



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

AGRADECIMIENTOS

A José Ródenas Diago, por su gran interés e ilusión en el trabajo, así como por su paciencia y comprensión. Sin su ayuda el proyecto no hubiera sido posible.

A Belén Juste, por tanta ayuda en el laboratorio, así como por su enorme paciencia y comprensión.

A Rafa Cebrián, de la Pirotecnia Valenciana de Llanera de Ranes, por la cesión totalmente gratuita y desinteresada de las distintas muestras de pólvora que produce color que he podido analizar.

A Francesc Guinart Palet, del laboratorio Titán Arts, de Titanlux, por la cesión totalmente gratuita y desinteresada de la información que el autor del trabajo le ha ido pidiendo a través del correo electrónico.

A mi padre y a mi hermano por su apoyo constante e incondicional. Sin ellos no hubiera sido posible llegar hasta aquí. A Laia por su paciencia y por ser otro pilar muy importante de mi vida.

Por último, dedicar este trabajo especialmente a mi madre, que tanto luchó y se sacrificó para que sus hijos llegaran a ser ingenieros, y, sobretodo, gente con valores y comprometida. Va por ti.

Documentos contenidos en el TFG

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA

LISTA DE TABLAS.....	5
LISTA DE FIGURAS.....	7
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. ANTECEDENTES	9
1.2. MOTIVACIÓN.....	10
1.3. JUSTIFICACIÓN.....	11
1.4. OBJETIVOS	11
1.5. ESTRUCTURA DEL TRABAJO.....	12
2. CONCEPTOS BÁSICOS	13
2.1. RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA.....	13
2.2. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA CON LA MATERIA	15
2.2.1. LEYES DE CONSERVACIÓN	15
2.2.2. SECCIONES EFICACES.....	15
2.2.3. ABSORCIÓN FOTOELÉCTRICA	16
2.2.4. DISPERSIÓN COMPTON	17
2.2.5. PRODUCCIÓN DE PARES	18
2.2.6. ATENUACIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA.....	19
2.3. RAYOS X.....	19
2.4. FLUORESCENCIA	21
3. EQUIPO UTILIZADO PARA EL ANÁLISIS DE FLUORESCENCIAS	22
3.1. TUBO DE RAYOS X	22
3.2. DETECTOR DE SILICIO	23
3.3. MONTAJE.....	25
3.3. ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE FLUORESCENCIAS	27
3.6. MEDIDAS DE SEGURIDAD	28
4. CARACTERÍSTICAS DE LAS PINTURAS	30
4.1. COMPOSICIÓN.....	30

4.2 PIGMENTOS.....	31
4.2.1. REQUISITOS DE UN PIGMENTO PARA PINTURA.....	31
4.2.2. CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS.....	32
4.2.3. REACTIVIDAD QUÍMICA DE LOS PIGMENTOS.....	32
4.2.4. TOXICIDAD DE LOS PIGMENTOS.....	33
4.2.5. TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE LOS PIGMENTOS.....	33
4.2.6. PIGMENTOS INORGÁNICOS.....	34
4.2.7. COLOR Y LUZ.....	35
4.3. PINTURA AL ÓLEO	37
4.3.1 FABRICACIÓN DE LOS COLORES AL ÓLEO.....	39
4.4. PINTURA EN SPRAY.....	40
4.4.1. HISTORIA DEL AEROSOL	40
4.4.2. COMPOSICIÓN DE LA PINTURA EN SPRAY	41
5. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LA PÓLVORA DE USO RECREATIVO.....	42
5.1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA.....	42
5.2. COMPOSICIÓN Y TIPOS DE PÓLVORA.....	42
5.3. PÓLVORA PIROTÉCNICA RESPONSABLE DE LOS COLORES	43
6. MEDIDAS EXPERIMENTALES.....	45
6.1. ESTUDIO DE PINTURA AL ÓLEO.....	45
6.2. ESTUDIO DE LA PINTURA EN <i>SPRAY</i>	57
6.3. ESTUDIO DE PÓLVORA	64
7. CONCLUSIONES	66

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. UNIDADES FUNCIONALES.....	1
2. MEDICIONES.....	2
3. CUADRO DE PRECIOS.....	3
3.1 CUADRO DE PRECIOS Nº1: PRECIO DE LOS MATERIALES.....	3
3.2 CUADRO DE PRECIOS Nº2: PRECIO DE LA MANO DE OBRA.....	6
4. PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN MATERIAL.....	6
5. PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN POR CONTRATA.....	6
6. PRESUPUESTO BASE DE LICITACIÓN.....	7

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 - Metales responsables de los colores pirotécnicos.....	43
Tabla 2 - Otros elementos presentes en la pólvora pirotécnica.....	44
Tabla 3 - Metales presentes en el Blanco Titanio (Óleos <i>Stanger</i>)	46
Tabla 4 - Metales presentes en el Blanco (Óleos Goya)	47
Tabla 5 - Metales presentes en el Tierra Sombra (Óleos Goya)	48
Tabla 6 - Metales presentes en el Ocre Amarillo (Óleos Goya)	49
Tabla 7 - Metales presentes en el Tierra Sienna (Óleos Goya)	50
Tabla 8 - Metales presentes en el Azul Goya (Óleos Goya)	51
Tabla 9- Metales presentes en el Azul Celeste (Óleos Goya)	52
Tabla 10 - Metales presentes en el Azul Phthalo (Óleos <i>Stanger</i>)	53
Tabla 11 - Metales presentes en el Verde Vejiga (Óleos Goya)	54
Tabla 12 - Tabla comparativa 1 de pinturas al óleo: Óleos Goya (seis primeros colores).....	55
Tabla 13 - Tabla comparativa 2 de pinturas al óleo: Óleos Goya (seis colores restantes).....	55
Tabla 14 - Tabla comparativa 3 de pinturas al óleo: Óleos <i>Stanger</i> (8 primeros colores).....	56
Tabla 15 - Tabla comparativa 4 de pinturas al óleo: Óleos <i>Stanger</i> (8 siguientes)	56
Tabla 16 - Tabla comparativa 5 de pinturas al óleo: Óleos <i>Stanger</i> (8 colores restantes).....	56
Tabla 17 - Metales presentes en el Blanco (<i>Flame Blue</i>).....	57
Tabla 18 - Metales presentes en el Blanco (<i>Crafit</i>)	58
Tabla 19 - Metales presentes en el Negro Brillante (<i>Hardcore</i>)	59
Tabla 20 - Metales presentes en el Negro Mate (<i>Hardcore</i>)	60
Tabla 21 - Metales presentes en el Azul Oscuro (<i>Hardcore</i>)	61
Tabla 22 - Metales presentes en el Azul Cobalto (<i>Water Based</i>)	62
Tabla 23 - Tabla comparativa 1 de colores en <i>spray</i>	63
Tabla 24 - Tabla comparativa 2 de colores en <i>spray</i>	63
Tabla 25 - Tabla comparativa 3 de colores en <i>spray</i>	63
Tabla 26 - Metales presentes en la pólvora en polvo que produce el verde.....	64

Tabla 27 - Metales presentes en la pólvora en bola que produce el rojo.....65

LISTA DE FIGURAS

Fig.1 Radiación electromagnética.....	13
Fig.2 Espectro de las radiaciones electromagnéticas.	14
Fig.3 Absorción Fotoeléctrica.....	17
Fig.4 Dispersión Compton.....	18
Fig.5 Producción de pares.....	18
Fig.6 Espectro de la radiación X.....	20
Fig.7 Datos técnicos del tubo de Rayos X.....	23
Fig.8 Detector de silicio XR-100CR.....	24
Fig.9 Conexiones del detector.....	24
Fig.10 Disposición de los elementos utilizados para el análisis.....	25
Fig.11 Curva de eficiencia de detección.....	26
Fig.12 Energías de las líneas K y L de fluorescencia.....	27
Fig.13 Absorción y reflexión sobre un objeto.....	36
Fig.14 Círculo cromático.....	37
Fig.15 Metales responsables de los colores pirotécnicos.....	43
Fig.16 Espectro del Blanco Titanio (Óleos <i>Stanger</i>).....	46
Fig.17 Espectro del Blanco (Óleos Goya).....	47
Fig.18 Espectro del Tierra Sombra (Óleos Goya).....	48
Fig.19 Espectro del Ocre Amarillo (Óleos Goya).....	49
Fig.20 Espectro del Tierra Sienna (Óleos Goya).....	50
Fig.21 Espectro del Azul Goya (Óleos Goya).....	51
Fig.22 Espectro del Azul Celeste (Óleos Goya).....	52
Fig.23 Espectro del Azul Phthalo (Óleos <i>Stanger</i>).....	53
Fig.24 Espectro medido del Verde Vejiga(Óleos Goya).....	54
Fig.25 Espectro del Blanco (<i>Flame Blue</i>).....	57
Fig.26 Espectro del Blanco (<i>Crafit</i>).....	58

Fig.27 Espectro del Negro Brillante (<i>Hardcore</i>).....	59
Fig.28 Espectro del Negro Mate (<i>Hardcore</i>).....	60
Fig.29 Espectro medido del Azul Oscuro (<i>Hardcore</i>).....	61
Fig.30 Espectro medido del Azul Cobalto (<i>Water Based</i>).....	62
Fig.31 Metales presentes en la pólvora en polvo que produce el verde.....	64
Fig.32 Metales presentes en la pólvora en bola que produce el rojo.....	65

1. INTRODUCCIÓN

1.1. ANTECEDENTES

Desde hace mucho tiempo, existe la necesidad de realizar una conservación de las obras de arte consideradas de importancia, lo que requiere el uso de técnicas de distinta naturaleza. Para una correcta conservación, es necesario conocer la composición química de los colores de las obras pictóricas a analizar, procurando que la obra de arte no resulte deteriorada durante el análisis.

