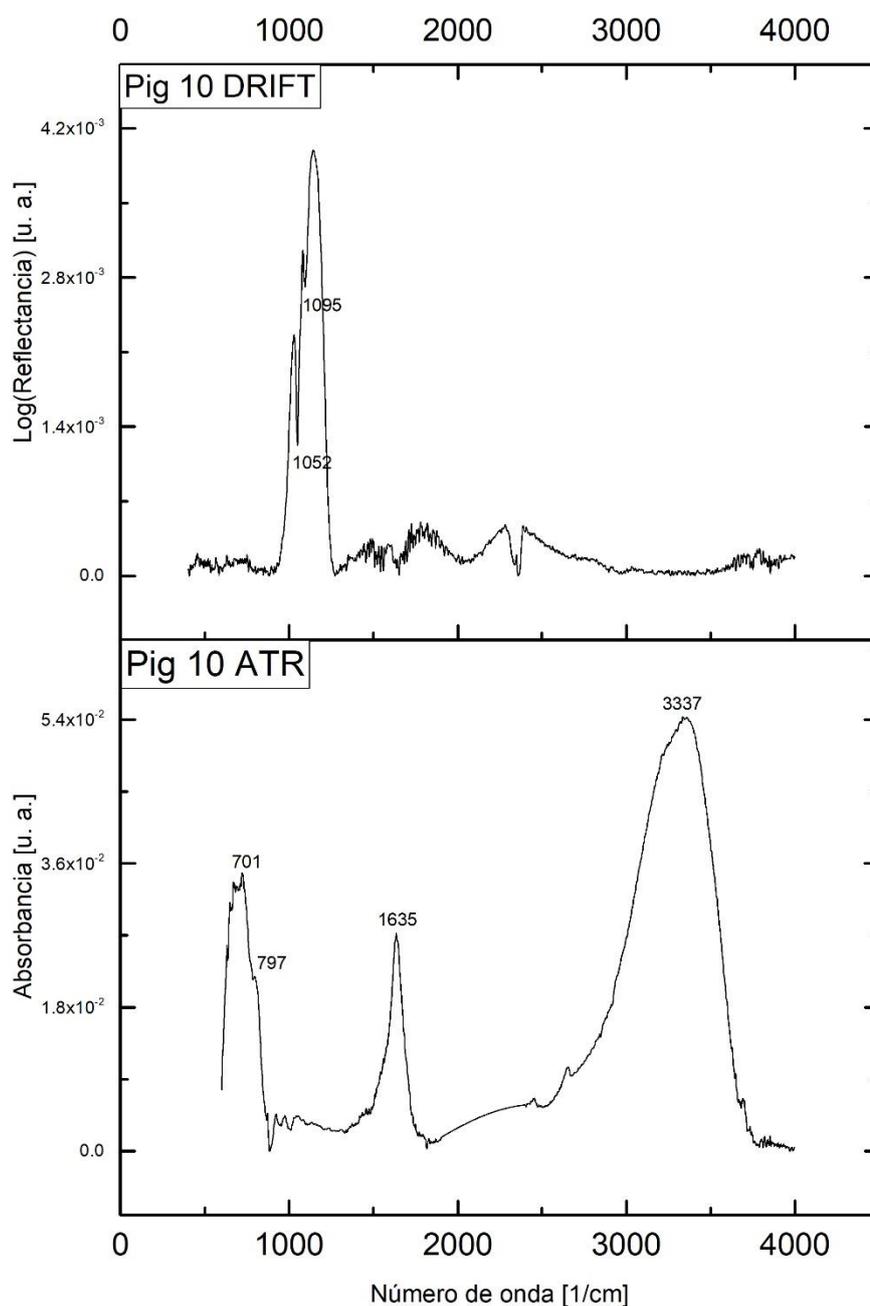


Figura 15: Espectros DRIFT y ATR del blanco de titanio.

4.1.9 Alúmina

La alúmina es el nombre común del óxido aluminio. En la naturaleza crece formado el corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y se ha utilizado históricamente como pigmento de origen mineral, aunque es difícil encontrarlo sin impurezas que cambien su color. Su síntesis como pigmento es reciente [9], por ejemplo, mediante el crecimiento controlado para formar copos de alúmina que se bañan con

diferentes metales para fabricar pigmentos especiales utilizados en automoción, cosmética o pintura industrial [47].

En la Tabla 12 se recogen los picos obtenidos de cada espectro. La comparación bibliográfica permite asignar la vibración del enlace Al-O al pico en torno a 636 cm^{-1} . El resto de los picos son muy débiles.

Tabla 12: Caracterización de la alúmina, Al_2O_3 .

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Alúmina: Figura 16	Datos propios	Datos propios	National Gallery Techical Bulletin, [48]	<i>IRUG</i> <i>spectrum:</i> IMP00290
	Técnica	ATR	DRIFT	FTIR
Muestra	Polvo	Polvo	<i>Virgen con el niño y una granada, taller de Botticelli</i>	-
-	444 m	477 w	-	-
-	573 m	-	-	-
$\nu(\text{Al-O})$	636 w	630 m	600	660
-	1066 vw	1071 b	-	1122
-	3508 vw	3503 b	-	3414

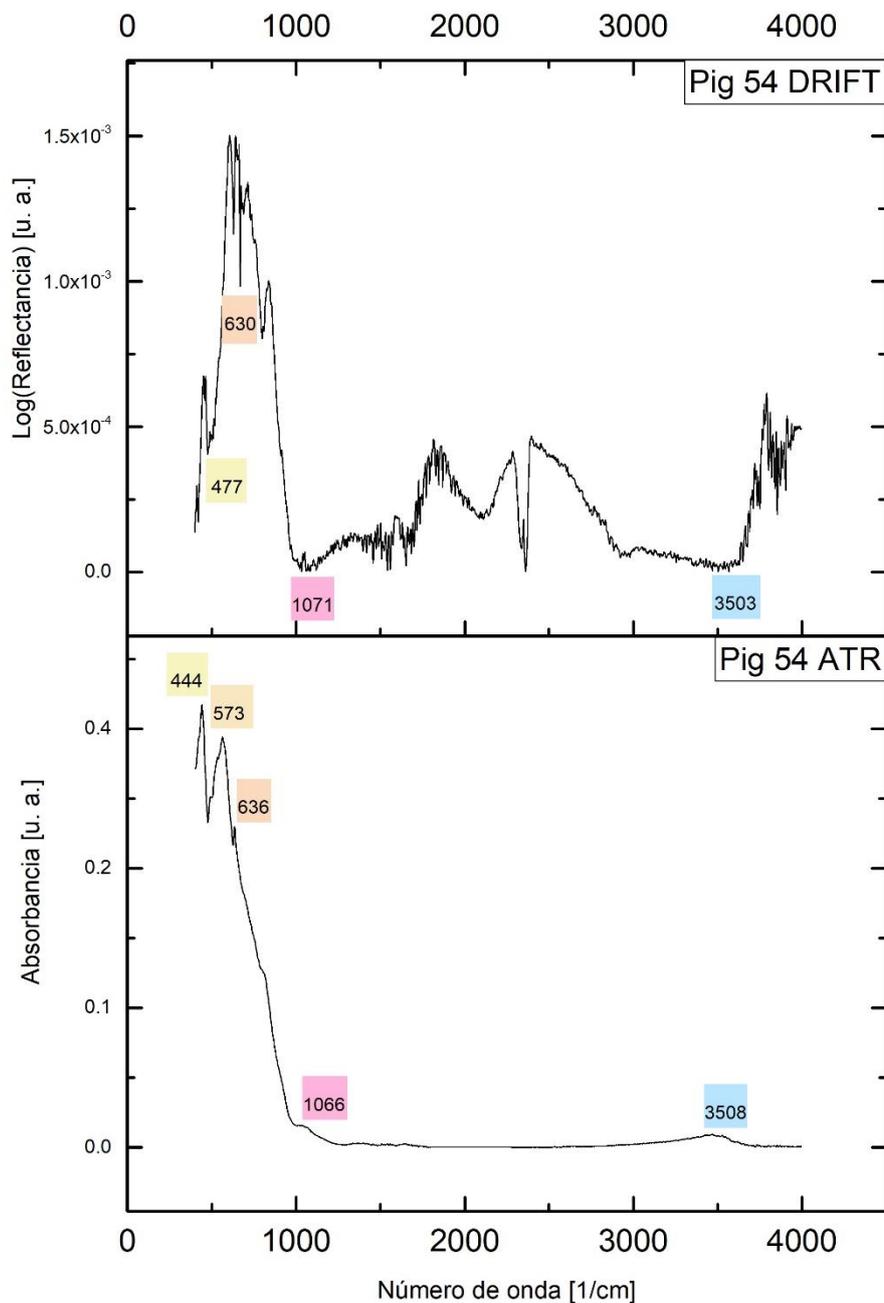


Figura 16: Espectros DRIFT y ATR de la alúmina.

4.1.10 Oxalato cálcico

El oxalato cálcico se presenta hidratado en la naturaleza y puede encontrarse monohidratado (*calcium oxalate monohydrated*, COM) o dihidratado (COD) [49]. Sus fases minerales se denominan whewellita y weddellita respectivamente. Se puede distinguir una forma de otra gracias a la zona de *huella* del espectro (400-1500 cm^{-1}). Según la discusión que se hace en [49] nuestra muestra se corresponde con el tipo COM. La whewellita se forma por la interacción a baja temperatura de soluciones acuosas que percolan rocas calcáreas. Esto hace que forme costras superficiales. Se han observado estas costras sobre pinturas prehistóricas que han permitido la datación de las obras [9].

También en imprimaciones pictóricas y arquitectónicas junto al yeso, aunque en numerosos casos se debate si ha sido fruto de la actividad biológica [9].

El oxalato cálcico es un complejo con un ligando orgánico (oxalato). En la caracterización vibracional que se recoge en la Tabla 13 se observa, además de las vibraciones propias de los enlaces entre el C y el O, la presencia de humedad, pues se observan diferentes modos de vibración del grupo O-H y del enlace C-H.

Tabla 13: Caracterización del oxalato cálcico, CaC_2O_4 .

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica		
Oxalato cálcico: Figura 17	Datos propios	Datos propios	<i>IRUG spectrum:</i> IMP00353	Sekkoum et al. [50]
	Técnica	ATR	DRIFT	DRIFT
Muestra	Polvo	Polvo	Mineral	Pellet
β (O-H)	663 m	-	667	667
δ (C-H)	779 s	793 w	774	782
-	885 vw	-	882	886
ν_{sim} (C-O)	1314 s	1338 m	1319	1312
ν_{asim} (C=O)	1604 vs	1700 s	1625	1618
ν_{asim} (O-H)	3052 w	3067 vw	3055	3060
ν (OH)	3336 vw	3330 vw	3338	3334
ν_{sim} (O-H)	3424 vw	3427 vw	3420	3421

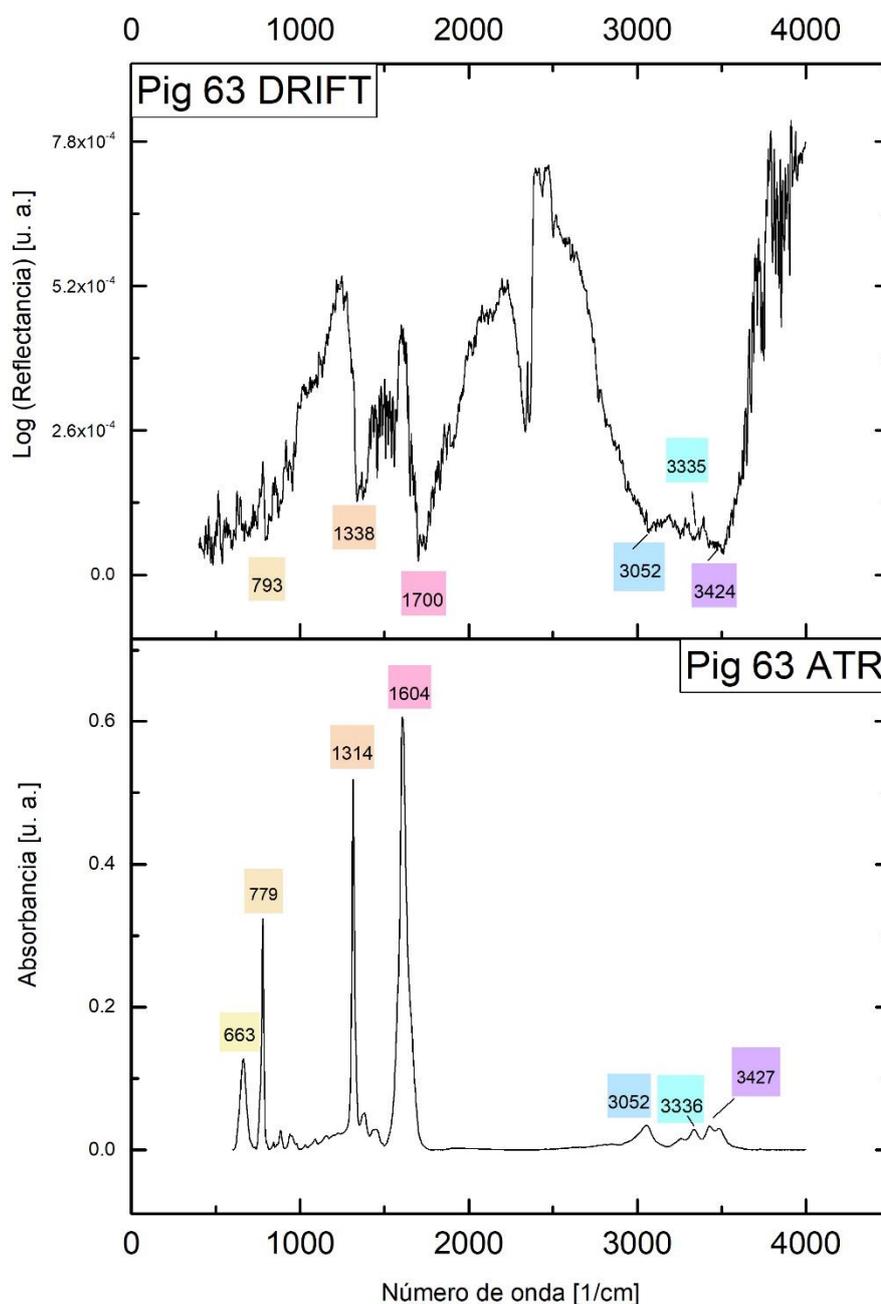


Figura 17: Espectros DRIFT y ATR del oxalato cálcico.

4.1.11 Sal de Rochelle

La sal de Rochelle está formada por tartrato de sodio-potasio, siendo una sal compleja con un ligando orgánico (tartrato). Se sintetiza por primera vez a finales del siglo XVII en La Rochelle, Francia [9].

La asignación vibracional completa se presenta en la Tabla 14, en buena concordancia con la literatura. El espectro DRIFT que se obtuvo es una señal débil y apantallada por el ruido.

Tabla 14: Caracterización de la sal de Rochelle, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Sal de Rochelle: Figura 18	Datos propios	Mathivanan et al. [51]
Técnica	ATR	FTIR
Muestra	Polvo	Cristales
$\beta(C-OH), \delta(C-C-C)$	484	486
$\tau(C-O-O)$	526	537
$\tau(C-O-O)$	608	612
$\tau(C-O-O)$	703	708
$\delta(C-O-O)$	758	760
$\delta(C-O-O)$	823	826
$\delta(C-O-O)$	849	847
$\nu(C-C)$	889	890
$\nu(C-C)$	920	920
$\nu(C-O)$	992	990
$\delta(O-H)$	1067	1071
$\delta(C-H)$	1112	1117
$\beta(C-H)$	1207	1208
$\beta(C-H)$	1246	1247
$\delta(C-O-H)$	1339	1346
$\nu(C=O) + \delta(O-C=O)$	1385	1386
$\nu(C=O)$	1590	1609
$\nu(C-H)$	2935	2936
$\nu(C-H)$	2976	2982
$\nu(O-H)$	3224	3268
$\nu(O-H)$	3398	3402

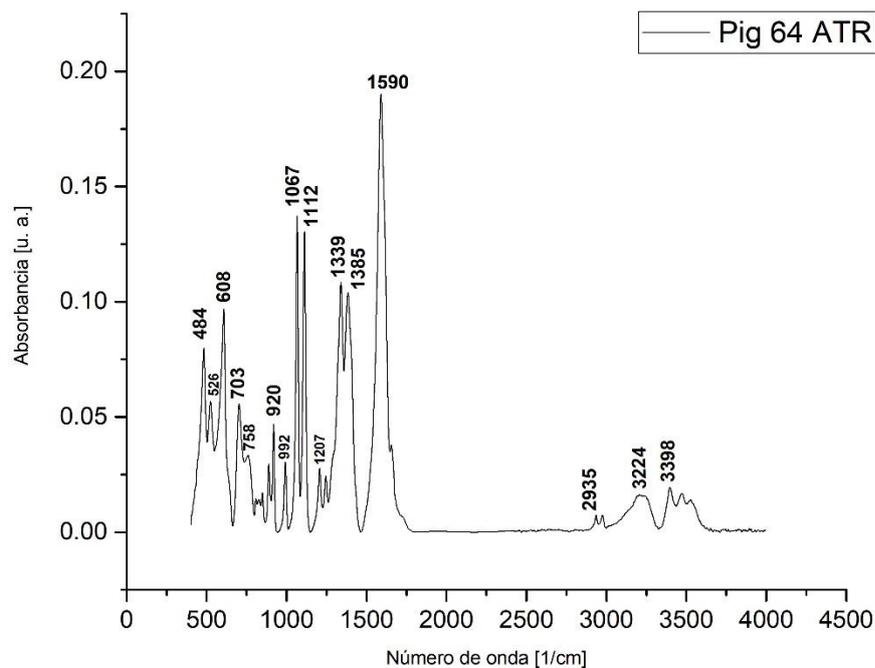


Figura 18: Espectro ATR de la sal de Rochelle.

4.1.12 Análisis colorimétrico

Las coordenadas L^* a^* b^* de cada pigmento blanco se presentan en la Tabla 15 junto con su desviación típica. En la Figura 19 se representa cada color en el espacio L^* a^* b^* .

Se observa como todos los pigmentos blancos tienen un color muy similar y son muy luminosos, todos con una luminosidad por encima de 90, siendo la calcita el pigmento más luminoso con $L^* = 97.28$.

Tabla 15: Coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos blancos, así como su desviación típica.

Pigmento	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
Calcita	97.28	0.95	0.51	0.55
Blanco España	91.38	-0.39	3.97	0.70
Albayalde	92.48	0.56	0.67	0.41
Baritina	95.58	0.03	3.49	0.80
Blanco litopón	91.80	-0.57	2.41	1.89
Yeso	95.52	1.83	0.98	0.55
Blanco de zinc	92.71	-0.22	3.29	0.87
Blanco de titanio	95.15	0.40	-0.81	0.22
Alúmina	95.55	-0.02	1.73	0.52

<i>Oxalato cálcico</i>	94.59	-0.12	0.61	0.80
<i>Sal de Rochelle</i>	97.82	0.28	2.92	0.73

Pigmentos blancos en el espacio L^* , a^* , b^*

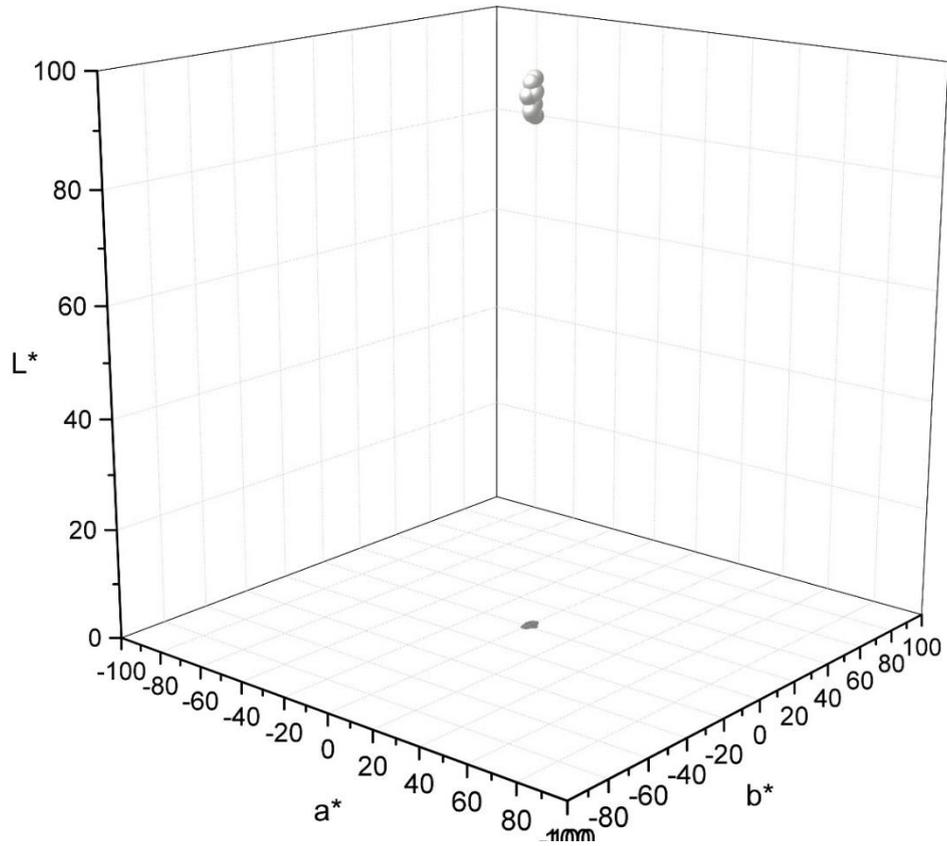


Figura 19: Representación 3D de las coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos blancos.

5 Conclusiones

En este trabajo se han analizado 65 pigmentos históricos mediante dos técnicas de espectroscopía IR con el fin de establecer una base de datos que contribuya a la investigación en el campo del patrimonio artístico. Esta doble caracterización ha permitido comparar ambas técnicas entre sí y comprobar sus puntos fuertes y sus puntos débiles en el análisis de pigmentos históricos, cuyas conclusiones se recogen en la Tabla 16.

La técnica ATR está más trabajada por la literatura en el análisis de pigmentos históricos, y en muchos casos ha servido de apoyo para la caracterización DRIFT, que carecía de apoyo bibliográfico. En el trabajo se demuestra que este ejercicio comparativo es fructífero, es decir, ambas técnicas dan lugar a espectros con una información vibracional muy próxima. Sin embargo, algunas caracterizaciones son hipótesis y otras no se han podido determinar, por lo que el trabajo queda abierto a futuras investigaciones.

En el trabajo también se pone de manifiesto la validez y versatilidad de la técnica DRIFT a la hora de caracterizar materiales históricos como los pigmentos. Los buenos resultados obtenidos aun sin un conocimiento previo de la técnica invitan a mejorar el desarrollo experimental que se ha llevado a cabo, como, por ejemplo, probar si otras disposiciones experimentales pueden reducir las distorsiones de los espectros o poder valorar cual es la preparación de muestras idónea para esta técnica. Pero, sobre todo, se quiere poner en valor como técnica que no requiere de este paso, de manera que esta base de datos pueda servir para comparar y caracterizar los pigmentos de obras artísticas in situ en futuros trabajos.

Por último, la colorimetría es una técnica muy interesante a la hora de definir el color y ha aportado información útil para sistematizar las diferencias visuales de pigmentos cromáticamente similares.

Tabla 16: Comparativa entre las dos técnicas IR: ATR-FTIR vs DRIFT.

Espectroscopía IR en el análisis de pigmentos históricos	
ATR-FTIR	DRIFT
Rango espectral (4000-400 cm^{-1}) MIR.	Rango espectral (4000-400 cm^{-1}) MIR.
Es sensible al enlace covalente.	Es sensible al enlace covalente.
Disponibilidad de dispositivos portátiles.	Está ideada para realizarse in situ sobre la obra.
Es una técnica invasiva no destructiva.	Es una técnica no invasiva y no destructiva.
El análisis de muestras en polvo es rápido y sencillo.	Es necesario preparar la muestra en polvo para que se pueda medir en vertical.
Bandas y picos bien definidos y sin distorsiones.	Bandas y picos afectados por distorsiones propias de la reflectancia difusa.
Posibilidad de extraer el ruido Ambiental.	Extraer el ruido ambiental puede distorsionar el espectro.
En mezclas, los picos de las fases componentes mayoritarias enmascaran los de las sustancias minoritarias.	Es muy apropiada para la detección de componentes traza, cargas inertes y/o aglutinantes.

Ofrece pocos sobretonos y bandas de composición	Los sobretonos son recurrentes e intensos. Son una huella importante para distinguir sustancias químicamente similares.
---	---

Este Trabajo Fin de Grado me ha permitido conocer un ámbito de la física aplicada que me ha parecido muy rico e interesante, porque aúna materias estrictamente científicas como la Espectroscopía, la Mineralogía y la Física-Química con el Arte, la Cultura y la Historia. He disfrutado de esta retroalimentación de conocimientos, he aprendido *valores* del trabajo experimental, como el ser riguroso y sistemático, he afianzado conocimientos del grado en el campo de la interacción radiación-materia y he conocido técnicas versátiles y aplicables en otros ámbitos que me gustaría poder utilizar e investigar en el futuro. Agradezco a Suset, a Javier y a Carmelo la disponibilidad, la atención y el buen trato académico que he recibido.

6 Índice de tablas

<i>Tabla 1: Magnitudes que describen la banda IR del espectro electromagnético</i>	17
<i>Tabla 2: Lista de los pigmentos históricos que se han caracterizado.</i>	26
<i>Tabla 3: Notación espectroscópica utilizada.</i>	32
<i>Tabla 4: Caracterización de la calcita, CaCO₃.</i>	33
<i>Tabla 5: Caracterización del blanco España, CaMg(CO₃)₂.</i>	35
<i>Tabla 6: Caracterización del albayalde, PbCO₃ y 2PbCO₃ · Pb(OH)₂.</i>	37
<i>Tabla 7: Caracterización de la baritina, BaSO₄.</i>	39
<i>Tabla 8: Caracterización del blanco litopón, BaSO₄ y ZnS.</i>	41
<i>Tabla 9: Caracterización del yeso, Ca(SO₄)₂ · 2H₂O.</i>	43
<i>Tabla 10: Caracterización del blanco de zinc, ZnO.</i>	45
<i>Tabla 11: Caracterización del blanco de titanio, TiO₂.</i>	47
<i>Tabla 12: Caracterización de la alúmina, Al₂O₃.</i>	49
<i>Tabla 13: Caracterización del oxalato cálcico, CaC₂O₄.</i>	51
<i>Tabla 14: Caracterización de la sal de Rochelle, KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O.</i>	53
<i>Tabla 15: Coordenadas L*, a*, b* de los pigmentos blancos, así como su desviación típica.</i>	54
<i>Tabla 16: Comparativa entre las dos técnicas IR: ATR-FTIR vs DRIFT.</i>	56

7 Índice de figuras

<i>Figura 1: Vista general del techo de polícromos de la cueva de Altamira, Paleolítico Superior. Imagen: Wikipedia, [7].</i>	9
<i>Figura 2: A la izquierda, La Gioconda, taller de Leonardo, Museo del Prado. A la derecha, el original de Leonardo, Museo del Louvre, al que no se ha abordado su restauración. Imágenes extraídas de Wikipedia [17,18].</i>	11
<i>Figura 3: Potencial de interacción molecular (potencial de Morse). Figura dibujada con el código libre proporcionado por Mathematica.</i>	14
<i>Figura 4: Detalle del pico del stretching asimétrico del grupo sulfato, fruto de la fotodegradación del CdS en el naranja de cadmio.</i>	19

<i>Figura 5: Esquema de espectrómetro FTIR.</i>	20
<i>Figura 6: Esquema de ATR con múltiples reflexiones internas. Imagen extraída de [2], página 576.</i> 22	
<i>Figura 7: Espectro DRIFT del portamuestras. En rojo están los números de onda de las bandas de absorbancia. En negro los de las bandas de reflectancia.</i>	31
<i>Figura 8: Espectros DRIFT y ATR de la calcita.</i>	34
<i>Figura 9: Espectros DRIFT y ATR del blanco España.</i>	36
<i>Figura 10: Espectros DRIFT y ATR del blanco de plomo.</i>	38
<i>Figura 11: Espectros DRIFT y ATR de la baritina.</i>	40
<i>Figura 12: Espectros DRIFT y ATR del blanco litopón.</i>	42
<i>Figura 13: Espectros DRIFT y ATR del yeso.</i>	44
<i>Figura 14: Espectros DRIFT y ATR del blanco de zinc.</i>	46
<i>Figura 15: Espectros DRIFT y ATR del blanco de titanio.</i>	48
<i>Figura 16: Espectros DRIFT y ATR de la alúmina.</i>	50
<i>Figura 17: Espectros DRIFT y ATR del oxalato cálcico.</i>	52
<i>Figura 18: Espectro ATR de la sal de Rochelle.</i>	54
<i>Figura 19: Representación 3D de las coordenadas L^*, a^*, b^* de los pigmentos blancos.</i>	55

8 Referencias

- [1] H.-U.G. Helmut Günzler, IR Spectroscopy. An Introduction. Wiley-VCH (2002).pdf, (n.d.).
- [2] P. Vandenabeele, M.K. Donais, Mobile spectroscopic instrumentation in archaeometry research, *Appl. Spectrosc.* 70 (2016) 27–41. <https://doi.org/10.1177/0003702815611063>.
- [3] Home | IRUG, (n.d.). <http://www.irug.org/> (accessed August 25, 2021).
- [4] D.L. Hoffmann, C.D. Standish, P.B. Pettitt, J.A. Milton, H. Collado, M. Lorblanchet, A.W.G. Pike, U-Th dating of carbonate crusts reveals Neandertal origin of Iberian cave art, 915 (2018) 912–915.
- [5] F. Gázquez, F. Rull, A. Sanz-Arranz, J. Medina, J.M. Calaforra, C. de las Heras, J.A. Lasheras, In situ Raman characterization of minerals and degradation processes in a variety of cultural and geological heritage sites, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 172 (2017) 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.04.035>.
- [6] R.L. Feller, *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, 2002. <https://doi.org/10.2307/3179793>.
- [7] D. Rodríguez, M. de Altamira, Techo de polícromos, Altamira, CC BY-SA 3.0. (n.d.). <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=24512682>.
- [8] M.L. Gómez, *Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Madrid Cátedra, Inst. Del Patrim. Histórico Español. (2000).
- [9] R.S. Nicholas Eastaugh, Valentine Walsh, Tracey Chaplin, *The Pigment Compendium*, (n.d.).
- [10] R.L. Feller, *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, n.d.
- [11] Grupo CAPIRE, (n.d.). <https://www.ucm.es/capire/colores> (accessed September 2, 2021).
- [12] O. Poli, T., Elia, A., Chiantore, Surfaces finishing and materials: Fiber-optic reflectance spectroscopy (FORS) problems in Cultural Heritage diagnostic, *E-Preservation Sci.*, 6, Pp. 174-179. (n.d.). <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-79953675801&origin=inward> (accessed August 31, 2021).
- [13] C. Ricci, C. Miliani, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, Non-invasive identification of surface materials on marble artifacts with fiber optic mid-FTIR reflectance spectroscopy, *Talanta.* 69 (2006) 1221–1226. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.12.054>.
- [14] Estudio técnico y restauración de La Gioconda, Taller de Leonardo - Museo Nacional del Prado, (n.d.). <https://www.museodelprado.es/aprende/investigacion/estudios-y-restauraciones/recurso/estudio-tecnico-y-restauracion-de-la-gioconda/504eace0-d54e-49b1-a16b-7afd17f756d3> (accessed September 2, 2021).
- [15] I. Arrizabalaga, O. Gómez-Laserna, J.A. Carrero, J. Bustamante, A. Rodríguez, G. Arana, J.M. Madariaga, Diffuse reflectance FTIR database for the interpretation of the spectra obtained with a handheld device on built heritage materials, *Anal. Methods.* 7 (2015) 1061–1070. <https://doi.org/10.1039/c4ay02189d>.
- [16] J.A. de H. PETER R. GRIFFITHS, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, (2007). <https://doi.org/10.1111/j.1600-0447.1967.tb10181.x>.

- [17] T. de L. da Vinci, La Gioconda, (n.d.). https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/Gioconda_%28copia_del_Museo_d_el_Prado_restaurada%29.jpg.
- [18] L. da Vinci, La Gioconda, (n.d.). [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Leonardo_da_Vinci_-_Mona_Lisa_\(Louvre,_Paris\).jpg#/media/Archivo:Leonardo_da_Vinci_-_Mona_Lisa_\(Louvre,_Paris\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Leonardo_da_Vinci_-_Mona_Lisa_(Louvre,_Paris).jpg#/media/Archivo:Leonardo_da_Vinci_-_Mona_Lisa_(Louvre,_Paris).jpg).
- [19] M. Manfredi, E. Barberis, M. Aceto, E. Marengo, Non-invasive characterization of colorants by portable diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy and chemometrics, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 181 (2017) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.03.039>.
- [20] L. Rampazzi, V. Brunello, C. Corti, E. Lissoni, Non-invasive techniques for revealing the palette of the Romantic painter Francesco Hayez, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 176 (2017) 142–154. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.01.011>.
- [21] L. Rampazzi, V. Brunello, F.P. Campione, C. Corti, L. Geminiani, S. Recchia, M. Luraschi, Non-invasive identification of pigments in Japanese coloured photographs, *Microchem. J.* 157 (2020) 105017. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105017>.
- [22] I. Arrizabalaga, O. Gómez-Laserna, J. Aramendia, G. Arana, J.M. Madariaga, Applicability of a Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform handheld spectrometer to perform in situ analyses on Cultural Heritage materials, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 129 (2014) 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.096>.
- [23] B. Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, in: *Handb. Grignard Reagents*, CRC Press, 1996: pp. 121–130. <https://doi.org/10.1201/b16932-10>.
- [24] N.C. Thomas, The early history of spectroscopy, *J. Chem. Educ.* 68 (1991) 631–634. <https://doi.org/10.1021/ed068p631>.
- [25] C.C.-T. et Al., *Quantum Mechanics. vol.1 (2006).pdf*, (n.d.).
- [26] P.A. and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5th edn, *Contemp. Phys.* 53 (2012) 372–373. <https://doi.org/10.1080/00107514.2012.678277>.
- [27] E. by G. Gauglitz, *Handbook of Spectroscopy*, 2003. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja033666c>.
- [28] S. Steger, H. Stege, S. Bretz, O. Hahn, Capabilities and limitations of handheld Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) for the analysis of colourants and binders in 20th-century reverse paintings on glass, 195 (2018) 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.057>.
- [29] J. Casas, *Óptica*, 1994.
- [30] X-Rite, *A Guide to Understanding Color Communication*, A Guid. to Underst. Color Commun. (2007) 1–26. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [31] S. Barroso-Solares, P. Cimavilla-Roman, M.A. Rodriguez-Perez, J. Pinto, Non-Invasive Approaches for the Evaluation of the Functionalization of Melamine Foams with In-Situ Synthesized Silver Nanoparticles, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 996. <https://doi.org/10.3390/polym12050996>.

- [32] Azure (color) - Wikipedia, (n.d.). [https://en.wikipedia.org/wiki/Azure_\(color\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Azure_(color)) (accessed September 10, 2021).
- [33] Ultramarine - Wikipedia, (n.d.). <https://en.wikipedia.org/wiki/Ultramarine> (accessed September 10, 2021).
- [34] Free Color Converter - RGB, CMYK, LAB, XYZ, HEX and more!, (n.d.). <https://www.nixsensor.com/free-color-converter/> (accessed September 2, 2021).
- [35] Grupo CAPIRE, (n.d.). <https://www.ucm.es/capire/pblancos-blancodeplomo> (accessed August 12, 2021).
- [36] C. Miliani, F. Rosi, A. Daveri, B.G. Brunetti, Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 106 (2012) 295–307. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6708-2>.
- [37] C. Genestar, C. Pons, Earth pigments in painting: Characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 269–274. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3085-8>.
- [38] C. Roldán, V. Villaverde, I. Ródenas, F. Novelli, S. Murcia, Preliminary analysis of Palaeolithic black pigments in plaquettes from the Parpalló cave (Gandía , Spain) carried out by means of non-destructive techniques, *J. Archaeol. Sci.* 40 (2013) 744–754. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.07.015>.
- [39] R. Mazzeo, S. Prati, M. Quaranta, E. Joseph, Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment – binder interaction in reconstructed paint films, (2008) 65–76. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2126-5>.
- [40] C. Zaffino, V. Guglielmi, S. Faraone, A. Vinaccia, S. Bruni, Exploiting external reflection FTIR spectroscopy for the in-situ identification of pigments and binders in illuminated manuscripts . Brochantite and posnjakite as a case study, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 136 (2015) 1076–1085. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.132>.
- [41] F. Rosi, A. Daveri, B. Doherty, S. Nazzareni, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, C. Miliani, On the use of overtone and combination bands for the analysis of the CaSO₄-H₂O system by mid-infrared reflection spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 956–963. <https://doi.org/10.1366/000370210792080975>.
- [42] N. V. Chukanov, A.D. Chervonnyi, *Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds*, 2016. <https://books.google.com/books?id=GOW9CwAAQBAJ&pgis=1>.
- [43] M. Zuena, L.P. Buemi, L. Stringari, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, L. Nodari, P. Tomasin, An integrated diagnostic approach to Max Ernst's painting materials in his Attirement of the Bride, *J. Cult. Herit.* 43 (2020) 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.10.010>.
- [44] A.M. Hussein, F.S. Madkour, H.M. Afifi, M. Abdel-Ghani, M. Abd Elfatah, Comprehensive study of an ancient Egyptian foot case cartonnage using Raman, ESEM-EDS, XRD and FTIR, *Vib. Spectrosc.* 106 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102987>.
- [45] R. Ansir, S.M. Shah, N. Ullah, M.N. Hussain, Performance of pyrocatechol violet and carminic acid sensitized ZnO/CdS nanostructured photoactive materials for dye sensitized solar cell, *Solid. State. Electron.* 172 (2020) 107886. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2020.107886>.
- [46] La tabla periódica en el arte: Titanio — Cuaderno de Cultura Científica, (n.d.).

<https://culturacientifica.com/2019/08/25/la-tabla-periodica-en-el-arte-titanio/> (accessed August 12, 2021).

- [47] Z. Miao, J.G. Shi, J.W. Hao, Q.B. Fan, Y. Zhang, M.H. Zhang, Effect of nano-TiO₂ and nano-SiO₂ addition on the morphological control of α -Al₂O₃ platelets via solid-state reaction, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1183–1190. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.049>.
- [48] J. Zucker, National Gallery Technical Bulletin, Vol. 2, Publications Department, National Gallery, London, 1978, 76 pp., 4 color pp., *Color Res. Appl.* 5 (1980) 184–184. <https://doi.org/10.1002/col.5080050319>.
- [49] M.H. Lin, Y.L. Song, P.A. Lo, C.Y. Hsu, A.T.L. Lin, E.Y.H. Huang, H.K. Chiang, Quantitative analysis of calcium oxalate hydrate urinary stones using FTIR and 950/912 cm⁻¹ peak ratio, *Vib. Spectrosc.* 102 (2019) 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.03.006>.
- [50] K. Sekkoum, A. Cheriti, S. Taleb, N. Belboukhari, FTIR spectroscopic study of human urinary stones from El Bayadh district (Algeria), *Arab. J. Chem.* 9 (2016) 330–334. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.10.010>.
- [51] V. Mathivanan, M. Haris, Studies on solution-grown pure and doped Sodium Potassium tartrate crystals, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 102 (2013) 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.033>.

9 ANEXO

9.1 Ogres, sienas y sombras

*Comprenderás ahora
cuánto amor por ti me quema,
cuando olvido nuestra vanidad
y trato la sombra como cosa sólida.
Dante, canto XXI del Purgatorio*

Los ogres, sienas y sombras son pigmentos de composición similar cuyos colores pueden variar entre tonalidades de púrpura, rojo, naranja y amarillo según la fracción de cada componente. En los tonos rojos predomina el hematite mientras que en los amarillos predomina la goethita. Los subtonos se consiguen mezclando estos minerales con calcita, cuarzo, yeso, etc. Son, por tanto, pigmentos fáciles de conseguir directamente de minerales abundantes en la naturaleza, de manera que son los primeros pigmentos de la historia del arte y sus depósitos han constituido las primeras explotaciones mineras. Su uso está documentado en las culturas egipcia, griega y romana y aparece en las paletas medievales del arte religioso [1].

Los pigmentos analizados son todos compuestos inorgánicos, salvo el que está constituido exclusivamente por materia orgánica (tierra cassel).

9.1.1 Ocre superior

El ocre superior está formado únicamente por goethita, hidróxido de óxido de hierro. Su color cambia del amarillo verdoso al marrón con tonos amarillentos, según el tamaño de grano. Se ha utilizado desde el Paleolítico hasta la actualidad.

En cuanto a los espectros de la muestra analizada, cuyos picos se recogen en la Tabla 17, se aprecian diferencias entre los espectros DRIFT y ATR, pues hay picos que aparecen en uno, pero no en otro. El grano de la muestra analizada influye en los picos del espectro para una misma sustancia [2], lo que podría explicar las diferencias entre uno y otro, pues la presión aplicada sobre el pigmento es mayor en ATR que en DRIFT, variando el grano de la muestra entre una medida y la otra.

El modo asignado a 3259 cm^{-1} es en realidad una banda ancha de absorbancia. En [2] se asigna al rango $3200 - 3500\text{ cm}^{-1}$ la combinación de modos $\nu(\text{Fe-O}) + \beta(\text{O-H})$. Los modos de vibración del grupo O-H no están asignados unívocamente. En [3] los sitúan en 750 y 1018 cm^{-1} (β y δ respectivamente) y en 810 , 890 y 1124 (*stretching*). Los modos del Fe-O se dan en un rango entre los 600 y los 800 cm^{-1} .

Tabla 17: Caracterización del ocre superior, FeOOH.

Caracterización experimental	Comparación bibliográfica
------------------------------	---------------------------

Ocre superior: Figura 20	Datos propios	Datos propios	Genestaret al. [4]	Kustova et al. [2]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
$\delta(\text{Fe-O})$	400	420	470	402
$\nu_{\text{asim}}(\text{Fe-O})$	-	545	535	-
$\nu(\text{Fe-O})$	601	-	-	610
$\nu(\text{Fe-O})$	-	674	-	670
$\nu(\text{Fe-O})$	794	-	800	800
$\nu(\text{O-H})$	905	931	900	900
$\nu(\text{O-H})/\delta(\text{O-H})$	1131	1073	-	-
$\nu(\text{O-H})$	1656	1654	-	-
Aglutinante	-	2969	-	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{O-H})$	3121	-	-	-
$\nu(\text{Fe-O}) + \beta(\text{O-H})$	-	3159	-	-

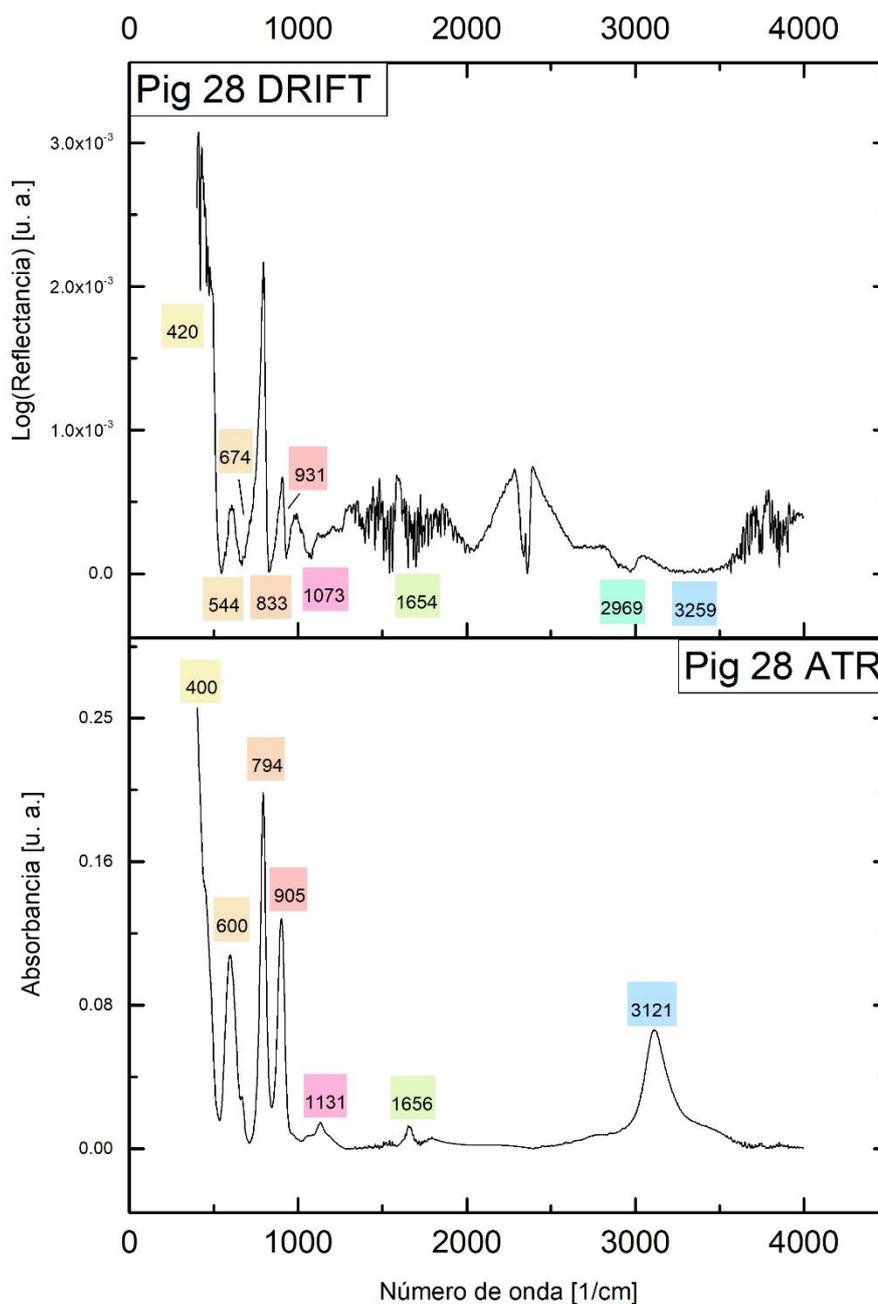


Figura 20: Espectros DRIFT y ATR del ocre superior.

9.1.2 Ocre claro

El ocre claro está formado por goethita, cuarzo y calcita. En la Tabla 18 se recoge su caracterización y se observa como los picos de la goethita por debajo de los 600 cm^{-1} no aparecen. Los picos de la calcita se observan bien, incluso la combinación de los modos de tensión en ambos espectros. El pico en $3618\text{-}3648 \text{ cm}^{-1}$ se corresponde con la vibración del enlace Ca-O [3]. Se observa el pico característico del *stretching* del grupo Si-O-Si ($1026\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$), dentro del rango señalado en la literatura.

Tabla 18: Caracterización del ocre claro: $FeOOH$, SiO_2 , $CaCO_3$.

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Kustova et al. [2]	Balakhnina et al. [5]
Ocre claro: Figura 21				
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Preparado pigmento + aglutinante
$\nu(Fe-O)$	669	669	670 ($FeOOH$)	-
$\delta(CO_3^{-2})$	712	712	-	-
$\nu(Fe-O)$	800	803	800 ($FeOOH$)	-
$\beta(CO_3^{-2})$	872	871	-	-
$\nu(Si-O-Si)$	1026	1020	-	1005-1030 ($Si-O-Si$)
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1396	1397	-	-
$\beta(O-H)$	-	1654	-	-
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1796	1795	-	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2513	2512	-	-
Aglutinante	-	2873	-	2850
Aglutinante	-	2984	-	2920
$\nu(Fe-O) + \beta(O-H)$	3114	3222	-	-
$\nu(Ca-O)$	3618	3648	-	-

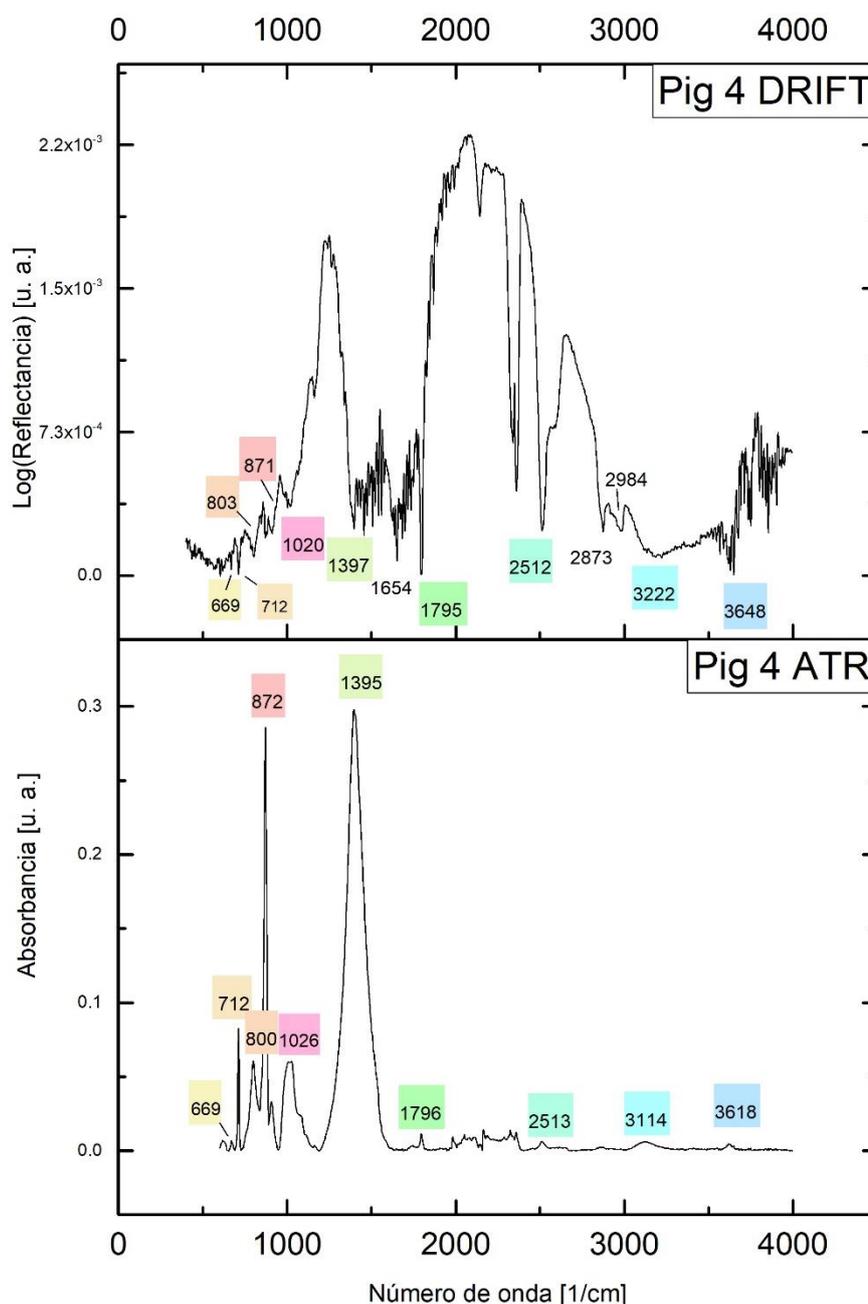


Figura 21: Espectros DRIFT y ATR del ocre claro.

9.1.3 Siena natural

La siena natural está formada por una mezcla entre goethita, hematite y calcita. La zona de huella del espectro es complicada debido a las diferentes vibraciones de los óxidos de hierro. Los estudios comparados permiten distinguir entre los modos correspondientes al óxido de hierro hidratado (FeOOH) y a la fase alfa del óxido deshidratado (α -Fe₂O₃) [2]. En la Tabla 19 se recogen los picos de ambos espectros y se observa buena coincidencia con la literatura en la zona de la huella molecular. En el espectro también se observan los modos de tensión de la calcita y una de sus combinaciones.

Tabla 19: Caracterización del siena natural: $FeOOH$, Fe_2O_3 , $CaCO_3$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Siena natural:	Datos	Datos	Namduri et al. [3]	Kustova et al. [2]
Figura 22	propios	propios		
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
$\nu_{asim}(Fe-O)$	-	520	540	530 (α - Fe_2O_3)
ν (sub-capa de O)	602	-	-	610 - 630 ($FeOOH$ - α - Fe_2O_3)
$\nu(Fe-O)$	911	930	890 ($FeOOH$)	800 ($FeOOH$)
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	1042	-	-
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1422	-	-	-
$\beta(O-H)$	1654	1654	-	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2513	2508	-	-
$\nu_{asim}(O-H)$	3121	3123	-	-

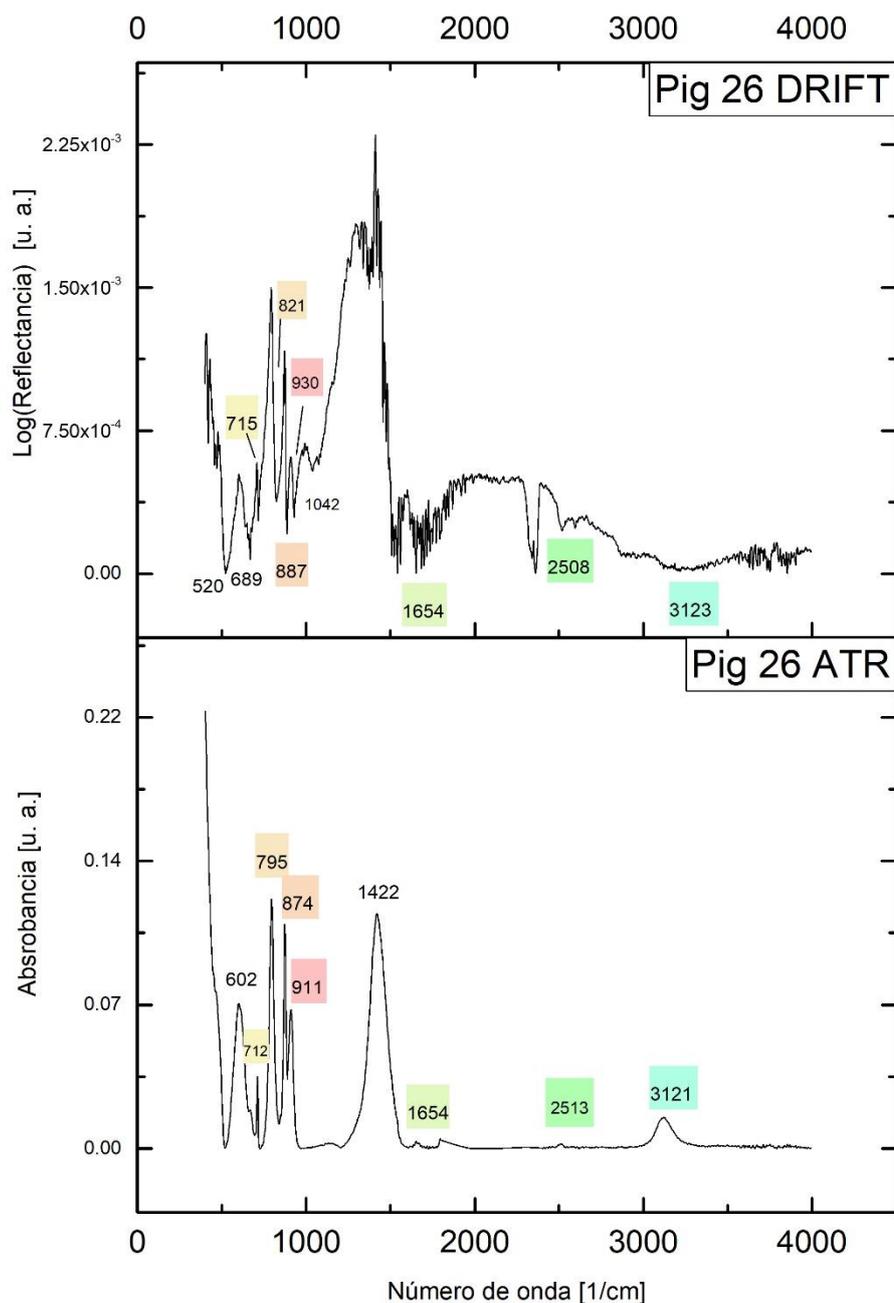


Figura 22: Espectros DRIFT y ATR de la siena natural.

9.1.4 Siena tostada

La siena tostada está formada por hematite, cuarzo y calcita. Los picos de los espectros se recogen en la Tabla 20. Se observan todos los modos de la calcita y dos de sus combinaciones, así como el modo característico del cuarzo ($1072\text{-}1065\text{ cm}^{-1}$) y modos de tensión del óxido de hierro ($498\text{-}667\text{ cm}^{-1}$).

Tabla 20: Caracterización de la siena tostada: Fe_2O_3 , SiO_2 $CaCO_3$.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica		
Siena tostada:	Datos	Datos	Genestar	Hussein et al.
Figura 23	propios	propios	et al. [4]	[6]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Sarcófago egipcio
$\nu_{asim}(Fe-O)$	-	498	470	-
$\nu(Fe-O)$	646	667	-	685
$\delta(CO_3^{-2})$	712	715	712	712
$\beta(CO_3^{-2})$	872	884	872	874
$\nu(Si-O-Si)$	1072	1065	1032	1080
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	1162	-	-
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1394	1387	1409	1425
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1796	1793	-	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2512	2513	-	-
Aglutinante	-	2875	-	2875
Aglutinante	-	2982	-	2984

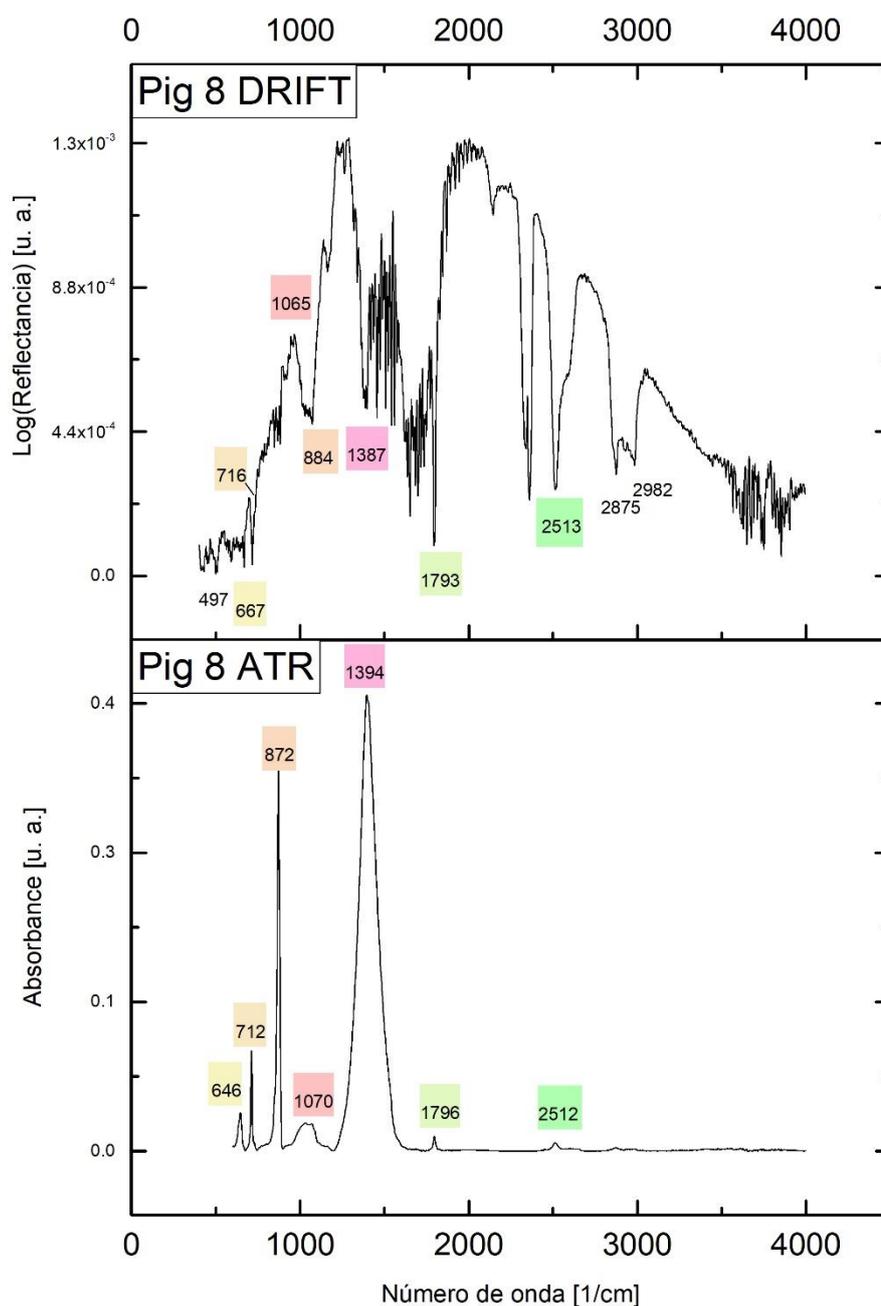


Figura 23: Espectros DRIFT y ATR de la siena tostada.

9.1.5 Siena calcinada

La siena calcinada está formada por goethita, hematite, magnetita y calcita. La tensión del enlace Fe-O para la magnetita se sitúa en 570 cm^{-1} en la literatura, distinguiéndose del mismo modo para el hematite, en 537 cm^{-1} . Los picos de los espectros se recogen en la Tabla 21, donde se observa este último. También se observa otro pico característico del hematite en 430 cm^{-1} y la tensión de la

subcapa de oxígeno en la estructura trigonal del mineral, relacionado. Se observan los modos fundamentales de la calcita sin sus combinaciones.

Tabla 21: Caracterización de la sienita calcinada: $FeOOH$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $CaCO_3$.

Sienita calcinada: Figura 24	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Namduri et al. [3]	Tarhan et al. [7]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Cerámica
-	438	419	430 (γ - Fe_2O_3)	-
$\nu_{asim}(Fe-O)$	536	502	570 (Fe_3O_4)	537 (Fe_2O_3), 570 (Fe_3O_4)
ν (sub-capas de O)	-	669	630 (Fe_3O_4)	-
$\delta(CO_3^{-2})$	712	717	-	714
$\nu(O-H)$	797	818	-	-
$\beta(CO_3^{-2})$	873	886	-	-
$\nu(O-H)$	907	-	-	-
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	1066	-	-
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1416	-	-	1450
Aglutinante	-	2986	-	-
$\nu_{asim}(O-H)$	3095	-	-	-

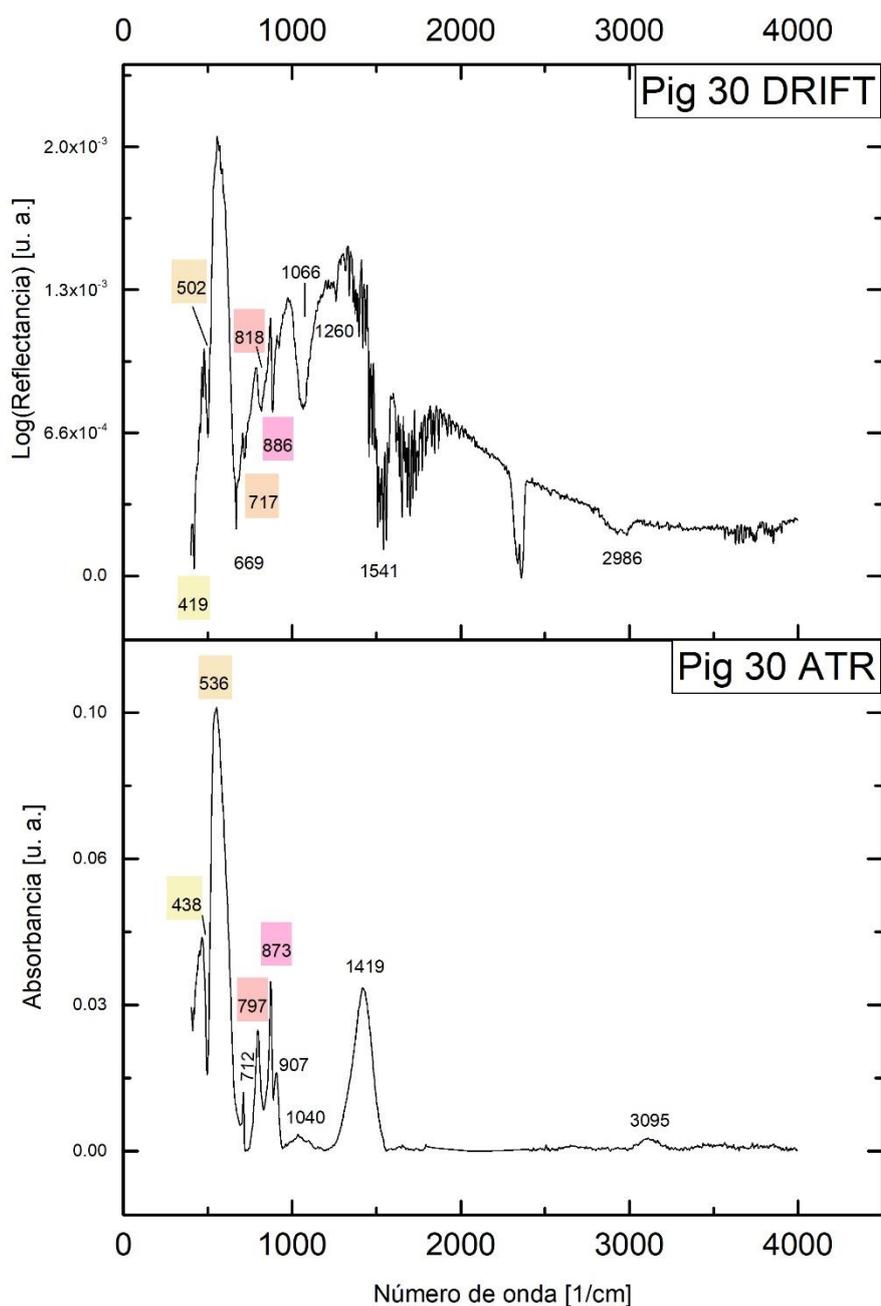


Figura 24: Espectros DRIFT y ATR de la siena calcinada.

9.1.6 Sombra natural

La sombra natural está formada por goethita, cuarzo y calcita. Se observan todos los modos de vibración de la calcita y dos de sus combinaciones. Se observan diferentes modos de tensión del enlace Fe-O y del enlace Si-O-Si, destacando el movimiento de tensión de enlaces entre tetraedros del cuarzo. Hay que tener en cuenta que algunos modos del cuarzo se solapan con los de la goethita y la calcita como se señala en las asignaciones, en la Tabla 22.

Tabla 22: Caracterización de la sombra natural: $FeOOH$, SiO_2 , $CaCO_3$.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica		
Sombra natural:	Datos	Datos	Kustova et al.	Tarhan et al. [7]
Figura 25	propios	propios	[2]	
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestras	Polvo	Polvo	Polvo	Cerámica
$\nu_{asim}(Fe-O)$	468 s	418 m	465 ($FeOOH$)	-
$\nu(Si-O-Si)$	526 m	506 w	-	518 ($Si-O-Si$)
ν (sub-capa de O)	603 w	620 w	610 ($FeOOH$)	-
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	716 w	-	714
$\nu(Fe-O)/intertetrahedral$ $\nu(Si-O-Si)$	799 m	808 w	800 ($FeOOH$)	798 (inter $Si-O-Si$)
$\beta(CO_3^{-2})$	873 vs	890 m	-	-
$\nu(Fe-O)$	908 w	-	900 ($FeOOH$)	-
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})/\nu(Si-O-Si)$	1024 m	1057 w	-	1080 ($Si-O-Si$)
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1413 s	1396 m	-	1450
$\beta(O-H)$	-	1654 m	-	1634
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	-	1792 m	-	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2509 vw	2516 m	-	-
$\nu_{asim}(O-H)$	3104 vw	3197 b	-	-
$\nu(Ca-O)$	3622 vw	-	-	-

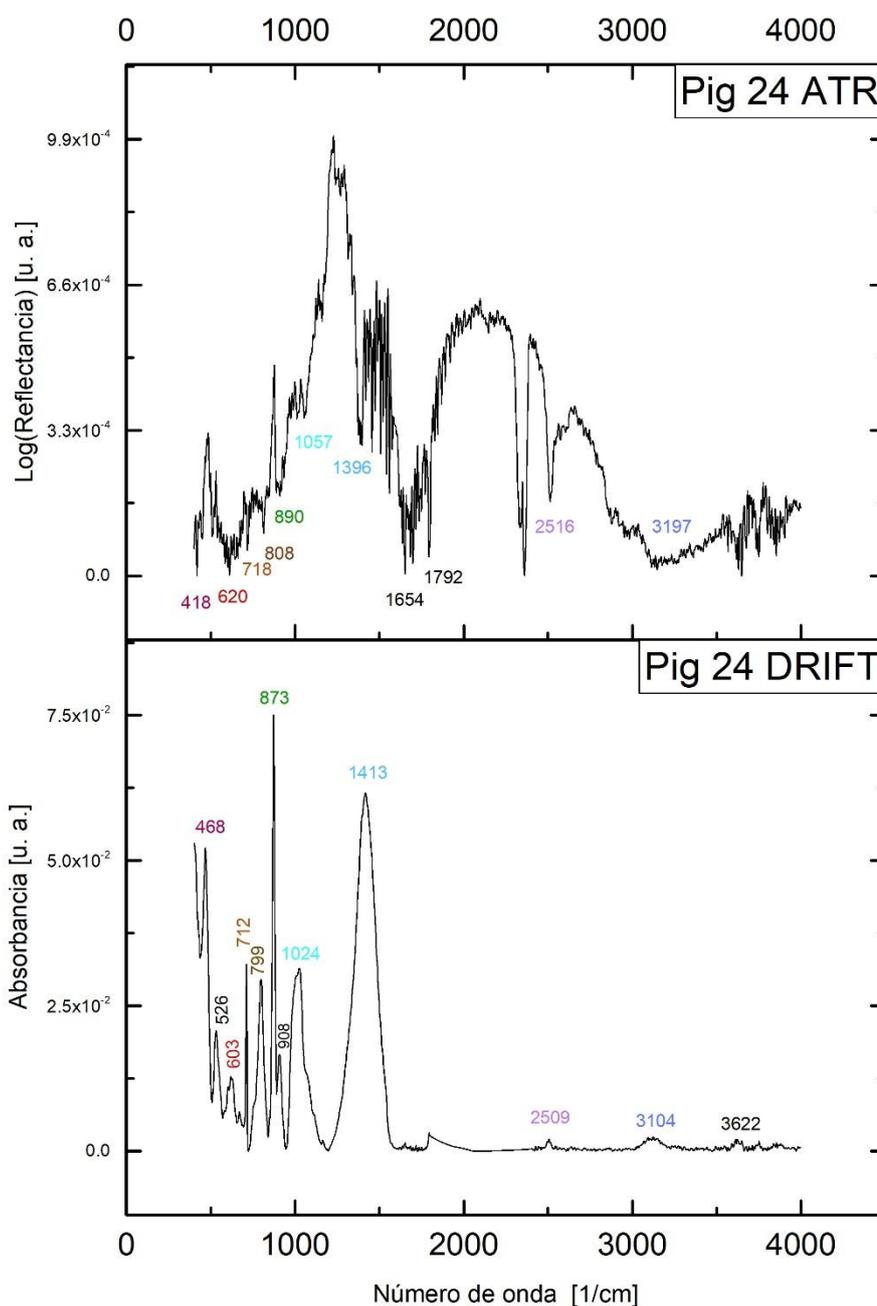


Figura 25: Espectros DRIFT y ATR de la sombra natural.

9.1.7 Sombra tostada

La sombra tostada está formada por hematite, goethita y cuarzo. En la Tabla 23 se recoge la caracterización vibracional. Se distinguen los modos de vibración fundamentales de la calcita y dos de sus combinaciones, tanto en ATR como en DRIFT. Se distingue el modo más característico del cuarzo (1080 cm^{-1}) en ambos espectros, aunque se puede confundir con la tensión asimétrica del

carbonato. En cuanto al hematite, en el espectro DRIFT se distingue la tensión asimétrica del enlace Fe-O y la vibración de la subcapa de oxígeno en ambos espectros.

Tabla 23: Caracterización de la sombra tostada: Fe_2O_3 , SiO_2 , $CaCO_3$.

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Kustova et al. [2]	Măruțoiu et al. [8]
Sombra tostada:				
Figura 26				
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestras	Polvo	Polvo	Polvo	Cerámica
$\nu_{asim}(Fe-O)$	-	494 w	530 (α -Fe2O3)	540 (Fe2O3)
$\nu(\text{sub-capa de O})$	644 w	669 w	630(α -Fe2O3)	695 (Fe2O3)
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	-	-	-
$\beta(CO_3^{-2})$	870 vs	890 w	-	-
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})/\nu(Si-O-Si)$	1030 w	1064 m	-	1080 (SiO2)
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1393 s	1374 w	-	1430 (CaCO3)
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1796 vw	1793 w	-	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2511 vw	2512 w	-	-
Aglutinante	-	2873 vw	-	-
Aglutinante	-	2927 vw	-	-
Aglutinante	-	2981 vw	-	-

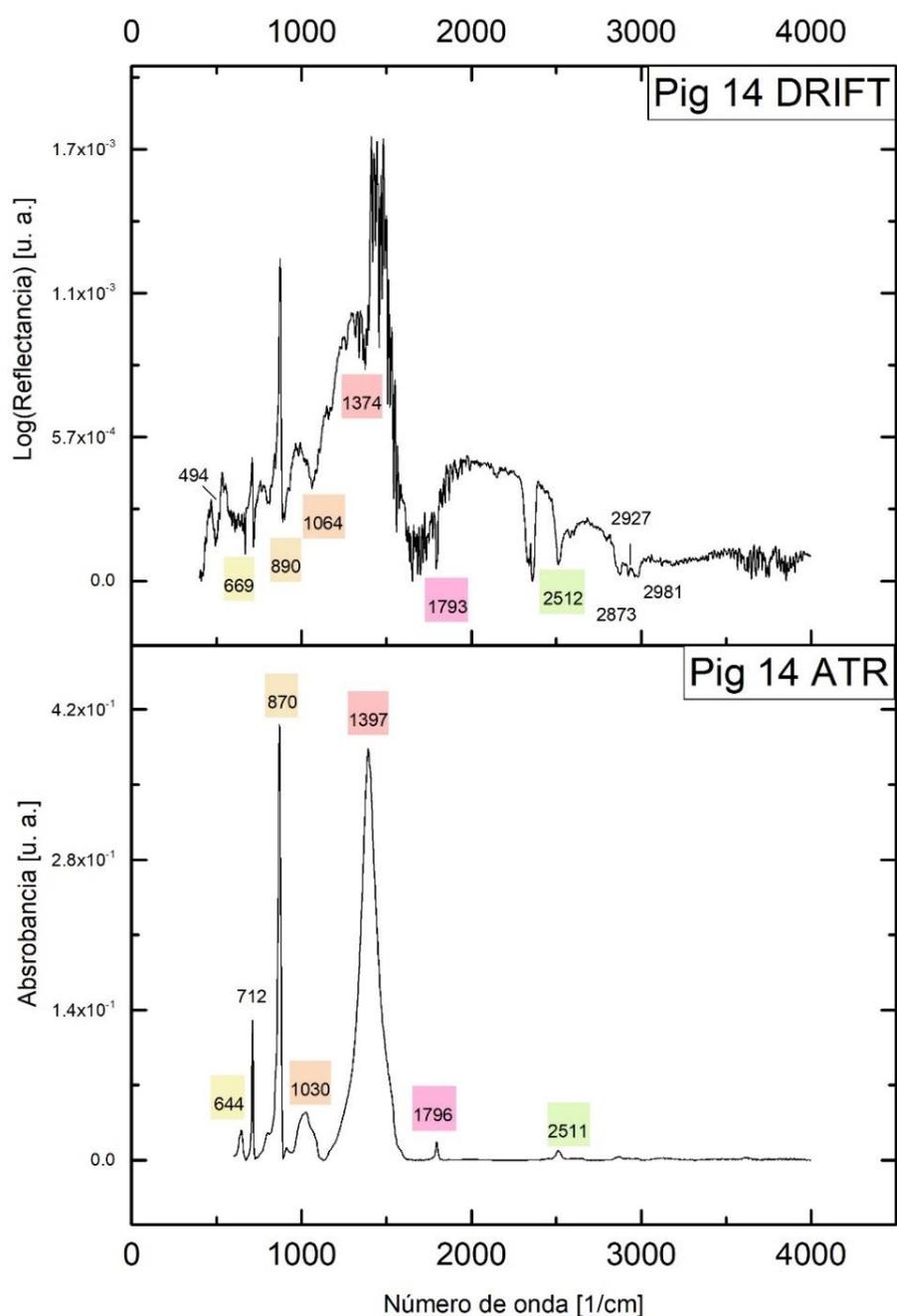


Figura 26: Espectros DRIFT y ATR de la sombra tostada.

9.1.8 Sombra calcinada

La sombra calcinada está formada por goethita, hematite, magnetita y calcita. Es la misma composición que la siena calcinada, pero con menor contenido en hematite [1]. La caracterización se recoge en la Tabla 24, donde se observan los mismos picos que en la siena calcinada. A mayores se observa la deformación fuera de plano del grupo OH (1654 cm⁻¹) y la tensión del grupo CH₃ (2878 cm⁻¹) del aglutinante. Además, aparece un pico en 1223 cm⁻¹ en el espectro DRIFT sin identificar.

Tabla 24: Caracterización de la sombra calcinada: $FeOOH$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $CaCO_3$.

Sombra calcinada: Figura 27	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Namduri et al. [3]	Tarhan et al. [7]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Cerámica
$\nu(Fe-O)$	470 m	-	430 ($\gamma-Fe_2O_3$)	-
$\nu_{asim}(Fe-O)$	567 m	504 w	570 (Fe_3O_4)	537 (Fe_2O_3), 570 (Fe_3O_4)
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	718 w	-	714
$\nu(Fe-O)$	800 w	813 vw	800	-
$\beta(CO_3^{-2})$	873 vs	887 s	-	-
$\nu(O-H)$	912 w	-	-	-
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	1065 vw	1067 s	-	-
-	-	1223 m	-	-
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1417 vs	1458 m	-	1450
$\beta(O-H)$	-	1654 vw	-	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2504 vw	2517 vw	-	-
Aglutinante	-	2878 vw	-	-
Aglutinante	-	2982 vw	-	-
$\nu(O-H)$	3118 vw	-	-	-

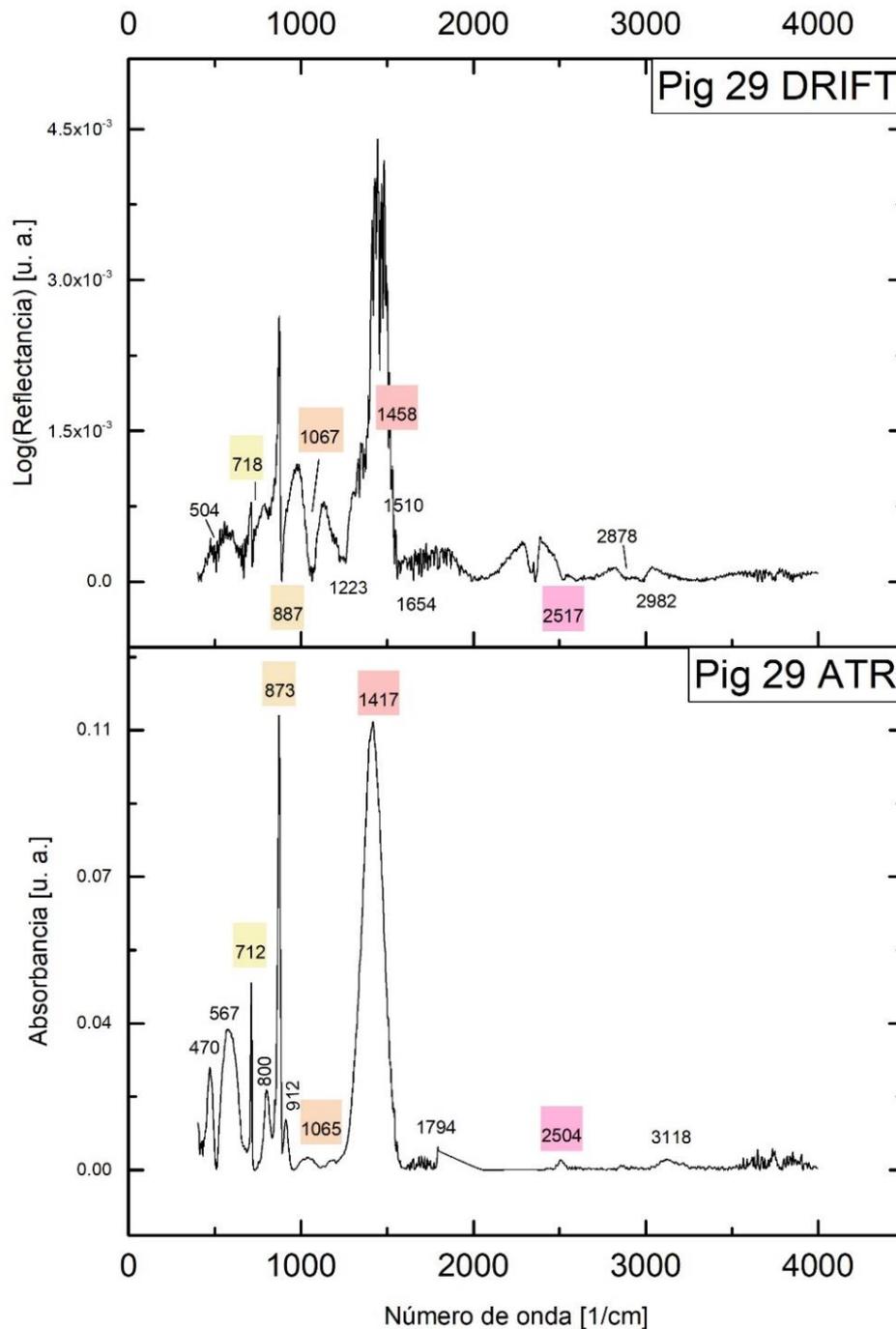


Figura 27: Espectros DRIFT y ATR de la sombra calcinada.

9.1.9 Óxido de hierro pardo

El óxido de hierro pardo está formado por goethita, hematite y magnetita. Es la misma composición que la siena y la sombra calcinadas, salvo por la ausencia de calcita, lo que le da un color más oscuro. En la Tabla 25 se recogen los picos de los espectros tomados. La huella molecular coincide bien con la literatura, y recoge de manera muy similar a los dos pigmentos señalados anteriormente los picos correspondientes a los óxidos de hierro.

Tabla 25: Caracterización del óxido de hierro pardo, $FeOOH$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Óxido de hierro pardo: Figura 33	Datos propios	Datos propios	Namduri et al. [3] Tarhan et al. [7] Kustova et al. [2]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo/Cerámica/Polvo
$\nu(Fe-O)$	443 s	419	430 ($\gamma-Fe_2O_3$)
$\nu_{asim}(Fe-O)$	534 vs	503 s	570 (Fe_2O_4)
$\nu(Fe-O)$	796 w	824 m	800
$\nu(O-H)$	932 m	905w	890
-	1096 m	1058 m	-
$\beta(O-H)$	1558 m-	1657w	-
$\nu(O-H)$	3111 vw	3750 vw	-

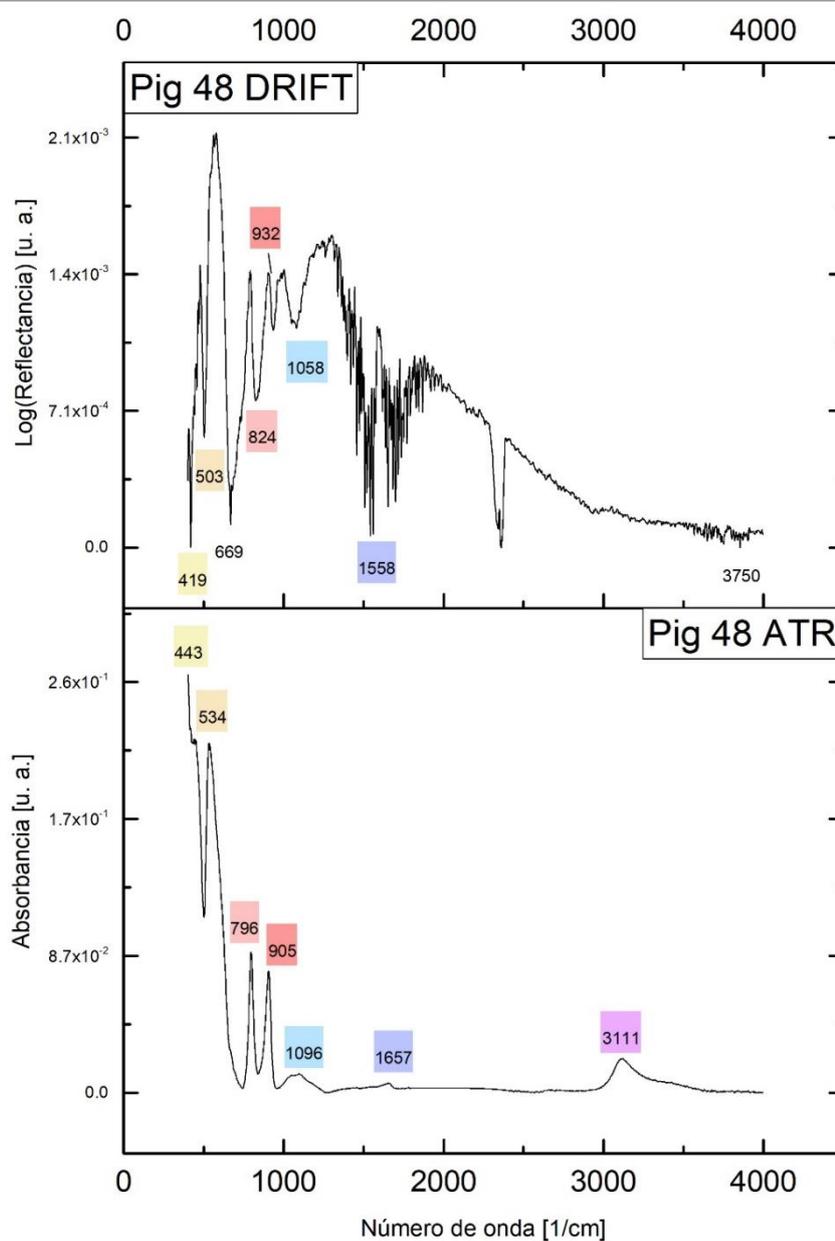


Figura 28: Espectros DRIFT y ATR del óxido de hierro pardo.