El físico francés J.A.C Charles [1] fue el primer científico interesado en la aplicación de métodos no destructivos al estudio de las obras pictóricas, en el entorno del Museo del Louvre de París, a finales del S.XVIII. Pocos años después, en 1863, la Escuela Nacional de Bellas Artes de Praga crea una cátedra de Física y Química [2]. Será a final del siglo XIX cuando se funda en Berlín un laboratorio destinado específicamente a la investigación científica de las obras de arte [3]; esta iniciativa está relacionada con el descubrimiento de los Rayos X por Roentgen en 1895 [4].

Aplicadas las radiaciones X en primer lugar con fines médicos, fue durante el transcurso de la I Guerra Mundial, cuando de modo casual coincidieron R. Ledoux-Lebard, jefe de Radiología, G. Goulinat, pintor y restaurador del Louvre; A. Dauvilliers, físico y Meur. Caileux, experto en pintura. El interés común por el arte de estas cuatro personalidades, dio lugar a la realización de la primera radiografía de una pintura sobre tabla [1]. Estudios similares se fueron sucediendo en varias ciudades europeas, entre otras Múnich, donde se dieron lugar las primeras reflexiones relativas a este tipo de exámenes realizados a algunas obras de Durero y de otros autores.

Los ensayos no destructivos (E.N.D) nacieron para ser utilizados en otros sectores y su aplicación al estudio de obras de arte ha sido un lento proceso ya que requerían de una adecuación que a su vez precisaba de rigurosos estudios y fases de experimentación. El respeto a la integridad de las obras, es uno de los aspectos a considerar con más firmeza. De ésta reflexión resulta fácil deducir que los E.N.D. representan un interesante avance que permite aproximarse a las obras sin interferir con ellas, puesto que no precisan de la toma de una micro muestra y sin embargo aportan una amplia información.

En las últimas décadas, cada vez son más numerosas las entidades públicas y privadas que dedican su actividad hacia la conservación de los Bienes Culturales y que para ello utilizan diversas técnicas de análisis aplicadas al estudio científico de las obras de arte. Entre ellas, destaca la gran labor de la Universidad Técnica de Praga en el estudio analíticos de diversas muestras arqueológicas, obras pictóricas y cerámicas [5].

Entre los ensayos no destructivos aplicados en Bellas Artes figura en lugar privilegiado el análisis por rayos X de fluorescencia (XRFA). Se trata de una técnica analítica que utiliza la espectrometría de los rayos X de fluorescencia [6] para determinar la composición elemental del material donde se han producido.

El XRFA es una técnica ampliamente utilizada como rápida herramienta de caracterización de materiales en muchos laboratorios de todo el mundo, para usos tan diversos como la metalurgia, el análisis forense, la industria alimenticia, la medicina, la ingeniería, los polímeros, electrónica, arqueología, análisis ambiental, geología y minería, entre otros, incluyendo todo lo relacionado con Bellas Artes y Patrimonio Cultural.

Durante la búsqueda bibliográfica de métodos no destructivos para el estudio de la composición de la pólvora de uso recreativo, no se ha encontrado ningún antecedente de importancia.

1.2. MOTIVACIÓN

En primer término, es un trabajo de carácter muy variado, pues para la realización del mismo es necesario el conocimiento de conceptos de diversos ámbitos, tanto científicos como humanísticos. El proyecto incluye ramas diversas de la ciencia como Física de Radiaciones, Ingeniería de Materiales o Química, todo ello relacionándolo con el campo de las Bellas Artes y el arte de la Pirotecnia. Por ello, se quiere dar una solución integrada a un conjunto de problemas diversos.

Este proyecto nace como una idea original entre el autor del proyecto y el tutor del mismo, ambos motivados por el estudio de la composición de distintos tipos de pintura, así como de la pólvora responsable de los colores que se pueden ver en cualquier "masclètà" o castillo de fuegos artificiales. Se ha considerado muy interesante el análisis de la pólvora de pirotecnia debido a tratarse de una actividad muy arraigada en la tradición valenciana. En cuanto al análisis de diversos tipos de pintura, el motivo principal de dicho estudio nace de la afición pictórica del autor del trabajo, y su interés por conocer más a fondo la composición de materiales con los que trabaja habitualmente.

En este proyecto ha sido muy importante la búsqueda bibliográfica de información muy diversa, por lo que el alumno debe aprender a manejar grandes cantidades de información. Parte de dicha información está escrita en inglés.

1.3. JUSTIFICACIÓN

La determinación de la composición química de pinturas (cuadros, murales u otros soportes) permite conocer los metales presentes en las mismas, lo cual es importante por la posible repercusión sobre la obra de arte y el entorno, como por ejemplo en la salud de artista y espectadores.

El conocimiento de la composición de pinturas y pigmentos permite la verificación de las etiquetas de los productos donde los fabricantes deberían incluir información sobre los metales que contienen.

Este conocimiento constituye asimismo una ayuda para comprobar posibles falsificaciones. Es muy importante para los coleccionistas y merchantes de obras artísticas, la identificación de falsificaciones de obras con determinado prestigio dentro del universo del arte. La importancia radica sobre todo en que existen grandes cantidades de obras falsificadas por todo el mundo. Se necesita un buen análisis de la composición química de la obra para aclarar la autenticidad de una obra en concreto, debido a que existen falsificaciones muy rigurosas en cuanto a la forma o el colorido.

Por otra parte, es de gran interés dentro del mundo de las Bellas Artes la posibilidad de ubicar temporalmente obras pictóricas con cierto reconocimiento artístico. No sólo por la posible falsificación, sino también para el estudio del periodo dentro de la Historia del Arte.

El análisis desarrollado en este trabajo para las pinturas es aplicable a otros materiales. Por ejemplo, a la determinación de los metales responsables de los colores pirotécnicos. El interés de dicho análisis se justifica en lo extendido que está en España y en particular en la Comunidad Valenciana el uso recreativo de la pólvora.

1.4. OBJETIVOS

El objetivo principal del trabajo es realizar un análisis mediante Rayos X de fluorescencia en muestras de distintos tipos de pinturas, así como en muestras de pólvora en grano y en polvo responsable de los distintos colores pirotécnicos.

Para ello, el primer objetivo será conocer la técnica de rayos X fluorescentes y adquirir la práctica suficiente para aplicarla correctamente en el análisis de los materiales propuestos, responsables de la coloración de pinturas y pólvora de uso recreativo.

En consecuencia, se debe realizar un análisis mediante Rayos X de fluorescencia en muestras de distintos tipos de pinturas, así como en muestras de pólvora en grano y en polvo responsables de los distintos colores pirotécnicos.

Este análisis debe permitir conocer la composición cualitativa de los materiales. Asimismo, se tratará de determinar aproximadamente la composición cuantitativa, al menos para los metales más importantes, responsables de la coloración.

Los resultados experimentales se contrastarán con la información obtenida del estudio bibliográfico de la literatura existente, así como con la información suministrada por los fabricantes de los productos analizados.

1.5. ESTRUCTURA DEL TRABAJO

Tras este capítulo de introducción, se presentan los conceptos teóricos básicos necesarios para una correcta comprensión de los capítulos posteriores.

En el tercer capítulo, se presenta la técnica de fluorescencia por rayos X, su funcionamiento y características, con especial atención al montaje realizado en el laboratorio, describiendo los componentes del mismo.

En los capítulos cuarto y quinto, se procede a comentar los aspectos más importantes relacionados respectivamente con la pintura y la pólvora de uso recreativo. Dentro del apartado de la pintura, se habla de los pigmentos, responsables del color, así como de los extendedores, sustancias muy relacionadas con los pigmentos. También se hablará de los distintos tipos de pintura que se van a analizar: pintura al óleo y pintura en *spray*.

En el siguiente capítulo se explican las medidas experimentales realizadas en el laboratorio con la técnica de fluorescencia por rayos X y se analizan los resultados de las medidas, identificando los metales presentes en cada muestra.

Finalmente, en el último capítulo, se presentan las conclusiones, obtenidas tras comparar los resultados de los análisis realizados en el laboratorio con la bibliografía consultada y otra información recabada de los fabricantes.

2. CONCEPTOS BÁSICOS

En los siguientes apartados se presentan los conceptos básicos de Física de Radiaciones necesarios para una correcta comprensión de los capítulos posteriores, en particular para entender los fundamentos teóricos del trabajo realizado.

2.1. RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

La radiación electromagnética consiste en un paquete o conjunto de ondas transversales obtenidas gracias a un campo eléctrico perpendicular a un campo magnético, tal como se presenta en la figura 1 [7]. Dichas ondas en el vacío viajan a la velocidad de la luz.