9.1.10 Tierra cassel

La tierra cassel se compone principalmente de materia orgánica procedente de la descomposición de organismos en el fondo de ríos, lagos y mares, que mezclado con la arena y la arcilla forman una sustancia bituminosa y oscura [1] y es difícil de caracterizar. Su uso se documenta a principios del siglo XVI en Inglaterra y Países Bajos [9]. La señal medida en ATR es un orden de magnitud menor que la señal habitual y la señal de DRIFT tiene picos de absorbancia muy poco definidos. En la Tabla 26 se recogen los picos de los espectros tomados. Una hipótesis para los picos en 1375 y 1684-1651 cm^{-1} es que pertenezcan a la tensión de los enlaces C-O y C=O respectivamente [10]. El pico en 1594 cm^{-1} podría corresponder a la tensión del grupo carboxilato. Las bandas de tensión del enlace C-H (2850 y 2918 cm^{-1}) apenas se distinguen en la mayoría de los espectros ATR vistos hasta ahora, pero aquí se ven bien definidas al ser la señal menos intensa de lo habitual.

Tabla 26: Caracterización de la tierra cassel: materia orgánica.

Caracterización experimental		
Tierra cassel:	Datos propios	Datos propios
Figura 20		
Técnica	ATR	DRIFT
Muestra	Polvo	Polvo
-	1034	1083
-	1168	-
-	1374	-
-	1594	-
-	1684	1651
Aglutinante	2850	2854
Aglutinante	2918	2934

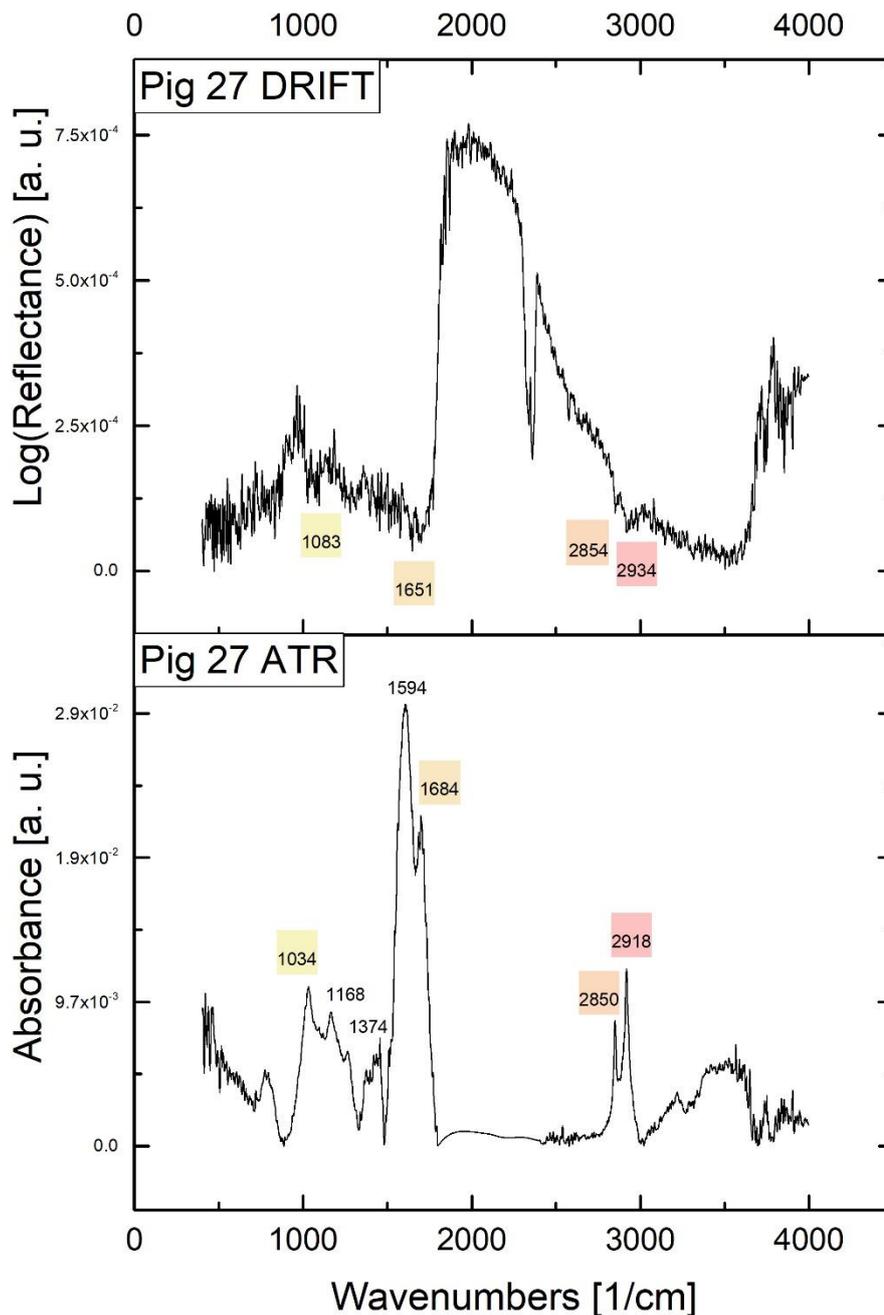


Figura 29: Espectros ATR y DRIFT de la tierra cassel.

9.1.11 Análisis colorimétrico

Las coordenadas L^* a^* b^* de cada pigmento se presentan en la Tabla 27 junto con su desviación típica. En la Figura 30 se representa cada color en el espacio L^* a^* b^* .

Se observa como la coordenada que más varía es la luminosidad, desde unos valores de 70 a 29. Los pigmentos más luminosos son los ocre, luego las sienas y las sombras, y por último el óxido de hierro pardo y la tierra cassel.

Tabla 27: Coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos ocre, sienas y sombras, así como su desviación típica.

Pigmento	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}
Ocre superior	70	11.84	41.54	3.02
Ocre claro	66.09	11.07	25.81	0.35
Siena natural	61.65	12.37	35.15	1.35
Siena tostada	43.97	15.82	6.67	2.23
Siena calcinada	40.77	7.37	7.79	3.40
Sombra natural	43.37	5.56	9.895	2.12
Sombra tostada	38.81	9.86	5.60	0.40
Sombra calcinada	47.34	16.15	20.22	0.89
Óxido de hierro pardo	44.48	11.74	19.90	0.78
Tierra cassel	28.75	1.99	4.25	1.39

Pigmentos ocre, sienas y sombras en el espacio L^* , a^* , b^*

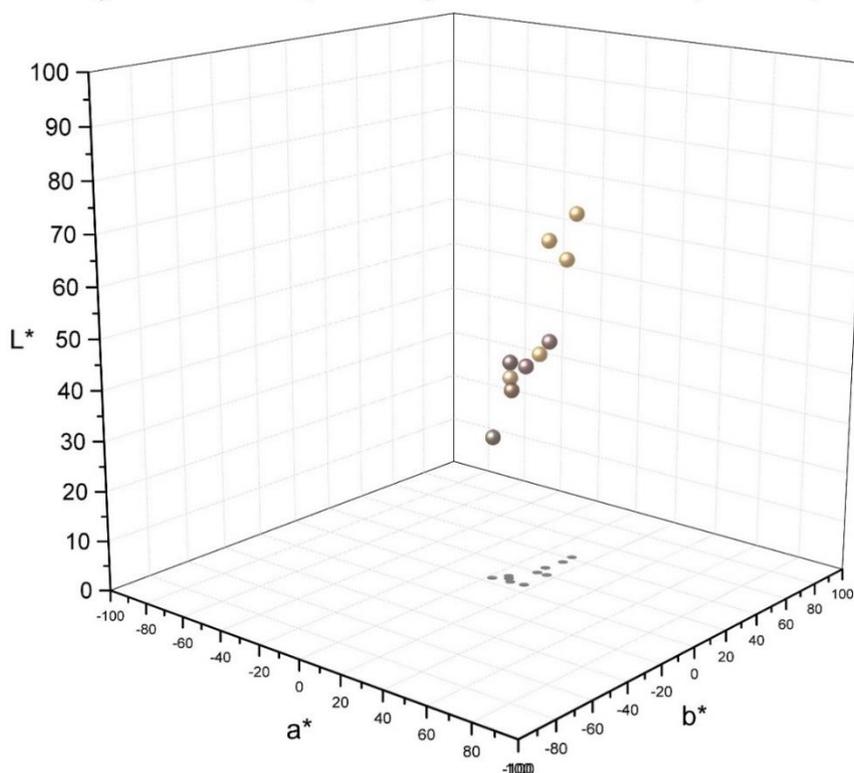


Figura 30: Representación 3D de las coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos ocre, sienas y sombras.

9.2 Amarillos

*Un diminuto bando de pájaros puntea
el índigo del cielo sobre la blanca aldea,
y allá se yergue un soto de verdes alamillos,
tras leguas y más leguas de campos amarillos.*

Antonio Machado, Campos de Castilla

El color amarillo ha estado en la paleta del arte desde sus inicios. Más allá de los ocre amarillos, los primeros en sintetizar pigmentos de este color son los egipcios. En el siglo XIX se desarrollan nuevos compuestos, más salubres y versátiles, que no se terminan de perfeccionar hasta el siglo XX.

Se presentan ordenados en dos grupos por su composición: los cromatos, formados por un metal o un complejo metálico unido al grupo cromato: el amarillo de zinc, el amarillo de estroncio, el amarillo de cromo y el amarillo de cromo puro; y otros: la aureolina y el oropimente, que son complejos metálicos.

9.2.1 Aureolina

La aureolina o amarillo de cobalto es un nitrito de potasio-cobalto. Se sintetiza por primera vez en 1831 y en 1851 se introduce como pigmento.

Los picos más característicos de la aureolina se recogen en la Tabla 28 y se encuentran entorno a los 840, 1320 y 1420 cm^{-1} . Otras bandas en torno a 1630, 2640 y 2730 cm^{-1} también son características. La caracterización vibracional de estos picos no está bien establecida en la literatura, pero hay buena coincidencia entre los espectros obtenidos y los de la bibliografía. En el espectro DRIFT se observa el modo de tensión del grupo OH del agua como una banda ancha entre los 3400-3600 cm^{-1} .

Tabla 28: Caracterización de la Aureolina: $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Aureolina:				
Figura 31	Datos propios	Datos propios	Feller et al. [9]	<i>IRUG spectrum:</i> IMP00028
Técnica	ATR	DRIFT	IR ¹⁰	micro-FTIR
Muestra	Polvo	Polvo	Pigmento comercial	Pigmento comercial
-	617 m	620 w	-	-
-	844 vs	854 m	847	834
-	1323 vs	1306 w	1335	1330
-	1420 s	1437 w	1430	1402
-	-	1558 w	1632	1617

¹⁰ Sin especificación de la técnica IR concreta.

-	-	2167 m	-	-
	2641 w	2641 m	2665	2648
	2737 w	2733 w	2720	2702
v(OH)	-	3566 b	3450	3420

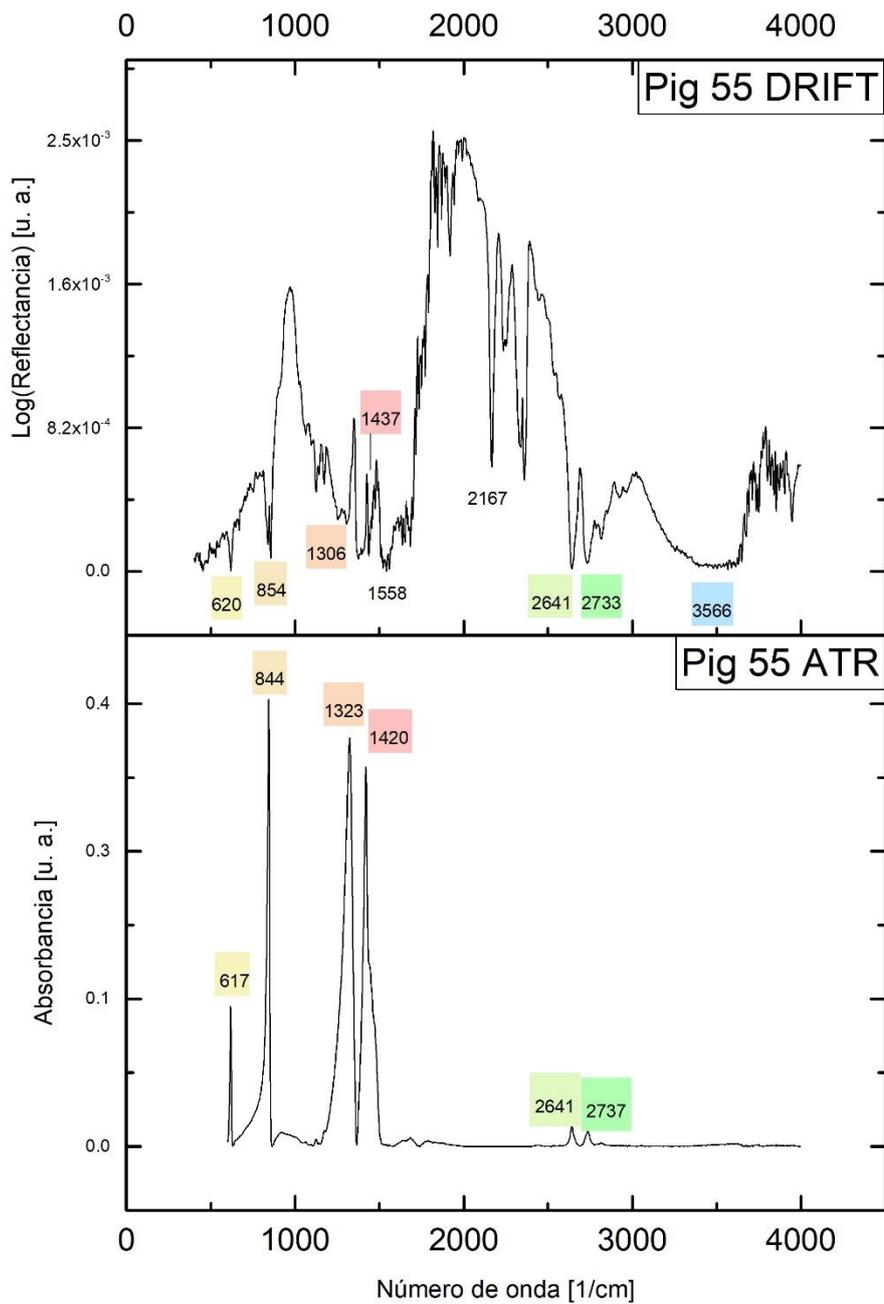


Figura 31: Espectros DRIFT y ATR de la aureolina.

9.2.2 Oropimente

El oropimente está formado por sulfuro de arsénico, pero aparece habitualmente junto otros sulfuros como el rejalgar en ambientes volcánicos. Una vez pulverizado produce un color amarillo muy brillante que recuerda al oro y su uso se remonta al antiguo Egipto (siglo XVI - siglo XI BC) [1]. Por su color brillante también fue ampliamente utilizado en la Edad Media. Es un pigmento muy estable y resistente a la oxidación y a la luz, pero como el resto de los sulfuros de arsénico, es tóxico. Su uso se prohibió en el siglo XIX con el desarrollo de otros pigmentos.

En cuanto al análisis espectral, como se observa en la Figura 22, la señal ATR es muy débil para este pigmento, dos órdenes de magnitud por debajo de lo habitual. Sin embargo, la señal DRIFT es del orden de magnitud habitual, por lo que nos fijamos en ella para caracterizar el pigmento y buscamos las mismas bandas en el espectro ATR.

Los picos significativos del oropimente se dan en un rango entre los 100 y los 400 cm^{-1} , siendo los más intensos los correspondientes al *stretching* del enlace As-S, en 300, 316 y 360 cm^{-1} en el análisis de [6]. Estos picos se recogen en la comparación bibliográfica, pero no tienen su equivalente en la caracterización experimental, pues el rango de trabajo no abarca esos números de onda. Por ello en la Tabla 29 ambas columnas aparecen separadas por una línea. En los espectros experimentales se detectan una serie de picos que coincidan con los modos de vibración del grupo sulfato, lo que podría indicar la presencia de baritina como carga inerte. Además, el hecho de que la señal ATR sea débil permite visualizar las bandas asociadas a la presencia de un aglutinante lipídico, que no se observan en otros espectros ATR más intensos.

Tabla 29: Caracterización del oropimente: As_2S_3 .

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Oropimente:	Datos	Datos	Husein et al.	Bonizzoni et al.
Figura 32	propios	propios	[6]	[11]
Técnica	ATR	ATR	Raman	micro-Raman
Muestras	Polvo	Polvo	Sarcófago egipcio	Sarcófago egipcio
$\delta(\text{SO}_4^{-2})$	693 vw	669 w	207	-
-	-	798 w	220	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1081 vw	1072 vw	300	292
Aglutinante	2852 vw	2855 vw	319	309
Aglutinante	2922 vw	2924 w	360	352
Aglutinante	2962 vw	2962 vw		

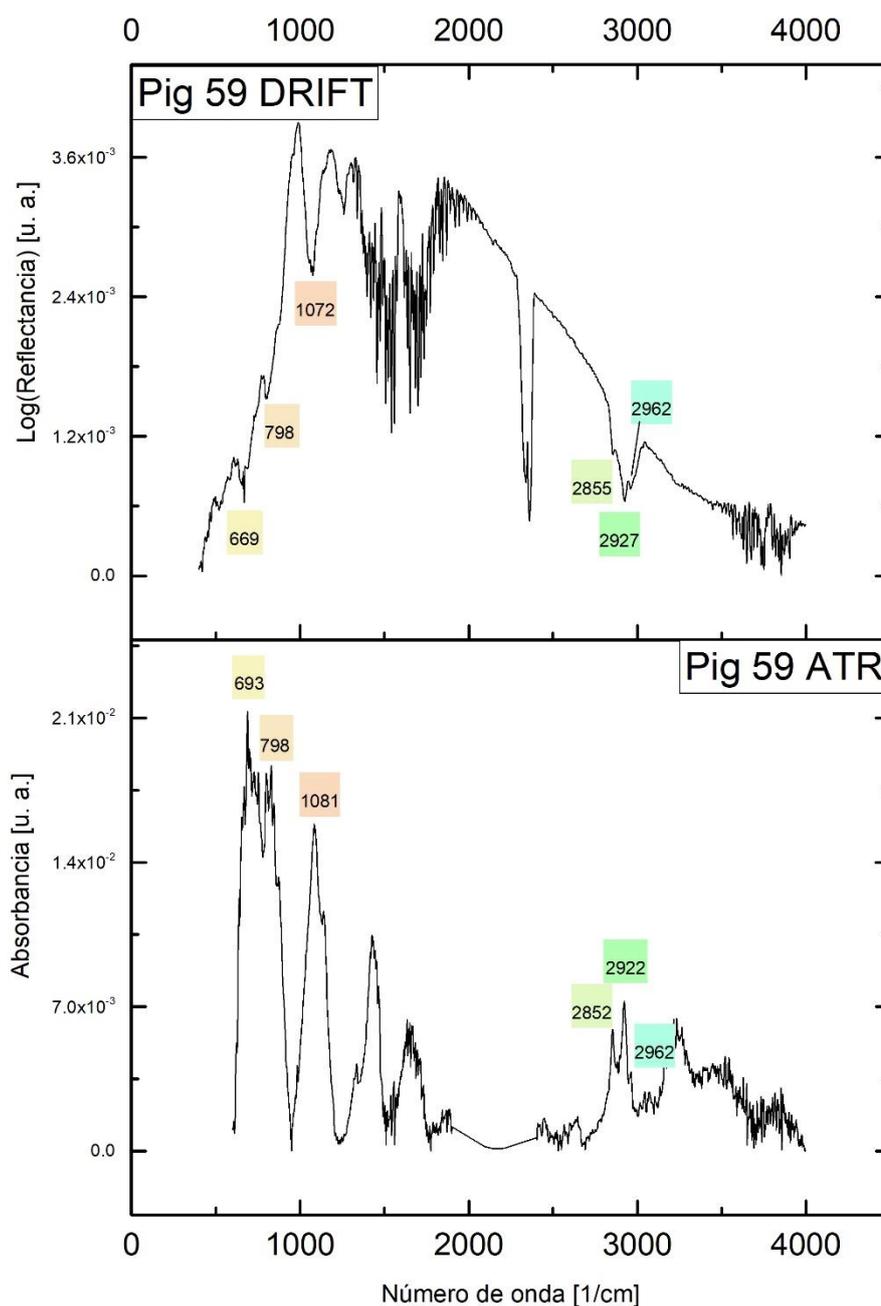


Figura 32: Espectros DRIFT y ATR del oropimente.

9.2.3 Amarillo de zinc

El amarillo de zinc es un pigmento formado por cromato de zinc y potasio hidratado. Es un complejo inorgánico que se sintetiza por primera vez en el siglo XIX, gracias al descubrimiento del cromo en 1797 [1].

Los picos más intensos, como se observa en la Tabla 30, se corresponden con los modos de tensión del anión cromato, cuya huella se enmarca entre los 700 y los 1000 cm^{-1} . También se

identifica el *stretching* antisimétrico del grupo OH y la tensión del enlace C-H (2987 cm⁻¹) relacionada con un aglutinante lipídico. El resto de los picos son débiles y de difícil asignación.

Tabla 30: Caracterización del amarillo de zinc: $K_2ZnO(CrO_4)_4 \cdot 3H_2O$.

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Bitsh et al. [12]	Otero et al. [13]
Amarillo de zinc:	Datos propios	Datos propios	Bitsh et al. [12]	Otero et al. [13]
Figura 33				
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Pintura comercial	Reconstrucción de pigmento
-	-	669 w	-	-
-	707 m	726 vw	732 w	-
-	786 s	-	767 w	-
$\nu_{asim}(CrO_4^{2-})$	871 vs	844 s	860 s	809 sh, 881 s
$\nu_{asim}(CrO_4^{2-})$	948 m	935 s	941 s	951 sh
-	1079 vw	985 m	-	-
-	1558 vw	1558 vw	1567 b	-
Aglutinante	-	2987 b	2923 m	-
2ν₂ HOH	3251 sh	-	3214 sh	-
$\nu_{asim}(OH)$	3445 w	3458 b	-	3442

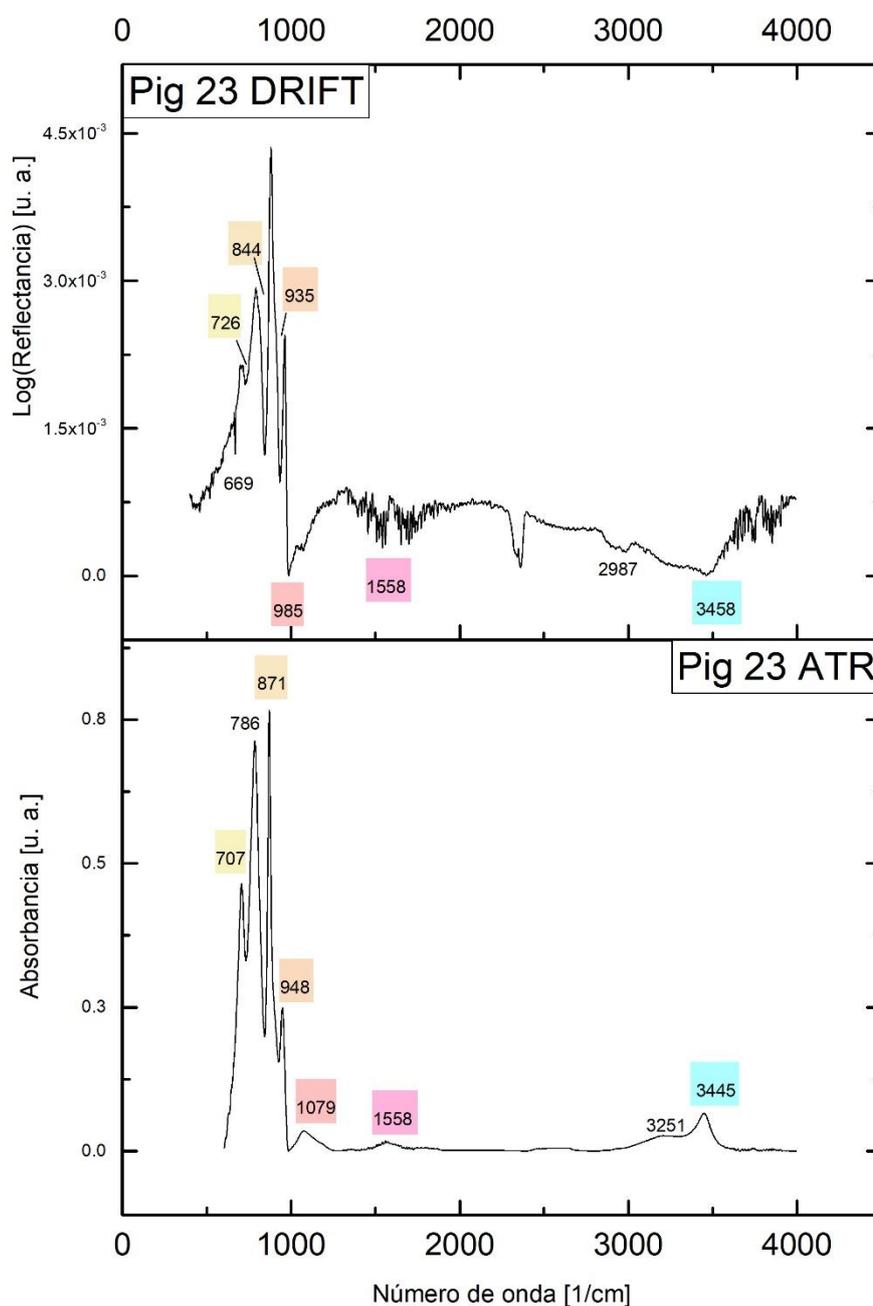


Figura 33: Espectros DRIFT y FTIR del amarillo de zinc.

9.2.4 Amarillo de estroncio

El amarillo de estroncio está formado por cromato de estroncio y baritina, dando como resultado un tono amarillo pálido. Es un pigmento sintético que se desarrolló en el siglo XIX [1].

En la caracterización de la Tabla 31 se observa con claridad los modos correspondientes al grupo sulfato y cromato. En el espectro DRIFT se observa la presencia del modo ν (CH_3) de un aglutinante lipídico.

Tabla 31: Caracterización del amarillo de estroncio: $SrCrO_4$, $BaSO_4$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Amarillo de estroncio: Figura 34	Datos propios	Datos propios	Otero et al. [13]	Correia et al. [14]
Técnica	ATR	DRIFT	micro-FTIR	micro-FTIR
Muestra	Polvo	Polvo	Reconstrucción de pigmento al estilo W&N	Muestra de <i>Senhora vestida de preto, Henrique Pousão</i>
$\delta(SO_4^{-2})$	601 s	-	-	617 w
$\delta(SO_4^{-2})$	626 s	638 s, 669 s	-	-
-	820 vs	-	-	-
$\nu_{asim}(CrO_4^{2-})$	848 vs	-	843 s	845 s
$\nu_{asim}(CrO_4^{2-})$	-	930 s	888 s, 874 s, 911 s	876 s, 913 s
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1067 s 1191 m	- 1161 m	- -	1089 s 1121 sh
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	-	1215 m	-	1185 s
-	1397 b	1397 w	-	-
Aglutinante	-	2968 w	-	-

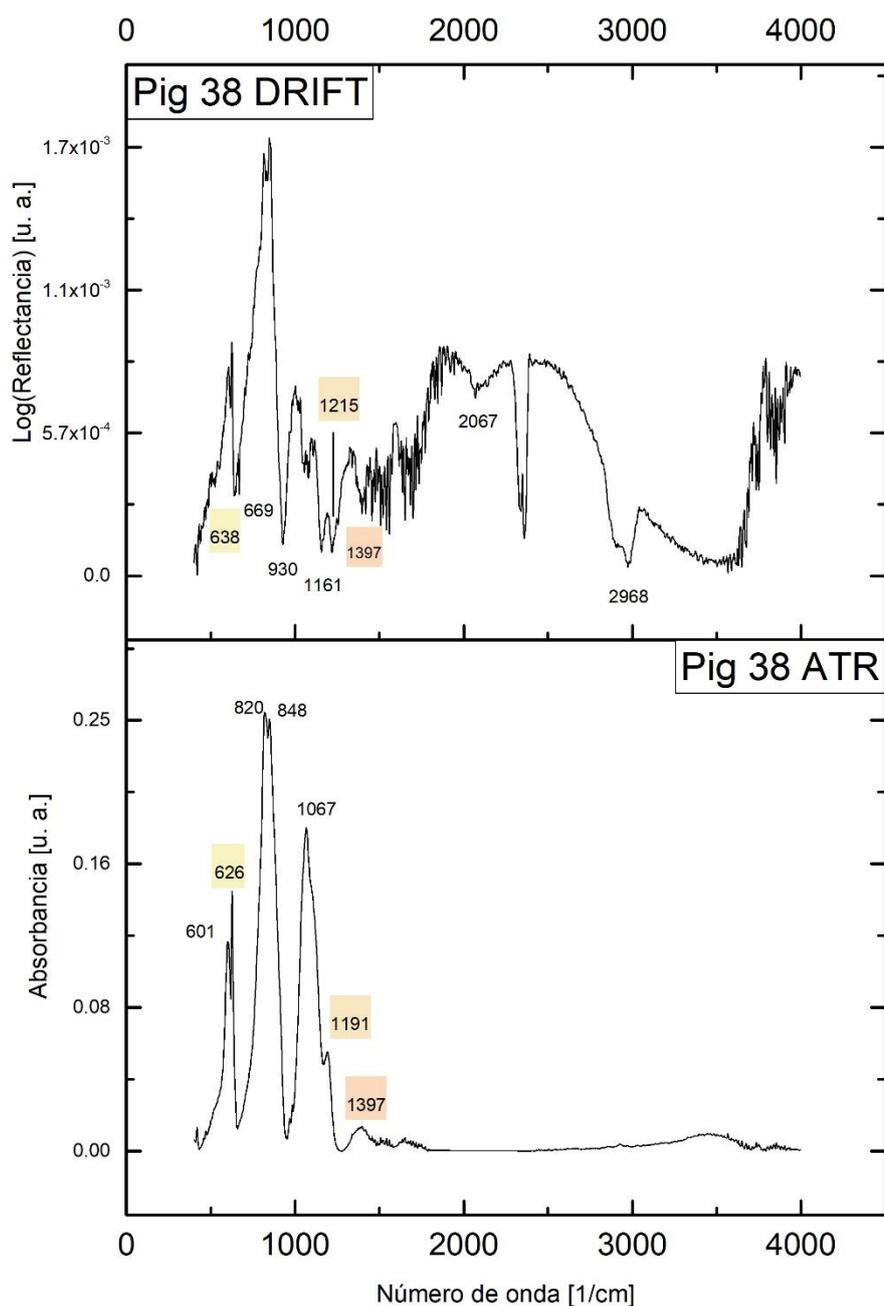


Figura 34: Espectros DRIFT y ATR del amarillo de estroncio.

9.2.5 Amarillo de cromo puro

El Amarillo de Cromo Puro está formado por cromato de plomo (VI). Es un pigmento sintético de un color amarillo intenso que se desarrolla entre 1804 y 1809 gracias a los trabajos de Vauquelin, y que desde los años veinte empieza a comercializarse y a consolidarse como una alternativa a los pigmentos antiguos. Sin embargo, se demostró poco estable y dejó de usarse a finales de siglo, hasta

que la industria dio con una fórmula mejorada y se retomó en el siglo XX, hasta nuestros días [1]. Es el amarillo de las señales de tráfico, los taxis neoyorquinos o los girasoles de Van Gogh.

En el análisis se observa la tensión asimétrica del anión cromato, como se recoge en la Tabla 32. El resto de los picos coinciden bien con distintos aglutinantes recogidos en la literatura. En el espectro DRIFT, el pico en 949 cm^{-1} puede ser indicativo de una banda *reststrahlen* anterior. Los picos en 1041 , 1654 y 3520 cm^{-1} se ajustan con el espectro de la goma arábiga [15]. Los picos en 2926 y 2962 cm^{-1} son los recurrentes picos de aglutinante lipídico.

Tabla 32: Caracterización del amarillo de cromo puro: PbCrO_4 .

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Amarillo de cromo puro: Figura 35	Datos propios	Datos propios	Correia et al. [14]	Feller et al. [9]
Técnica	ATR	DRIFT	micro-FTIR	IR ¹¹
Muestra	Polvo	Polvo	Muestra de <i>Senhora vestida de preto, Henrique Pousão</i>	Sin especificar
-	772 s	669 (Portamuestras)	-	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{CrO}_4^{2-})$	843 m	838 m	831, 858	830, 860, 905
-	-	949	-	-
-	-	1041 w	-	-
-	1298 w	-	-	-
-	1371 sh	1395 m	-	-
-	1644 vw	1654 w	-	-
Agglutinante	-	2926 w	-	-
Agglutinante	-	2967 w	-	-

¹¹ Sin especificación de la técnica IR concreta.

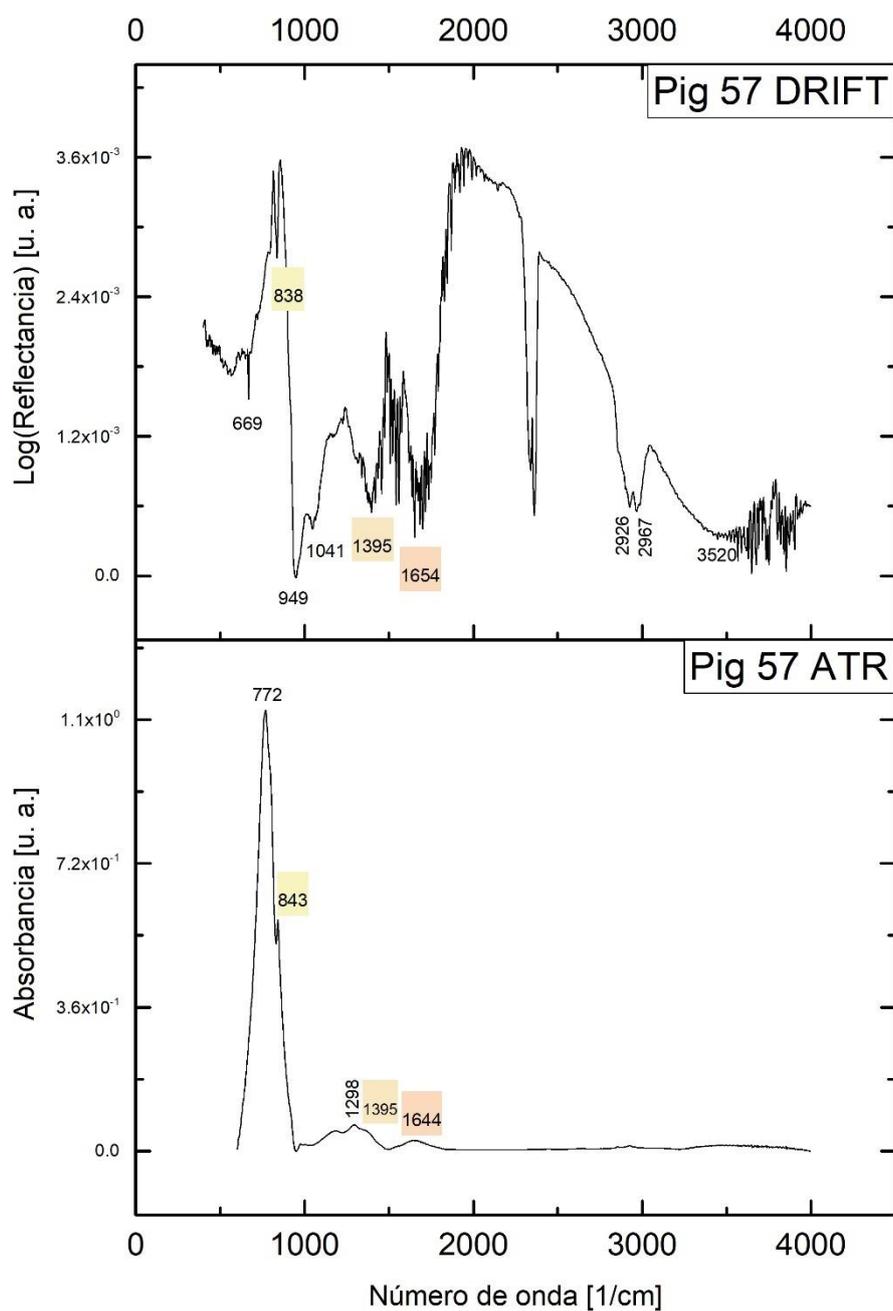


Figura 35: Espectros DRIFT y ATR del amarillo de cromo puro.

9.2.6 Amarillo de cromo

Este pigmento es una mezcla entre cromato de plomo y calcita. En la Tabla 33 se observan los modos fundamentales de la calcita y algunas de sus combinaciones en el espectro DRIFT. El pico en $873\text{-}888\text{ cm}^{-1}$ pertenece al *bending* fuera de plano de la calcita y enmascara la tensión del grupo cromato, entorno a los 840 cm^{-1} .

Tabla 33: Caracterización del amarillo de cromo: $PbCrO_4$ y $CaCO_3$.

Caracterización experimental		
Amarillo de cromo:	Datos propios	Datos propios
Figura 36		
Técnica	ATR	DRIFT
Muestras	Polvo	Polvo
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	718 w
$\beta(CO_3^{-2}) / \nu_{asim}(CrO_4^{2-})$	873 vs	888 w
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	1066 m
-	-	1164 vw
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1399 vs	1374 w
-	-	1652 vw
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	-	1797 vw
$2 \nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	2143 m
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2509 vw	2517 m
Aglutinante	-	2873 vw
Aglutinante	-	2922 vw
Aglutinante	-	2961 vw

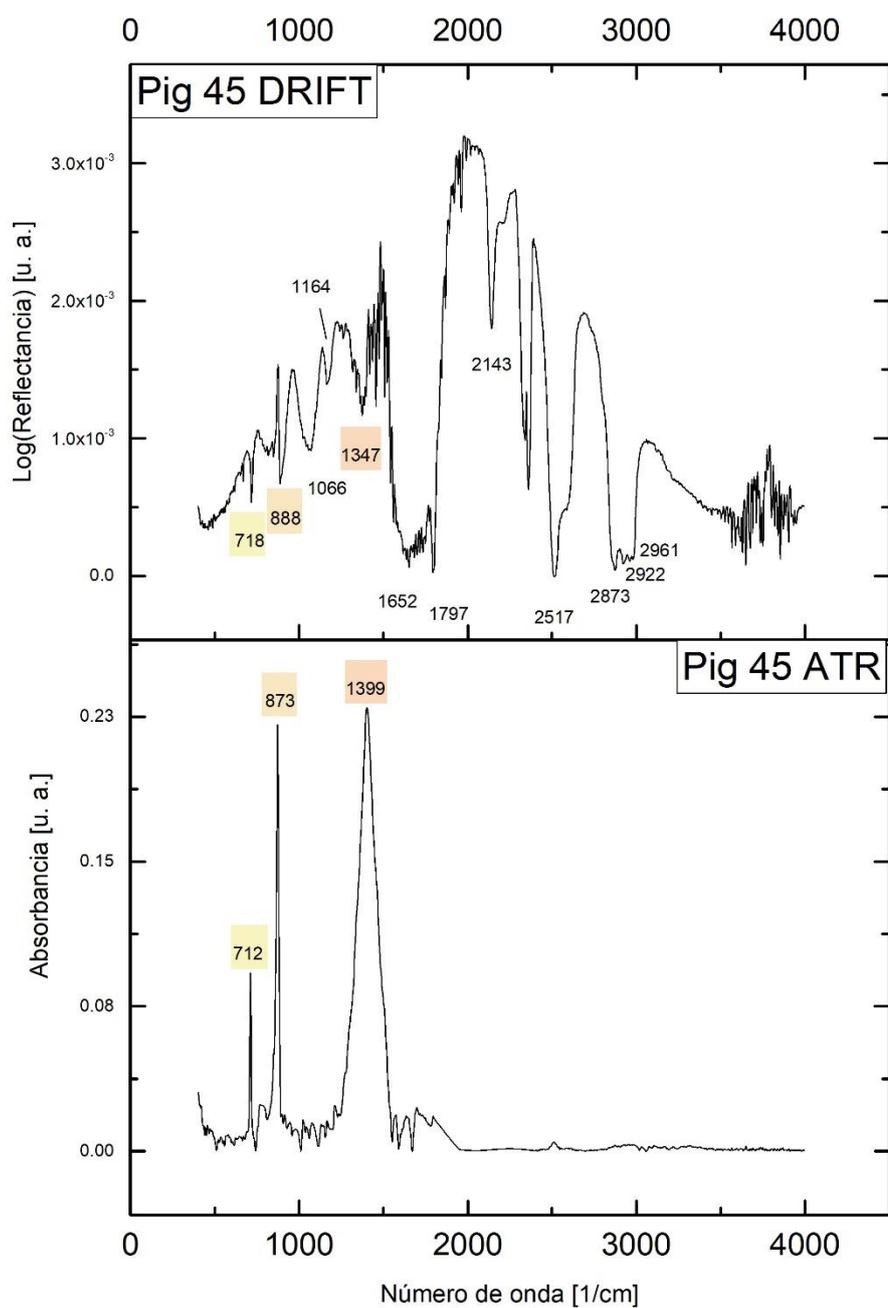


Figura 36: Espectros DRIFT y ATR para el amarillo de cromo.

9.2.7 Óxido de hierro amarillo sintético

Este pigmento está formado por goethita en su forma sintética. Es significativo que aparecen dos picos correspondientes a distintas fases del óxido de hierro (II) deshidratado (α -Fe₂O₃ y γ -Fe₂O₃, hematite y maghemite respectivamente), como se recoge en la Tabla

34. Estos óxidos se pueden formar por descomposición térmica de la goethita [2]. El modo señalado como 3257 cm^{-1} es en realidad una banda ancha de absorbancia. En [2] asignan al rango $3200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ la combinación de modos $\nu(\text{Fe-O}) + \beta(\text{O-H})$.

Tabla 34: Caracterización del amarillo sintético: FeOOH .

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Namduri et al. [3]	Kustova et al. [2]
Amarillo sintético: Figura 37				
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
$\nu_{\text{asim}}(\text{Fe-O})$	-	547	540 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	
$\nu(\text{Fe-O})$	620	-	620 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	610
	667	675	-	670
$\nu(\text{O-H})$	795	829	-	800
$\nu(\text{O-H})$	898	936	890	900
$\nu(\text{O-H})/\delta(\text{O-H})$	1133	1053	1124	-
$\delta(\text{O-H})$	1371	-	-	-
$\beta(\text{O-H})$	1663	-	-	-
-	1792	-	-	-
Aglutinante	3106	2980	-	-
$\nu(\text{Fe-O}) + \beta(\text{O-H})$	-	3257	-	-

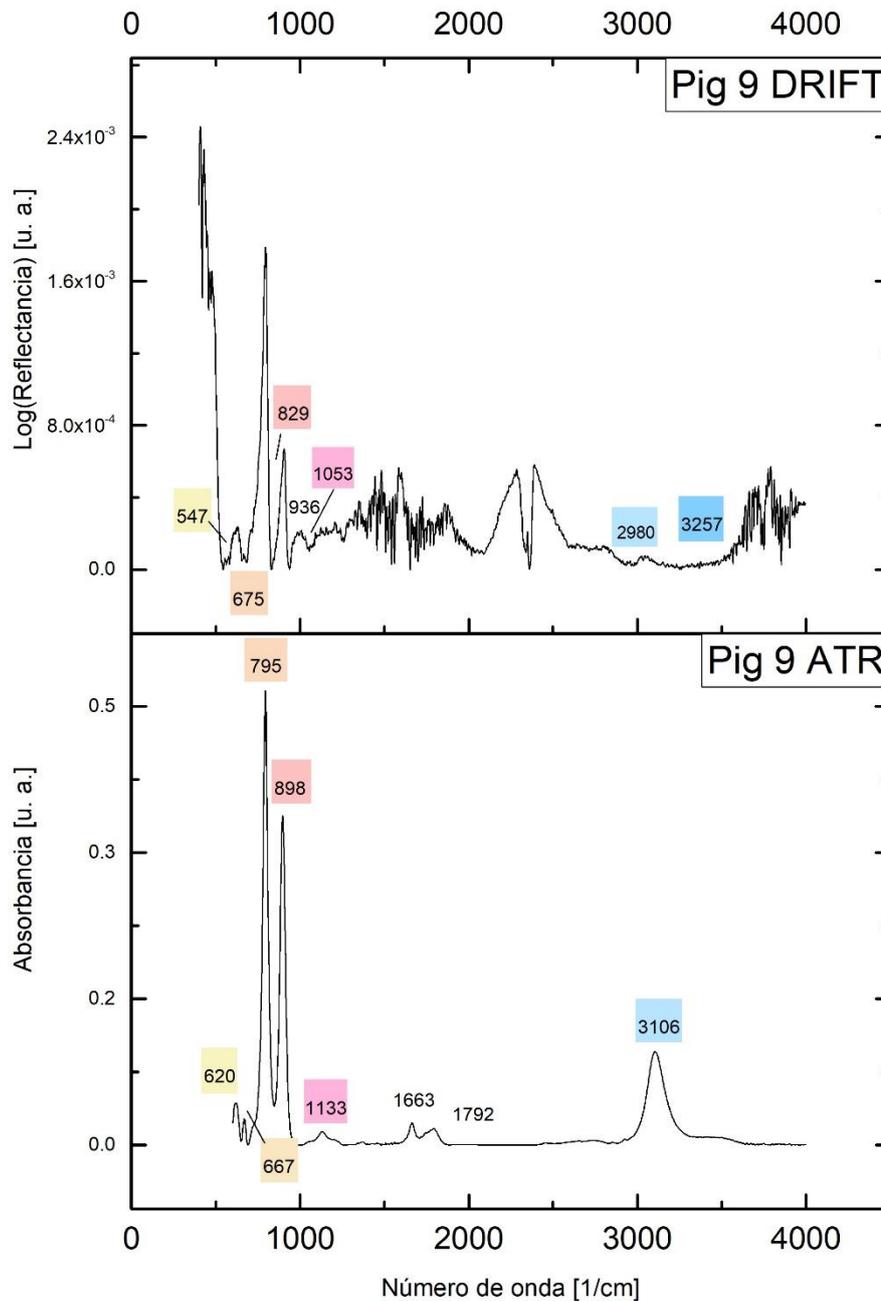


Figura 37: Espectros DRIFT y ATR del amarillo sintético.

9.2.8 Análisis colorimétrico

Las coordenadas L^* a^* b^* de cada pigmento se presentan en la Tabla 35 junto con su desviación típica. En la Figura 38 se representa cada color en el espacio L^* a^* b^* .

Los pigmentos amarillos tienen una luminosidad alta, entre el 90 y el 70. Destaca la aureolina por su baja luminosidad, menor de 50. Por su luminosidad podría considerarse un color siena, pero tiene unos valores de a^* y b^* altos más similares a los colores amarillos. Destacan el amarillo de estroncio y el amarillo de cromo puro por su altos valor de b^* (86 y 74 respectivamente).

Tabla 35: Coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos amarillos, así como su desviación típica.

Pigmento	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
Aureolina	49.61	28.15	33.4	0.34
Oropimente	77.19	11.25	38.33	7.29
Amarillo de zinc	86.88	-10.18	59.94	2.30
Amarillo de estroncio	85.42	5.17	86.35	1.75
Amarillo de cromo puro	74.97	18.75	73.48	1.27
Amarillo de cromo	87.63	2.03	50.78	0.90
Óxido de hierro amarillo sintético	69.35	11.15	44.06	1.20

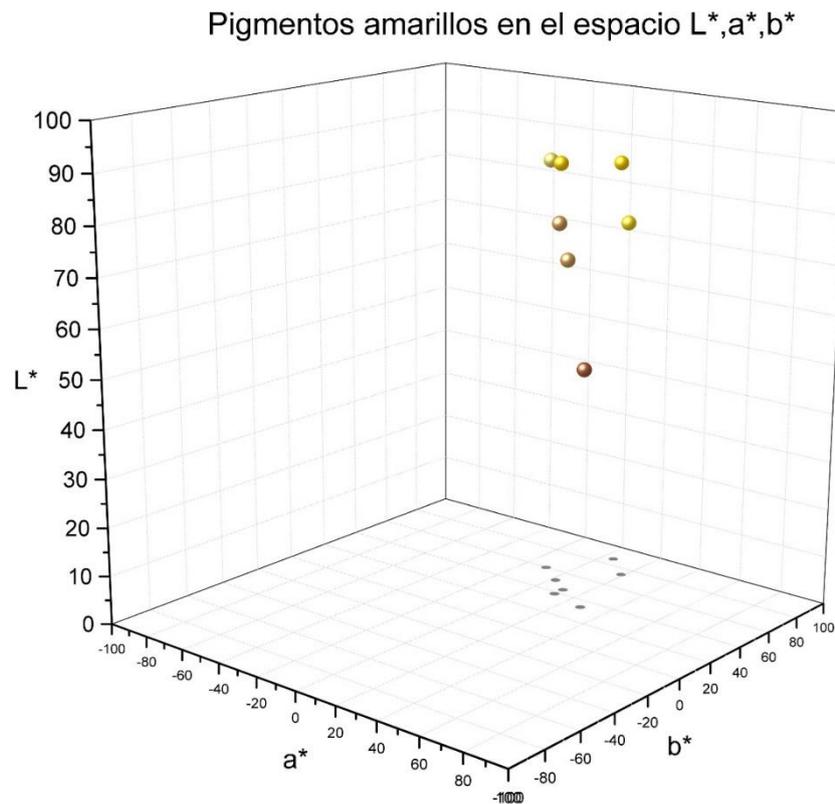


Figura 38: Representación 3D de las coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos amarillos.

9.3 Naranjas

Bajo el naranjo lava
pañales de algodón.
Tiene verdes los ojos
y violeta la voz.

9.3.1 Naranja de cromo

El naranja de cromo es un pigmento que pertenece a la familia de los cromatos de plomo. Está formado por óxido de cromato de plomo (VI). Aparece en los trabajos de Vauquelin en 1809 y se populariza a lo largo del siglo [1]. En la actualidad compite con otros pigmentos con mejores propiedades y menor coste de fabricación, como el naranja de molibdeno [9].

El pico característico del naranja de cromo es el correspondiente a la tensión del grupo cromato, en torno a 832 cm^{-1} , como se recoge en la Tabla 36. El resto de los picos tienen una coincidencia alta con los modos fundamentales del grupo sulfato, lo que apunta a la presencia de baritina como carga inerte. También se observa la vibración del grupo OH, probablemente de la humedad ambiental.

Tabla 36: Caracterización del naranja de cromo: $Pb_2O_2CrO_4$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica
Naranja de cromo	Datos propios	Datos propios	Feller et al. [9]
Figura 39			
Técnica	ATR	DRIFT	IR ¹²
Muestra	Polvo	Polvo	-
-	435 m	458 vw	440-500
$\delta(SO_4^{-2})$	608 s	618 w	-
	634 m	669 w	-
$\nu_{asim}(CrO_4^{2-})$	832 vs	RSB	905,860,830
	1066 s	1098 vw	-
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1113 m	1149 w	-
	1182 m	1211 w	-
	-	1376 vw	-
-	1458 w	1458 vw	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(SO_4^{-2})$	-	2064 w	-
Aglutinante	2852 w	2855 w	-
Aglutinante	2922 w	2924 w	-
$\nu(OH)$	3432 b(vw)	3446 b(w)	-

¹² Sin especificación de la técnica IR concreta.

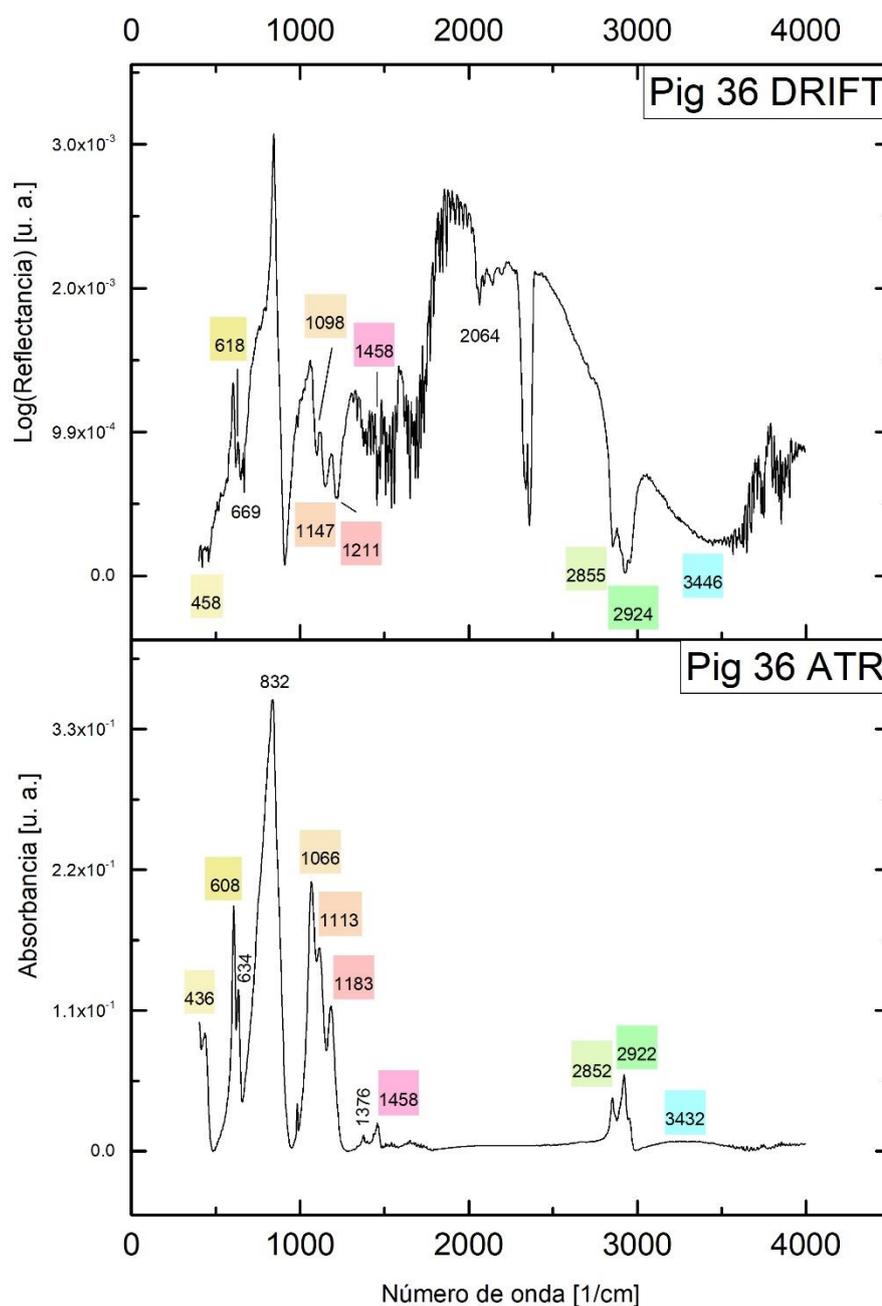


Figura 39: Espectros DRIFT y ATR del naranja de cromo.

9.3.2 Naranja de cadmio

El naranja de cadmio forma parte de la familia de pigmentos formados por sulfuro de cadmio. El uso de pigmentos procedentes del sulfuro de cadmio natural se documenta en Grecia y Roma, pero la síntesis de este compuesto metálico no se produce hasta 1819, fruto de la investigación de Stromeyer [1]. Se comercializan y popularizan en la segunda mitad del siglo XIX [1]. Según el proceso de precipitación se pueden fabricar pigmentos con tonos desde el amarillo limón al rojo anaranjado.

En la actualidad se estudian sus procesos de degradación química y física (cambio de color, decoloración, desconchado, etc.) en obras del impresionismo y el modernismo, donde fueron pigmentos muy utilizados [16].

Los sulfuros se caracterizan mal con FTIR porque sus picos caen en el infrarrojo lejano, fuera del rango en que trabajan estos espectrómetros. Sin embargo, se detecta un pico característico de la vibración del enlace Cd-S en torno a 634, aunque puede confundirse con el bending del grupo sulfato. Los estudios sobre la degradación de este pigmento confirman la formación de sulfato de cadmio, $\text{Cd}(\text{SO}_4)$, fruto de la foto-degradación del sulfuro [16]. En nuestros espectros se identifican los modos fundamentales del grupo sulfato, como se recoge en la Tabla 37, lo que podría deberse a esta foto-degradación.

Tabla 37: Caracterización del naranja de cadmio, CdS.

Naranja de cadmio: Figura 40	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
	Datos propios	Datos propios	Ansir et al. [17]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Célula solar
$\delta(\text{SO}_4^{-2})$	610	617	-
$\nu(\text{Cd-S})$	635	634	621
$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	778	668	-
-	799	800	-
$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	983	983	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1086	1067	-
-	1164	-	1146
-	1466	1458	-
-	1542	1558	-
$\beta(\text{OH})$	-	1654	1636
Aglutinante	2850	2857	-
Aglutinante	2916	2927	-
Aglutinante	2956	2963	-
$\nu(\text{OH})$	-	3447	3387

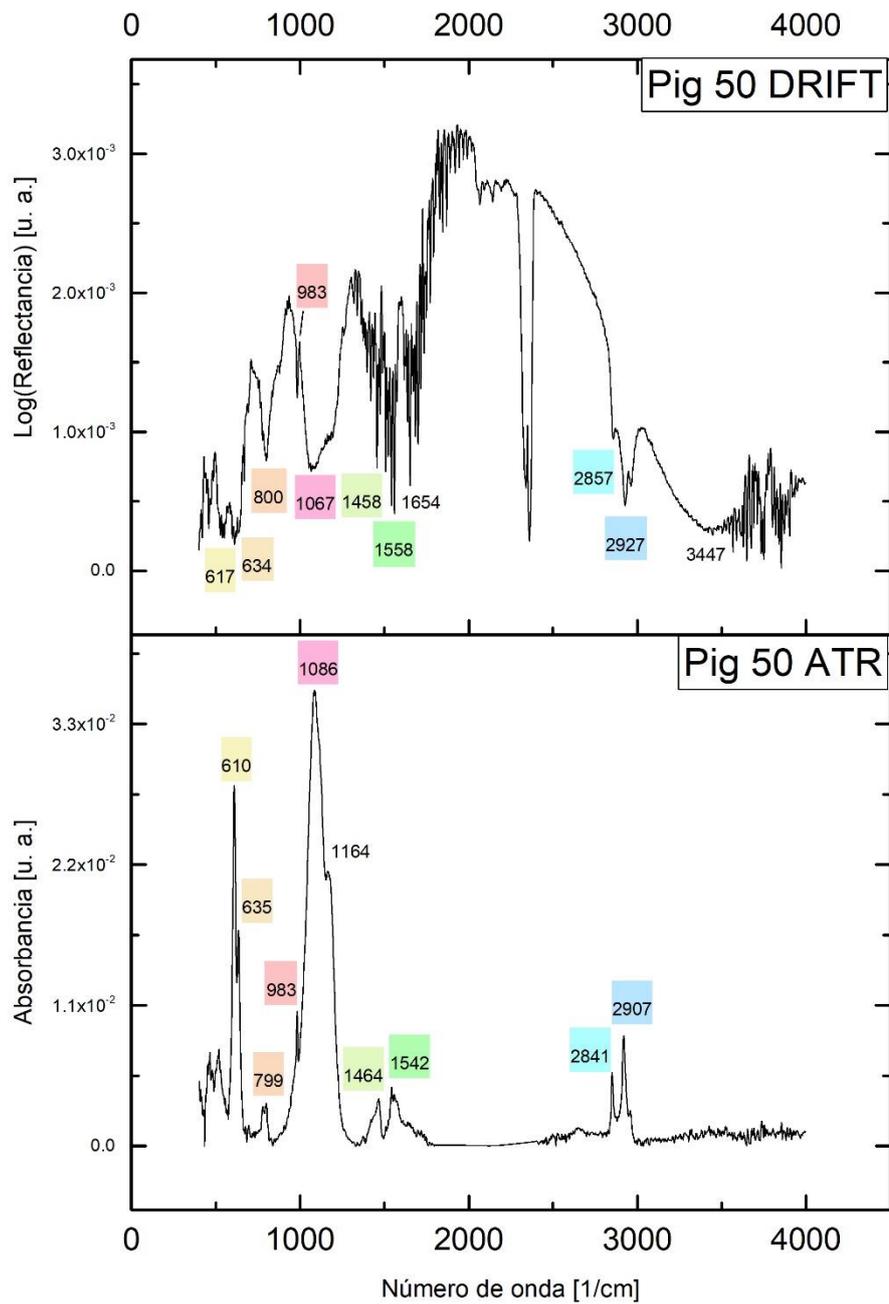


Figura 40: Espectros DRIFT y FTIR del naranja de cadmio.

9.3.3 Análisis colorimétrico

Las coordenadas L^* a^* b^* de cada pigmento se presentan en la Tabla 38 junto con su desviación típica. En la Figura 41 se representa cada color en el espacio L^* a^* b^* .

Son dos pigmentos muy parecidos en luminosidad (luminosidad media) y con un valor de a^* alto respecto a todos los pigmentos anteriores indicando su tendencia al rojo.

Tabla 38: Coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos naranjas, así como su desviación típica.

Pigmento	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
Naranja de cromo	55.36	48.60	38.62	2.36
Naranja de cadmio	57.04	54.54	44.24	2.91

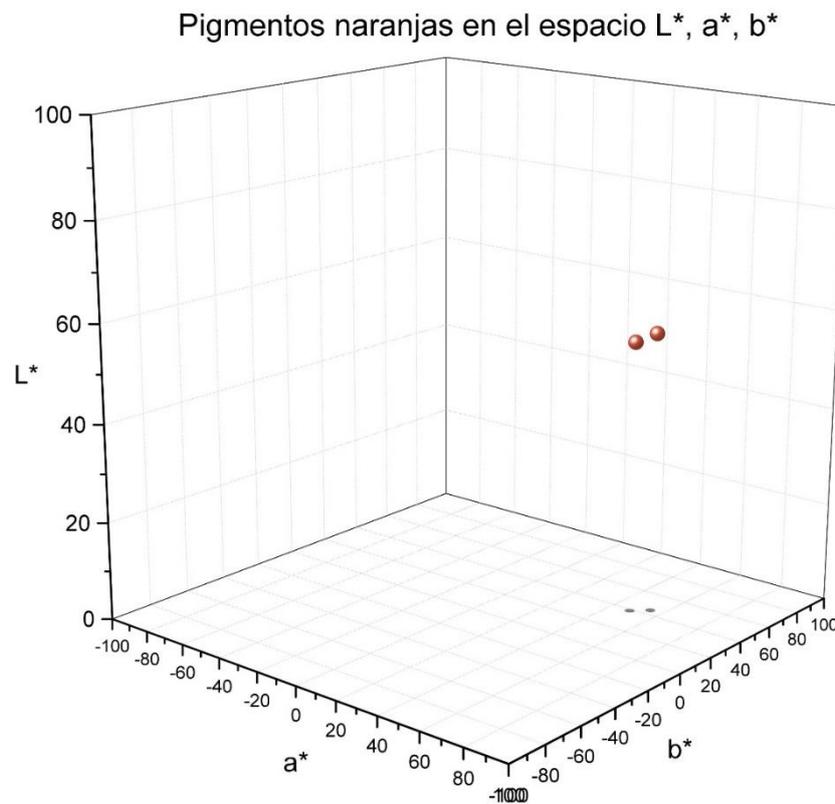


Figura 41: Representación 3D de las coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos naranjas.

9.4 Rojos

*A pesar de la guerra delirante,
no amordazan los picos sus canciones,*

y el rosal da su olor emocionante,
 porque el rosal no teme a los cañones.

Miguel Hernández, Viento del pueblo

9.4.1 Escarlata de molibdeno

El escarlata de molibdeno está formado por cromato y molibdato de plomo. Como pigmento sintético se produce por primera vez en torno a 1930 y aparece en el mercado en 1934-1935 [1]. En lo sucesivo se llevaron a cabo investigaciones para mejorar la inestabilidad de su estructura cristalina y su resistencia a la luz [1].

Sin embargo, el molibdato de plomo y el cromato de plomo se encuentran de forma natural en los minerales wulfenita y crocoíta respectivamente, y se han encontrado en pinturas de estuco del Imperio sasánida (224–651 d.C.) [18] y en tablas cuneiformes sumerias (~3000 a. C) [19] como pigmentos de color amarillo.

En los espectros se observa el *stretching* del grupo cromato en torno a los 800 - 850 cm^{-1} . Los picos por debajo de los 800 cm^{-1} , que en [18] asignan al PbMoO_4 , en nuestro caso no aparecen, si bien aparecen picos en 606 y 626 cm^{-1} . También aparecen trazas de aglutinante lipídico y el *stretching* del grupo OH del agua. La presencia de sulfato de plomo junto al cromato de plomo, así como cromato de plomo enriquecido con azufre ($\text{PbCr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$) en pinturas utilizadas por impresionistas como Van Gogh se ha estudiado [20], encontrando picos característicos en 626 y 597 cm^{-1} ($\delta(\text{SO}_4^{-2})$) y 1047 y 1165 ($\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$). Estos picos también aparecen aquí, señalando la posible presencia de estos materiales. El *stretching* asimétrico del grupo MoO_4^{2-} aparece en números de onda menores que el del CrO_4^{2-} porque el Mo es un metal más pesado que el Cr, como se observa en la Tabla 39.

39: Caracterización del escarlata de molibdeno, $\text{Pb}(\text{Cr}_{19}\text{Mo}_{11})\text{O}_4$.

Escarlata de molibdeno: Figura 42	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
	Datos propios	Datos propios	Holakooei et al. [18]	Chiriu et al. [19]
Técnica	ATR	DRIFT	Raman	Raman
Muestra	Polvo	Polvo	Estuco	Tablas cuneiformes
$\delta(\text{SO}_4^{-2})$	606 m	616 vw	-	-
	626 m	- s	-	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{MoO}_4^{2-})$	-	-	740 (PbMoO_4)	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{MoO}_4^{2-})$	-	-	762 (PbMoO_4)	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{CrO}_4^{2-})$	804 vs	826 sh (vw)	870 (PbMoO_4)	844 (PbCrO_4)
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1069 m	1157 m RSB	-	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1189 w	-	-	-
-	1400 vw	1419 vw	-	-
$\beta(\text{OH})$	1632 vw	-	-	-

$(\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}})(\text{SO}_4^{2-})$	-	2064 w	-	-
Aglutinante	-	2857 vw	740 (PbMoO_4)	-
Aglutinante	-	2930 vw	762 (PbMoO_4)	-
Aglutinante	-	2962 vw	-	-
$\nu(\text{OH})$	3416	3566 b	-	-

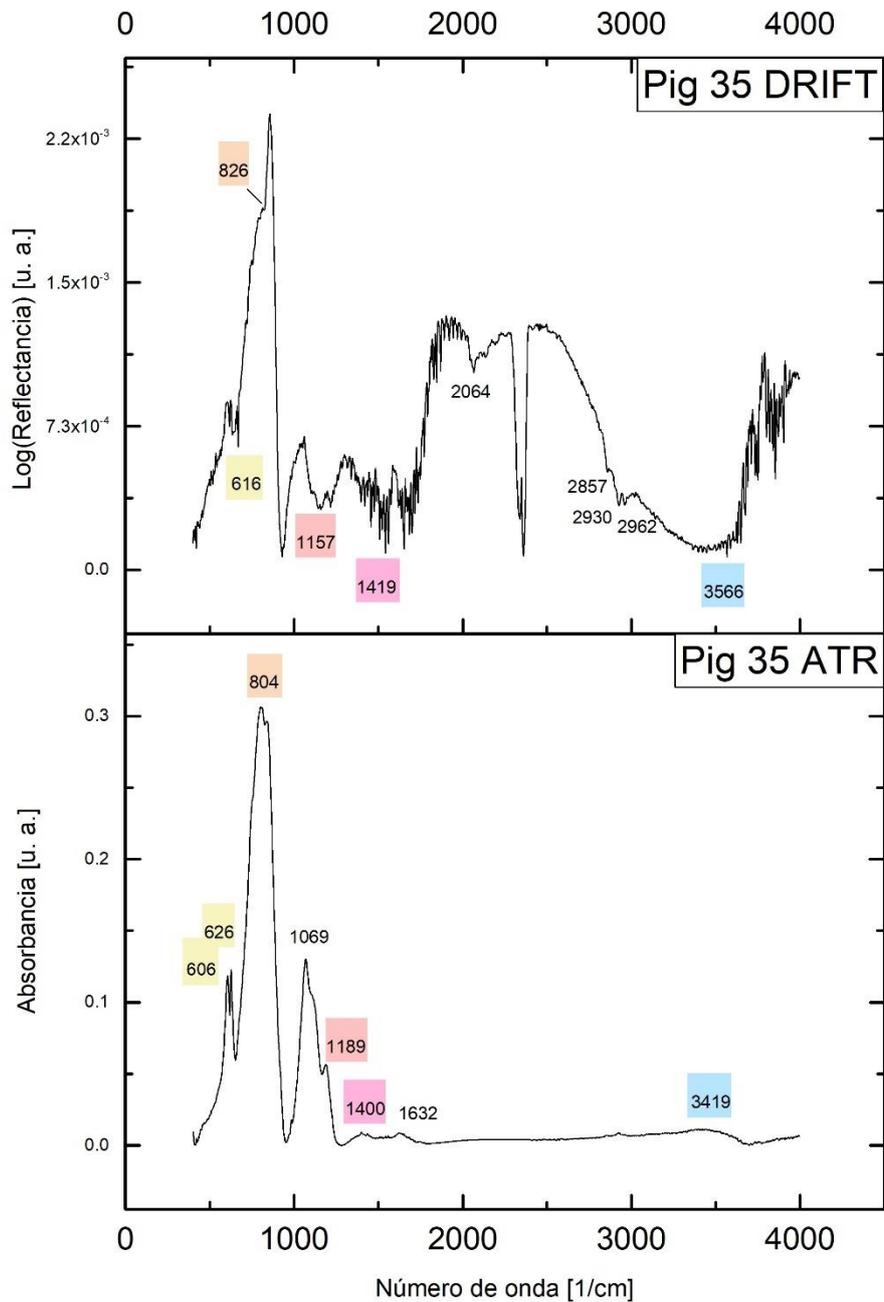


Figura 42: Espectros DRIFT y ATR del escaflata de molibdeno.

9.4.2 Minio

El minio es un pigmento rojo ampliamente utilizado en la Edad Media [21]. Está formado por óxido de plomo rojo (II, IV) y es uno de los primeros pigmentos sintéticos que se fabrican [1]. En la época clásica se denominó *minio* al cinabrio mientras que al óxido de plomo rojo se le conocía como rojo de plomo [1], por lo que a veces hay cierta confusión en la literatura.

El minio se caracteriza mal con FTIR porque sus bandas principales caen en el IR cercano, en 548, 141 y 118 cm^{-1} [22], correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{Pb-O})$ y $\delta(\text{O-Pb-O})$ respectivamente. En la Tabla 40 se recogen los picos obtenidos y se observa la tensión del enlace Pb-O un tanto desplazada de los 548 cm^{-1} , así como los picos del aglutinante lipídico en el espectro DRIFT. El resto de los picos pueden corresponderse con la presencia de calcita como carga inerte.

Tabla 40: Caracterización del minio, Pb_3O_4 .

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
	Datos propios	Datos propios	
Minio:			
Figura 43	Datos propios	Datos propios	Bruni et al. [22]
Técnica	ATR	DRIFT	Raman
Muestra	Polvo	Polvo	Cuadro
-	421 s	418 vw	-
$\nu(\text{Pb-O})$	491 m	483 w	548 s
-	683 vw	596	-
-	-	802	-
-	1090 vw	1067 m	-
-	1399 w	1457 m	-
Aglutinante	-	2857 vw	-
Aglutinante	-	2926 vw	-
Aglutinante	-	2961 b	-

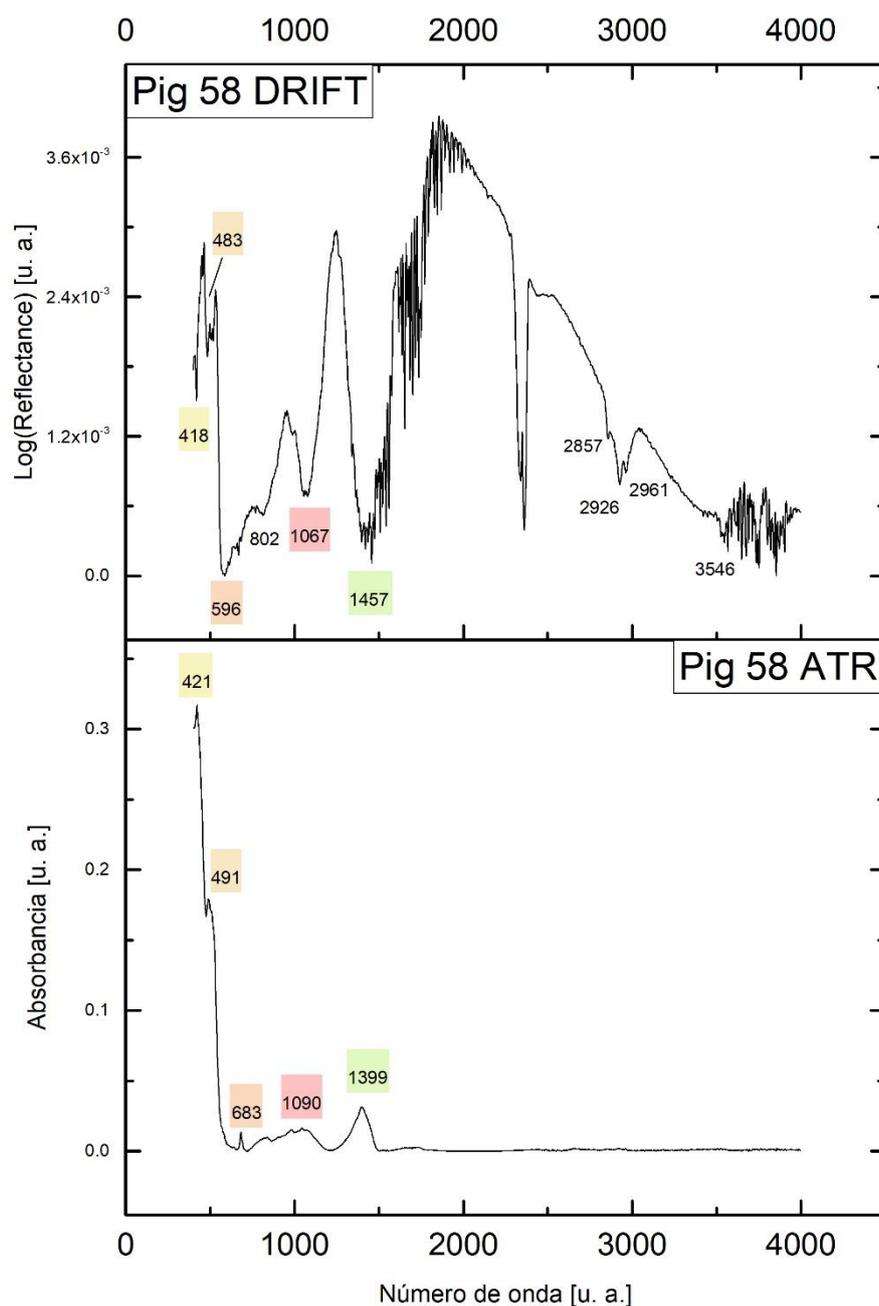


Figura 43: Espectros DRIFT y ATR del minio.

9.4.3 Rojo cadmio

El rojo cadmio se menciona por primera vez en 1869 como un sulfuro de cadmio con un tono un poco más naranja que el bermellón [1]. Se distinguen dos tipos, los seleniuros-sulfuros de cadmio y los seleniuros de cadmio puros [1].

Los seleniuros, al igual que los sulfuros se caracterizan mal con FTIR [22]. El análisis realizado se recoge en la Tabla 41 y se distinguen los modos fundamentales del grupo sulfato, así como dos de sus

combinaciones en DRIFT. Esto indica la presencia de $\text{Cd}(\text{SO}_4)$, posiblemente por foto-degradación del CdS [16]. En ATR destaca la presencia clara del aglutinante, al ser un espectro un orden de magnitud por debajo de la intensidad habitual. Tanto en ATR como en DRIFT aparece un pico en torno a 1455 cm^{-1} que se corresponde con el movimiento de *scissoring* del CH_2 [23].

Tabla 41: Caracterización del rojo de cadmio, $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Rojo de cadmio:	Datos	Datos	Pouyet et al. [16]	Ansir et al. [17]
Figura 44	propios	propios		
Técnica	ATR	DRIFT	Micro-FTIR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Micro muestras del cuadro	Célula solar
$\delta(\text{SO}_4^{-2})$	608 w	617 vw	-	-
$\nu(\text{Cd-S})$	634	669	-	621
-	779 m	-	-	-
$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	984 s	984 w	-	-
	1074 m	1096 m	1022	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1170 m	-	1206	1146
Aglutinante	1455 vw	1457 w	-	-
$\beta(\text{O-H})$	1615 vw	1654 m	-	1633
$2\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	-	2065 w	-	-
$\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	-	2143 w	-	-
Aglutinante	2856 w	2856 vw	-	-
Aglutinante	2927 w	2927 vw	-	-
Aglutinante	2959 w	2959 vw	-	-

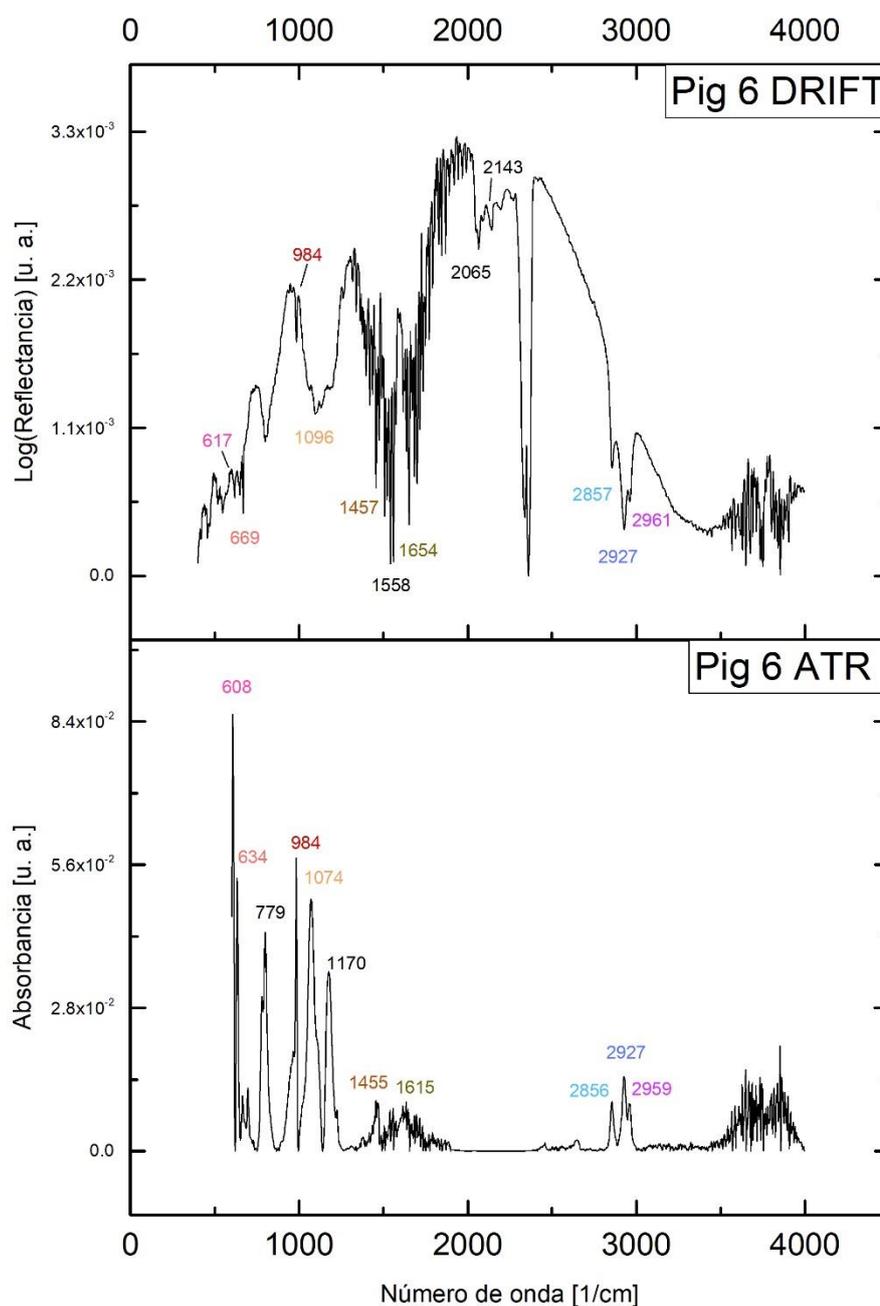


Figura 44: Espectros DRIFT y ATR del rojo de cadmio.

9.4.4 Cinabrio

El cinabrio es un mineral de sulfuro de mercurio (II). En el Imperio romano fue quizá el pigmento más valorado y podía ser diez veces más caro que el ocre rojo de más calidad [1]. También es común en el arte antiguo asiático y en manuscritos persas e indios [1].

Los modos fundamentales del cinabrio caen en el IR lejano y se caracterizan bien mediante espectroscopía Raman (344, 287, 254 y 118 cm⁻¹ en [24]). En ATR se obtuvo un espectro débil con

un único pico definido en 500 cm^{-1} sin identificar, como se recoge en la Tabla 42. En DRIFT no pudo medirse por no haber suficiente cantidad de muestra.

Tabla 42: Caracterización del cinabrio, HgS.

Caracterización experimental	
Cinabrio: Figura 45	Datos propios
Técnica	ATR
Muestra	Polvo
-	500

Pig 62 ATR

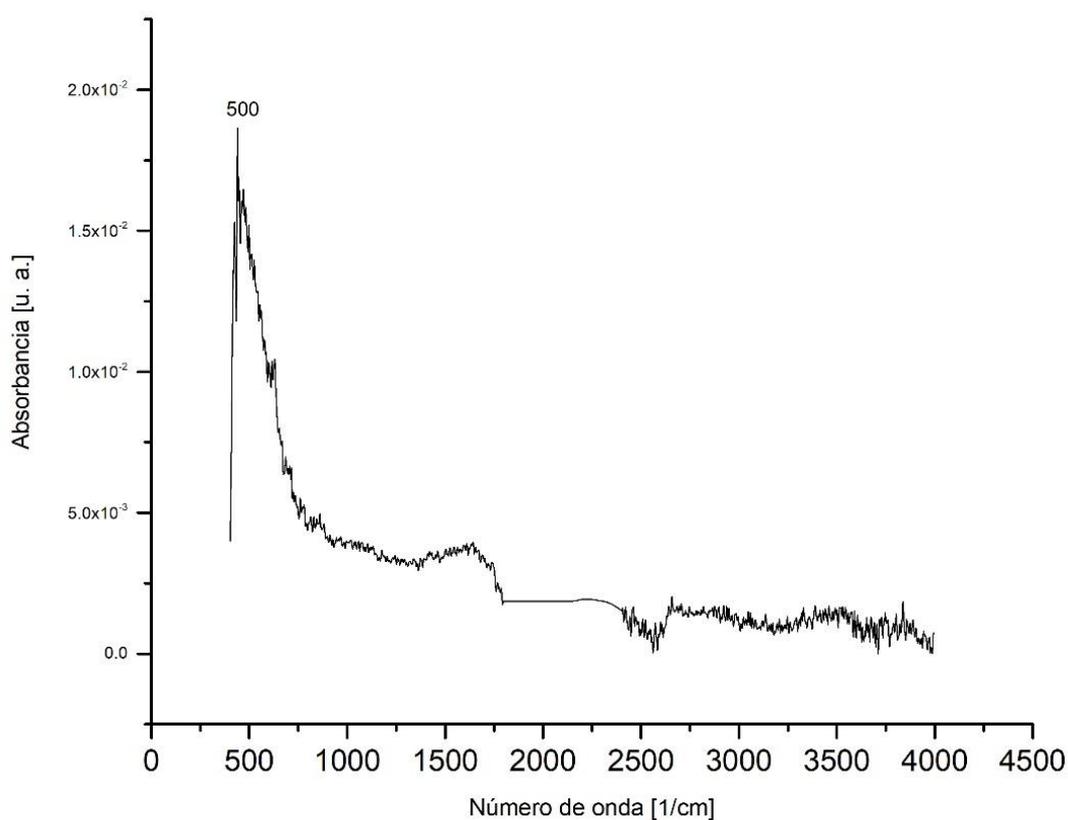


Figura 45: Espectro ATR del cinabrio.

9.4.5 Bermellón

El término bermellón se usa para referirse a la forma sintética del cinabrio, que se fabrica desde el Imperio Romano [1].

Se observan con claridad los modos fundamentales de vibración del grupo sulfato y carbonato de la baritina y la calcita, respectivamente, como se recoge en la Tabla 43. Además, en cada caso se observan dos de sus combinaciones en el espectro DRIFT.