La radiación electromagnética está definida por unos parámetros característicos de la onda, los cuales diferencian a las ondas entre sí. Los parámetros más importantes son la longitud de onda y la frecuencia.

La longitud de onda (λ) es el espacio recorrido entre dos máximos o dos mínimos de la onda. Puesto que la onda viaja a la velocidad de la luz ($c=300.000\text{km/s}$), el tiempo para recorrer una longitud de onda, denominado periodo (T) vendrá dado por la ecuación (1). Normalmente se mide en segundos.

$$T = \lambda / c \quad (1)$$

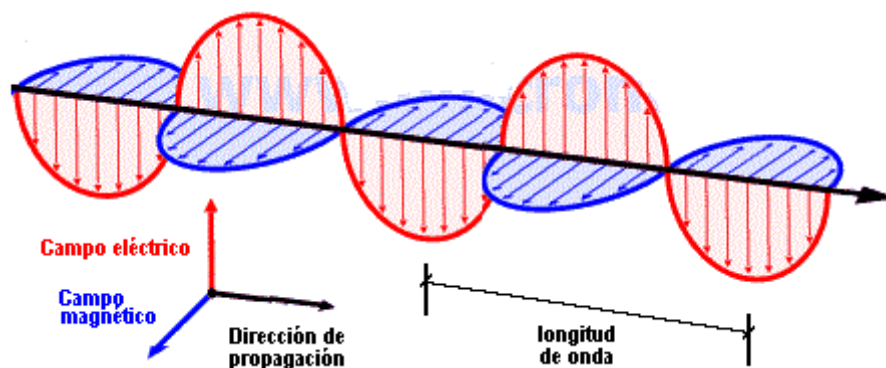


Fig. 1 Radiación electromagnética

La frecuencia (ν) es el número de vibraciones o ciclos por segundo, es decir, la inversa del periodo. La unidad de frecuencia en el Sistema Internacional es el Hertz o Hercio (Hz) y es igual a un ciclo por segundo:

$$\nu = \frac{1}{T} = c/\lambda \quad (2)$$

Por la teoría cuántica [8] desarrollada por Planck, Einstein y Bohr los intercambios de energía con la materia se realizan en paquetes de energía denominados cuantos, es decir, por saltos bruscos de energía definidos por (3) siendo $h = 4,13566733 \text{ eV}\cdot\text{s}$ la constante de Planck [6]. Por lo tanto, la energía de la radiación electromagnética es directamente proporcional a la frecuencia de la onda asociada.

$$E = h \nu \quad (3)$$

En Física Nuclear, la unidad de energía base es el electrón-voltio (eV), que supone la variación de energía que se obtendría al desplazarse un electrón entre dos puntos cuya diferencia de potencial es de un voltio, y equivale a $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Es decir, a mayor frecuencia, más energética es una determinada radiación. Por ello, las radiaciones se clasifican según su frecuencia o energía. Dicha clasificación se puede ver en el espectro electromagnético, presentado en la figura 2 [9], con la clasificación de todas las radiaciones electromagnéticas existentes en función de su energía.

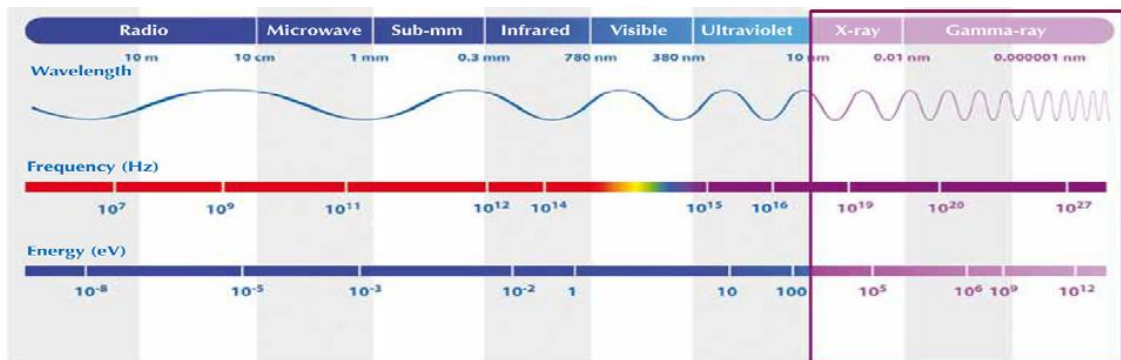


Fig. 2 Espectro de las radiaciones electromagnéticas

Desde otro punto de vista, cabe mencionar que la radiación se puede entender bien como un conjunto de ondas o bien como un paquete de partículas denominadas fotones, desde el punto de vista de la Física Cuántica. Dicha teoría se conoce como la dualidad onda-corpúsculo, y fue introducida por el físico francés Louis-Victor de Broglie en su tesis doctoral [8]. Esta teoría ha podido ser comprobada experimentalmente en varias ocasiones y según ella muchas partículas pueden exhibir comportamientos típicos de ondas en unos experimentos mientras aparecen como partículas compactas y localizadas en otros experimentos.

2.2. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA CON LA MATERIA

2.2.1. LEYES DE CONSERVACIÓN

La interacción de la radiación electromagnética con la materia es un caso particular de reacciones nucleares, para las cuales existen 4 leyes de conservación [11] que limitan las posibles transformaciones que pueden tener lugar.

Se entiende el sistema inicial como aquél formado por la radiación incidente y al átomo blanco sobre el que incide la radiación. El sistema final está formado por el átomo residual y la partícula emitida, en el caso de que haya.

- **Ley de conservación de la carga:** La carga eléctrica del sistema final debe ser igual a la del sistema inicial. Es decir, se debe conservar el número atómico Z.
- **Ley de conservación del número de nucleones:** El número de nucleones de ambos sistemas debe ser constante. Dicho de otro modo, se debe conservar el número másico A.
- **Ley de conservación de la cantidad de movimiento:** La cantidad de movimiento debe ser igual en el sistema final e inicial.
- **Ley de conservación de la energía:** La energía total no varía en el transcurso de la reacción nuclear.

2.2.2. SECCIONES EFICACES

Para cuantificar la probabilidad de que se produzca una determinada reacción nuclear, se definen las secciones eficaces.

La sección eficaz microscópica (σ) representa la probabilidad de que se produzca una determinada interacción entre radiación y átomos. Matemáticamente se define mediante la ecuación (4) como el cociente entre las interacciones que se producen realmente (casos favorables) y el número total de interacciones posible [11].

$$\sigma = \frac{C}{I N A x} \quad (4)$$

Donde C es la velocidad de interacción (reacciones/s); I es la intensidad del haz de partículas (p/cm^2s); N es la densidad atómica del blanco (at/cm^3); A es la superficie del mismo (cm^2); x es el espesor del blanco (cm), por lo que el producto N A x es el número total de átomos presente en el blanco. La sección eficaz microscópica (σ) tiene unidades de superficie, expresándose en barn, equivalente a $10^{-24} cm^2$. Cada tipo de interacción tiene su propia sección eficaz microscópica, σ_i , siendo sección eficaz microscópica total, σ_t , la suma de las secciones eficaces microscópicas parciales de cada reacción, como indica la ecuación (5).

$$\sigma_t = \sum \sigma_i \quad (5)$$

La principal dependencia de las secciones eficaces con la energía del fotón incidente. Para una misma energía, pueden darse distintas interacciones con distintos valores de sección eficaz, una única interacción o ninguna.

2.2.3. ABSORCIÓN FOTOELÉCTRICA

Existen varios fenómenos que se dan al interaccionar un conjunto de fotones con un átomo. Los fenómenos más destacados son tres: la absorción fotoeléctrica, la dispersión Compton y la producción de pares electrón-positrón.

En la absorción fotoeléctrica [11], un fotón es absorbido por un átomo, transfiriéndole su energía. Si dicha energía es superior a la energía de enlace de un electrón, éste será expulsado del átomo con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía del fotón, $E = h \nu$, y la energía de enlace, E_b , del electrón. Es decir:

$$E_{cin} = h \nu - E_b \quad (6)$$

Donde:

- $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ (constante de Planck),
- ν es la frecuencia del fotón incidente (Hz), y
- E_b es la energía en enlace del electrón expulsado (keV).

La sección eficaz microscópica del efecto fotoeléctrico, o probabilidad del mismo, se puede evaluar mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_{(fe)} = k (Z^5 / E^{3,5}) \quad (7)$$

Donde:

- k es una constante de proporcionalidad,
- Z es el número atómico del átomo blanco, y
- E es la energía del fotón incidente, obtenida mediante $E = h \nu$, y medida en keV.

De la ecuación (7) se deduce que el efecto fotoeléctrico es importante para energías menores de 1MeV y materiales absorbentes de Z elevado, es decir, elementos metálicos de la tabla periódica. Los rayos X utilizados en este trabajo tienen energías menores de 30 keV, por lo que la absorción fotoeléctrica se producirá con alta probabilidad, lo que explica el centelleo producido tras la irradiación de las muestras a analizar.

Es importante señalar que el fotón interactúa con todo el átomo, aunque sólo expulsa un electrón. En la figura 3 [10] se muestra una representación esquemática del fenómeno.