Tabla 43: Caracterización del bermellón, HgS , $CaCO_3$, $BaSO_4$.

Bermellón: Figura 46	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
	Datos propios	Datos propios	Rampanazzi et al. [25]r
Técnica	ATR	DRIFT	DRIFT
Muestra	Polvo	Polvo	Fotografías coloreadas
-	418 vw	-	-
$\delta(SO_4^{-2})$	609 m 634 vw	623 vw -	- -
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	717 m	713
$\beta(CO_3^{-2})$	873 vs	885 w	877
$\nu_{sim}(SO_4^{-2})$	983 vw	985 vw	-
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1083 m 1178 vw	1060 s -	1155
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1396 vs	1395 m	1487
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1794 vw	1794 m	1796
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(SO_4^{-2})$	-	2065 vw	-
$2\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	2143 w	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2507 vw	2512 s	-
Aglutinante	2853 vw	2875 vw	-
Aglutinante	2924 vw	2926 vw	-
Aglutinante	2955 vw	2964 vw	-

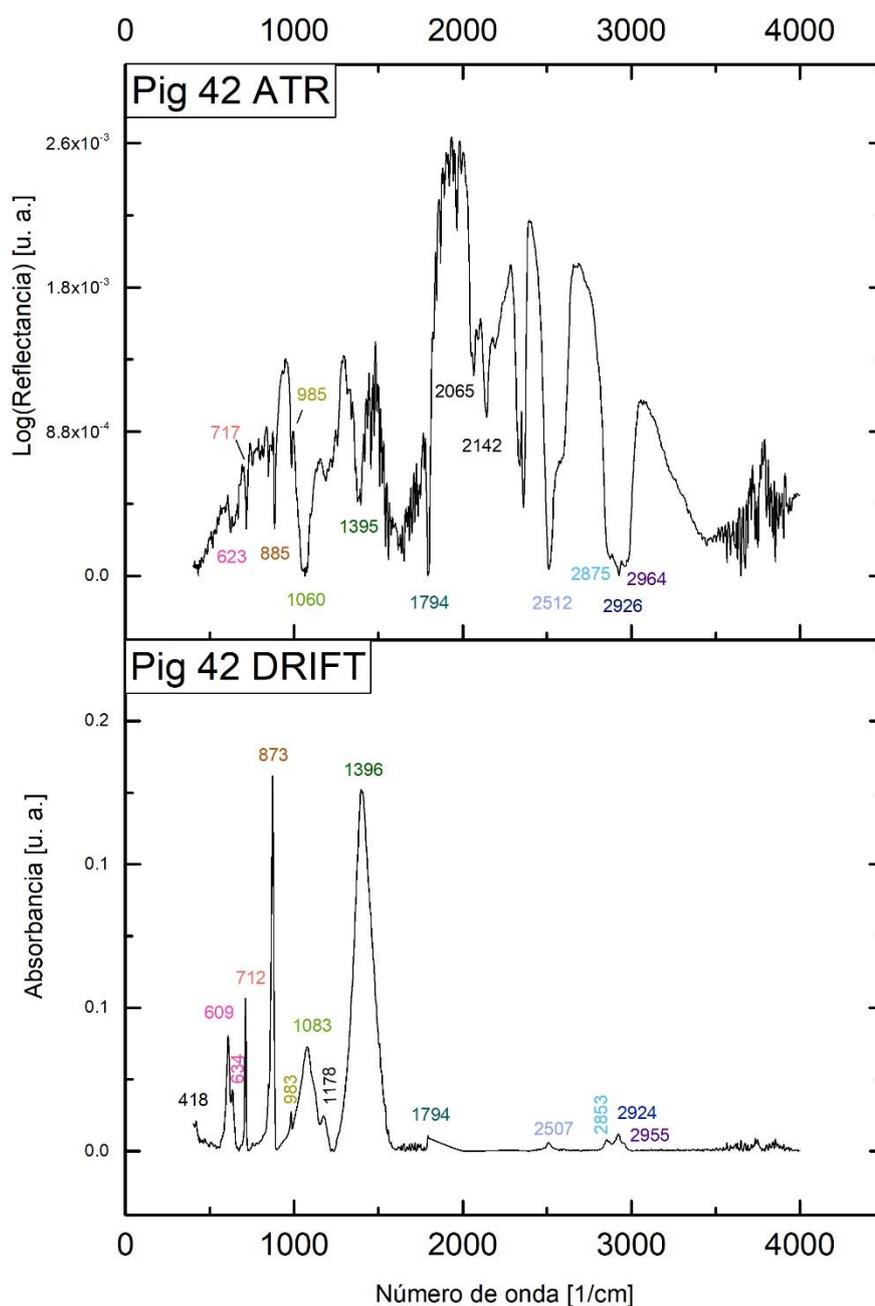


Figura 46: Espectros DRIFT y ATR del bermellón.

9.4.6 Carmín

El carmín es un pigmento de origen animal cuyo principal componente se obtiene de la familia de insectos *Dactylopius coccus* (especie domesticada de la cochinilla) [1]. De ellos se extrae el ácido carmínico, un tinte natural orgánico. El rastro de su uso más temprano se remonta a la cultura Paracas, en torno al 600 a. C [1]. El nuevo mundo fue la única fuente de este pigmento hasta que se introdujo en Europa tras la conquista de América [1].

En el espectro los picos predominantes se corresponden con la calcita y el yeso, que se solapan con los del ácido carmínico en algunos picos. En la Tabla 44 se recogen los datos obtenidos y los picos que asignan en [17] al ácido carmínico puro. Hay que notar que el espectro DRIFT se tomó sin intención en modo Log(1/R), de manera que los picos se corresponden con la absorbancia. Es una manera igual de buena de tomar los espectros DRIFT.

Tabla 44: Caracterización del carmín, $C_{22}H_{20}O_{13}$, $CaCO_3$ y $Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Carmín: Figura 47	Datos propios	Datos propios	Ansir et al. [17]	
	Técnica	Muestra	Técnica	Muestra
	ATR	DRIFT	ATR	Célula solar
$\delta(SO_4^{-2})$	602 669	620	-	614
$\delta(CO_3^{-2})$	712	718	-	879
$\beta(CO_3^{-2})$	873	887	-	-
$\nu_{sim}(SO_4^{-2})$	1105	-	$\delta(C-C) / \delta(C-O-H)$	1045
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1147	1164	-	-
$\nu_{asim}(CO_3^{-2}) / \delta(C-H)$	1405	1373	$\delta(C-H)$	1378
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2}) / \nu(C=O)$	1794	1795	$\nu(C=O)$	1738
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2508	2513	-	-
Aglutinante	2855	2872	-	-
Aglutinante	2924	2924	-	-
$\nu(OH) / \nu(C=O)$	3400	3394	-	-
$\nu(OH)$	3531	3549	$\nu(OH)$	3312

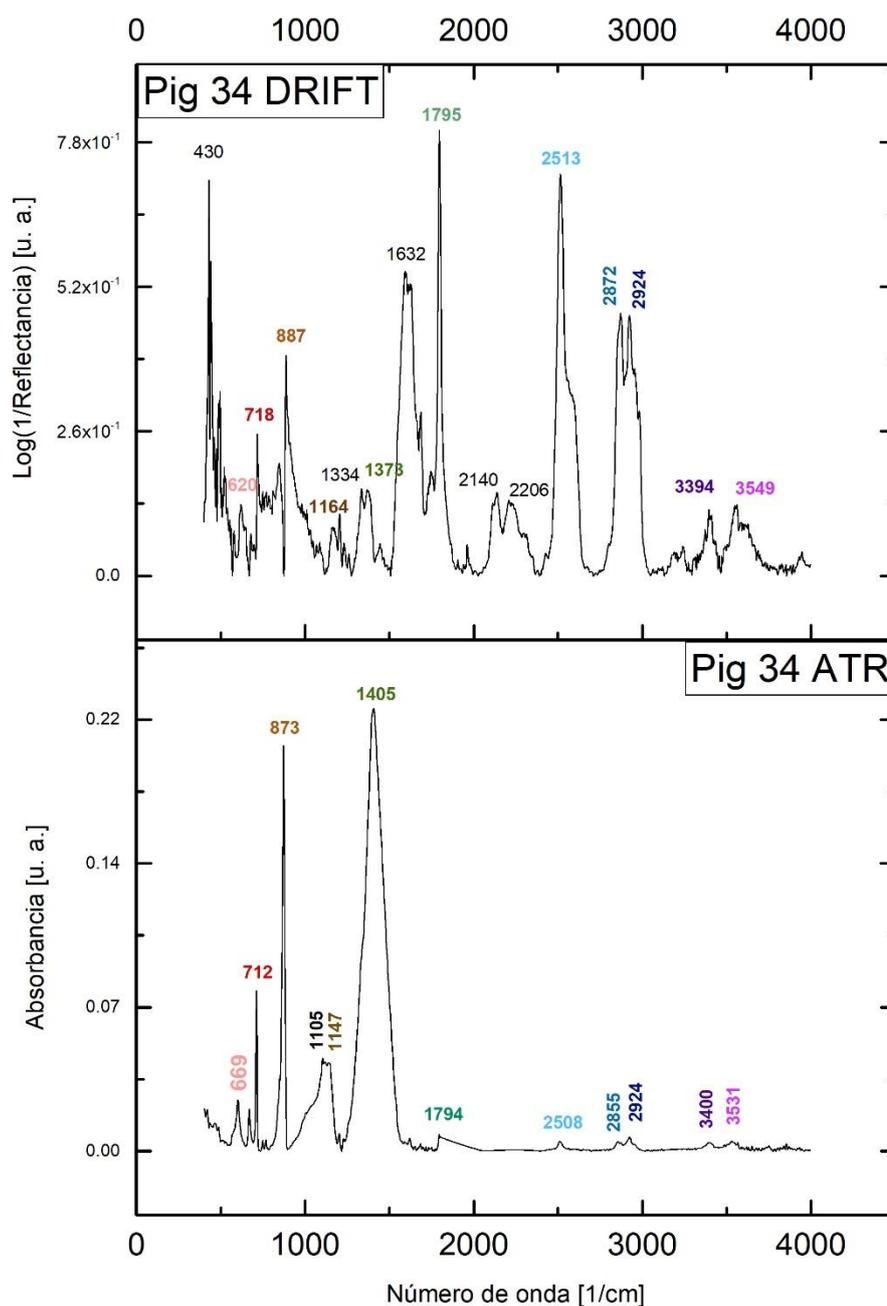


Figura 47: Espectro ATR del carmín.

9.4.7 Carmín intenso

El carmín intenso está formado por ácido carmínico, calcita y baritina. De nuevo, los picos más intensos que se detectan son los de la calcita y la baritina. Los datos de la comparación bibliográfica corresponden a una muestra de referencia de carmín, por lo que son los picos propios del carmín y no se corresponden con la caracterización señalada, que es la de la calcita y la baritina, por lo que en la Tabla 45 ambas columnas están separadas.

Tabla 45: Caracterización del carmín intenso, $C_{22}H_{20}O_{13}$, $CaCO_3$ y $BaSO_4$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica
Carmín intenso: Figura 48	Datos propios	Datos propios	IRUG spectrum: IOD00003, [26]
Técnica	ATR	DRIFT	<i>Transmission FTIR</i>
Muestra	Polvo	Polvo	Pintura Winsor, Tate Gallery
$\delta(SO_4^{-2})$	611 w 638 w	628 w -	615 672
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	715 w	-
-	754 vw	754 vw	-
$\beta(C_{Ar} - H)$	-	821 vw	-
$\beta(CO_3^{-2})$	872	883 w	895
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	1081 m	1078 vw	1080
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1119 w 1183 m	- 1186	- 1290
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1395 vs	1396 vw	1412
$\beta(OH)$	-	1654	1632
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1796	1795 vw	-
$2\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	2142 b	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2514	2512	-
Aglutinante	2872	2877	2863
Aglutinante	2926	2922	2927
Aglutinante	-	2974	-
$\nu(OH)$	-	3503	3360

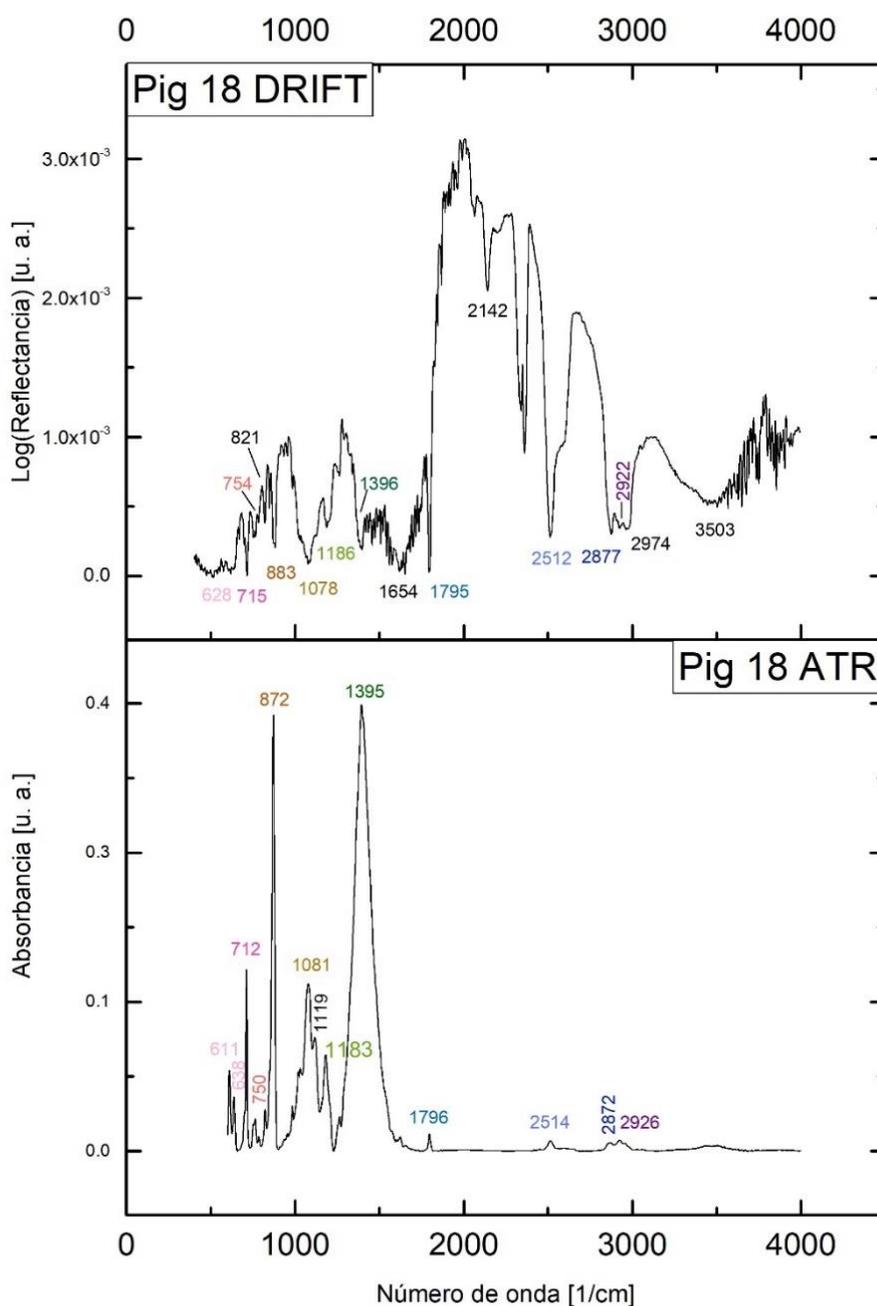


Figura 48: Espectros DRIFT y ATR del carmín intenso.

9.4.8 Rojo normal

El rojo normal está formado por ácido kermésico y calcita. En los espectros obtenidos se observan los modos fundamentales del grupo carbonato de la calcita y sus combinaciones. En la Tabla 46 se añaden, además, los picos propios del ácido carmínico obtenidos de la bibliografía con su correspondiente asignación vibracional. En nuestra muestra no se observan.

Tabla 46: Caracterización del rojo normal, $C_{22}H_{20}O_{13}$ y $CaCO_3$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Rojo normal:	Datos	Datos	Picos ácido kermésico	Haberová et al. [27]
Figura 49	propios	propios		
Técnica	ATR	DRIFT	-	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	-	Polvo
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	718 vw	$\delta(O - H)$	890
$\beta(CO_3^{-2})$	873 s	890 w	$\nu(C-C)$ en glucosa	1040
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	1057 m	$\nu(\text{grupo catecol})$	1200-1250
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1400 s	1363 w	$\nu(C-C)$ en aromáticos	1570
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1794 vw	1794 w	$\nu(C-C)$ en aromáticos	1620
$2\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	2141 m	$\nu(C=O)$	1712
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2509 vw	2516 s		
Aglutinante	-	2976 vw		
Aglutinante	-	2924 vw		
Aglutinante	-	2957 vw		

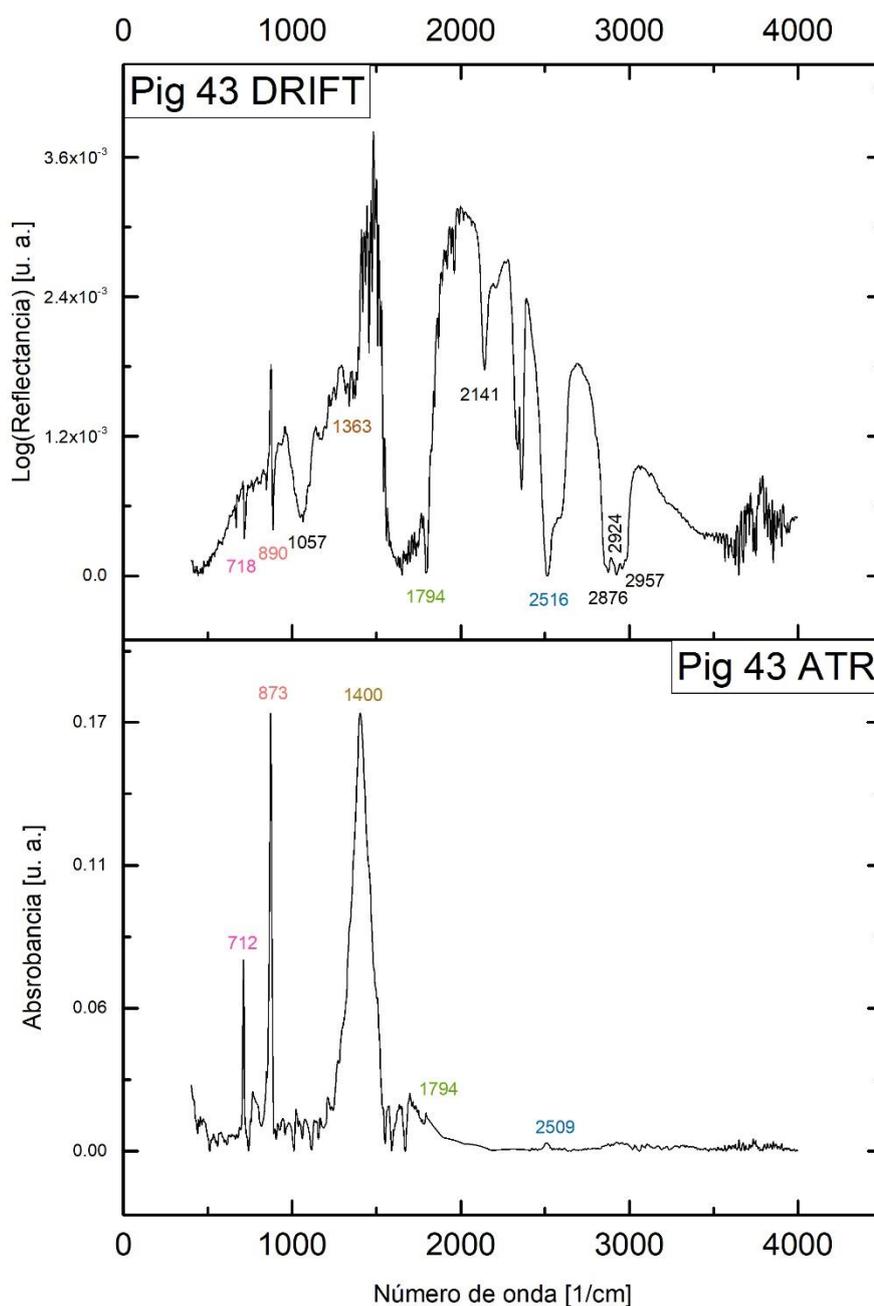


Figura 49: Espectros DRIFT y ATR del rojo normal.

9.4.9 Rojo kermes

El rojo kermes se diferencia del carmín en que el tinte orgánico es ácido kermésico, sustancia prácticamente idéntica al ácido carmínico pero que se extrae de otra familia de insectos, la *Kermesidae* [28]. El rojo kermes aparece en obras del antiguo Egipto, Grecia y Oriente Próximo [28] y a día de hoy sólo se usa allí donde persisten culturas tradicionales [29].

Las vibraciones características del ácido kermésico se recogen en la Tabla 47, aunque la caracterización completa no se ha encontrado en la literatura.

Tabla 47: Caracterización del rojo kermes, $C_{22}H_{20}O_{13}$ y $BaSO_4$.

Rojo kermes: Figura 50	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
	Datos propios	Datos propios	Haberová et al. [27]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo
-	427 w	-	-
-	440 w	444	-
-	512 m	517	-
-	548 vw	-	-
$\delta(SO_4^{-2})$	636	-	-
	701	669	-
-	744 m	752	-
$\delta(O-H)$	867 w	869	890
-	1013 m	1019	-
$\nu(C-C)$ en glucosa	1062 vs	1066	1040
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1119	1123	-
	1158	-	-
$\nu(\text{grupo catecol})$	1246	1262	1200-1250
-	1323	1326	-
-	1391	1395	-
-	1447	-	-
-	1478	-	-
$\nu(C-C)$ en aromáticos	1536	1550	1570
$\nu(C-C)$ en aromáticos	1590	-	1620
$\nu(C=O)$	1672	1683	1712
Aglutinante	2855	2855	-
Algutinante	2924	2925	-
$\nu(OH)$	3019	3019	-
$\nu(OH)$	3064	3067	3046
$\nu(OH)$	3244	3199	3230
$\nu(OH)$	3292	3247	3306

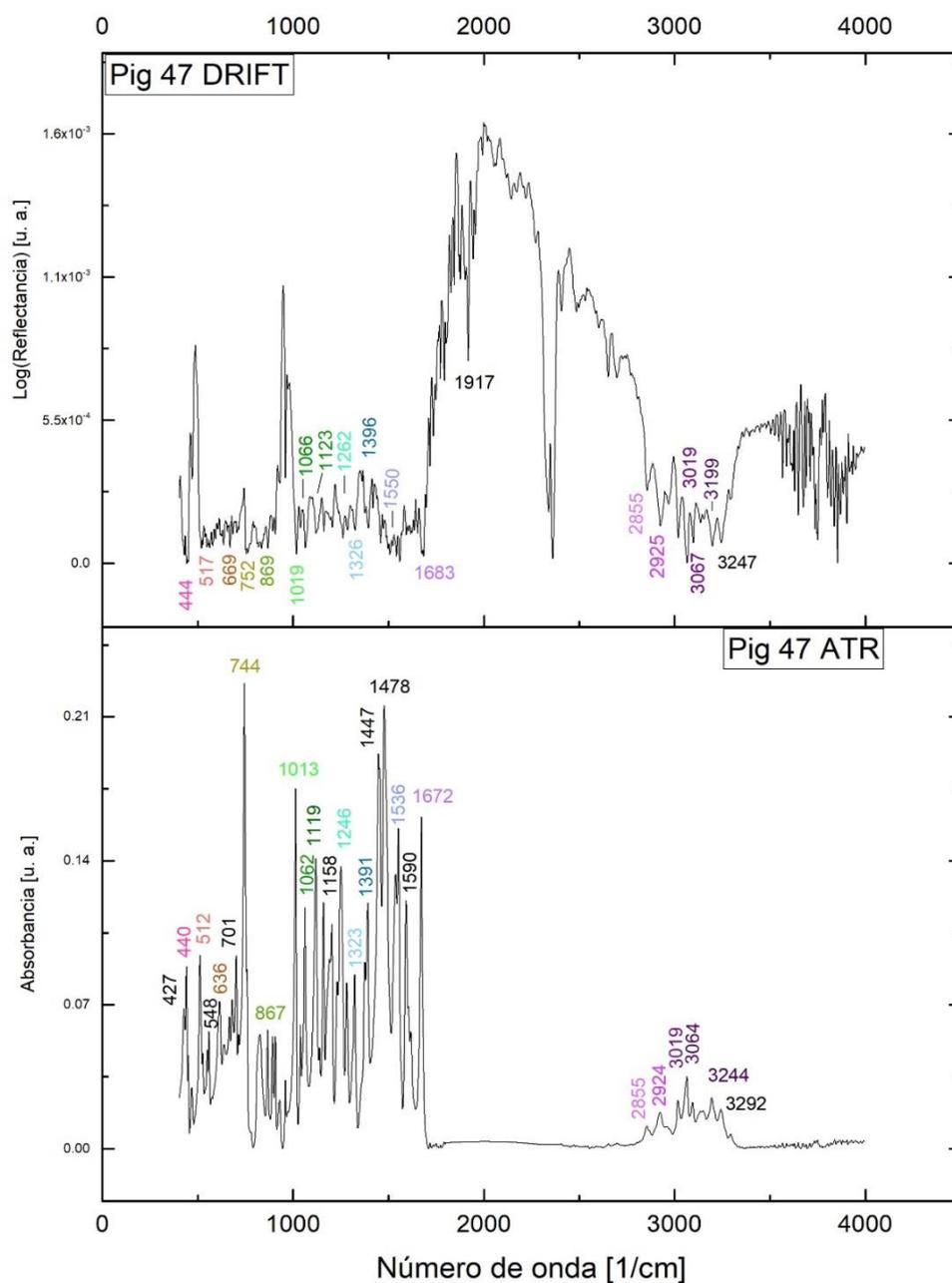


Figura 50: Espectros DRIFT y ATR del rojo kermes.

9.4.10 Quinalizarina

La quinalizarina pertenece a la familia de la alizarina, un compuesto orgánico que se ha utilizado históricamente en la fabricación de tintes. Se extrae de las raíces de varias especies de plantas de la familia *Rubiaceae* [1].

Los picos de los espectros coinciden con los de la bibliografía, como se señala en la Tabla 48. La asignación vibracional no está bien determinada.

Tabla 48: Caracterización de la quinalizarina, $C_{14}H_8O_6$.

Quinalizarina: Figura 51	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
	Datos propios	Datos propios	Manfredi et al. [30]
Técnica	ATR	DRIFT	DRIFT
Muestra	Polvo	Polvo	Pigmento comercial
-	629 m	-	-
-	731 m	734 vw	707
-	779 s	-	-
-	843 s	810 w	892
-	939 m	941w	-
-	982 m	983 w	981
-	1090 m	1095 w	1159
-	1157 s	1170 w	-
-	1224 s	-	1243
-	1319 m	1339 w	1406
-	1436 s	1474 w	1468
-	1577 s	-	1576
-	1609 m	1625 w	1683
-	-	1919 m	2007
-	-	1941 m	2095
-	3078 vw	3078 vw	3330
-	3322 w	3363 m	3403
-	3518 vw	-	3553

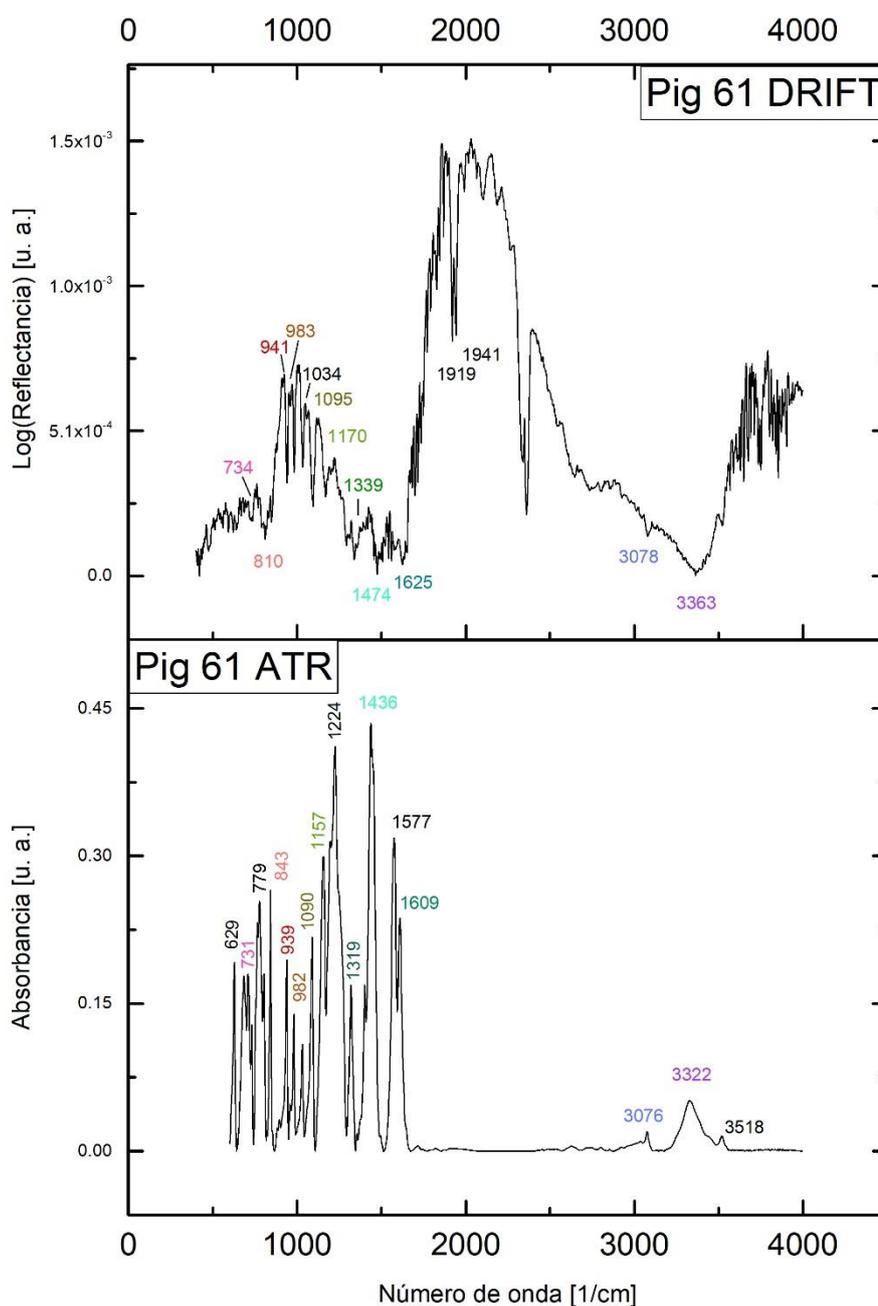


Figura 51: Espectros DRIFT y ATR de la quinalizarina.

9.4.11 Magenta

El magenta es un tinte sintético formado fundamentalmente por fucsina. Su comercializa a partir de 1858 [31].

En los espectros se observa la clara presencia de la calcita y la baritina. Los picos de la fucsina coinciden bien con la bibliografía, aunque algunos se solapan con los de la baritina, como se observa

en la Tabla 49. El subíndice Ar hace referencia a un carbono de un anillo aromático. También se observan los picos del aglutinante, que aquí se designan con la notación vibracional $\nu(\text{C-H})$.

Tabla 49: Caracterización del magenta, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$, CaCO_3 y BaSO_4 .

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
	Datos propios	Datos propios	Doherty et al. [32]
Magenta:			
Figura 52	Datos propios	Datos propios	Doherty et al. [32]
Técnica	ATR	DRIFT	Reflection FTIR
Muestra	Polvo	Polvo	Tinte
$\delta(\text{SO}_4^{-2})$	610 w	-	-
	638 w	-	-
$\delta(\text{CO}_3^{-2})$	712 m	716 vw	-
$\beta(\text{C}_{\text{Ar}} - \text{H})$	810 vw	810 vw	824
$\beta(\text{CO}_3^{-2})$	871 vs	877 w	-
$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})/\tau(\text{CH}_3)$ en $\text{Ar-N}(\text{CH}_3)_2$	984 vw	984 vw	965
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})/\delta(\text{C}_{\text{Ar}} - \text{C}_{\text{Ar}} - \text{N})$	1077 m	1067 m	1016
	1119 m	-	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1183 w	1194 w	-
$\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$	-	-	1292
$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1394 s	1395 w	-
$\delta(\text{CH}_3)$	-	-	1472
$\nu(\text{C}=\text{C})$	-	-	1496
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1580 vw	1607 w	1585
$(\nu_{\text{asim}} + \delta)(\text{CO}_3^{-2})$	1796 vw	1794 m	
$(\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}})(\text{SO}_4^{-2})$	-	2065 w	
$2\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$	-	2141m	
$(\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}})(\text{CO}_3^{-2})$	2512 vw	2510 s	
$\nu(\text{C-H})$	2871 vw	2876 vw	
$\nu(\text{C-H})$	-	2972 vw	
$\nu(\text{N-H})$	3166 vw	3169 vw	3191
$\nu(\text{N-H})$	3269 vw	3272 vw	3312

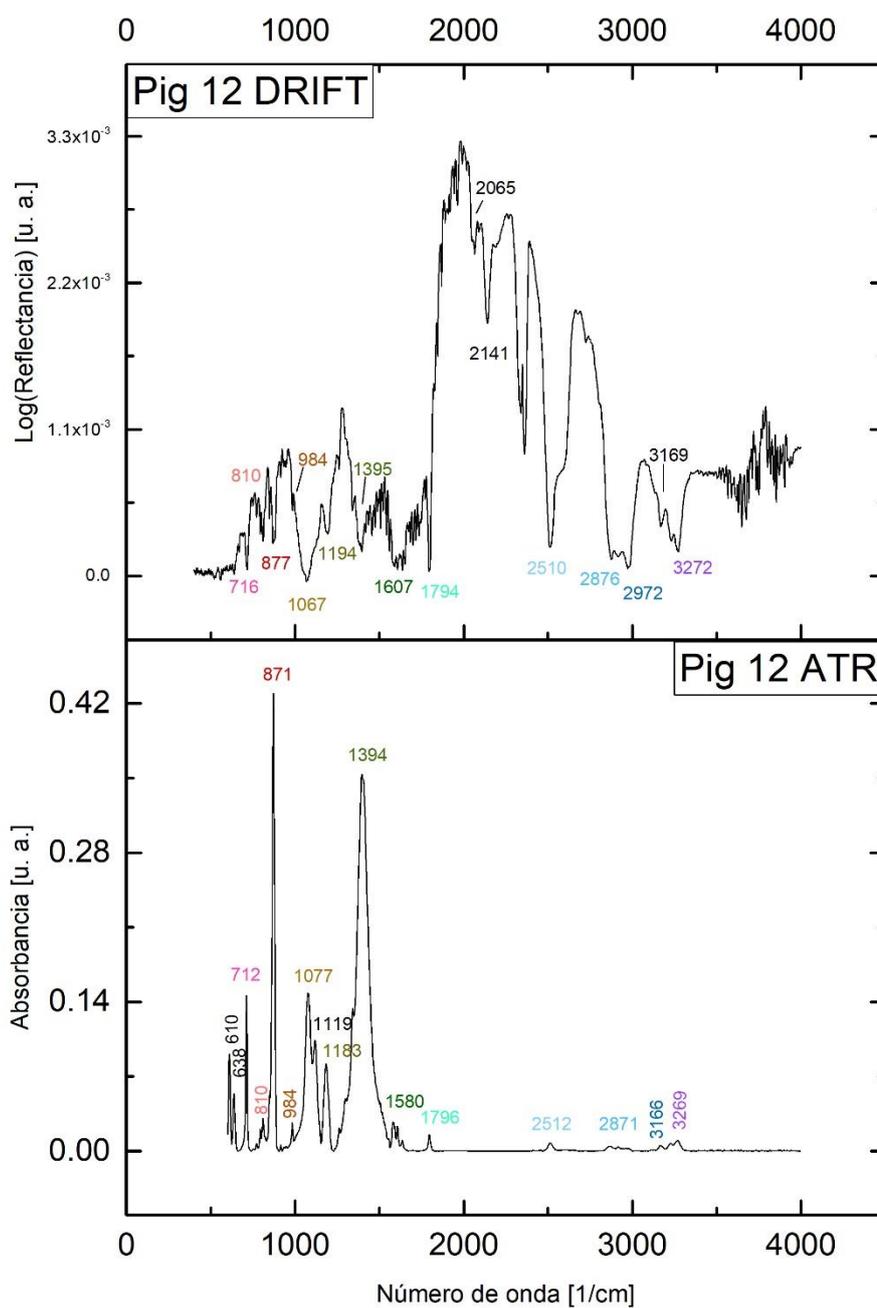


Figura 52: Espectros DRIFT y ATR del magenta.

9.4.12 Óxido de hierro rojo sintético

El óxido de hierro sintético es la forma artificial de hematite.

Se observan varios movimientos de tensión del enlace Fe-O y picos característicos del enlace O-H del agua. La presencia del aglutinante lipídico se observa en ambos espectros, como se recoge en la Tabla 50.

Tabla 50: Caracterización del óxido de hierro rojo sintético, Fe_2O_3 .

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica
Rojo sintético: Figura 53	Datos propios	Datos propios	Namduri et al. [3] Kustova et al. [2]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo
$\nu_{asim}(Fe-O)$	-	500 m 580 vw	540 (α - Fe_2O_3)
$\nu(Fe-O)$	696 w	693 m	670
$\nu(Fe-O)$	793 w	-	800
$\nu(Fe-O)$	921 w	-	900
$\delta(O-H)$	1097 vs	1082 m	-
$\beta(O-H)$–	1541 w	1541 w	-
-	2655 vw	-	-
Aglutinante	2855 vw	2857 vw	-
Aglutinante	2926 vw	2926 vw	-
Aglutinante	2959 vw	2962 vw	-

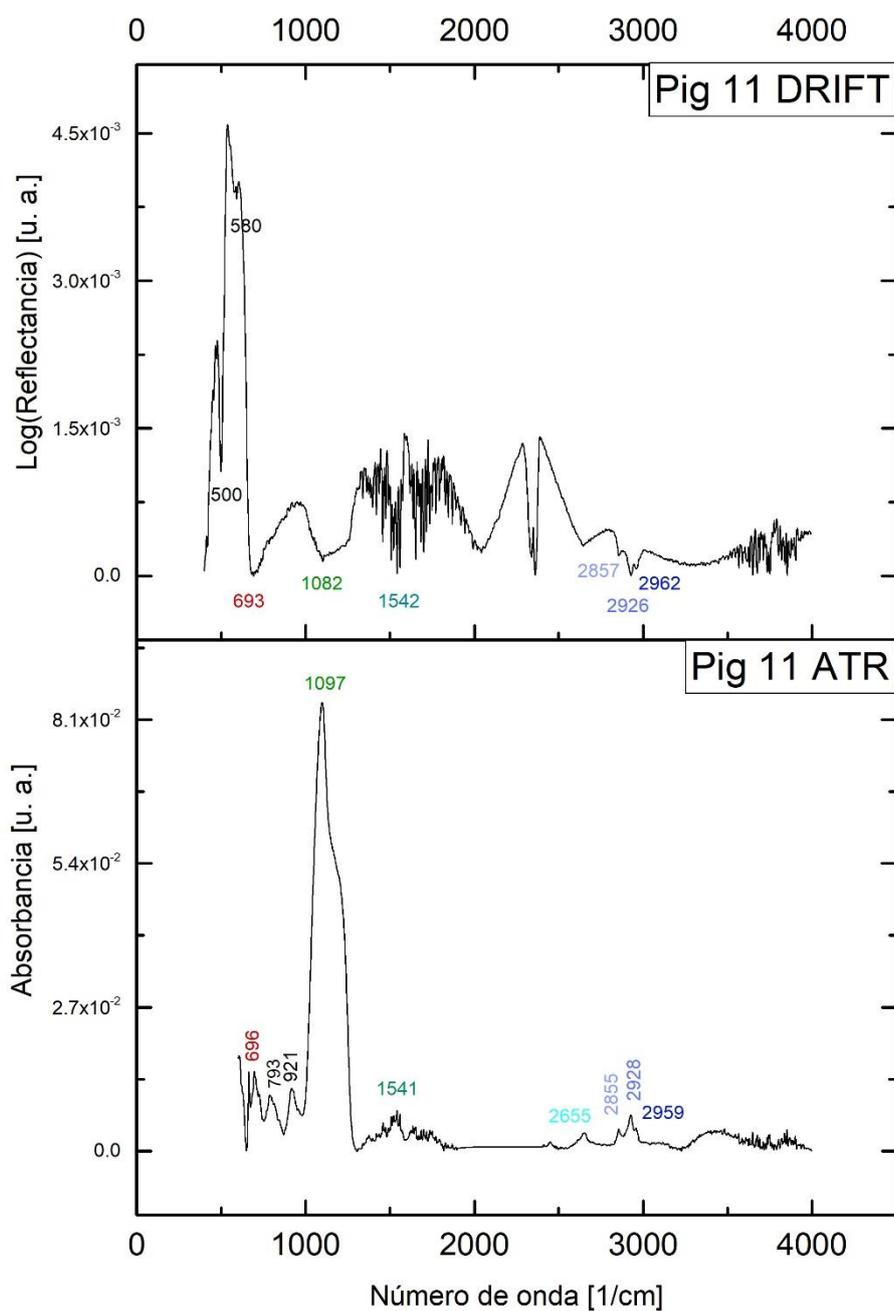


Figura 53: Espectros DRIFT y ATR del óxido de hierro rojo sintético.

9.4.13 Tierra roja

La tierra roja está formada por hematite. Es un pigmento inorgánico que se utiliza desde la Prehistoria.

Los picos de los espectros se recogen en la Tabla 51 y se observan, además de diferentes movimientos de *stretching* del enlace Fe-O, los modos fundamentales de la calcita y sus

combinaciones, por lo que se demuestra su presencia como carga inerte. En ambos espectros se observan los picos del aglutinante lipídico.

Tabla 51: Caracterización de la tierra roja, Fe_2O_3 .

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Tierra roja:	Datos propios	Datos propios	Kustova et al.[2]
Figura 54			Namduri et al. [3]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo
$\nu(Fe-O)$	441 vs	-	430 ($\gamma-Fe_2O_3$)
$\nu_{asim}(Fe-O)$	528 vs	500 s	530
$\nu(\text{sub-capa de O})$	638 w	677 m	630 (Fe_2O_3)
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	716 w	-
$\beta(CO_3^{-2})$	873 s	887 m	-
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	1031 m	1059 m	-
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1413 m-	1386w	-
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1794 vw	1793 s	-
$2\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	2144 w	-
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2508 vw	2517 s	-
Aglutinante	2851 vw	2872 vw	-
Aglutinante	2924 vw	2925 vw	-
Aglutinante	2952vw	2956 vw	-

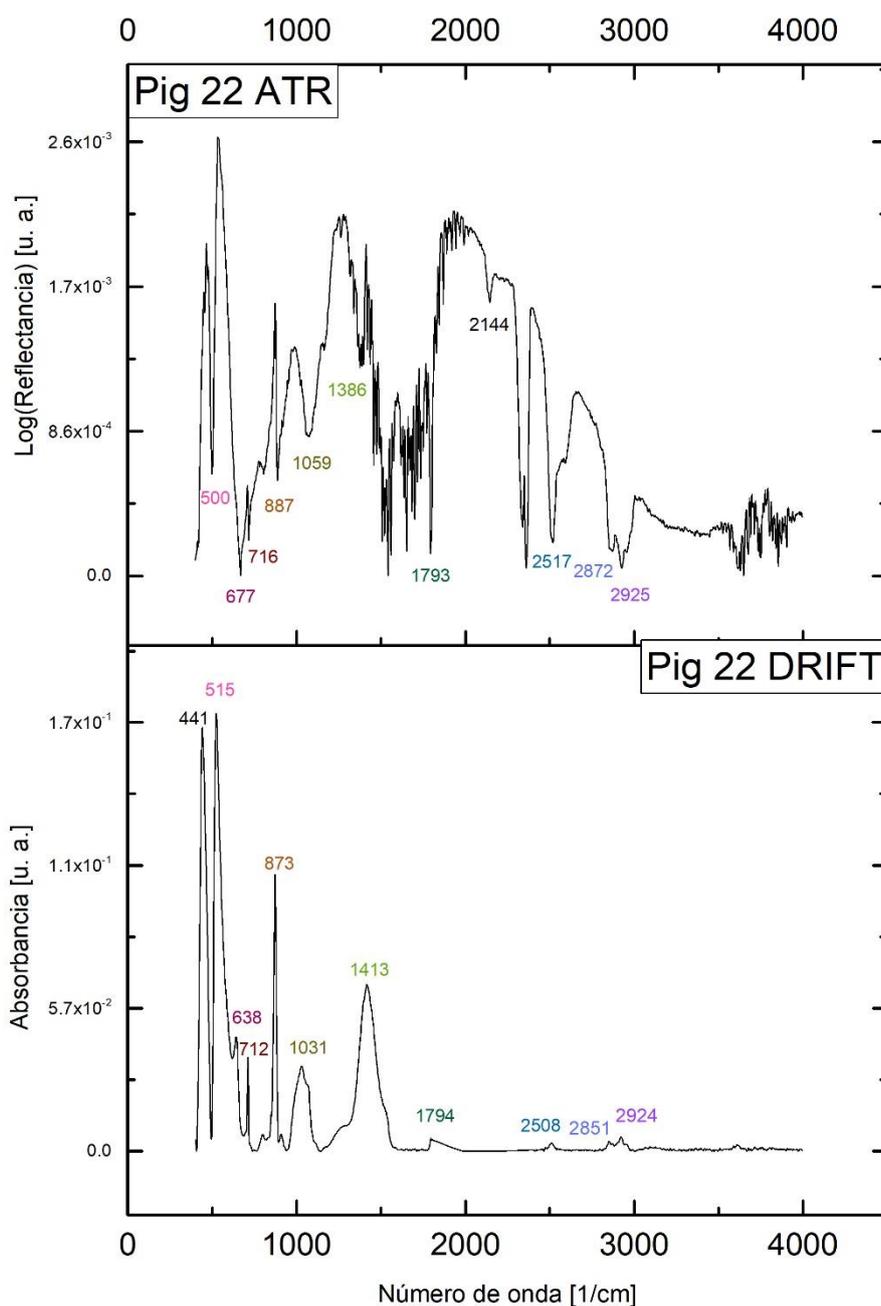


Figura 54: Espectros DRIFT y ATR de la tierra roja.

9.4.14 Almagre

El almagre es un término de origen español para referirse al óxido de hierro rojo [1].

En el espectro se observan dos bandas del *stretching* asimétrico del enlace Fe-O, como se recoge en la Tabla 52.. Además, se observan bandas, tanto en ATR como en DRIFT que coinciden con vibraciones de grupo OH, lo que podría indicar la presencia de hidróxido de hierro, que se sabe que

puede aparecer junto a otros óxidos de hierro, dependiendo del tratamiento térmico al que haya sido sometido el material [2].

Tabla 52: Caracterización del almagre, Fe_2O_3 .

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Almagre:	Datos propios	Datos propios	Kustova et al.[2]
Figura 55			Namduri et al. [3]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo
$\nu(\text{Fe-O})$	444 s	-	430 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
$\nu_{\text{asim}}(\text{Fe-O})$	523 vs	500 s	530
	-	577 m	-
$\delta(\text{O-H})$	1099 m	1076 m	-
-	1218 m-	1261w	-
$\beta(\text{O-H})$	1541 vw	1542 s	-
Aglutinante	2856 vw	2872 vw	-
Aglutinante	2967 vw	2925 vw	-
Aglutinante	3750 vw	3750 vw	-

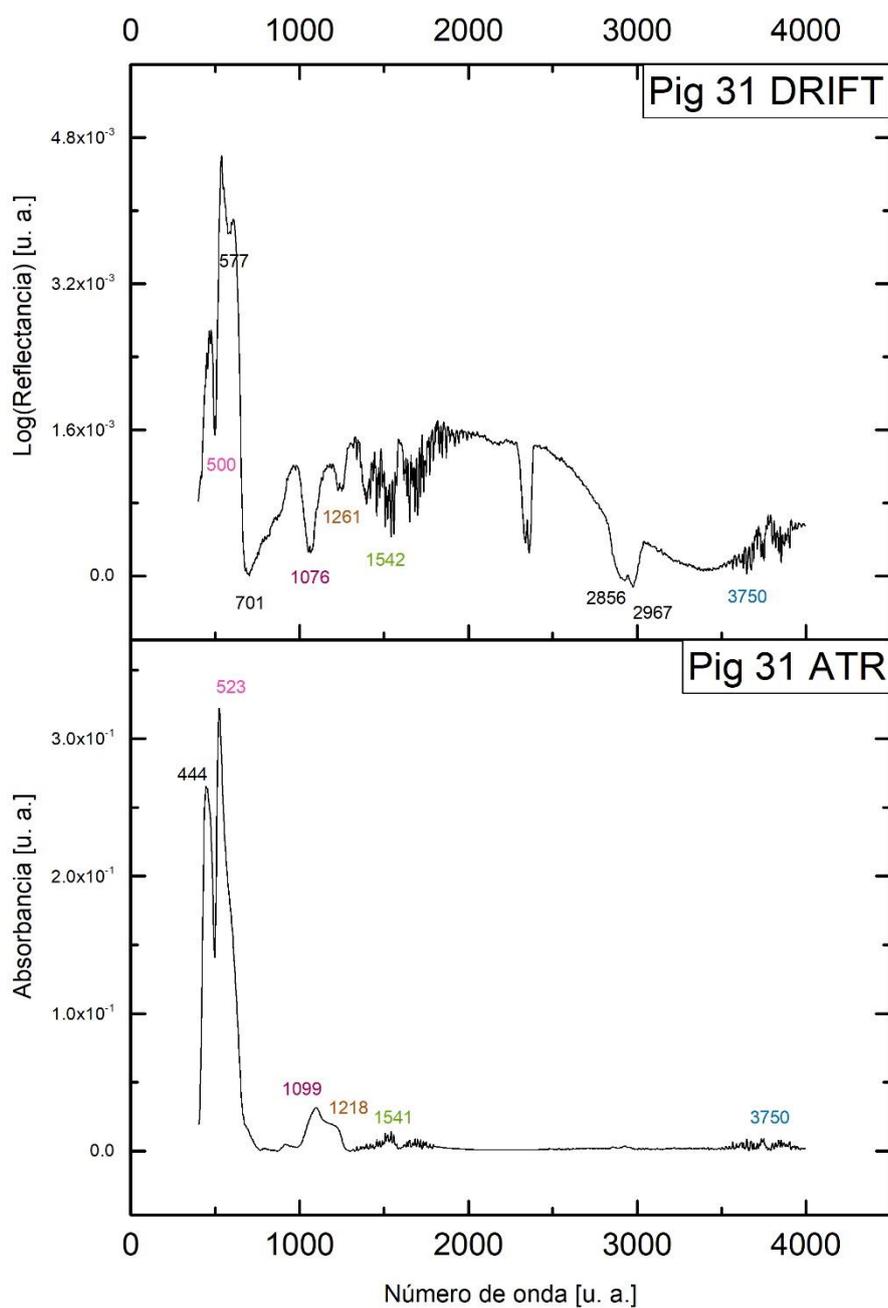


Figura 55: Espectros DRIFT y ATR del almagre.

9.4.15 Análisis colorimétrico

Las coordenadas L^* a^* b^* de cada pigmento se presentan en la Tabla 53 junto con su desviación típica. En la Figura 41 se representa cada color en el espacio L^* a^* b^* .

Los pigmentos rojos tienen una luminosidad media y valores de b^* que varían en un rango entre -11 y 46, indicando cierta dispersión en el eje azul-amarillo.

Tabla 53: Coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos rojos, así como su desviación típica.

Pigmento	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
Escarlata de molibdeno	55.81	49.46	34.36	2.41
Minio	65.15	44.43	45.63	1.78
Rojo cadmio	45.50	54.42	21.43	2.11
Cinabrio	53.17	62.16	46.03	-
Bermellón	56.90	48.21	16.09	1.11
Carmín	53.69	37.28	10.56	7.10
Carmín intenso	47.59	54.47	6.27	3.25
Rojo normal	56.16	42.67	13.15	0.95
Rojo kermes	43.44	59.01	28.67	0.87
Quinalizarina	39.78	38.14	25.07	1.17
Magenta	48.78	50.90	-11.00	2.87
Óxido de hierro rojo sintético	41.32	28.95	13.99	2.66
Tierra roja	43.96	21.93	6.76	1.40
Almagre	38.20	29.15	14.80	1.76

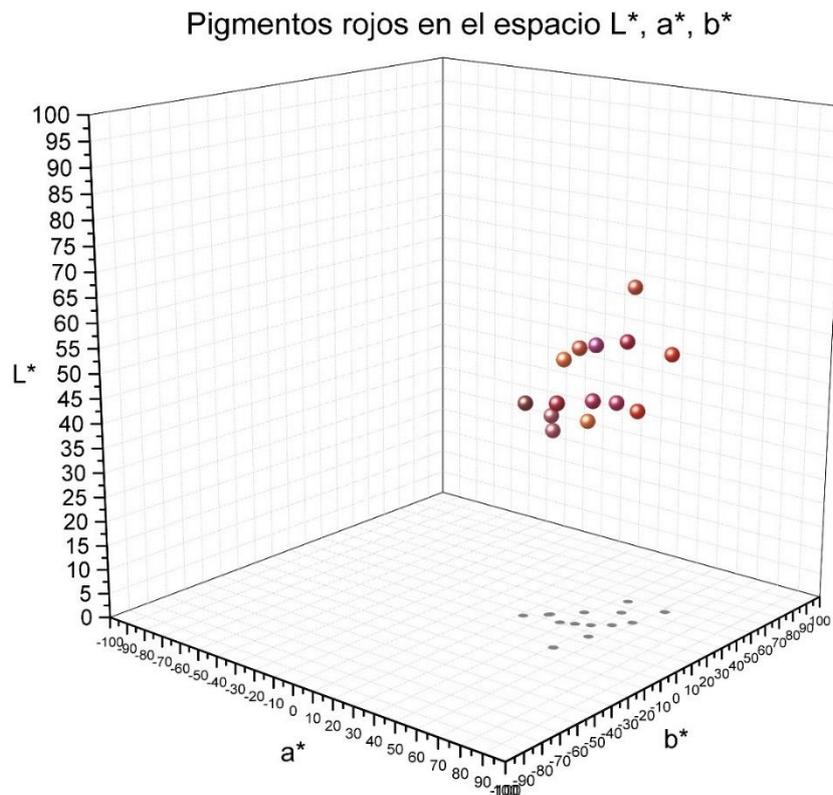


Figura 56: Representación 3D de las coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos rojos.

9.5 Verdes

Verde que te quiero verde.

Verde viento. Verdes ramas.

El barco sobre la mar

y el caballo en la montaña.

F. G. Lorca, Romancero Sonámbulo

El color verde es el color de la naturaleza y de la vida, pero también del miedo y del veneno. Los dos significados tienen base científica: el pigmento más antiguo de todos es la clorofila de las plantas, primer eslabón de la vida compleja; por otro, los primeros pigmentos verdes sintetizados en el laboratorio fueron muy tóxicos. Su historia en el arte puede dividirse en dos etapas: la primera, desde la Antigüedad al Renacimiento, la segunda, a partir del siglo XVIII. En esta primera etapa los pigmentos verdes se adquieren de diversas técnicas: moliendo malaquita (verde montaña), a partir de arcillas como la glauconita y la caledonita (tierra verde), sumergiendo monedas de cobre en vinagre para extraer su óxido (verdigris), entre otras [33,34]. Sin embargo, salvo las tierras verdes, todos estos pigmentos se degradan muy rápido con la luz solar. En los siglos XVIII y XIX se crean pigmentos verdes a partir de nuevas sustancias químicas que desbancan a los anteriores, pues no se degradan y son muy intensos y cubrientes, pero tienen otro problema a medio plazo: la toxicidad. El verde de Scheele y el verde esmeralda contienen arsénico y fueron fruto de múltiples intoxicaciones [9]. Por suerte otros pigmentos inocuos se han sintetizado hasta nuestros días, algunos de los cuales se analizan a continuación.

9.5.1 Verde ftalo medio

El verde ftalo está formado por ftalocianina de cobre policloro, calcita y baritina. Forma parte de los pigmentos del grupo de la ftalocianina, un grupo amplio de macromoléculas orgánicas sintéticas usadas como pigmento a partir de los años treinta del siglo XX [1].

Se observan modos vibracionales de la calcita y la baritina, siendo el *stertching* asimétrico de la calcita el más intenso, además de observarse combinaciones de modos normales. Los modos vibracionales de la ftalocianina de cobre policloro se presentan en la columna de comparación bibliográfica en la Tabla 54. Algunos de sus modos vibracionales coinciden con picos de la calcita y la baritina y se señalan en la columna de caracterización experimental.

Tabla 54: Caracterización del verde ftalo medio: $C_{32}H_{16}CuN_8Cl_{15}$, $CaCO_3$ y $BaSO_4$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Verde ftalo medio:	Datos propios	Datos propios	Buti et al. [35]	
Figura 57				
Técnica	ATR	DRIFT	Técnica	FORS
Muestra	Polvo	Polvo	Muestra	Polvo
$\delta(SO_4^{-2})$	610 m	-	$\delta(CH)$	984

	634 sh	-	$\delta(\text{CH}), \beta(\text{NN})$	1094
$\delta(\text{CO}_3^{-2})$	712 m	718	$\delta(\text{CH})$	1152
-	799	799		
$\beta(\text{CO}_3^{-2})$	873 s	877	$\delta(\text{CH})$	1159
$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	983 vw	984	$\delta(\text{CH}), \delta(\text{NCuN})$	1183
$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1088 m	1056	$\delta(\text{CH}), \beta(\text{NN})$	1192
$\delta(\text{NCuN})/\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1182 w	1185	$\delta(\text{CH}), \delta(\text{CC})$	1276
$\nu(\text{CuN})/\delta(\text{CNC})/$ $\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1408 vs	1374	$\delta(\text{CNC}), \beta(\text{NN}),$ $\nu(\text{CNC})$	1305
$(\nu_{\text{asim}} + \delta)(\text{CO}_3^{-2})$	1794 vw	1795	$\delta(\text{CC})$	1320
$(\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}})(\text{SO}_4^{-2})$	-	2065	-	-
$2 \nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$	-	2141	-	-
$(\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}})(\text{CO}_3^{-2})$	2513 vw	2520	$\delta(\text{CH}), \nu(\text{CC}),$ $\beta(\text{NN})$	1326
Aglutinante	2854 vw	2873	$\nu(\text{CuN}), \delta(\text{CNC})$	1390
Aglutinante	2924 vw	2927	-	-

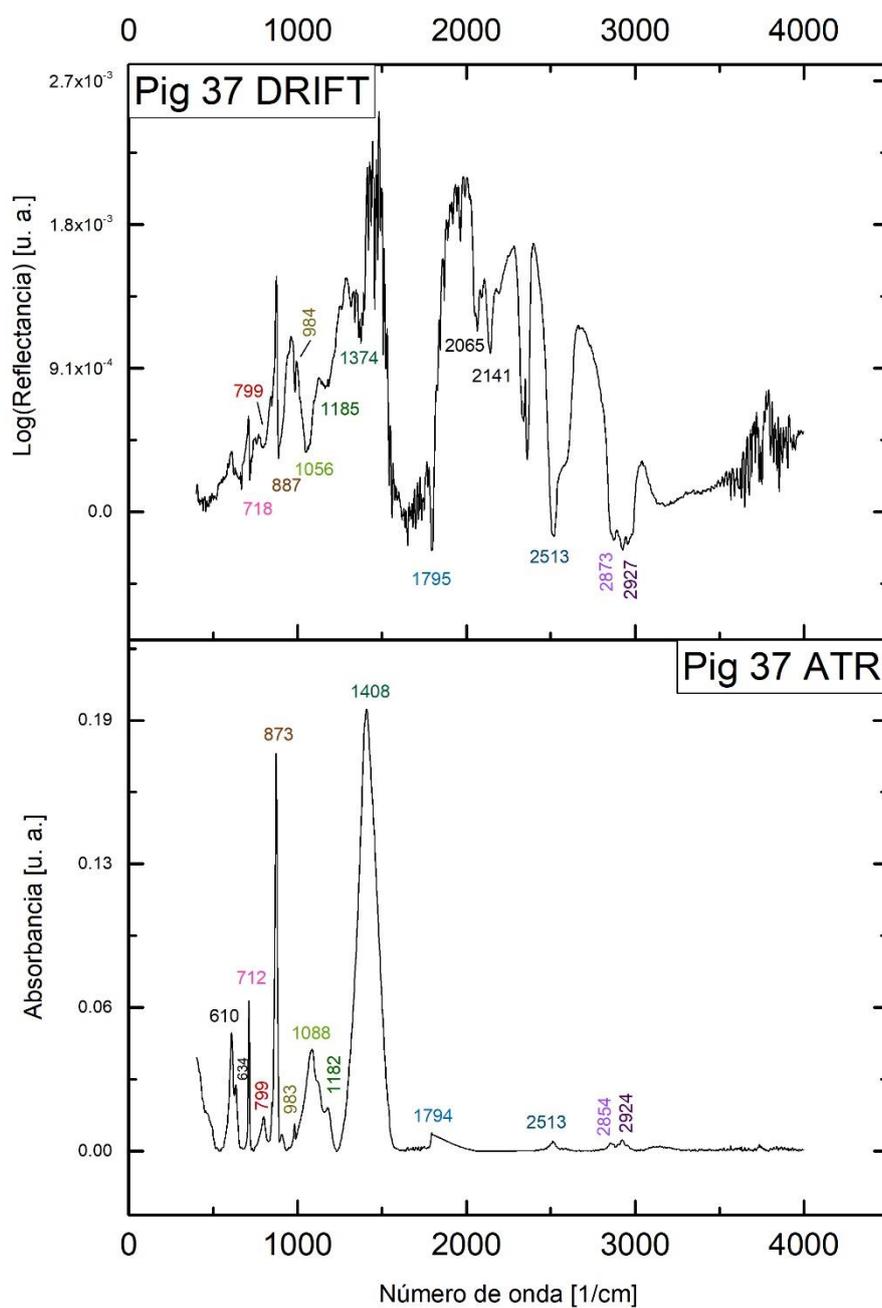


Figura 57: Espectro ATR del verde ftalo medio.

9.5.2 Verde cromo permanente

El verde cromo permanente es un pigmento compuesto por amarillo cromo y azul ftalocianina [1]. Además, contiene calcita, baritina y yeso.

Los espectros muestran con claridad modos fundamentales de la calcita y de la baritina y sus combinaciones, así como vibraciones del grupo OH debido al yeso. También se observa el *stretching* asimétrico del grupo cromato. Los picos de la ftalociannina de cobre no aparecen y sus modos de vibración fundamentales se presentan exclusivamente en la columna de comparación bibliográfica de la Tabla 55, con su asignación vibracional. La abreviatura *esq.*, hace referencia a vibraciones del esqueleto molecular de la macromolécula que constituye la ftalocianina de cobre. La abreviatura *ar.* y el subíndice *Ar* hacen referencia a vibraciones del anillo aromático en su conjunto y a vibraciones en las que intervienen carbonos de este anillo, respectivamente.

Tabla 55: Caracterización del verde cromo permanente: $PbCrO_4$, $Cu(C_{32}H_{16}N_8)$, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Verde cromo permanente: Figura 58	Datos propios	Datos propios	Dongjun et al. [36]	
Técnica	ATR	DRIFT	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
-	461w	-	v(esq.)	730
$\delta(SO_4^{-2})$	601 m	620 vw	v(ar.)	757
$\delta(SO_4^{-2})$	669 m	687 vw	v(N-C)	900
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	712 vw	v(esq.)	1090
$\nu_{asim}(CrO_4^{2-})$	873 s	873 w	v(esq.)	1120
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1116 vs	1039 vw	v(esq.)	1334
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1413 vs	1393 w	v(C_{Ar}=C_{Ar})	1507
$\beta(OH)$	1619 w	1635 w	v(C_{Ar}=N)	1611
$\beta(OH)$	1683 w	1685 w		
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1794 vw	1794 m		
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(SO_4^{-2})$	-	2139		
-	-	2243		
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2508 vw	2514		
Aglutinante	2850 vw	2850		
Aglutinante	2925 vw	2925		
Aglutinante	2954 vw	2954		
v(OH)	3396 w	3399		
v(OH)	3532 w	3502		

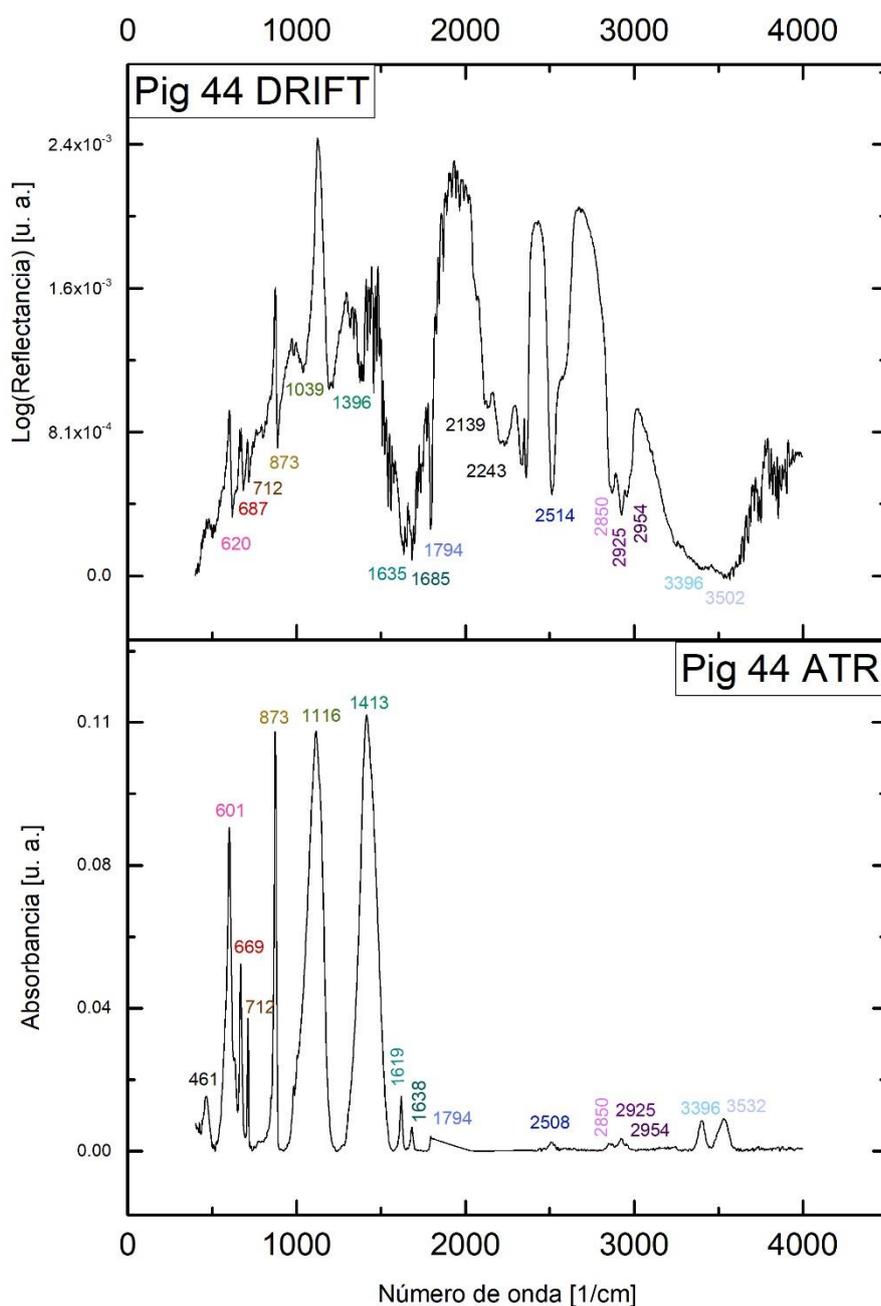


Figura 58: Espectro ATR del verde cromo permanente.

9.5.3 Verde cobalto

El verde cobalto está formado por óxido de hierro y cobalto, óxido de cobalto y zinc y baritina. Forma parte del grupo de los pigmentos de cobalto y es un pigmento sintético inorgánico. En 1901 Church describe su fabricación mezclando una solución de sal de cobalto con pasta de óxido de zinc y agua, preparado que se seca y se calcina [1].

La caracterización en el IR medio no está bien determinada en la literatura. En ambos espectros se encuentran modos correspondientes al enlace Co-O y Zn-O, así como dos modos de vibración del grupo sulfato y sus combinaciones, como se recoge en la Tabla 56. El resto de los picos quedan por determinar.

Tabla 56: Caracterización del verde cobalto: $(CoFeO_2)O_4$, $CoO \cdot nZnO$ y $BaSO_4$.

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
	Datos propios	Datos propios	
Verde cobalto:			Mwenesongole et al. [37]/
Figura 59			Falih et al. [38]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo
$\nu(\text{Co-O})/ \nu(\text{Zn-O})$	565 vs	550	557/ 532 y 574
$\nu(\text{Co-O})$	767 w	769	718
$\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_4^{-2})$	983 w	985	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1088 s	-	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_4^{-2})$	1166 w	1147	-
-	1210 w	1206	-
-	1338 w	1340	-
-	1399 w	1419	-
-	1507 m	1507	-
-	1575 m	1576	-
-	1636 m	1635	-
-	1698 m	1697	-
$(\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}})(\text{SO}_4^{-2})$	-	2065	-
$(\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}})(\text{SO}_4^{-2})$	-	2143	-
Aglutinante	-	2857	-
Aglutinante	-	2926	-
Aglutinante	-	2959	-

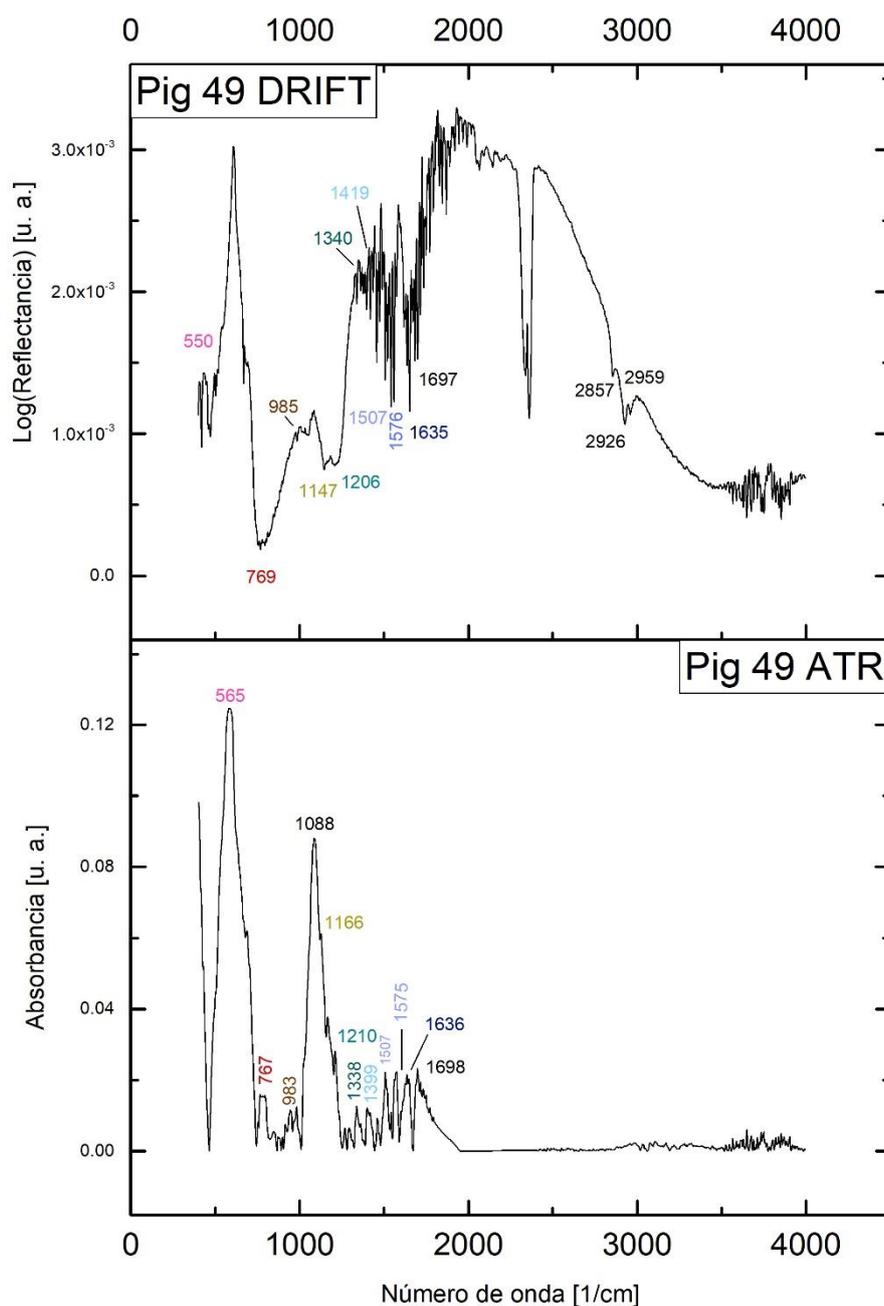


Figura 59: Espectro ATR del verde cobalto.

9.5.4 Verde esmeralda

El verde esmeralda en una de sus variantes está formado por acetoarsenito de cobre [1], pudiendo estar dopado con cargas inertes como la calcita y la baritina. Su descubrimiento se produce en torno a 1814 [1]. En 1775 se había descubierto el verde de Scheele, otro pigmento del grupo de los arsenitos de cobre [9]. Ambos fueron ampliamente utilizados hasta el siglo XX, pero por su

extremada toxicidad, causa de importantes enfermedades de diversos artistas, se prohibieron y se restringió su uso a la fabricación de insecticidas en la década de 1960 [9].

En los espectros se observan con claridad los modos normales de la calcita y la baritina, así como sus combinaciones. También se observa la vibración del grupo OH. En la columna de comparación bibliográfica de la Tabla 57 se recoge la caracterización vibracional del acetoarsenito de cobre de la literatura. Estos picos, pese a estar dentro del rango IR experimental, no aparecen en los espectros tomados.

Tabla 57: Caracterización del verde esmeralda: $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, $CaCO_3$ y $BaSO_4$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Verde esmeralda:	Datos propios	Datos propios	Buti et al. [35]	
Figura 60				
Técnica	ATR	DRIFT	Técnica	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Muestra	Polvo
$\delta(SO_4^{-2})$	610 m	619 vw	$\delta(CH)$	1022
	634 w	-	$\nu_{sim}(COO)$	1454
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	717 vw	$\nu_{asim}(COO)$	1557
$\beta(CO_3^{-2})$	873 vs	884 w	-	1629
$\nu_{sim}(SO_4^{-2})$	983 vw	984 vw	-	1896
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1088 m	1078 b	-	2008
	1182 w	1180 w	-	2383
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1397 s	1378 w	-	2499
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1794 vw	1794 m		
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(SO_4^{-2})$	-	2065 m		
$2\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	2141 m		
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2511 vw	2511 s		
Aglutinante	2857 vw	2872 vw		
Aglutinante	2924 vw	2923 vw		
$\nu(O-H)$	3735 vw	-		

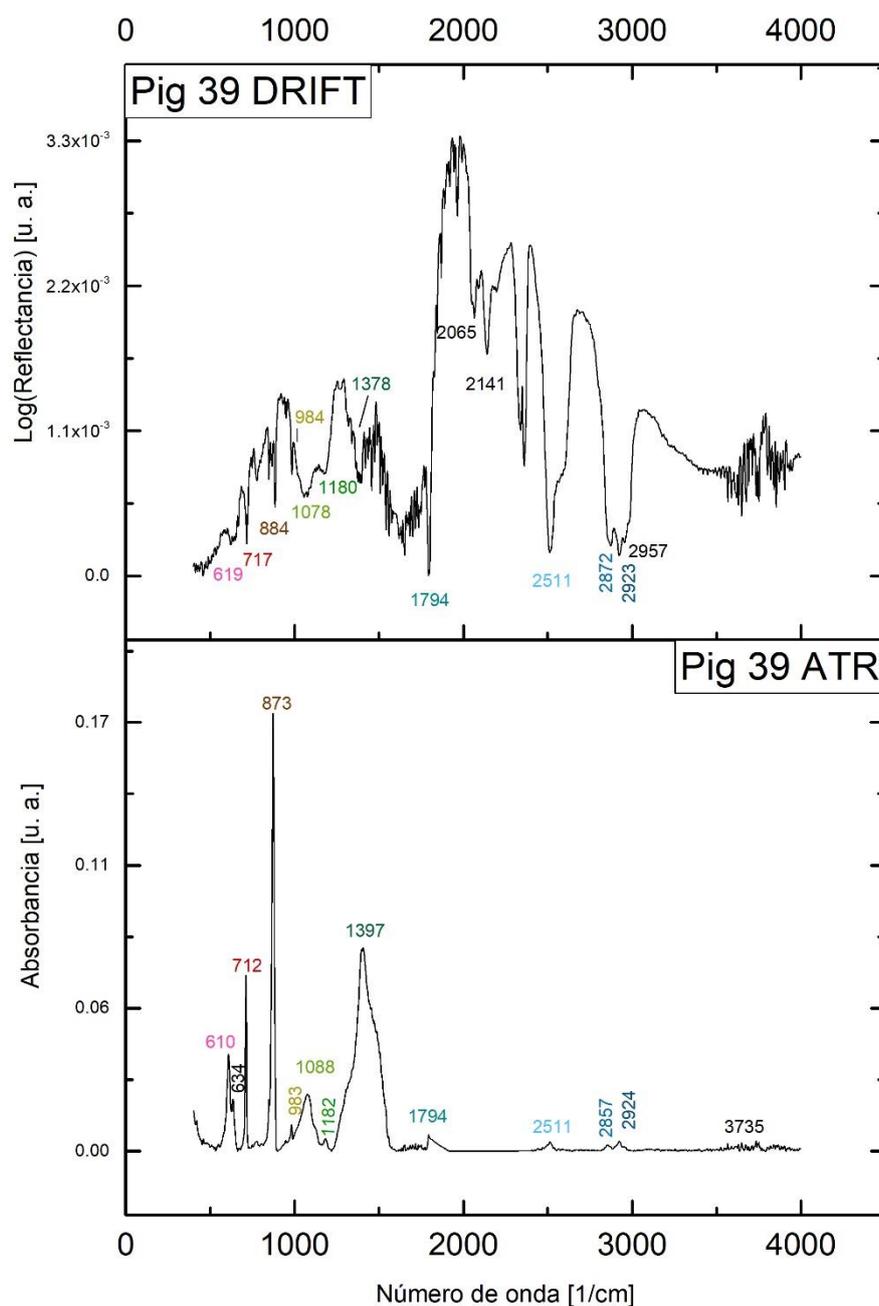


Figura 60: Espectro ATR del verde esmeralda.

9.5.5 Verde esmeralda oscuro

El verde esmeralda oscuro está formado igualmente por acetoarsenito de cobre, calcita y baritina. Es, por tanto, un pigmento inorgánico sintético desarrollado en torno a 1814.

En la caracterización se observan los modos normales de la calcita y la baritina, así como combinaciones de ellos. También se observa el *stretching* asimétrico del grupo AsO_4^{-3} [39] y el *stretching* de enlace As-O. En la comparación bibliográfica de la Tabla 58 se señalan las vibraciones

fundamentales del acetoarsenito de cobre dadas en la literatura, algunas de las cuales no aparecen en nuestro espectro pese a estar en el rango IR utilizado.

Tabla 58: Caracterización del verde esmeralda oscuro, $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, $CaCO_3$ y $BaSO_4$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Verde esmeralda oscuro:	Datos propios	Datos propios	Feller et al. [9]	
Figura 61				
Técnica	ATR	DRIFT	Técnica	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Muestra	Polvo
$\delta(SO_4^{-2})$	610 m	619 vw	$\nu(As-O)$	641
	637 w	-	$\nu(As-O)$	647
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	716 w	$\nu(As-O)$	768
$\nu(As-O)$	770 w	781 vw	$\nu_{asim}(AsO_4^{-3})$	820
$\nu_{asim}(AsO_4^{-3})$	870 vs	885 w	$\nu_{sim}(COO)$	1454
$\nu(C-C)$	949 w	950 w	$\nu_{asim}(COO)$	1557
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	1072 m	1056 w		
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1153 vw	1158 vw		
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1182 w	-		
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1209 vw	1214 vw		
-	1308 w	1307 vw		
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1389 m	1374 w		
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1796 w	1793 m		
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(SO_4^{-2})$		2069 m		
$2\nu_{sim}(CO_3^{-2})$		2142 m		
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2515 vw	2518 m		
Aglutinante	2872 vw	2873 vw		
Aglutinante	2926 vw	2961 vw		

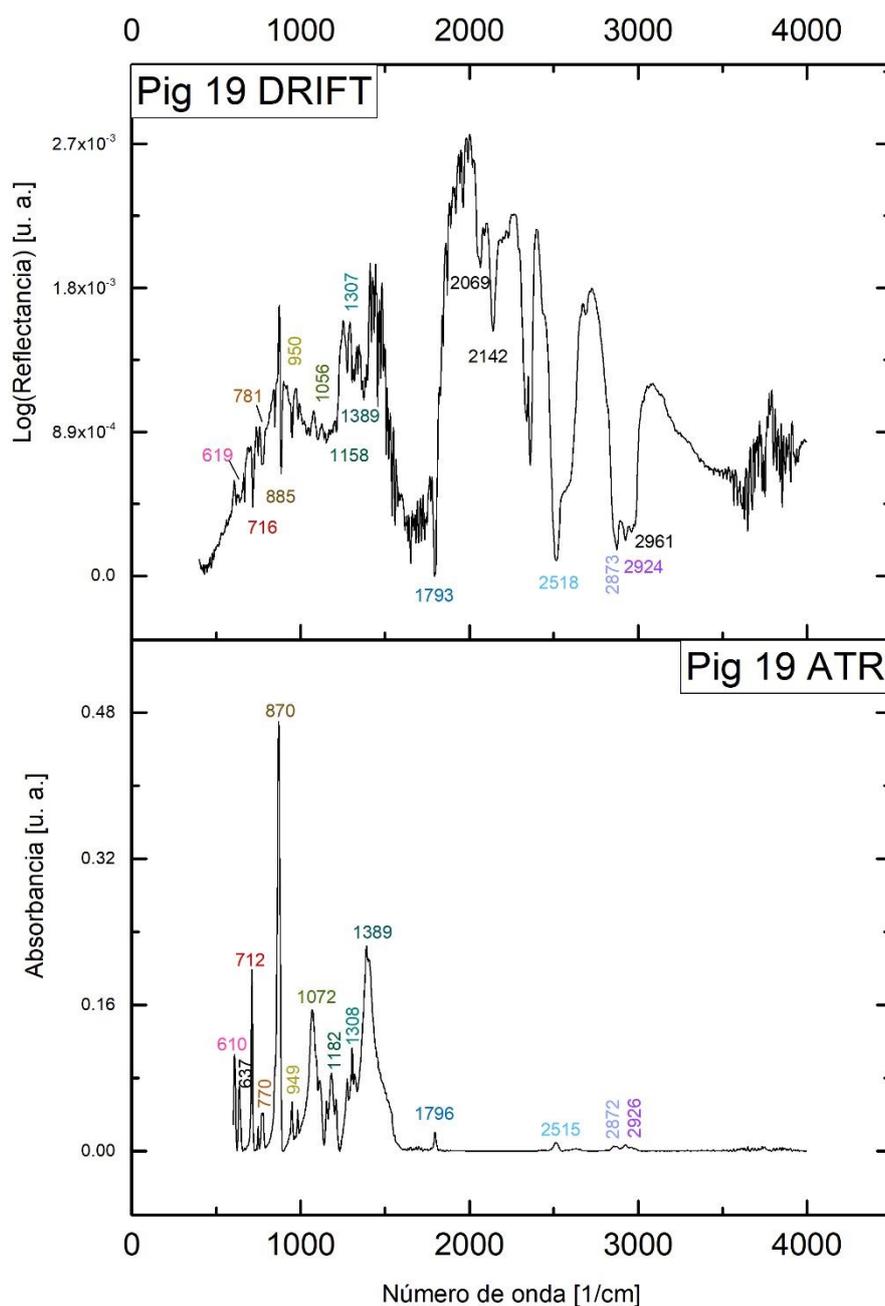


Figura 61: Espectro ATR del esmeralda oscuro.

9.5.6 Verde intorsol

El verde intorsol es un pigmento fabricado a base de baritina. La baritina, pese a ser típicamente blanca, presenta en la naturaleza diversos tonos como el amarillo pálido, el marrón, el verde, el azul o el rojo como resultado de impurezas [1].

En el espectro ATR aparecen los modos fundamentales del grupo sulfato de la barita en buena coincidencia con la literatura. El *stretching* simétrico aparece doblemente degenerado y el asimétrico

presenta triple degeneración, en buena concordancia con la ruptura de la degeneración de los modos de vibración del grupo sulfato libre por la presencia del catión metálico [40]. El resto de los picos no coinciden con los del espectro del sulfato de bario, indicando la posible presencia de otro material en el pigmento. También se observan modos de vibración del grupo OH del agua y la presencia de un aglutinante lipídico, como se recoge en la Tabla 59. El espectro DRIFT no se adquirió por falta de muestra.