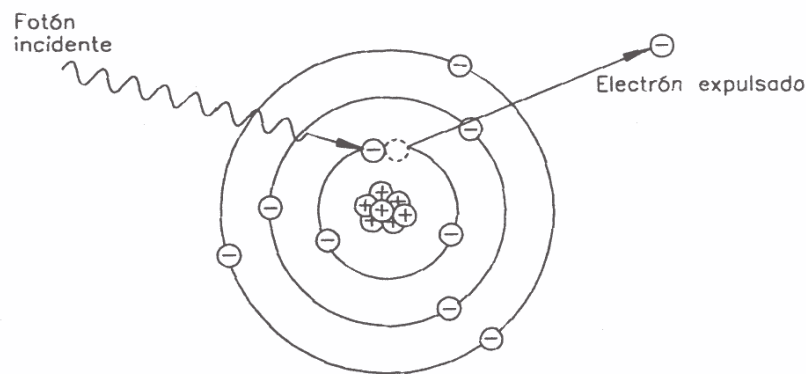


Fig. 3 Absorción fotoeléctrica

Como resultado de la interacción entre el fotón y el átomo, se da el desplazamiento del electrón y su consiguiente presencia de un hueco, por lo que aparece un átomo inestable. Los átomos buscan siempre la estabilidad, y llegado a este punto lo más probable es que un electrón de una órbita más externa realice un salto, ocupando el hueco inicial y produciendo un nuevo hueco. Al realizar este salto, se ha producido lo que se conoce como fluorescencia, es decir, emisión de fotones con la diferencia de energía entre ambos orbitales. Dicho nuevo hueco puede ser ocupado por otro electrón más externo, siempre y cuando se respete la conservación del momento.

Dicha conservación del momento limita las posibilidades de recombinación de los electrones con los huecos, dado que los electrones candidatos a ocupar dicho hueco deben cumplir una serie de Reglas de Transición Electrónicas [17].

2.2.4. DISPERSIÓN COMPTON

La dispersión Compton [6] se trata de un tipo de colisión entre un fotón incidente y un electrón débilmente ligado al núcleo, por lo que se puede considerar que es un electrón prácticamente libre. En dicha interacción se produce un fotón dispersado de menor energía que el incidente; la diferencia de energías se transfiere al electrón, que adquiere una energía cinética igual a dicha diferencia:

$$E_{cin} = h \nu_0 - h \nu_D \quad (8)$$

Donde:

- ν_0 es la frecuencia del fotón incidente,
- ν_D es la frecuencia del fotón dispersado, y
- h es la constante de Planck, que tiene un valor de $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ J·s.

La dispersión Compton es predominante para energías entre 0.5MeV y 10MeV, por lo que dicha interacción no es la explicación del centelleo o fluorescencia producidos en las muestras analizadas en este trabajo.

En la figura 4 [10] se muestra una representación esquemática del efecto Compton:

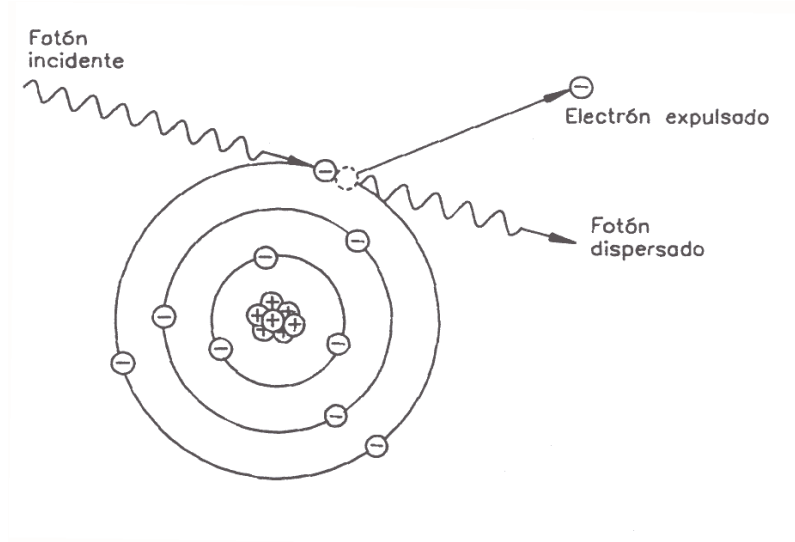


Fig. 4 Dispersión Compton

2.2.5. PRODUCCIÓN DE PARES

En la producción de pares, un fotón de elevada energía interactúa con un núcleo atómico y se aniquila en el intenso campo eléctrico existente, transformándose su energía en un par partícula-antipartícula, concretamente un par electrón-positrón. Se trata de una de las más claras evidencias de la transformación de energía en masa, que recibe el nombre de materialización. En la figura 5 [10] se presenta un esquema del proceso:

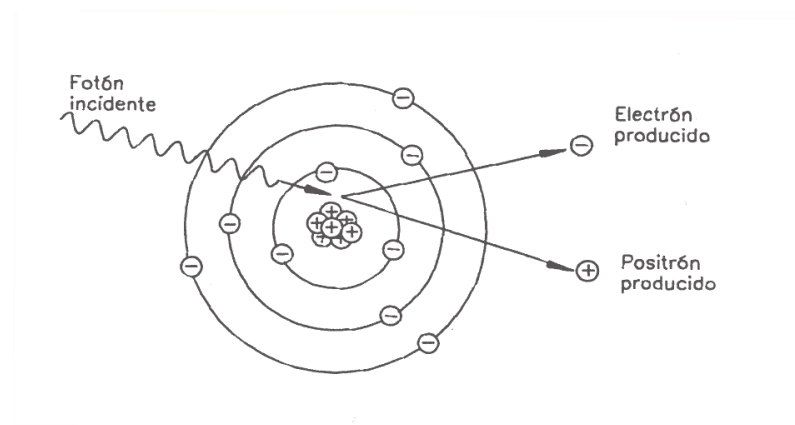


Fig. 5 Producción de pares

La energía mínima del fotón incidente necesaria para la producción de un par electrón-positrón es de 1,022MeV, equivalente a la masa en reposo del electrón más la del positrón, ambas con un valor de 511keV cada una. Esta interacción carece de interés en el trabajo, ya que se han aplicado radiaciones de energías menores a 30 keV.

2.2.6. ATENUACIÓN DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Un haz de radiación electromagnética al atravesar la materia puede perder fotones por dos causas: absorciones y dispersiones.

Tal como indica la ecuación (9) [12], en un punto del medio, la pérdida de fotones, dI , que se produce en un espesor diferencial, dx , es proporcional a la intensidad de la radiación en dicho punto, $I(x)$, y al citado espesor.

$$dI = -\mu I(x) dx \quad (9)$$

llamando μ a la constante de proporcionalidad, que recibe el nombre de coeficiente de atenuación lineal y tiene dimensiones de L^{-1} . La integración de la ecuación (9) para una intensidad inicial I_0 da la expresión (10) [13].

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (10)$$

Donde:

- $I(x)$ es la intensidad de la radiación en el punto x ,
- I_0 es la intensidad inicial del haz,
- μ es el coeficiente de atenuación lineal (cm^{-1}), y
- x es la distancia recorrida por el haz (cm).

2.3. RAYOS X

La radiación X forma parte del espectro electromagnético y está caracterizada por energías entre las de la radiación ultravioleta y la gamma. Las longitudes de onda de los fotones X son del orden de 0.01 a 10 nanómetros, lo que equivale a energías entre 0.125 y 125 keV [14].

Los rayos X son también conocidos como radiación de frenado o radiación de Bremsstrahlung. Se originan cuando un haz de electrones, acelerados por un campo eléctrico y por tanto dotados de velocidad elevada (gran energía cinética) se frena al entrar dentro del campo eléctrico de la corteza de un átomo [15].

Al frenarse y/o cambiar de trayectoria, parte de su energía cinética se convierte en radiación, que su descubridor, Röntgen, denominó rayos X [16]. Se trata de radiación electromagnética, es decir, fotones.

La energía de dichos fotones X estará comprendida entre dos valores relacionados con la energía de los electrones frenados y presentará una variación continua entre dichos valores debido a que la energía cinética que se transforma en radiación no es siempre la misma. Puede variar entre un mínimo (que podría ser cero) y un máximo igual a la energía de los electrones acelerados. Por ello se dice que la radiación X posee un espectro continuo de energía. En función de la naturaleza del anticátodo, puede ocurrir que algunos electrones no se frenen, sino que choquen con el átomo provocando un desplazamiento de sus electrones, emitiendo fotones de la energía correspondiente al desplazamiento. Esta es la parte discreta del espectro y está constituida por líneas características de dicha energía.