Tabla 59: Caracterización del verde intorsol, $BaSO_4$.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Verde intorsol:	Datos propios	Correia et al. [14]
Figura 62		
Técnica	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo
$\delta(SO_4^{-2})$	661	617 w
$\delta(SO_4^{-2})$	698	-
	750	-
-	793	-
-	829	-
-	897	-
-	908	-
-	934	-
$\nu_{sim}(SO_4^{-2})$	1005	983 m
$\nu_{sim}(SO_4^{-2})$	1070	1089
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1152	1121
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1184	1185
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1273	-
-	1410	-
-	1445	-
-	1517	-
-	1578	-
$\beta(OH)$	1614	-
Aglutinante	2856 vw	-
Aglutinante	2926 vw	-
Aglutinante	2968	-
$\nu(OH)$	3382	-
$\nu(OH)$	3566	-

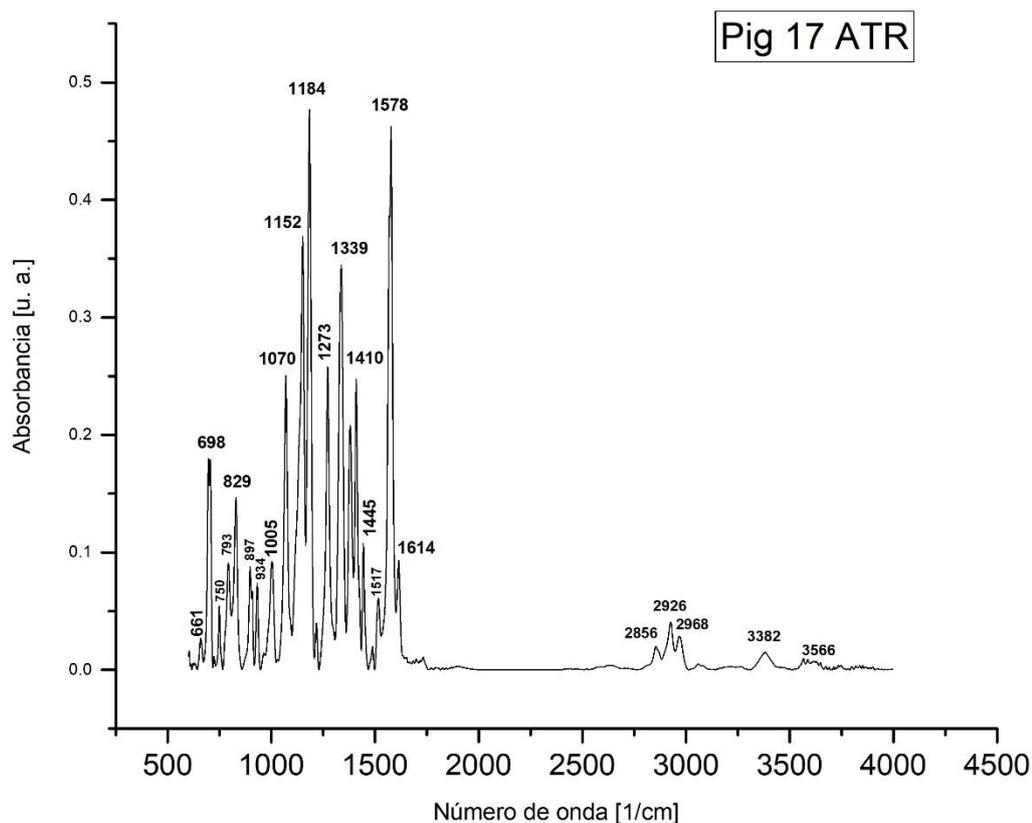


Figura 62: Espectro ATR del verde intorsol.

9.5.7 Análisis colorimétrico

Las coordenadas L^* a^* b^* de cada pigmento se presentan en la Tabla 60 junto con su desviación típica. En la Figura 57 se representa cada color en el espacio L^* a^* b^* .

Se observa como el verde intorsol es el pigmento de menor luminosidad. El resto tienen una luminosidad por encima de 50. Como es natural, presentan valores de a^* negativos, desplazados hacia el verde puro en el eje verde-rojo.

Tabla 60: Coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos verdes, así como su desviación típica.

Pigmento	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
Verde ftalo medio	61.52	-29.70	17.29	2.01
Verde cromo permanente	67.51	-35.59	11.41	0.39
Verde cobalto	53.73	-31.73	15.95	1.37
Verde esmeralda	72.52	-34.30	-2.58	2.39
Verde esmeralda oscuro	51.86	-41.87	0.43	2.17
Verde intorsol	22.67	-7.40	-6.42	0.61

Pigmentos verdes en el espacio L^* , a^* , b^*

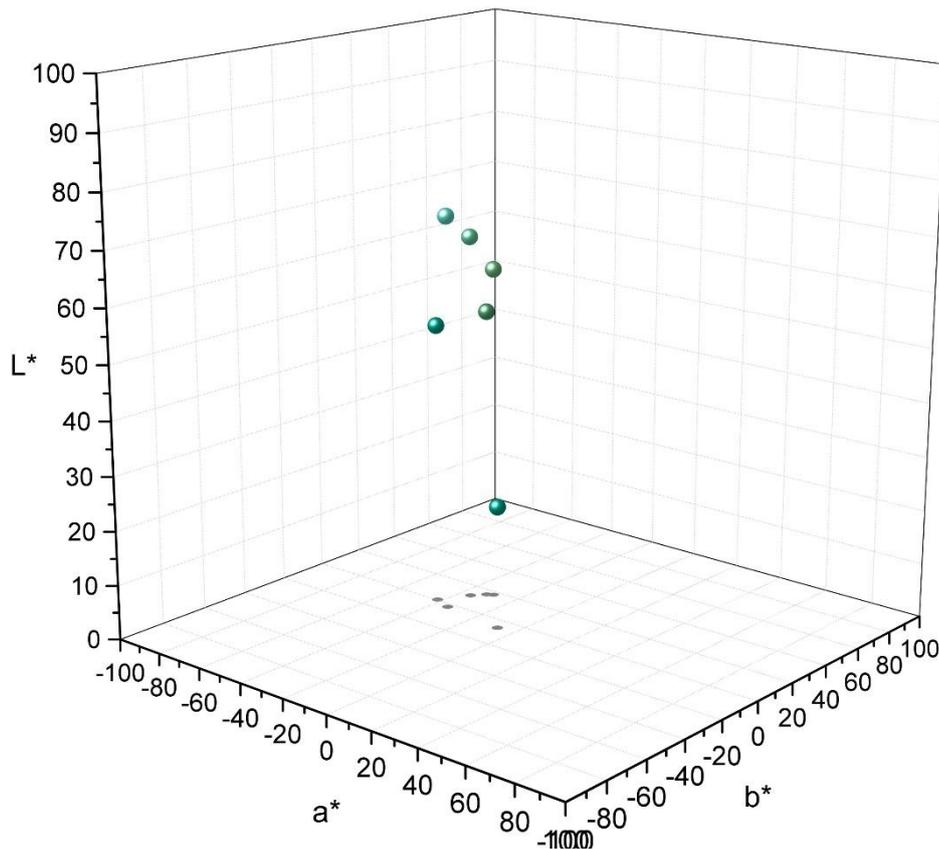


Figura 63: Representación 3D de las coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos verdes.

9.6 Azules

*Y al cielo
que olvida ser azul entre humaredas,
y a las nubes, como refugiadas en harapos,
los abrazaré con mi último amor,
brillante como el rubor rosa del tísico.*

Mayakovski, La Flauta de las Vértebras

El azul es el color del cielo, del mar, de lo inabarcable. Los egipcios crearon el primer pigmento azul sintético de la historia calentando calcita, sílice y natrón por encima de su punto de fusión: el azul egipcio [41]. Desde la Antigüedad también se han utilizado otros pigmentos azules, como la azurita, de origen mineral, y el índigo, de origen vegetal. Llegados a la Edad Media y el Renacimiento un nuevo color azul intenso y permanente se convierte en una sustancia tan cotizada como el oro: el lapislázuli [42]. A partir del siglo XVIII, de nuevo, se producen nuevas fórmulas estables y accesibles como el azul de Prusia o las ftalocianinas. La azurita, el azul ultramar y el azul ftalocianina se analizan a continuación.

9.6.1 Azurita

La azurita está formada por carbonato básico de cobre II hidratado. Este es un mineral isomórfico a la malaquita, de color verde, y se forman por la interacción de soluciones carbonatadas con depósitos de cobre [1]. Se usa en el arte desde la Antigüedad, moliendo y lavando el mineral y mezclándolo con aglutinantes como miel, grasa animal o goma [1]. Su forma sintética se produce desde el siglo XVII [43].

En la Tabla 61 se recogen los picos de los modos de vibración del grupo carbonato. La presencia del catión metálico provoca la degeneración de los mismos [40]. En nuestro caso se observan todos doblemente degenerados, salvo el *stretching* asimétrico que aparece triplemente degenerado. El espectro DRIFT no pudo tomarse por falta de muestra.

Tabla 61: Caracterización de la azurita, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{CuCO}_3)$.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Azurita:	Datos propios	Pieta et al. [24]
Figura 64		
Técnica	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo
-	449	-
-	490	-
-	695	-
$\delta(\text{CO}_3^{-2})$	740	-
$\delta(\text{CO}_3^{-2})$	769	768
$\beta(\text{CO}_3^{-2})$	816	-
$\beta(\text{CO}_3^{-2})$	833	833
$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$	950	949
$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1091	1092
$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1410	1410
$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1463	1463
$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1497	1494
$\nu(\text{OH})$	3425	3425

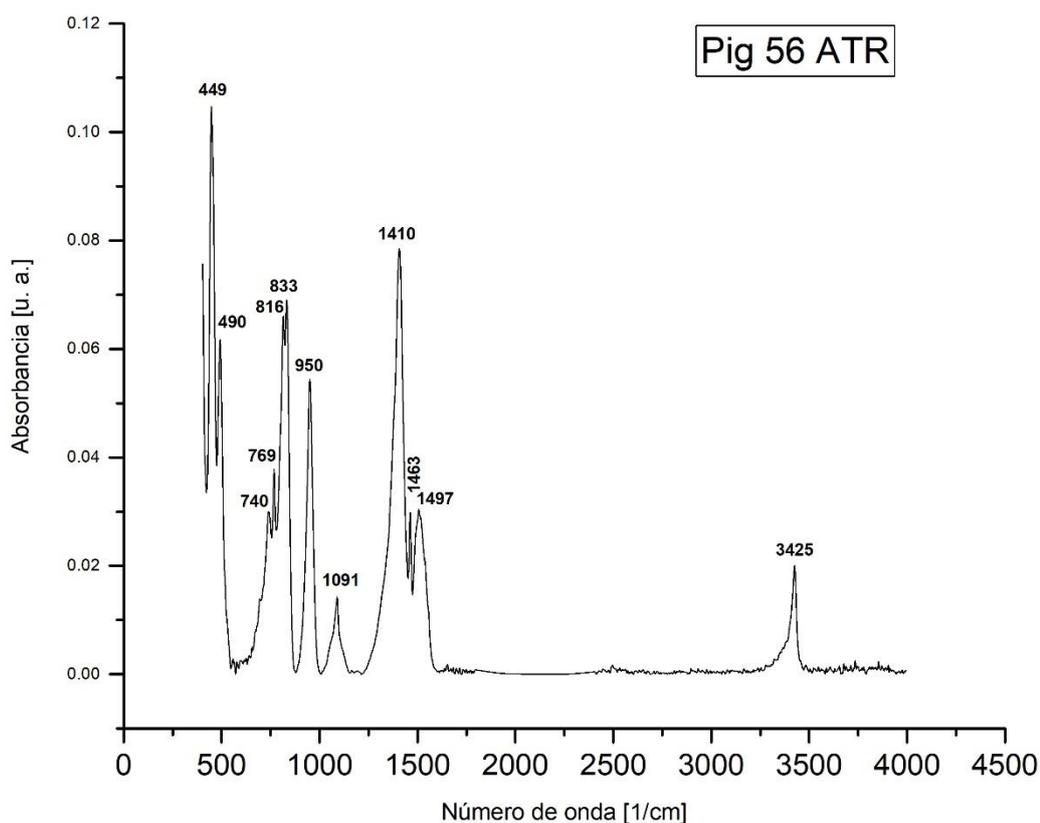


Figura 64: Espectro ATR de la azurita.

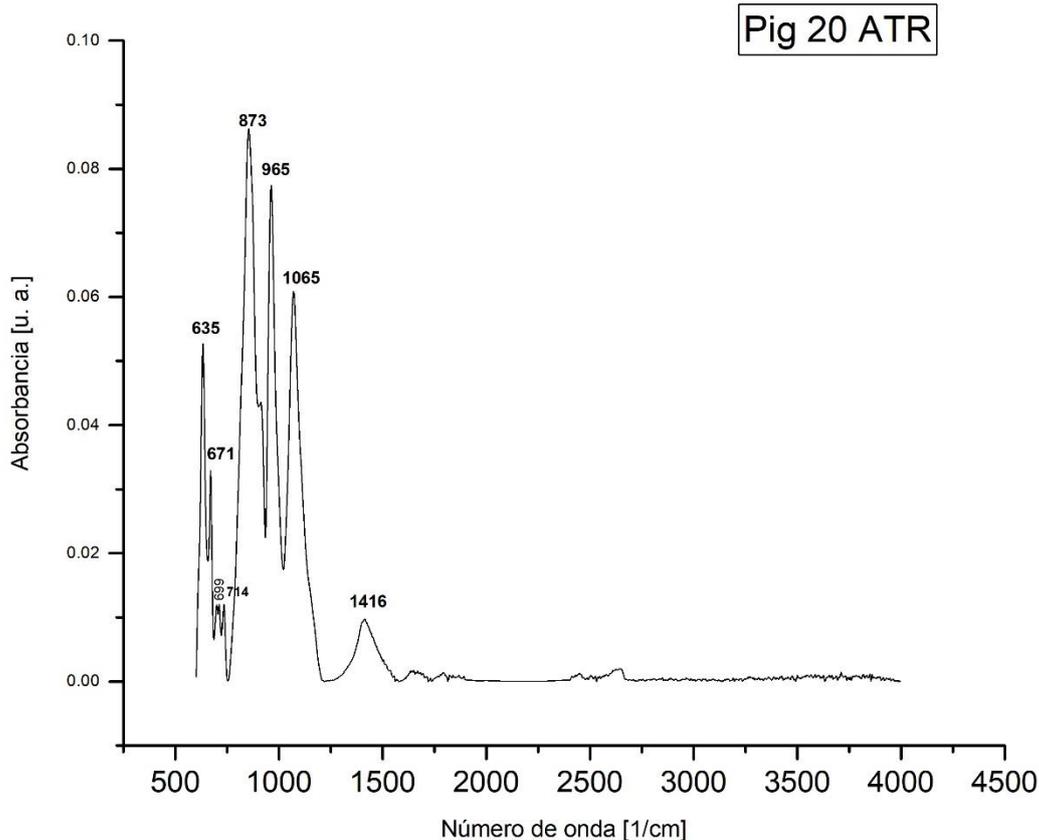
9.6.2 Azul ultramar

El azul ultramar está formado por lazurita, un sulfato-aluminosilicato de sodio y calcio. Es un mineral polimórfico con estructuras cúbica, ortorrómbica o modulada del que se prepara un pigmento de color azul intenso y estable [1]. La mina de lapislázuli (la roca de la que se extrae la lazurita) más célebre en la Historia fue la del valle del río Kokcha, en Afganistán, siendo ya una mina neolítica hace más de 6000 años [1,42]. Durante siglos, hasta la Edad Media y el Renacimiento, era el único lugar del que se extraía el mineral, de manera que se convirtió en una moneda de cambio muy valiosa y el pigmento comenzó a usarse en Europa con el nombre de azul ultramar, por su génesis *más allá del mar* [42]. En el siglo XIX se buscó una alternativa sintética a tan caro pigmento, creándose algunos como el azul Guimet o el azul Klein [42].

En la Tabla 62 se observan modos de vibración propios de la lazurita: la tensión asimétrica del enlace Si-O-Al y del enlace Si-O-Si, así como la deformación dentro del plano del grupo sulfato. Sin embargo, el azul ultramar natural no suele estar formado por lazurita pura, sino también por otros minerales que forman parte, en menor cantidad, del lapislázuli (como la calcita, la pirita o la sodalita, entre otros [44]). En nuestro espectro se observan modos fundamentales de la calcita (especificados con la abreviatura cal.) y la kaolinita (abreviatura kaol.) [45]. El espectro DRIFT no puede tomarse por falta de muestra.

Tabla 62: Caracterización del azul ultramar, $(NaCa)_8(AlSiO_4)_6(SO_4, S, Cl)_2$.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Azul ultramar:	Datos propios	Rusu et al. [45]
Figura 65		
Técnica	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo
$\delta(SO_4^{-2})$	635	-
$\nu_{asim}(Si-O-Al)$	671	665
$\nu_{asim}(Si-O-Al)$	699	693
$\delta(CO_3^{-2})$	714	-
—	736	-
intertetrahedral $\nu(Si-O-Si)$ (kaol.)	816	779/798
$\beta(CO_3^{-2})$ (cal.)	873	874
$\beta(OH)$ (kaol.)	920	909/938
$\nu_{asim}(Si-O-Si)$	965	984
$\nu_{asim}(Si-O-Si)/\nu_{sim}(CO_3^{-2})$ (cal.)	1065	1028/1082
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$ (cal.)	1416	1401



Pig 20 ATR

Figura 65: Espectro ATR del azul ultramar.

9.6.3 Azul ftalocianina

El azul ftalocianina está formado por ftalocianina de cobre y calcita. Como el verde ftalo medio forma parte del grupo de pigmentos de la ftalocianina, sintetizados a partir de los años 30 del siglo XX.

En la Tabla 63 se recogen los picos de los espectros tomados, donde se observan los modos fundamentales de la calcita, dos de sus combinaciones y un sobretono. Los modos característicos de la ftalocianina no se detectan y se recoge su caracterización en la columna de comparación bibliográfica.

Tabla 63: Caracterización del azul ftalocianina, $Cu(C_{32}H_{16}N_8)$, $CaCO_3$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Azul ftalocianina:	Datos propios	Datos propios	Dongjun et al. [36]	
Figura 66				
Técnica	ATR	DRIFT	Técnica	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Muestra	Polvo
$\delta(CO_3^{-2})$	712	718	$\nu(C - N)$	775

$\beta(\text{CO}_3^{-2})$	848	848	$\delta(\text{C} - \text{H}) / \delta(\text{macroanillo})$	1063
$\beta(\text{CO}_3^{-2})$	873	887	$\delta(\text{C} - \text{H})$ benceno	1383
$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$		1067	$\nu(\text{C} - \text{N})$ pirrol	1446
$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1405	1375	$\nu(\text{C} - \text{N})$	1506
$(\nu_{\text{asim}} + \delta)(\text{CO}_3^{-2})$	1794	1794	$\nu(\text{isoindol})$	1526
$2 \nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$		2142	$\nu_{\text{asim}}(\text{C} = \text{C})$ pirrol	1539
$(\nu_{\text{asim}} + \nu_{\text{sim}})(\text{CO}_3^{-2})$	2510	2518		
Aglutinante	2872	2873		
Aglutinante	2922	2924	-	

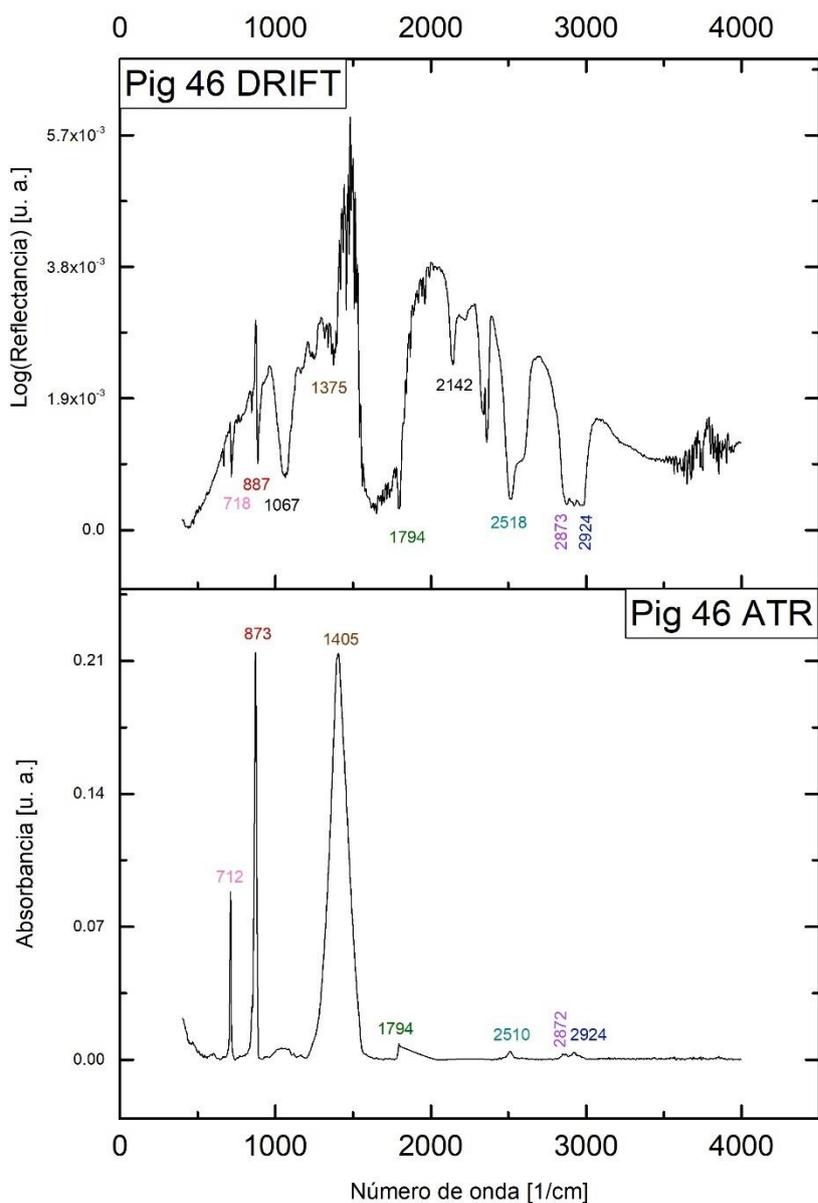


Figura 66: Espectros DRIFT y AT del azul ftalocianina.

9.6.4 Análisis colorimétrico

Las coordenadas L^* , a^* , b^* de cada pigmento se presentan en la Tabla 64 junto con su desviación típica. Las coordenadas de color de la azurita y el azul ultramar se han obtenido de la literatura. En la Figura 67 se representa cada color en el espacio L^* , a^* , b^* .

El azul ftalocianina es más del doble de luminoso que el azul ultramar.

Tabla 64: Coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos azules, así como su desviación típica.

Pigmento	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
Azurita	50.30	-8.46	-13.97	-
Azul ultramar	30.06	1.47	-33.57	-
Azul ftalocianina	67.16	-9.53	-29.86	0.94

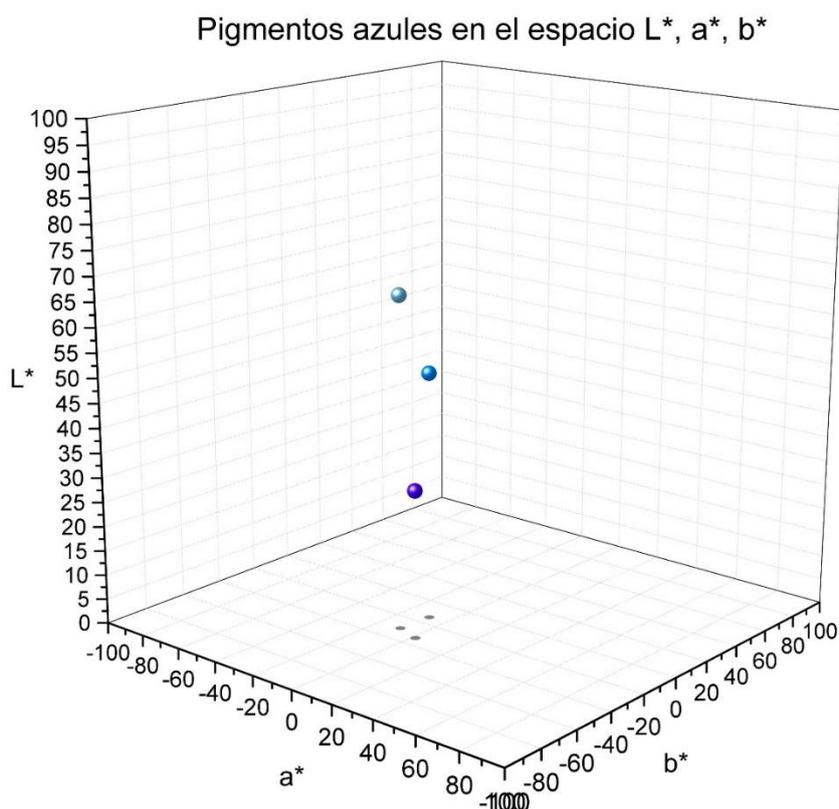


Figura 67: Representación 3D de las coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos azules.

9.7 Violetas

La luz violeta es la más energética del espectro visible. En la Antigüedad, los fenicios produjeron un pigmento sintético de origen orgánico cercano al color violeta: el púrpura de Tiro. Se fabricaba a partir de la mucosa de la especie de gasterópodos *Bolinus brandaris* [43]. Otros pigmentos violáceos

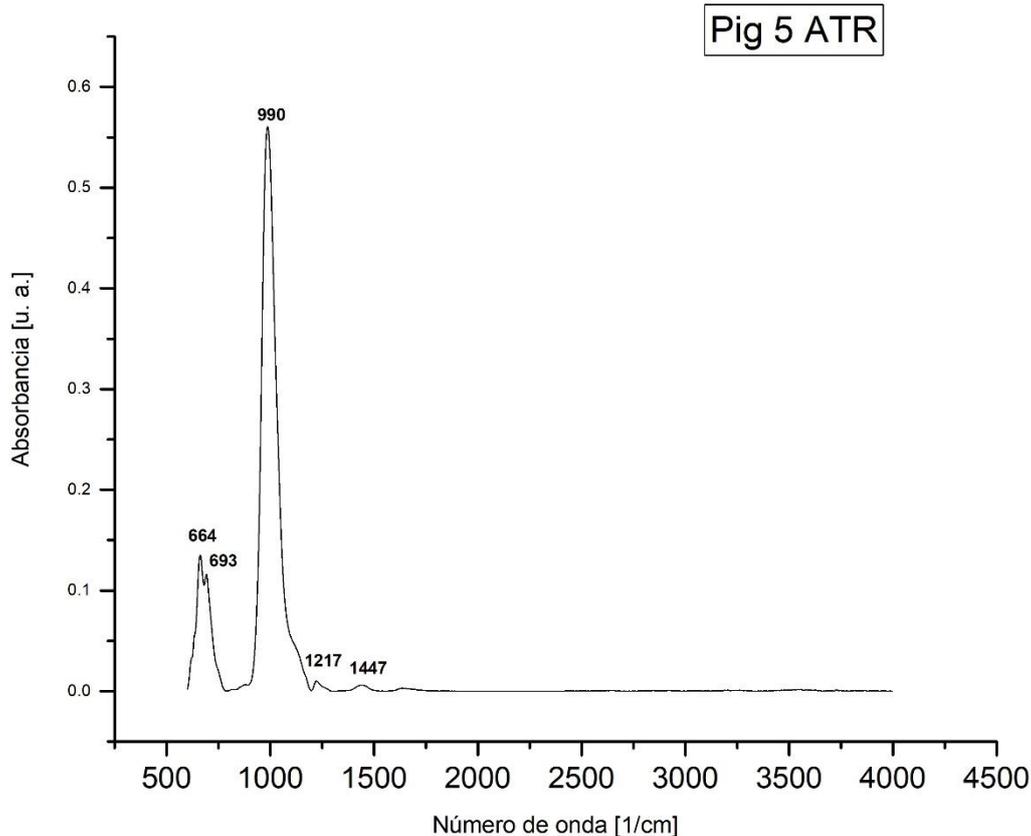
se obtuvieron a partir de la orceína, colorante natural de algunos líquenes [1]. Con todo, los pigmentos violetas fueron caros y escasos hasta el siglo XVIII, cuando se produjeron nuevos compuestos que popularizaron el color, algunos de los cuales se analizan a continuación.

9.7.1 Violeta ultramar

El violeta ultramar está formado por lazurita. La caracterización recogida en la Tabla 65 muestra que en este caso no aparece la calcita, como sí lo hacía en el azul ultramar. Aparece un modo de vibración propio de la kaolinita (kaol.), además de modos propios de la lazurita. Los picos de número de onda mayor no se han podido diferenciar. El espectro DRIFT no pudo tomarse por falta de muestra.

Tabla 65: Caracterización del violeta ultramar, $(NaCa)_8(AlSiO_4)_6(SO_4, S, Cl)_2$.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Violeta ultramar: Figura 68	Datos propios	Rusu et al. [45]
Técnica	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo
$\nu_{asim}(\text{Si-O-Al})$	669 m	665
$\nu_{asim}(\text{Si-O-Al})$	693 m	693
$\beta(\text{OH})$ (kaol.)	990 vs	909/938
-	1217 vw	-
-	1447 vw	-



Pig 5 ATR

Figura 68: Espectro ATR del violeta ultramar.

9.7.2 Violeta de manganeso

El violeta de manganeso está formado por fosfato de amonio y manganeso (III). Leykauf lo sintetiza por primera vez en 1868 y aparece en las listas de pigmentos comerciales en torno a 1892 [1].

En la Tabla 66 se recogen los picos de los espectros tomados. Aparecen con claridad los modos fundamentales de la calcita y dos de sus combinaciones. Solo se observan modos de vibración del fosfato de amonio manganeso en el espectro DRIFT. Su caracterización completa se incluye en la comparación bibliográfica. La nomenclatura ρ significa libración.

Tabla 66: Caracterización del violeta de manganeso, $Mn(NH_4)_2P_2O_7$, $CaCO_3$.

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Violeta de manganeso:	Datos propios	Datos propios	Brouzi et al. [46]	
Figura 69				
Técnica	ATR	DRIFT	Técnica	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Muestra	Polvo
$\delta(CO_3^{-2})$	712m	718 m	$\rho(PO_2)$	538

-	848	848 w	$v_{sim}(P - O - P)$	739
$\beta(CO_3^{-2})$	873 vs	885 m	$v_{asim}(P - O - P)$	928
$v_{asim}(P - O - P)$	-	940 vw	$v_{asim}(PO_2)$	1179
$v_{sim}(CO_3^{-2})$	-	1066 m	$\delta(NH_4)$	1446
$v_{asim}(PO_2)$	-	1171w	$v(NH_4)$	3397
$v_{asim}(CO_3^{-2})$	1397 vw	1395 b		
$v_{asim}(CO_3^{-2})$	1405 s	-		
$(v_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1794 vw	1795 m		
$2 v_{sim}(CO_3^{-2})$	-	2141 s		
$(v_{asim} + v_{sim})(CO_3^{-2})$	2513 vw	2515 s		
Aglutinante	2855 vw	2875 vw		
Aglutinante	2924 vw	2924 vw		
Aglutinante	2955 vw	2954 vw		

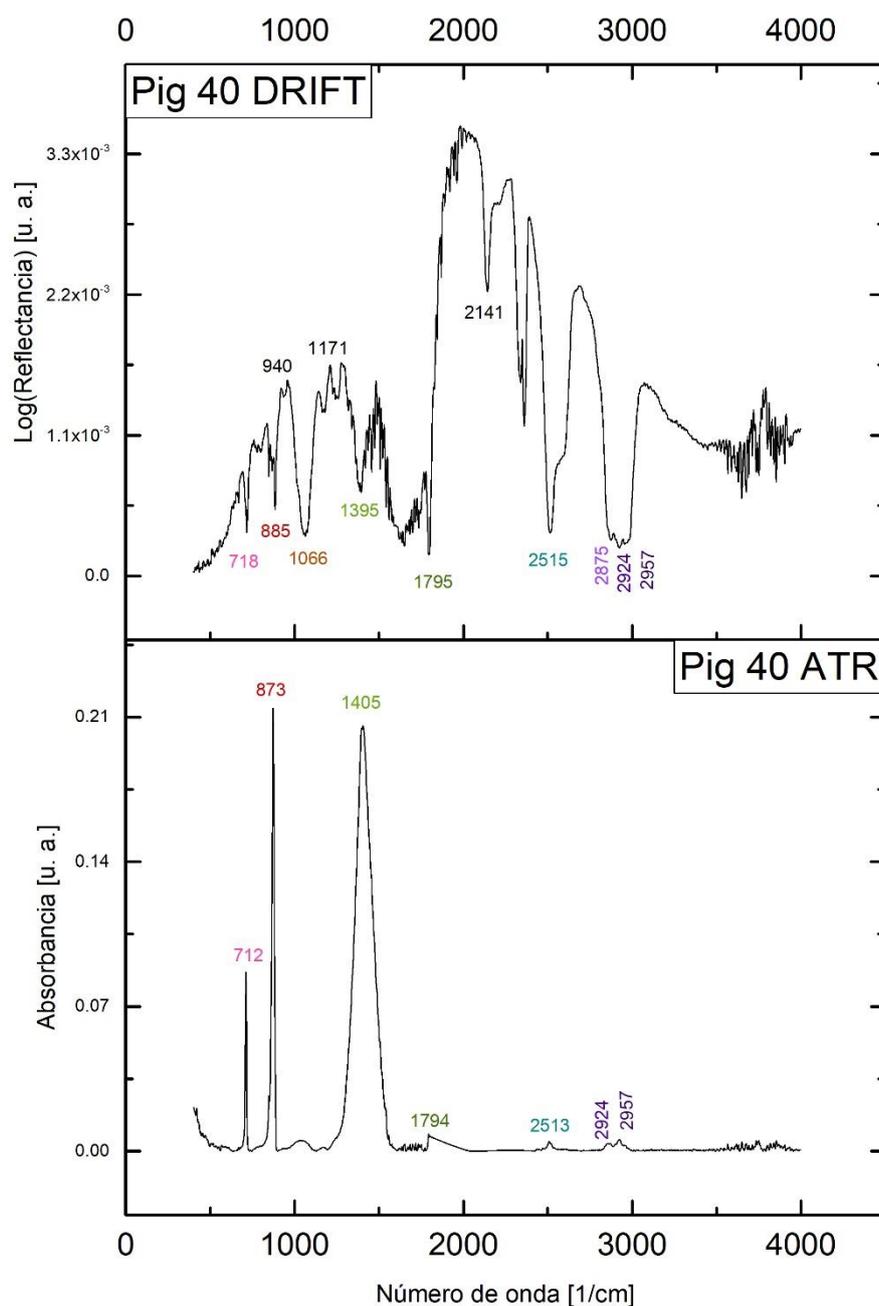


Figura 69: Espectros DRIFT y ATR del violeta de manganeso.

9.7.3 Violeta oscuro

El violeta oscuro está compuesto de fosfato de cobalto en su forma anhídrica, y de calcita, baritina y sulfato de zinc como cargas inertes. Aunque se sabe que se utilizó previamente, se le asigna su nombre y gana popularidad a partir de la década de 1890 [1].

En la Tabla 67 se recoge la caracterización vibracional del pigmento, donde destacan los modos fundamentales de la calcita y la baritina, que pueden enmascarar, en los casos señalados, los modos

de vibración del grupo fosfato. En DRIFT aparecen, como es habitual, combinaciones de modos normales de la calcita y la baritina, además del resto de picos que aparecen en ATR. El sulfato de zinc tiene sus modos de vibración en IR lejano y no se detectan con esta técnica [47].

Tabla 67: Caracterización del violeta oscuro, $Co_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, $BaSO_4$, ZnS .

Caracterización experimental			Comparación bibliográfica	
Violeta oscuro:	Datos propios	Datos propios	Casadio et al. [47]	
Figura 70				
Técnica	ATR	DRIFT	Técnica	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Muestra	Pigmento de referencia
$\delta(SO_4^{-2})/\delta(PO_4)^{-3}$	610 w	-	$\beta(PO_4)^{-3}$	451
$\delta(SO_4^{-2})/\delta(PO_4)^{-3}$	638 vw	669 vw	$\delta(PO_4)^{-3}$	559
$\delta(CO_3^{-2})$	712 m	716 m	$\delta(PO_4)^{-3}$	624
$\delta(CO_3^{-2})$	731 vw	732 vw	$\nu_{sim}(PO_4)^{-3}$	956
$\delta(CO_3^{-2})$	744 vw	744 vw	$\nu_{asim}(PO_4)^{-3}$	1045
-	814 vw	812 vw		
-	849 vw	848 vw		
$\beta(CO_3^{-2})$	872 vs	883 m		
$\nu_{sim}(SO_4^{-2})/\nu_{asim}(PO_2)$	935 w	935 w 983 vw		
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})/\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	1077 m	1072 b		
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1109 sh	-		
$\nu_{asim}(SO_4^{-2})$	1183 m	1185 vw		
-	1264 vw	1264 vw		
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1395 s	1395 w		
-	1635 vw	1635 w		
$(\nu_{asim} + \delta)(CO_3^{-2})$	1796 vw	1794 m		
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(SO_4^{-2})$	-	2065 m		
$2 \nu_{sim}(CO_3^{-2})$	-	2141 s		
$(\nu_{asim} + \nu_{sim})(CO_3^{-2})$	2514 vw	2515 s		
Aglutinante	2873 vw	2873 vw		
Aglutinante	2928 vw	2928 vw		
Aglutinante	2964 vw	2965 vw		

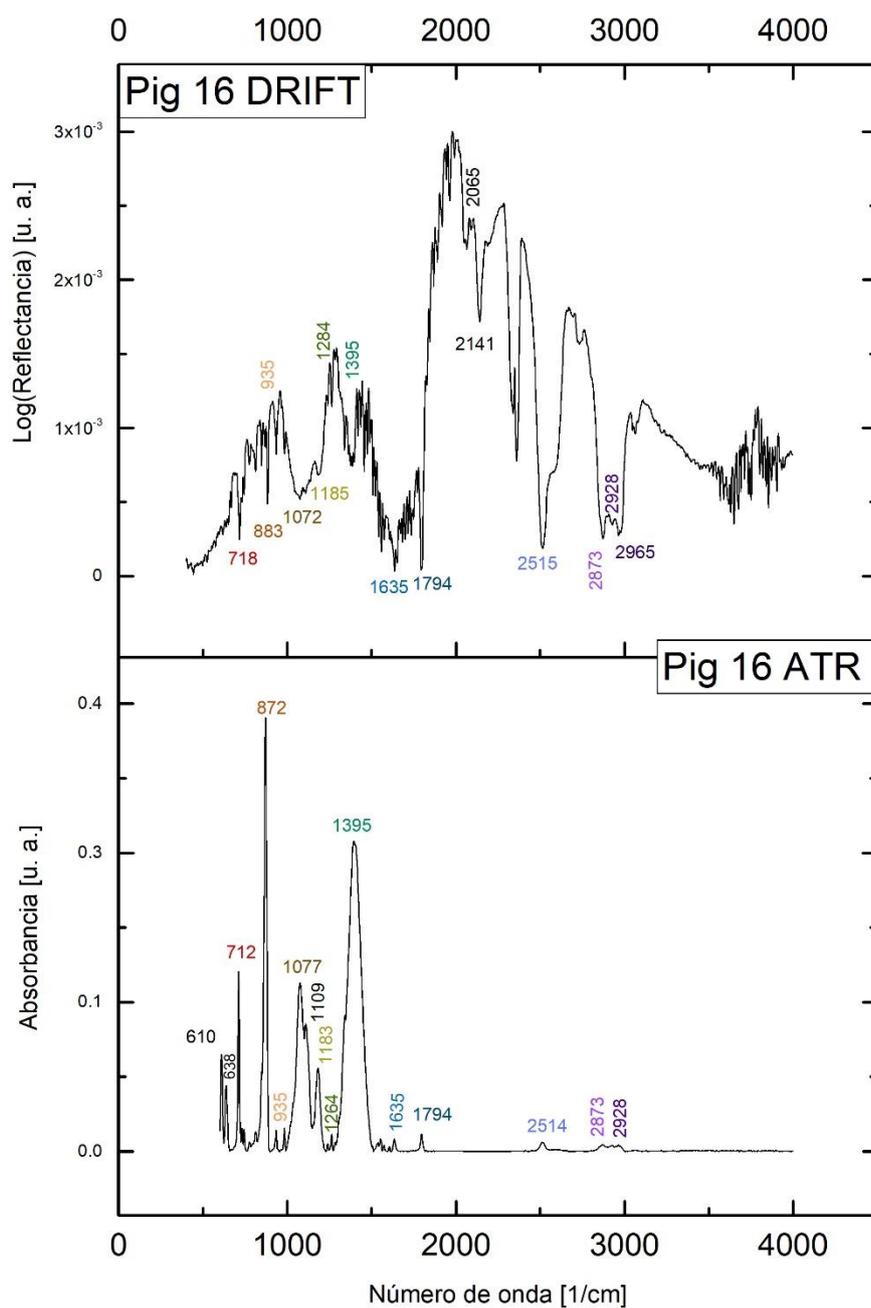


Figura 70: espectros DRIFT y ATR del violeta oscuro.

9.7.4 Análisis colorimétrico

Las coordenadas L^* a^* b^* de cada pigmento se presentan en la Tabla 68 junto con su desviación típica. En la Figura 70 se representa cada color en el espacio L^* a^* b^* .

Mientras que los pigmentos tienen unas coordenadas de color muy similares, hay una notable diferencia en la luminosidad de cada pigmento, siendo el violeta de manganeso el color más luminoso.

Tabla 68: Coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos violetas, así como su desviación típica.

Pigmento	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
Violeta ultramar	56.32	22.92	-28.71	1.34
Violeta de manganeso	71.09	17.15	-21.74	1.10
Violeta oscuro	35.55	15.40	-26.38	1.43

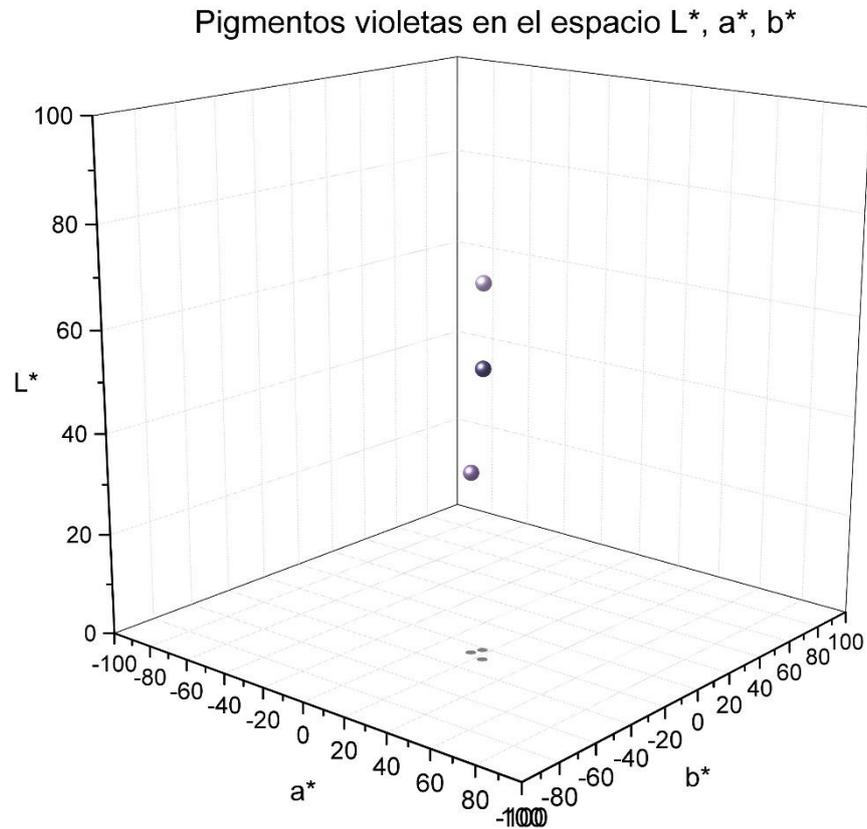


Figura 71: Representación 3D de las coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos violetas.