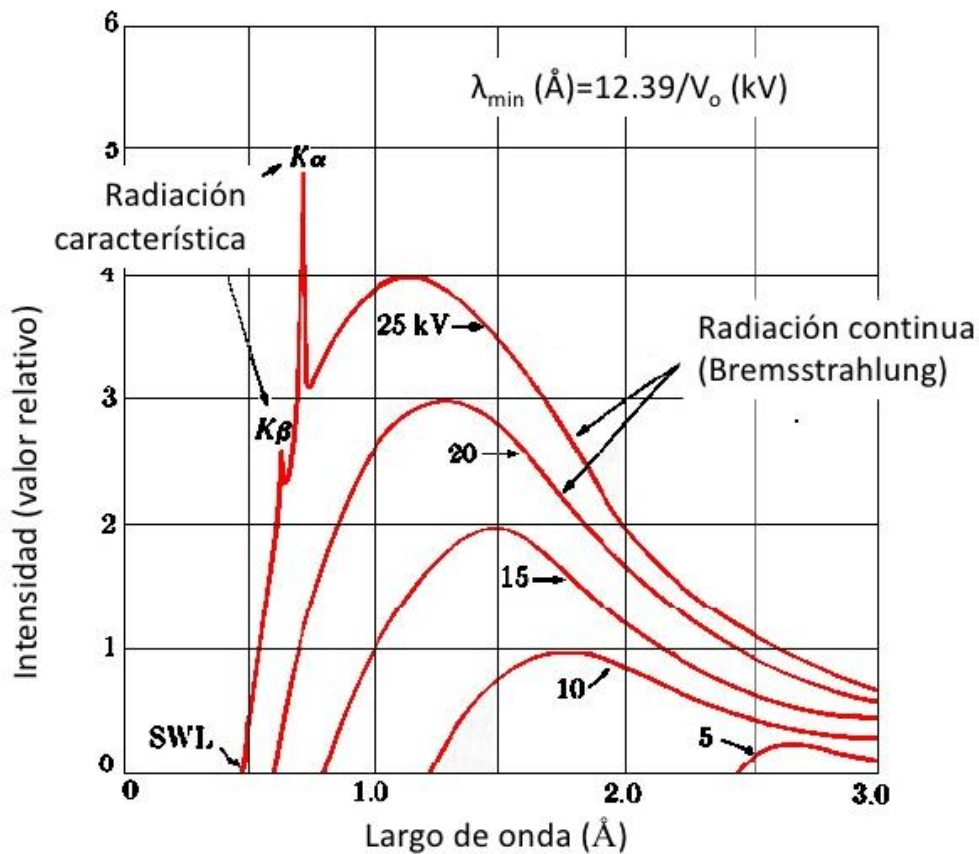


Fig.6 Espectro de la radiación X

La figura 6 [13] muestra el espectro de RX que se produce en un tubo de RX a distintos voltajes (25, 20, 15, 10 y 5 kV). En ella se observa el espectro continuo de Rayos X, así como alguna línea característica.

2.4. FLUORESCENCIA

El análisis de emisión de Rayos X de fluorescencia (XRFA) es una técnica analítica que utiliza la interacción de fotones con un material para determinar su composición elemental. La técnica XRFA es aplicable a sólidos, líquidos y polvos; en la mayoría de los casos es una técnica no destructiva. Los límites de detección dependen del elemento específico que se desea detectar y de la muestra en cuestión, así como de las energías de la radiación que interacciona con la muestra y el tipo de detector empleado. En general, los elementos más pesados poseen mayores límites de detección [17].

La fluorescencia se produce tras la desexcitación que se da en el interior de un átomo una vez un haz de fotones ha excitado dicho átomo. La fluorescencia consiste básicamente en la emisión de fotones debido al salto de electrones de capas más externas y energéticas a capas más internas y menos energéticas. De una manera simplificada, esa diferencia energética es la energía que poseerán los fotones fluorescentes emitidos. La fluorescencia no es producida solamente por fotones X, también la producen otras radiaciones como las Gamma de bajas energías [18].

3. EQUIPO UTILIZADO PARA EL ANÁLISIS DE FLUORESCENCIAS

3.1. TUBO DE RAYOS X

En el laboratorio del DIQN (Departamento de Ingeniería Química y Nuclear) se ha utilizado un equipo denominado ECLIPSE III, suministrado por la empresa Amptek, formado por el tubo generador de Rayos X y por un colimador, cuya función es concentrar los rayos X producidos en un haz colimado unidireccional de fotones.

El tubo contiene un filamento en el cátodo, el cual se calienta mediante una corriente eléctrica hasta la incandescencia, emitiendo electrones por efecto termiónico [19]. Los electrones se aceleran mediante una diferencia de potencial de alto voltaje, que produce una energía cinética proporcional al potencial aplicado. Se emiten en dirección anticátodo, que forma parte del ánodo. Al entrar en el campo eléctrico de los átomos del anticátodo, los electrones se desaceleran bruscamente provocando la emisión de radiación electromagnética, rayos X, también conocida como radiación de frenado o de Bremsstrahlung. Además, una fracción de los electrones al chocar con los electrones del ánodo producirán líneas características de la composición del material del ánodo.

El tubo generador de rayos X consiste en una cápsula de vidrio en la que se ha hecho el vacío, para que la atenuación de los electrones acelerados sea mínima. La salida de los fotones X se realiza a través de un pequeño orificio o ventana, normalmente de berilio.

La intensidad eléctrica que circula por el filamento del cátodo controla el número de electrones que bombardean el anticátodo, y por tanto, a mayor intensidad eléctrica mayor cantidad de rayos X serán generados.

La tensión empleada en el generador de Rayos X también es de gran importancia. Para voltajes altos, de 40kV o mayores, la emisión de radiación de frenado será intensa y centrada en energías superiores, por lo que los fotones de fluorescencia incluirán las capas electrónicas más energéticas, como las capas K. En cambio, para tensiones bajas, de 15kV o menores, los fotones de fluorescencia emitidos serán característicos de capas electrónicas de menor energía, es decir, se limitarán a la capa L. El voltaje máximo para el equipo ECLIPSE III es de 30kV, por lo que los experimentos realizados en el trabajo se sitúan en el rango de las bajas energías. En otros laboratorios y otras aplicaciones, como las industriales, se suelen utilizar tensiones entre 100 y 300kV.

La eficiencia de producción rayos X en un tubo es muy baja. Se puede obtener aproximadamente según la siguiente expresión [20]:

$$\eta \approx 10^{-6} Z U \quad (11)$$

Donde:

- Z es el número atómico del elemento que compone el ánodo.
- U es la tensión aplicada al tubo (kV).

Este valor se encuentra aproximadamente entre el 0'5 y el 2% en la práctica, puesto que existe una gran pérdida de calor en el del cátodo. Dicha disipación de energía térmica debe extraerse del tubo de rayos X, para la seguridad e integridad de los componentes del sistema.

En la figura 7 [21] se pueden ver los datos técnicos del generador de rayos X que se ha utilizado para el análisis de las muestras del trabajo.



	Transmission Target (E3T)
Anode current	100 μ A Max (3 W max)
Anode (target) voltage	Ground
Cathode voltage	-5 to -30 kV
Input power	15 DC
kV control	0 - 2.5 V DC
μ A control	0 - 2.5 V DC
Current stability	1% for I >5 μ A 0.5% for I >10 μ A
Target	Ag (4 μ m)
Focal spot size	1.5 mm nominal
Be window	125 μ m
Cone angle	130 degrees
Cathode type	W filament
Dimensions	6.6" x 1.5"
Weight	0.64 lbs (300 grams)

Fig. 7 Datos técnicos del tubo de Rayos X

3.2. DETECTOR DE SILICIO

El detector empleado en el laboratorio pertenece al grupo de los detectores de semiconductor. Los semiconductores tienen una conductividad baja pero no nula a temperatura ambiente. Disminuyendo suficientemente la temperatura, se reduce considerablemente la agitación térmica en el material y el semiconductor se comporta como una sustancia aislante [22].

Al incidir sobre el cristal semiconductor una radiación ionizante y cederle total o parcialmente su energía, se producirán pares electrón-hueco, es decir, cargas libres. Dichas cargas libres podrán colectarse aplicando un campo eléctrico y midiendo, mediante un dispositivo externo al cristal, el impulso o corriente generados. No interesa trabajar con un aislante debido a la elevada probabilidad de recombinación de las cargas formadas y la mayor energía necesaria para romper los enlaces.

El silicio y el germanio son los principales elementos semiconductores. El germanio resulta un material más eficiente debido a que al aumentar el número atómico, existe mayor probabilidad de que se absorba toda la energía del fotón en el cristal semiconductor [21]. Por tanto, los detectores de silicio necesitan un mayor volumen de cristal. Los detectores de silicio

se utilizan para detectar RX de energías entre 1 y 35 keV con una buena definición. Dado que el generador de rayos X, mostrado en el apartado anterior, trabaja con una energía máxima de 30keV, el detector de silicio es el idóneo para el montaje en el laboratorio.

El detector utilizado es el XR-100CR de la marca Amptek, que dispone de una ventana de 1mm de berilio y un cristal de silicio de 300µm de espesor. En la figura 8 [21] se muestra el detector de silicio empleado.



Fig.8 Detector de silicio XR-100CR

En la figura 9 [23] se muestran las conexiones del detector.

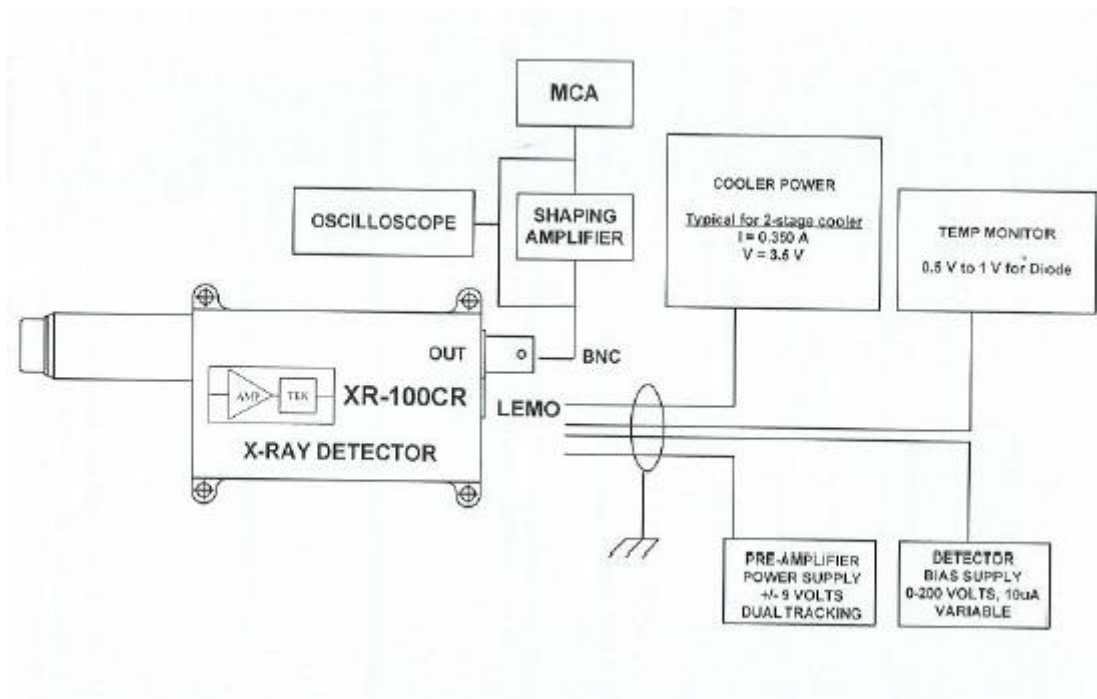


Fig.9 Conexiones del detector

3.3. MONTAJE

Los elementos del montaje para el análisis de las muestras son los siguientes: tubo de rayos X y su colimador, detector de silicio para coleccionar los rayos X de fluorescencia y porta-muestras. En la figura 10 [21] se muestra un esquema simplificado del montaje utilizado en el laboratorio.

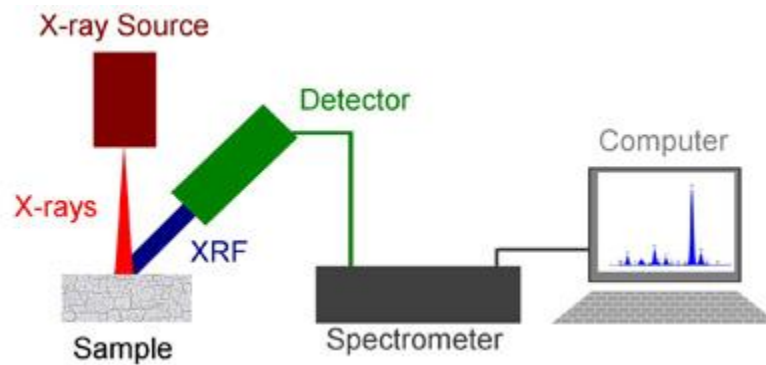


Fig. 10 Disposición de los elementos utilizados para el análisis

Los rayos X deben incidir sobre el punto deseado de la muestra. Para asegurar esto, se utiliza el colimador y además se cuenta con la ayuda de dos haces de láser y con un pequeño trozo de film *Gafchromic*. Dicho film posee la propiedad de cambiar de color al recibir radiación. Una vez el film muestra el punto exacto donde inciden los rayos X, se fijan los dos láseres hacia dicho punto. Es muy importante que todas las muestras se coloquen a la misma distancia que se ha colocado el film y que recojan superpuestos los dos puntos rojos emitidos por los haces láser fijados al calibrar la posición. Si se mueve el porta-muestras o algún componente del montaje, debe repetirse la calibración con los láser.

El tubo de RX emite fotones X hasta una energía de 30KeV, por lo que la fluorescencia de las muestras que se quieren analizar emitirá fotones de energías menores a 30 keV. Es decir, con dicho tubo sólo se pueden ver las líneas de fluorescencias entre 1,5 y 18 keV aproximadamente.

El detector de silicio posee una determinada eficiencia de detección en función de la energía de los fotones de fluorescencia incidentes. Dicha curva de eficiencia en la detección para las distintas energías se presenta en la figura 11 [23].

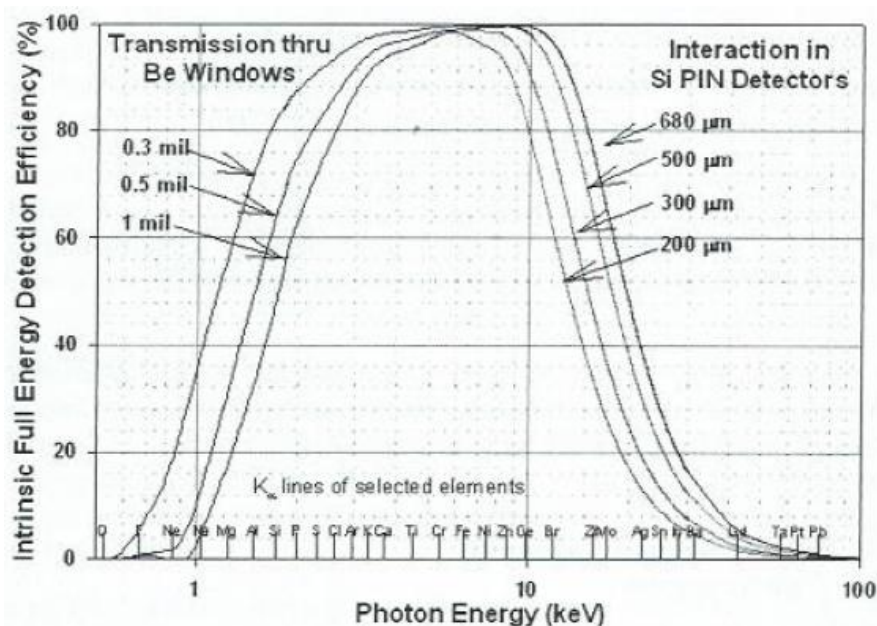


Fig. 11 Curva de eficiencia de detección

En dicha curva de eficiencia se observa como la detección óptima se produce para energías coincidentes con el pico $K\alpha_1$ del hierro (6.4keV), mientras que la detección es pésima para los elementos con energías inferiores a 2keV, así como para los metales con energías superiores al molibdeno (17.48keV).

En ciertos casos, se detectará la presencia de ciertos metales gracias a los picos $K\alpha_1$ y $K\beta_1$ de los metales, pero en otros casos se deberá buscar sus picos $L\alpha_1$ y $L\beta_1$ para poder detectar dichos elementos ante la imposibilidad del montaje de poder detectar sus picos K. El montaje no puede detectar elementos como lo son el carbono (C), el hidrógeno (H), o el oxígeno (O).

Por otra parte, debemos tener en cuenta la aparición de un pico de argón (Ar) en todas las medidas realizadas, debido a que dicho gas noble se encuentra en el aire atmosférico. Según [24], el argón constituye el 0,934 % del aire seco, por lo cual es razonable que el sistema detecte dicho elemento, ya que entra dentro de los límites de detección comentados anteriormente.

3.3. ANÁLISIS DEL ESPECTRO DE FLUORESCENCIAS

Para la adquisición del espectro, se emplea un analizador multicanal (MCA). Dicho dispositivo transforma la amplitud de cada impulso generado por la radiación incidente en un intervalo proporcional de tiempo, gracias a un generador de rampas. A continuación, el aparato determina el número de pasos de tiempo producidos por un reloj digital durante el mismo intervalo. A dicho número se le asocia un canal.

Así pues, cada impulso registrado se convierte en un cierto número de pasos de reloj que se corresponde con un determinado canal, cuyo contenido de memoria se aumenta en una unidad. Después de analizar múltiples impulsos de entrada, cada canal habrá acumulado un número determinado de "cuentas", que representa el número de veces que se ha registrado un impulso correspondiente a dicho canal [21].

El espectro es la clasificación del número de cuentas medido por el detector en un gran número de canales. Una vez se realice la calibración en energía, cada canal corresponderá con una energía en concreto. Los picos representados en el espectro deberían ser líneas verticales, pero debido a la dispersión estadística, dichas líneas tienen una forma gaussiana. Los picos también son denominados líneas de emisión.

Durante el proceso de medida se realiza un barrido constante de todos los canales, lo cual permite la visualización del espectro en la pantalla del programa informático ADMCA. Es necesario realizar un proceso de calibración en energía para identificar cada canal con una energía determinada.

El fabricante Amptek incluye en sus manuales una tabla con las energías de las líneas de emisión características de cada elemento químico. En la figura 12 [23] se presenta esta tabla que es muy útil para poder identificar los distintos metales una vez se ha obtenido el espectro de emisión de fluorescencia de la muestra a analizar.