9.8 Negros

*Miraba como el alba pura;
sonreía como una flor.
En su cabellera obscura*

El negro es la ausencia de luz, o la absorción de toda ella. Ha sido siempre un color accesible, abundante y cargado de significado. Se utiliza desde la Prehistoria a partir del carbón o de minerales machacados como la magnetita, creando toda una escala de grises a partir de la mezcla con otros minerales como la calcita. A continuación, se presentan algunos de ellos, naturales y sintéticos, cerrando con ellos la paleta artística.

9.8.1 Negro marte

El negro marte forma parte del grupo de los pigmentos marte, desarrollados durante el siglo XVIII por la precipitación acuosa de sales de hierro, dando lugar a óxidos de hierro sintéticos [1]. Está formado por magnetita sintética.

En la Tabla 69 se recoge su caracterización vibracional. Se observan los modos de vibración del enlace Fe-O con claridad. Además, aparecen dos modos de vibración que e pueden asociar con la calcita, sugiriendo su presencia como carga inerte para aumentar la luminosidad del pigmento. El espectro DRIFT de este pigmento contiene mucho ruido y es muy débil debido a que el negro refleja muy poca señal, por lo que no se incluye.

Tabla 69: Caracterización del negro Marte, Fe₃O₄.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Negro Marte:	Datos propios	Namduri et al. [47]
Figura 72		Kustova et al. [46]
Técnica	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo
$\nu_{\text{asim}}(\text{Fe-O})$	451 s	540 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
$\nu(\text{Fe-O})$	603 w	670
	655 w	
$\nu(\text{Fe-O})$	777 w	800
$\nu(\text{Fe-O})$	993 m	900
$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1043 sh (wv)	-
	1091	-
-	1191sh (wv)	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1432 vw	-

Pig 60 ATR

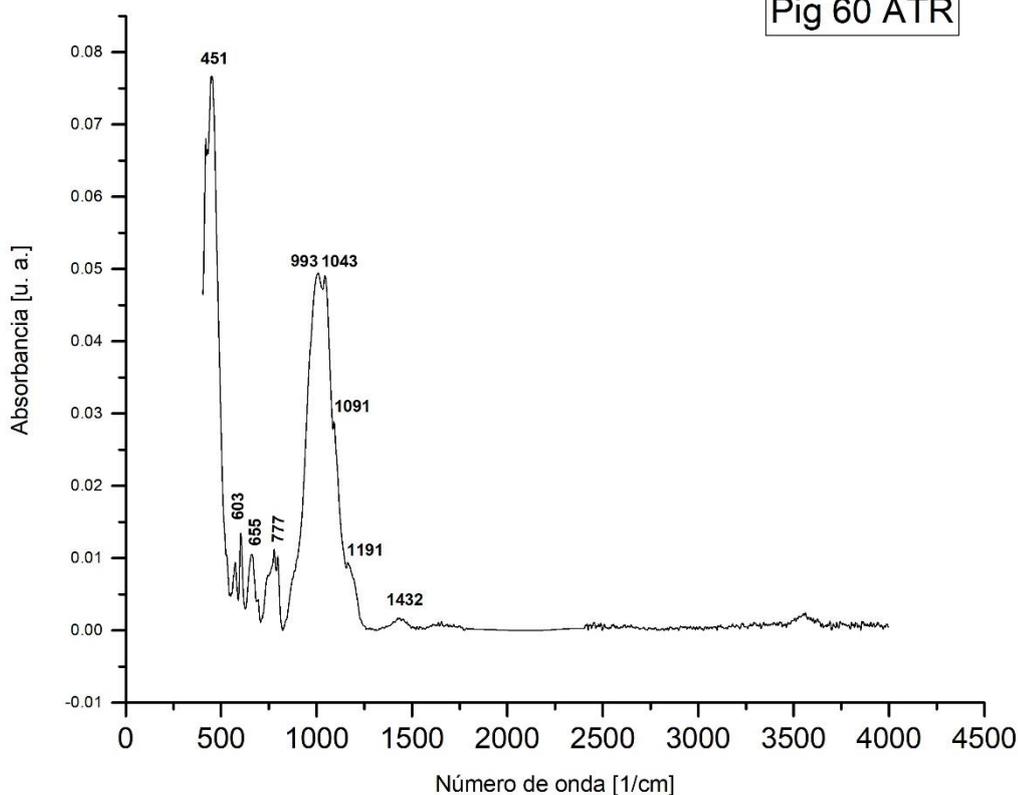


Figura 72: espectro ATR del negro marte.

9.8.2 Negro viña

En la Tabla 70 se recoge la caracterización vibracional del pigmento. Se observan con claridad los principales modos de vibración de la calcita y dos de sus combinaciones, indicando la presencia de este material como carga inerte. En el espectro DRIFT solo hay señal significativa del pigmento por debajo de 1100 cm^{-1} , pues luego solo se registra la señal del portamuestras. Se observa un modo de vibración del enlace Fe-O de la magnetita. También aparecen un modo del enlace C-H del aglutinante y dos picos asociados con la vibración del grupo OH, lo que podría indicar la presencia de hidróxido de hierro, que se sabe que puede aparecer junto a otros óxidos de hierro, dependiendo del tratamiento térmico al que haya sido sometido el material [2].

Tabla 70: Caracterización del negro viña, Fe_3O_4 .

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica	
Negro viña:	Datos propios	Datos propios	Miliani et al. [40]	Kustova et al. [46]
Figura 72				
Técnica	ATR	DRIFT	ATR/ FORS ¹³	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo
$\nu(\text{Fe-O})$	669 m	-	-	630 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

¹³ Los datos correspondientes a esta técnica se presentan en negrita.

$\beta(\text{CO}_3^{-2})/\nu(\text{Fe-O})$	868 vw 890 vs	- 883 vw	800-900	900 (FeOOH)
$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1113 w	1076 m	1000-1100	-
$\nu_{\text{asim}}(\text{CO}_3^{-2})$	1391 m	-	1390-1500 RSB	-
-	1615 vw	-	-	-
$(\nu_{\text{asim}} + \delta)(\text{CO}_3^{-2})$	1792 vw	-	1733-1740	-
$(2\beta + \delta)(\text{CO}_3^{-2})$	2658 vw	-	2300-2800	-
Aglutinante	2908 vw	-	-	-
$\nu(\text{OH})$	3072 vw	-	-	-
$\nu(\text{OH})$	3389 vw	-	-	-

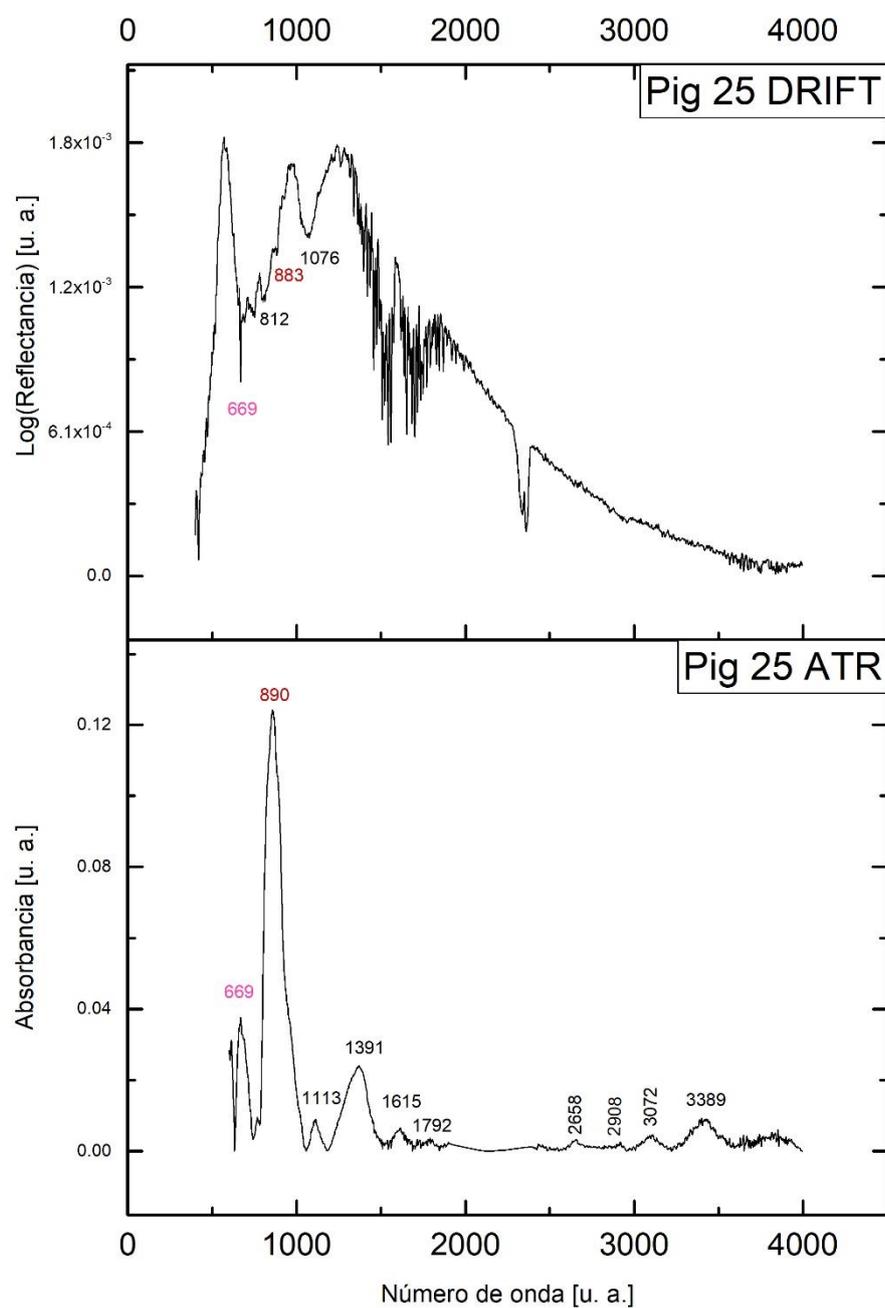


Figura 73: Espectros DRIFT y ATR del negro viña.

9.8.3 Óxido de hierro negro sintético

El óxido de hierro negro sintético es un pigmento negro intenso hecho de magnetita. Se denomina *sintético* para diferenciarlo del *negro hierro*, formado por un precipitado de antimonio [1]. El óxido de hierro negro se producía en la Creta minoica y Mesopotamia calentando el óxido de hierro de arcillas y ocre por encima de los 1000°C [1].

En la Tabla 71 se recoge su caracterización vibracional. Se observa el *stretching* asimétrico el enlace Fe-O y los cuatro modos fundamentales de la calcita bien definidos, lo que apunta su presencia como carga inerte.

Tabla 71: Caracterización del óxido de hierro negro sintético, Fe_3O_4 .

	Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Óxido de hierro negro			
sintético: Figura 73	Datos propios	Datos propios	Kustova et al.[2]
Técnica	ATR	DRIFT	ATR
Muestra	Polvo	Polvo	Polvo
$\nu_{asim}(Fe-O)$	549	-	540 (α -Fe ₂ O ₃)
$\delta(CO_3^{-2})$	-	719	
$\beta(CO_3^{-2})$	868	876	-
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	1108	1058	-
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1396	-	-
-	1637	-	-

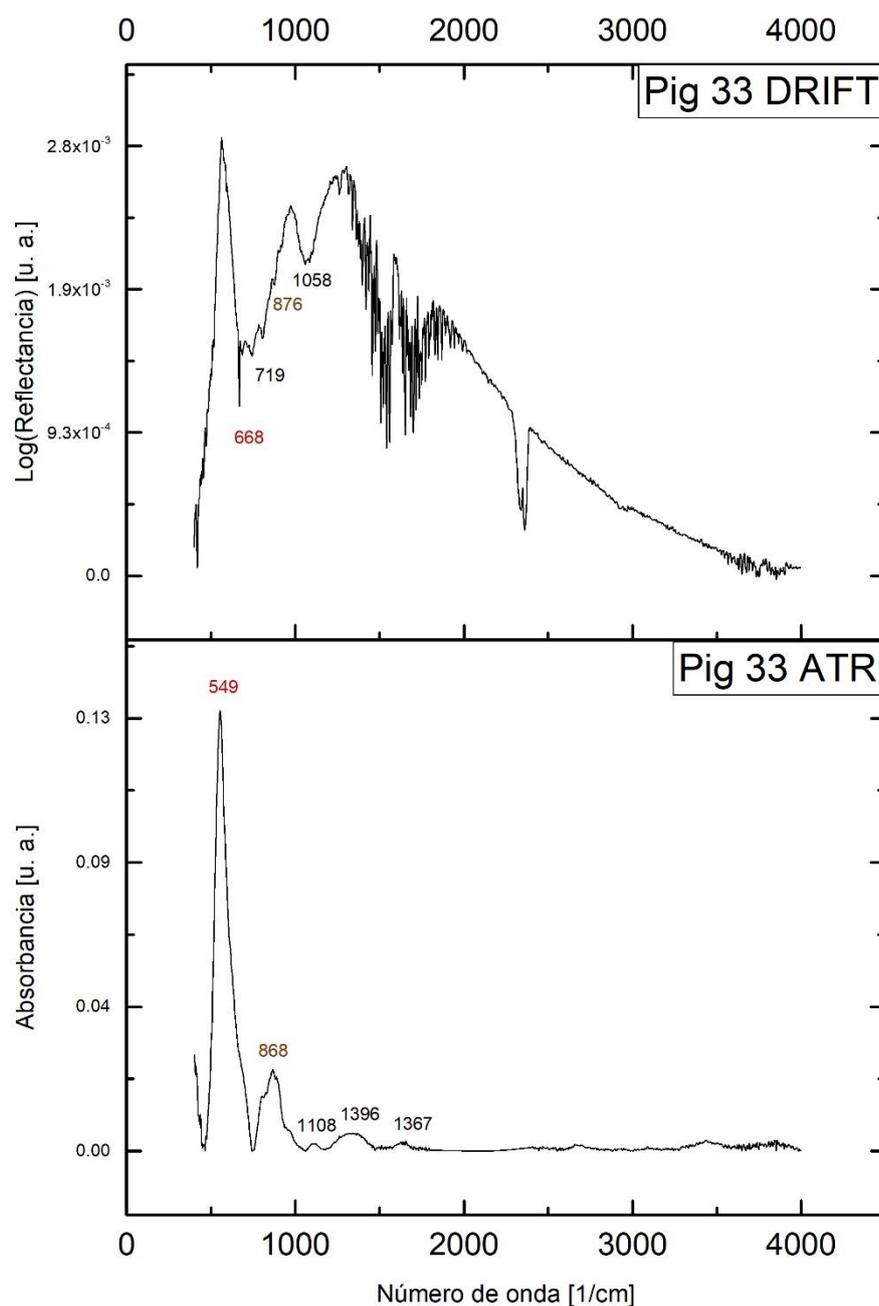


Figura 74: Espectros DRIFT y ATR del óxido de hierro negro sintético.

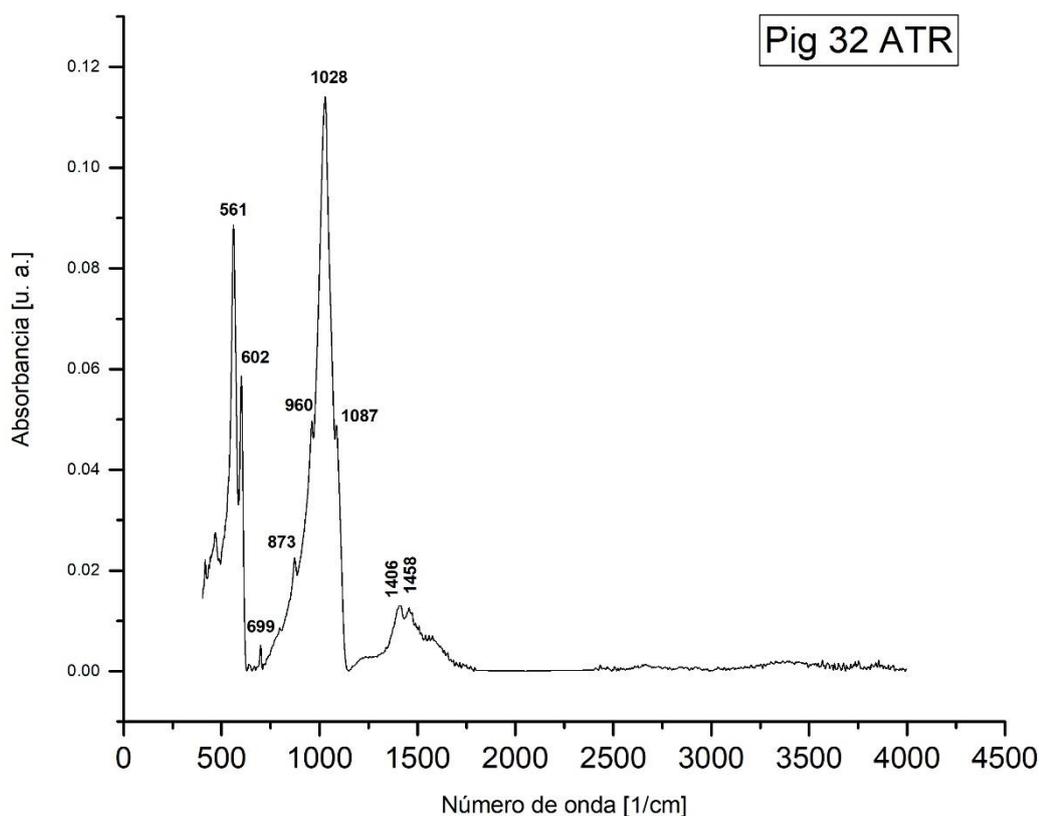
9.8.4 Negro marfil

El negro marfil está formado por carbono e hidroxiapatito, fruto de la carbonización de marfil. El hidroxiapatito constituye la parte principal e inorgánica del hueso, que también contiene pequeñas cantidades de carbonato cálcico en sustitución del fosfato o el hidróxido ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH}, \text{CO}_3)$) [48]. Además, el marfil contiene una fase orgánica formada por colágeno y pequeñas cantidades de lípidos que son los que se convierten en coque en la carbonización, aportando el contenido de carbón [1]. Su uso como pigmento está documentado desde la Antigüedad clásica [1].

En la Tabla 74 se recogen los picos del espectro ATR, en buena correlación con la literatura. El espectro DRIFT no es significativo y no se incluye. Aparecen modos de vibración del grupo fosfato, pero también del grupo carbonato, indicando la sustitución molecular explicada anteriormente. El carbono del carbonato de esta molécula es muy importante en paleontología, para labores de datación o de reconstrucción de dietas de animales extintos [48]. El carbono fruto de la calcinación no se detecta.

Tabla 72: Caracterización del negro marfil, C y $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Negro marfil:	Datos propios	Zhao et al. [48]
Figura 75		
Técnica	ATR	ATR
Muestra	Polvo	Polvo
$\delta(PO_4^{-3})$	561	565 m
$\delta(PO_4^{-3})$	602	605 m
-	699	-
$\beta(CO_3^{-2})$	873	-
-	960	963 vw
$\nu_{sim}(PO_4^{-3})$	1028	1035 vs
$\nu_{sim}(CO_3^{-2})$	1087	-
$\nu_{asim}(CO_3^{-2})$	1406	1415 w
-	1456	1475 w



Pig 32 ATR

Figura 75: Espectro ATR del negro marfil.

9.8.5 Negro de humo

El negro de humo es un pigmento sintético fruto la combustión de resinas y aceites. Es uno de los pigmentos sintéticos más antiguos de la humanidad [1].

La señal ATR que se obtiene en la medida de este pigmento es muy baja, de manera que se confunde con la señal del dióxido de carbono ambiental y no se incluye en el análisis. En el espectro DRIFT sí se aprecia una señal definida, pero es prácticamente la señal ambiental y del portamuestras. El único pico significativo está en 1072 cm^{-1} , como se recoge en la Tabla 73, y podría indicar la presencia en muy poca cantidad de calcita como carga inerte.

Tabla 73: Caracterización del negro de humo, C.

Caracterización experimental	
Negro de humo:	Datos propios
Figura 76	
Técnica	DRIFT
Muestra	Polvo
$\nu_{\text{sim}} (\text{CO}_3^{-2})$	1072

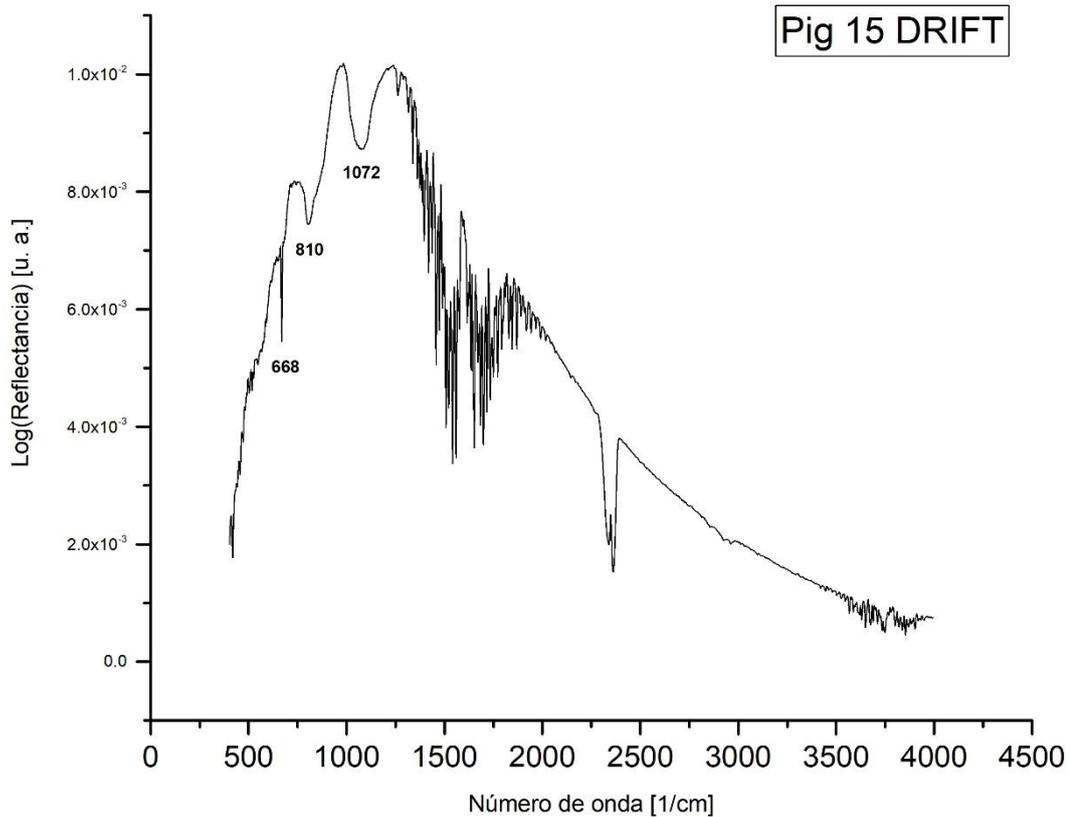


Figura 76: Espectro DRIFT del negro de humo.

9.8.6 Lignito

El lignito es el grado más bajo de los tipos de carbón, fruto de la descomposición de la materia orgánica durante millones de años.

En la Tabla 74 se recoge la caracterización del espectro ATR, con las vibraciones principales de enlaces orgánicos, en buena coincide3ncia con la literatura. El espectro DRIFT que se obtuvo consistió únicamente en la señal ambiental y del portamuestras.

Tabla 74: Caracterización del lignito, C.

Caracterización experimental		Comparación bibliográfica
Lignito: Figura 77	Datos propios	Zhao et al. [48]
Técnica	ATR	ATR

Muestra	Polvo	Polvo
$\nu(\text{C-O})$ en fenol y eter	1229	1300
$\nu(\text{C=C})$	1560	
$\nu(\text{C=O})$	1784	1650-1800
-	2411	-
-	2658	-
$\nu(\text{O-H})$	3323	3000
$\nu(\text{O-H})$	3753	3600

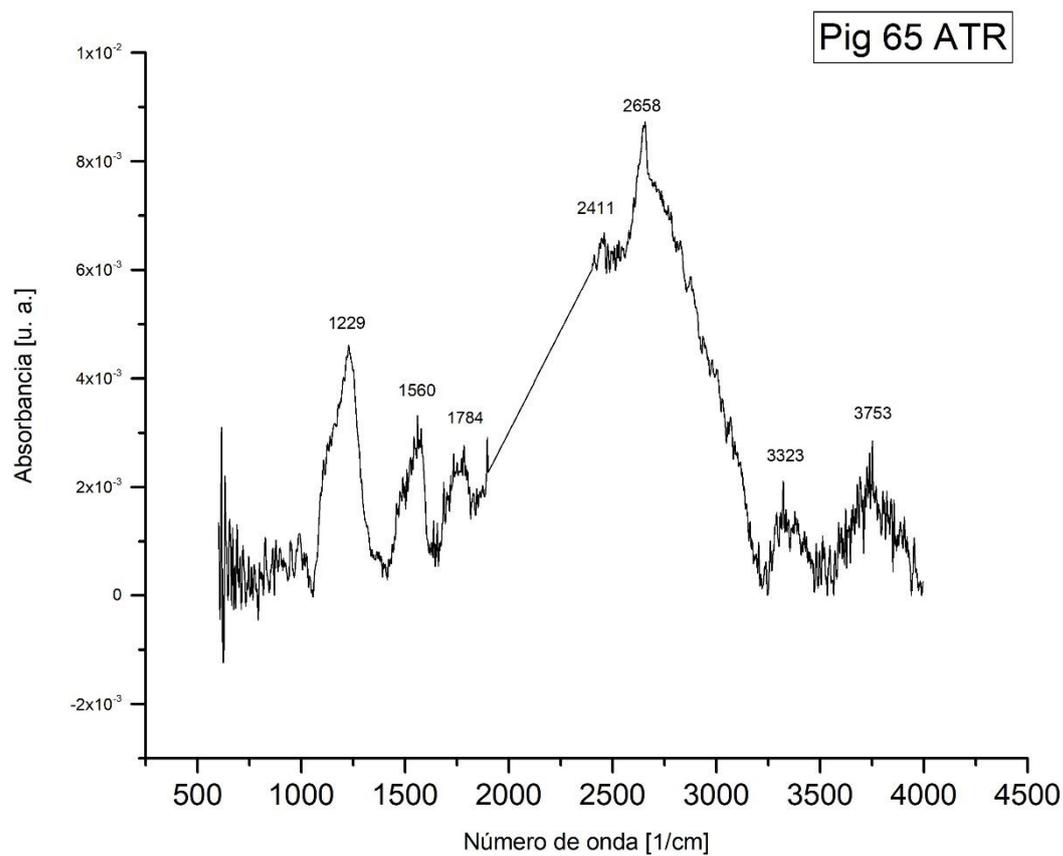


Figura 77: Espectro ATR del lignito.

9.8.7 Análisis colorimétrico

Las coordenadas L^* a^* b^* de cada pigmento se presentan en la Tabla 75 junto con su desviación típica. En la Figura 78 se representa cada color en el espacio L^* a^* b^* .

Todos los pigmentos negros tienen unas coordenadas de color muy similares, pero el negro marte destaca por tener una luminosidad alta, cercana al 50. Además, tiene un valor de b^* alto en relación con el resto, con tendencia al amarillo, lo que explica su tono grisáceo.

Tabla 75: Coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos negros, así como su desviación típica.

Pigmento	L^*	a^*	b^*	ΔE_{ab}^*
Negro marte	45.72	-1.87	5.12	0.79
Negro viña	29.12	2.67	0.12	0.59
Óxido de hierro negro sintético	29.38	4.10	0.46	0.99
Negro marfil	23.96	1.25	-2.97	0.58
Negro de humo	27.54	4.15	-4.44	1.82
Lignito	27.24	1.50	-1.22	0.54

Pigmentos negros en el espacio L^* , a^* , b^*

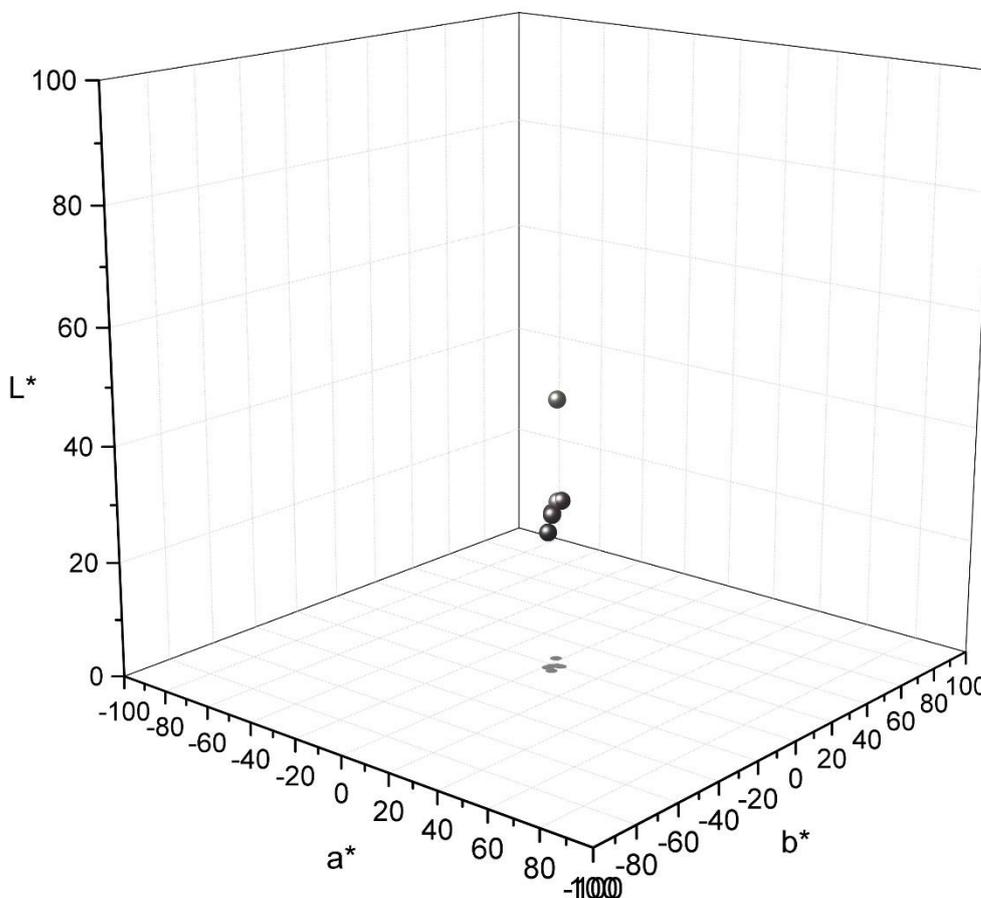


Figura 78: Representación 3D de las coordenadas L^* , a^* , b^* de los pigmentos negros.

10 Referencias

- [1] R.S. Nicholas Eastaugh, Valentine Walsh, Tracey Chaplin, *The Pigment Compendium*, (n.d.).
- [2] G.N. Kustova, E.B. Burgina, V.A. Sadykov, S.G. Poryvaev, Vibrational spectroscopic investigation of the goethite thermal decomposition products, *Phys. Chem. Miner.* 18 (1992) 379–382. <https://doi.org/10.1007/BF00199419>.
- [3] H. Namduri, S. Nasrazadani, Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2493–2497. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.034>.
- [4] C. Genestar, C. Pons, Earth pigments in painting: Characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 269–274. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3085-8>.
- [5] I.A. Balakhnina, N.N. Brandt, Y.S. Kimberg, N.L. Rebrikova, A.Y. Chikishev, Variations in the IR spectra of yellow ochre due to mixing with binding medium and drying, *J. Appl. Spectrosc.* 78 (2011) 183–188. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9444-7>.
- [6] A.M. Hussein, F.S. Madkour, H.M. Afifi, M. Abdel-Ghani, M. Abd Elfatah, Comprehensive study of an ancient Egyptian foot case cartonnage using Raman, ESEM-EDS, XRD and FTIR, *Vib. Spectrosc.* 106 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102987>.
- [7] İ. Tarhan, İ. Işık, B. Söğüt, Application of ATR-FTIR spectroscopy in tandem with chemometrics for assessing the firing conditions of Hellenistic and Roman ceramic shards excavated from the ancient city of Stratonikeia in South-Western Turkey, *Microchem. J.* 162 (2021) 0–3. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105852>.
- [8] C. Măruțoiu, I. Bratu, M.I. Țiplic, V.C. Măruțoiu, O.F. Nemeș, C. Neamțu, A. Hernanz, FTIR analysis and 3D restoration of Transylvanian popular pottery from the XVI-XVIII centuries, *J. Archaeol. Sci. Reports.* 19 (2018) 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.02.044>.
- [9] R.L. Feller, *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, 2002. <https://doi.org/10.2307/3179793>.
- [10] K. Sekkoum, A. Cheriti, S. Taleb, N. Belboukhari, FTIR spectroscopic study of human urinary stones from El Bayadh district (Algeria), *Arab. J. Chem.* 9 (2016) 330–334. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.10.010>.
- [11] L. Bonizzoni, S. Bruni, M. Gargano, V. Guglielmi, C. Zaffino, A. Pezzotta, A. Pilato, T. Auricchio, L. Delvaux, N. Ludwig, Use of integrated non-invasive analyses for pigment characterization and indirect dating of old restorations on one Egyptian coffin of the XXI dynasty, *Microchem. J.* 138 (2018) 122–131. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.01.002>.
- [12] M.B. Christiansen, M.A. Sørensen, J. Sanyova, J. Bendix, K.P. Simonsen, Characterisation of the rare cadmium chromate pigment in a 19th century tube colour by Raman, FTIR, X-ray and EPR, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 175 (2017) 208–214. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.12.028>.
- [13] V. Otero, M.F. Campos, J. V. Pinto, M. Vilarigues, L. Carlyle, M.J. Melo, Barium, zinc and strontium yellows in late 19th-early 20th century oil paintings, *Herit. Sci.* 5 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0160-3>.

- [14] A.M. Correia, M.J.V. Oliveira, R.J.H. Clark, M.I. Ribeiro, M.L. Duarte, Characterization of Pousão pigments and extenders by micro-X-ray diffractometry and infrared and Raman microspectroscopy, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1482–1492. <https://doi.org/10.1021/ac701887p>.
- [15] S. Steger, H. Stege, S. Bretz, O. Hahn, Capabilities and limitations of handheld Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) for the analysis of colourants and binders in 20th-century reverse paintings on glass, 195 (2018) 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.01.057>.
- [16] E. Pouyet, M. Cotte, B. Fayard, M. Salomé, F. Meirer, A. Mehta, E.S. Uffelmann, A. Hull, F. Vanmeert, J. Kieffer, M. Burghammer, K. Janssens, F. Sette, J. Mass, 2D X-ray and FTIR micro-analysis of the degradation of cadmium yellow pigment in paintings of Henri Matisse, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 121 (2015) 967–980. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9239-4>.
- [17] R. Ansir, S.M. Shah, N. Ullah, M.N. Hussain, Performance of pyrocatechol violet and carminic acid sensitized ZnO/CdS nanostructured photoactive materials for dye sensitized solar cell, *Solid. State. Electron.* 172 (2020) 107886. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2020.107886>.
- [18] P. Holakooei, A.H. Karimy, A. Hasanpour, O. Oudbashi, Micro-Raman spectroscopy in the identification of wulfenite and vanadinite in a Sasanian painted stucco fragment of the Ghaleh Guri in Ramavand, western Iran, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 169 (2016) 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.06.033>.
- [19] D. Chiriu, P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, D. Nadali, A. Polcaro, P. Collins, Raman identification of cuneiform tablet pigments: emphasis and colour technology in ancient Mesopotamian mid-third millennium, *Heliyon.* 3 (2017) e00272. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00272>.
- [20] L. Monico, K. Janssens, C. Miliani, B.G. Brunetti, M. Vagnini, F. Vanmeert, G. Falkenberg, A. Abakumov, Y. Lu, H. Tian, J. Verbeeck, M. Radepon, M. Cotte, E. Hendriks, M. Geldof, L. Van Der Loeff, J. Salvant, M. Menu, Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of spectromicroscopic methods. 3. Synthesis, characterization, and detection of different crystal forms of the chrome yellow pigment, *Anal. Chem.* 85 (2013) 851–859. <https://doi.org/10.1021/ac302158b>.
- [21] Grupo CAPIRE, (n.d.). <https://www.ucm.es/capire/colores> (accessed September 2, 2021).
- [22] S. Bruni, F. Cariati, F. Casadio, L. Toniolo, Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectroscopies, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 55 (1999) 1371–1377. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00300-X](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00300-X).
- [23] R. Mazzeo, S. Prati, M. Quaranta, E. Joseph, Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment – binder interaction in reconstructed paint films, (2008) 65–76. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2126-5>.
- [24] E. Pięta, J. Olszewska-Świetlik, C. Paluszkiwicz, A. Zając, W.M. Kwiatek, Application of ATR-FTIR mapping to identification and distribution of pigments, binders and degradation products in a 17th century painting, *Vib. Spectrosc.* 103 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2019.102928>.
- [25] L. Rampazzi, V. Brunello, F.P. Campione, C. Corti, L. Geminiani, S. Recchia, M. Luraschi, Non-invasive identification of pigments in Japanese coloured photographs, *Microchem. J.* 157 (2020) 105017. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105017>.
- [26] Interactive IRUG Spectrum | IRUG, (n.d.). <http://www.irug.org/jcamp-details?id=45> (accessed

September 6, 2021).

- [27] K. Haberová, V. Jančovičová, D. Veselá, Z. Machatová, M. Oravec, Impact of organic binders on the carminic-colorants stability studied by: ATR-FTIR, VIS and colorimetry, *Dye. Pigment.* 186 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108971>.
- [28] Y. Oubelkacem, T. Lamhasni, A. El Bakkali, S.A. Lyazidi, M. Haddad, A. Ben-Ncer, Parchments and coloring materials in two IXth century manuscripts: On-site non-invasive multi-techniques investigation, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 247 (2021) 119093. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119093>.
- [29] R.L. Feller, *Artists' Pigments, A Handbook of their History and Characteristics*, n.d.
- [30] M. Manfredi, E. Barberis, M. Aceto, E. Marengo, Non-invasive characterization of colorants by portable diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy and chemometrics, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 181 (2017) 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.03.039>.
- [31] *Nécrologie*. Verguin., *Le Monit. Sci.* II (1865) 42–43. <http://books.google.es/books?id=z-MEAAAQAAJ&pg=PA42#v=onepage&q&f=false> (accessed September 7, 2021).
- [32] F. Rosi, A. Daveri, B. Doherty, S. Nazzareni, B.G. Brunetti, A. Sgamellotti, C. Miliani, On the use of overtone and combination bands for the analysis of the CaSO₄-H₂O system by mid-infrared reflection spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 64 (2010) 956–963. <https://doi.org/10.1366/000370210792080975>.
- [33] *Historia del color verde: de pigmento venenoso a símbolo medioambiental*, (n.d.). <https://mymodernmet.com/es/historia-color-verde/#:~:text=Los romanos encontraron una solución,con la corrosión del metal.&text=Los antiguos romanos usaban este,monjes medievales para colorear manuscritos> (accessed September 13, 2021).
- [34] *Los pigmentos verdes*, (n.d.). <https://www.atelier-st-andre.net/es/paginas/tecnica/colores/pages/verts.html> (accessed September 13, 2021).
- [35] D. Buti, F. Rosi, B.G. Brunetti, C. Miliani, In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 2699–2711. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-6707-6>.
- [36] D. Lv, H.S. Sung, X. Li, X. Zhang, Z. Li, D. Chen, Effects of single layer graphene and graphene oxide modification on the properties of phthalocyanine blue pigments, *Dye. Pigment.* 180 (2020) 108449. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108449>.
- [37] E. Mwenesongole, A Raman- and XRD study of the crystal chemistry of cobalt blue, *Master Os Sci. Diss.* (2008) 138. <http://hdl.handle.net/2263/29925>.
- [38] A. Falih, N.M. Ahmed, M. Rashid, *Materials Today : Proceedings Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by fresh and dry alhagi plant*, *Mater. Today Proc.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.201>.
- [39] Z. Li, L. Wang, H. Chen, Q. Ma, Degradation of emerald green: scientific studies on multi-polychrome Vairocana Statue in Dazu Rock Carvings, Chongqing, China, *Herit. Sci.* 8 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00410-2>.
- [40] C. Miliani, F. Rosi, A. Daveri, B.G. Brunetti, Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 106 (2012) 295–307.

<https://doi.org/10.1007/s00339-011-6708-2>.

- [41] Historia del color azul: desde Egipto hasta los nuevos descubrimientos, (n.d.). <https://mymodernmet.com/es/historia-del-color-azul/> (accessed September 13, 2021).
- [42] El cotizado “oro azul” de Afganistán, (n.d.). <https://www.tiempo.com/noticias/ciencia/el-cotizado-azul-celeste-lapislazuli-de-afganistan.html> (accessed September 10, 2021).
- [43] Grupo CAPIRE, (n.d.). <https://www.ucm.es/capire/pigmentos> (accessed September 10, 2021).
- [44] S. Bruni, Spectrochemical characterization by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art, (1998).
- [45] R.D. Rusu, B. Simionescu, A. V. Oancea, M. Geba, L. Stratulat, D. Salajan, L.E. Ursu, M.C. Popescu, M. Dobromir, M. Murariu, C. Cotofana, M. Olaru, Analysis and structural characterization of pigments and materials used in Nicolae Grigorescu heritage paintings, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 168 (2016) 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.06.009>.
- [46] K. Brouzi, A. Ennaciri, F. Capitelli, V. Valentini, G. Mattei, M. Harcharras, Vibrational study of manganese ammonium dihydrogendiphosphate hydrated $Mn_0.5NH_4H_2P_2O_7 \cdot H_2O$, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 180 (2005) 545–553. <https://doi.org/10.1080/104265090517307>.
- [47] F. Casadio, A. Bezúr, I. Fiedler, K. Muir, T. Trad, S. MacCagnola, Pablo Picasso to Jasper Johns: A Raman study of cobalt-based synthetic inorganic pigments, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 1761–1771. <https://doi.org/10.1002/jrs.4081>.
- [48] Y. Zhao, Y.B. Yang, Y. Guo, G.Y. Ren, F.C. Zhang, Stable carbon isotope composition of bone hydroxylapatite: significance in paleodietary analysis, *Palaeoworld.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.palwor.2021.02.004>.