Group IA		Key to Energy Values in keV																Group VIII										VIIIA					
H 1		$K_{\alpha 1}, K_{\beta 1}$ $L_{\alpha 1}, L_{\beta 1}$																										He 2					
0.052	0.110																	0.185	0.282	0.392	0.526	0.677	0.851										
Li 3	Be 4																	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10										
1.04 1.07	1.25 1.30																	1.49 1.55	1.74 1.83	2.02 2.14	2.31 2.46	2.62 2.82	2.96 3.19										
Na 11	Mg 12																	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18										
3.31 3.59	3.69 4.01	4.09 4.46	4.51 4.93	4.95 5.43	5.41 5.95	5.90 6.49	6.40 7.06	6.93 7.65	7.48 8.26	8.05 8.90	8.64 9.57	9.25 10.26	9.89 10.98	10.54 11.73	11.22 12.50	11.92 13.29	12.65 14.11																
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																
13.39 14.96	14.16 15.83	14.96 16.74	15.77 17.67	16.61 18.62	17.48 19.61	18.41 19.61	19.28 21.66	20.21 22.72	21.18 23.82	22.16 24.94	23.17 26.09	24.21 27.27	25.27 28.48	26.36 29.72	27.47 30.99	28.61 32.29	29.80 33.64																
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																
1.69 1.75	1.81 1.87	1.92 2.00	2.04 2.12	2.17 2.26	2.29 2.40	2.42 2.54	2.56 2.68	2.70 2.83	2.84 2.99	2.98 3.15	3.13 3.32	3.29 3.49	3.44 3.66	3.61 3.84	3.77 4.03	3.94 4.22	4.11 4.42																
30.97 34.98	32.19 36.38		55.76 63.21	57.52 65.21	59.31 67.23	61.13 69.30	62.99 71.40	64.89 73.55	66.82 75.74	68.79 77.97	70.82 80.26	72.86 82.56	74.96 84.92	77.10 87.34	79.30 89.81	81.53 92.32	83.80 94.88																
Cs 55	Ba 56	57 - 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																
4.29 4.62	4.47 4.83		7.90 9.02	8.15 9.34	8.40 9.67	8.65 10.01	8.91 10.35	9.19 10.71	9.44 11.07	9.71 11.44	9.99 11.82	10.27 12.21	10.55 12.61	10.84 13.02	11.13 13.44	11.42 13.87	11.72 14.32																
86.12 97.48	88.46 100.14	90.89 102.85	93.33 105.59	95.85 108.41	98.43 111.29	101.03 114.18	103.65 117.15	106.35 120.16	109.10 123.24	111.90 126.36	114.75 129.54	117.65 132.76	120.60 136.08																				
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	Actinides 90-103																
12.03 14.77	12.34 15.23	12.65 15.71	12.97 16.20	13.29 19.70	13.61 17.22	13.95 17.74	14.28 18.28	14.62 18.83	14.96 19.39	15.31 19.97	15.66 20.56	16.02 21.17	16.38 21.79																				
Lanthanides 57-71		La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71																	
		4.68 5.04	4.84 5.26	5.03 5.49	5.23 5.72	5.43 5.96	5.64 6.21	5.85 6.46	6.06 6.71	6.28 6.98	6.50 7.25	6.72 7.53	6.95 7.81	7.18 8.10	7.41 8.40	7.65 8.71																	

Fig. 12 Energías de las líneas K y L de fluorescencia

El proceso de calibración también se realiza mediante el programa informático ADMCA. Para dicha calibración, es necesario obtener el espectro de metales puros. Una vez se obtiene el espectro de un determinado metal, se introducirá manualmente la energía de los picos para el canal que corresponde con la altura máxima del pico en cuestión. Normalmente se emplean dos o tres metales para una correcta calibración. En este proyecto se ha calibrado con Fe (hierro) y con Pb (plomo).

3.6. MEDIDAS DE SEGURIDAD

La Protección Radiológica [11] tiene como finalidad la protección de las personas contra los riesgos derivados de las actividades humanas que puedan causar una irradiación.

Se concibe el término irradiación como la exposición a un campo de radiaciones. Por ello, durante el tiempo en el que se ha trabajado realizando medidas en el laboratorio de Rayos X, el autor de las medidas se ha sometido a una irradiación de baja energía, puesto que el tubo de RX trabaja entre energías de 2 a 30 keV aproximadamente, valores de energía que no son de peligro para la salud humana. En cualquier caso, la normativa del laboratorio establece una serie de medidas de protección:

- El tubo de rayos X debe apuntar en una dirección en la cual no se pueda colocar ninguna persona.
- El tubo está encerrado por una estructura de metacrilato que actúa como blindaje frente a la radiación. Dicha estructura tiene una puerta, la cual se abrirá siempre que el tubo esté apagado. Nunca se podrá abrir la puerta con el tubo encendido.
- Siempre que el tubo está funcionando, estará activa una señal acústica y otra luminosa.
- Existe un monitor de radiación colocado en la misma mesa donde se encuentra el montaje. Dicho monitor indica el valor de las dosis de radiación absorbidas por el operador. En caso de que el monitor recoja un valor superior a una décima parte de los límites legales de irradiación, se activará la voz de alarma y se tomarán las medidas oportunas.

En Octubre de 2016 profesores del DIQN presentaron en París un artículo [25] sobre el blindaje necesario para el mismo tubo de rayos X que se ha empleado en la realización del proyecto. A continuación se adjunta parte del resumen de dicho artículo:

" El voltaje (30 kV) y la corriente (100 μ A) del tubo son lo suficientemente bajos para que las dosis esperadas alrededor del tubo no representen un riesgo para los estudiantes que trabajan en el laboratorio. Sin embargo, las dosis y blindaje deben ser evaluados para lograr el criterio ALARA. El método de Monte Carlo se ha aplicado para evaluar la tasa de dosis alrededor de la instalación provista de un blindaje compuesto por una caja de metacrilato. Las tasas de dosis calculadas se comparan con medidas experimentales para validar el modelo. Los resultados obtenidos muestran que las dosis están por debajo de los límites permisibles. Por lo tanto, no se requiere blindaje adicional para el haz de rayos X. "

A pesar de ello, se aplican las medidas descritas, añadiendo un monitor de radiación junto al ordenador donde se maneja el software para analizar los espectros y donde normalmente están situados quienes realizan el análisis.

4. CARACTERÍSTICAS DE LAS PINTURAS

Se puede definir una pintura líquida como una mezcla heterogénea de componentes que una vez aplicada y seca se transforma en una película continua de espesor más o menos uniforme. Dicha mezcla no contiene pegajosidad al tacto y posee las características para el uso que ha sido diseñada. Los componentes de la pintura varían en gran medida en función del tipo de acabado, así como de las condiciones de aplicación y secado.

4.1. COMPOSICIÓN

La composición genérica de una pintura [26] es la siguiente, aún cuando algunos tipos pueden no contener todos los ingredientes:

- Ligantes.
- Extendedores.
- Disolventes.
- Aditivos.
- Pigmentos.

Los **ligantes**, también conocidos como resinas, polímeros o vehículos, son sustancias que desempeñan la función de mantener unidos los distintos componentes que forman un determinado tipo de pintura. Los vehículos confieren a las pinturas las propiedades que diferencian a un tipo de pintura de otro, como lo son su resistencia química, elasticidad, adherencia, viscosidad y secado, entre otras. Entre los distintos tipos de polímero, se encuentran los vehículos vinílicos, los acrílicos, los de poliuretano y los de poliéster. También los aceites de origen vegetal y animal son utilizados como vehículos, como el aceite de linaza en la pintura al óleo. Dichos aceites forman una película seca y uniforme tras el proceso de secado por oxidación, como se explicará en próximos apartados.

Los **extendedores**, cargas o *fillers* son sustancias generalmente de naturaleza inorgánica. Dichas sustancias dan cuerpo y estructura, así como viscosidad a la pintura. También añaden otras características deseadas como puede ser la opacidad, un mayor espesor, o ciertas características anticorrosivas. Las cargas son opacas cuando están secas pero, en cambio, en estado húmedo son transparentes.

Se debe distinguir entre las cargas propiamente dichas y los extendedores (*stenders*). Las cargas aportan materia sólida a la pintura, mientras que los extendedores mejoran el rendimiento de los pigmentos cubrientes.

Los **disolventes** más comunes son el agua, alcoholes y los compuestos aromáticos. En general, son productos de naturaleza orgánica que proporcionan a la pintura cierta manejabilidad así como aplicabilidad. Por medio de su adición se controlan ciertas características de las pinturas líquidas como es su tiempo característico de secado, su viscosidad y su consistencia. Los disolventes se utilizan además para regular la velocidad de evaporación y para disolver o solubilizar al ligante.

La utilización de disolventes que no disuelven al ligante o vehículo es frecuente en la preparación de las pinturas modernas, a los cuales se les denomina co-solventes.

Los **aditivos** son sustancias que se reparten en muy pequeñas cantidades para facilitar el proceso de preparación de la pintura, así como para estabilizar la pintura en el periodo de almacenamiento y conferirle al producto final unas características físicas y químicas deseadas por el fabricante. Dentro de este gran grupo de sustancias encontramos los humectantes y los dispersantes, cuya función es facilitar el mojado de cargas y pigmentos; los espesantes que se emplean para conseguir una determinada consistencia; así como agentes reológicos para

conferir un determinado comportamiento a la pintura durante y después de la aplicación. También encontramos otras sustancias aditivas como lo son los agentes antioxidantes, gelificantes, productos anti-moho y antiespumantes, entre otros.

La palabra **pigmento** proviene de la palabra latina [27] *pigmentum*, y significa "sustancia que da color". Según el especialista norteamericano Ralph Mayer [28], un pigmento "*es una sustancia coloreada y finamente repartida, que confiere su color a otro material, bien cuando se mezcla íntimamente con él, bien cuando se aplica a su superficie en una capa fina. Cuando un pigmento se muele y se mezcla con un vehículo líquido o matriz para formar una determinada pintura, no se disuelve sino que queda disperso o suspendido en el líquido. Las sustancias coloreadas que se disuelven en líquidos e imparten su color a los materiales al ser absorbidos se llaman tintes o colorantes.*" Los pigmentos han sido utilizados desde tiempos prehistóricos, y han sido fundamentales en el desarrollo de las artes visuales a lo largo de la Historia.

Los distintos métodos de pintura (óleos, acuarelas, acrílicos, pintura en *spray*, etc) se distinguen entre ellos por el vehículo empleado, así como por el disolvente utilizado. En cambio, los pigmentos generalmente son los mismos en todos los tipos de pintura. Existen ciertas excepciones a esta afirmación, puesto que cada pigmento posee unas características óptimas para una determinada aplicación.

4.2 PIGMENTOS

4.2.1. REQUISITOS DE UN PIGMENTO PARA PINTURA

Ralph Mayer [28] elaboró una lista con los requisitos que él consideró de gran importancia para los pigmentos presentes en pinturas:

1. *Debe ser un polvo fino y suave.*
2. *Debe ser insoluble en el medio con el que se usa.*
3. *Debe resistir la luz solar sin cambiar de tonalidad.*
4. *No debe ejercer una reacción química nociva sobre el medio ni sobre otros pigmentos con los que se vaya a mezclar.*
5. *Debe ser químicamente inerte. No debe alterarse al mezclarse con los otros materiales ni al exponerse a la atmósfera.*
6. *Debe cumplir los criterios aceptados de color y calidad, y presentar todas las características deseables de su tipo de pigmento.*
7. *Conviene que proceda de una empresa acreditada, que compruebe sus colores, utilice las materias primas adecuadas y pueda aportar información sobre su origen.*

4.2.2. CLASIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS

Se pueden clasificar los pigmentos según muchos parámetros, como su color o permanencia. No obstante, la clasificación más común es según su origen:

A. Inorgánicos (Minerales)

1. Tierras naturales: sombra natural, amarillo-ocre, etc.
2. Tierras naturales calcinadas: sombra tostada, siena tostada, etc.
3. Colores minerales de preparación artificial: óxido de zinc, amarillo de cadmio, etc.

B. Orgánicos

1. Vegetales: índigo, gutagamba, etc.
2. Animales: cochinilla, amarillo indio, etc.
3. Pigmentos orgánicos sintéticos.

Los pigmentos obtenidos a partir de la naturaleza pueden ser de origen mineral o de origen orgánico. Es decir, se puede establecer una primera clasificación de los pigmentos naturales atendiendo a su origen: los pigmentos obtenidos a través de minerales son conocidos como inorgánicos, los pigmentos obtenidos gracias a seres vivos se denominan pigmentos orgánicos. La necesidad de conseguir pigmentos menos costosos dada la escasez de ciertos colores a lo largo de la historia del arte, como el azul, propició la aparición de pigmentos sintéticos, es decir, pigmentos que se han fabricado o sintetizado en un laboratorio y no se han obtenido directamente de la naturaleza, a diferencia de los pigmentos naturales.

El modo de obtener pigmentos naturales [29] puede ser muy diverso: para el caso de los pigmentos negros se da la combustión, para otros es necesario una extracción con disolventes, y en otros muchos casos se realiza una molienda. La fijación en el caso de las lacas y la separación por diferencia de densidades para los pigmentos obtenidos a partir de tierras son otros procesos de obtención de pigmentos naturales. En el caso de los pigmentos sintéticos o semisintéticos, son otros procesos, generalmente más complicados, los que dan lugar a dichos pigmentos. Entre dichos procesos se encuentra la pirogénesis y la precipitación controlada.

Los colores minerales artificiales, hechos a altas temperaturas, suelen ser los de mayor permanencia, mientras que los que requieren procesos delicados son menos duraderos. Los equivalentes sintéticos de las tierras amarillas, ocre y rojas naturales son más brillantes que sus homólogos naturales, y si se preparan adecuadamente resultan ser de características superiores a los productos naturales. Generalmente, los pigmentos procedentes de la naturaleza son menos permanentes que los pigmentos artificiales. Los pigmentos orgánicos sintéticos se caracterizan por una elevada intensidad y brillantez. Ciertos colores son notablemente permanentes, pero la mayoría son fugaces. Por ello, muchos de los pigmentos orgánicos sintéticos necesitan de la adición de bases inertes durante su proceso de preparación.

4.2.3. REACTIVIDAD QUÍMICA DE LOS PIGMENTOS

Existen grandes grupos de pigmentos, muy distintos entre sí en cuanto a su composición química. Dentro del gran grupo de los pigmentos inorgánicos se encuentran las sales, los minerales, los óxidos, y combinaciones de todos ellos. Del mismo modo ocurre con los orgánicos, donde aparecen sustancias aromáticas, hidrocarburos simples y heterociclos con dobles enlaces conjugados. Por todo ello, cada pigmento en concreto posee unas características químicas y una reactividad distinta a cualquier otro, y es importante conocer dichas propiedades.

Además, existen una serie de agentes [29] físicos, químicos y biológicos que afectan a la composición y al color de los pigmentos, resultando en un deterioro o envejecimiento de los mismos. En este aspecto, generalmente los pigmentos inorgánicos son más estables a los agentes externos que los orgánicos, especialmente frente a las altas temperaturas y la luz.

El calor puede producir cambios internos en el pigmento, que se traducirán en un cambio de color. Un claro ejemplo ocurre con los pigmentos procedentes de óxidos de hierro, conocidos como tierras naturales. Si se aumenta mucho la temperatura, se pasa de tener tierras naturales a tierras tostadas, con un consecuente enrojecimiento del pigmento.

4.2.4. TOXICIDAD DE LOS PIGMENTOS

Se debe tener en cuenta ciertos aspectos importantes a la hora de hablar sobre la toxicidad de ciertos pigmentos empleados en la fabricación de pinturas. Los fabricantes de hoy en día ofrecen series de pinturas de distinta calidad para cada grupo distinto de consumidores. Es esencial que para las pinturas destinadas a escolares los pigmentos utilizados sean inocuos completamente a la salud humana, aun inhalándolos o ingiriéndolos. Por ello, se tiene un control muy exhaustivo en los ingredientes de preparación de pinturas para escolares.

Los fabricantes de materiales artísticos suelen omitir los pigmentos potencialmente tóxicos en sus series más corrientes, y sólo los incluyen en las series más caras, que son aquellas destinadas a artistas profesionales.

4.2.5. TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE LOS PIGMENTOS

Los pigmentos modernos [28] se producen de acuerdo con las necesidades o propósitos para los que van a usarse. Todos los pigmentos de pintura deben pasar a través de un tamiz del número 325. Es decir, no es necesario reducir más el tamaño de las partículas para obtener una buena dispersión del pigmento en los diferentes tipos de pinturas líquidas.

Es importante mencionar que los molinos para pinturas no tienen como objetivo la reducción del tamaño de las partículas, sino la dispersión de las mismas. Dicho de otro modo, se trata de repartir, no de romper. Dicho tamaño de partículas se controla durante su proceso de fabricación y durante su procesamiento. Algunos pigmentos son lisos, suaves y de partículas finas; otros conservan un carácter duro y terroso incluso en granos muy finos, pero todos los buenos pigmentos deben cumplir ciertas normas de uniformidad. El estudio del tamaño de las partículas, la distribución de las mismas, la masa, la capacidad de impregnación y otras propiedades físicas de los pigmentos, se han convertido en un importante elemento de control de calidad en la tecnología de fabricación de las pinturas modernas.

Las características de la pintura que pueden ser influenciadas por el tamaño de partícula son diversas, entre las cuales se destaca: reología o características como fluido, protección al exterior, solidez y estabilidad. En general cuanto más homogénea es la distribución de los distintos componentes de la pintura, ésta es mejor. El diámetro óptimo de la partícula viene dado por la ecuación 12, fórmula de Mie:

$$D = \lambda / [2,1 (n_p - n_0)] \quad (12)$$

donde

- D es el diámetro óptimo de la partícula en mm,
- λ es la longitud de onda media de la radiación incidente,
- n_p es el índice de refracción del pigmento con relación al aire, y
- n_0 es el índice de refracción del medio con relación al aire.

4.2.6. PIGMENTOS INORGÁNICOS

Dentro del grupo de los pigmentos inorgánicos [30], a continuación presentan los pigmentos más empleados en la actualidad debido a sus óptimas características químicas y buena estabilidad, así como los pigmentos que han sido empleados en la antigüedad y ahora han sido sustituidos por pigmentos orgánicos con mejor relación de características/precio.

-Pigmentos blancos: dentro de este subgrupo, los cuatro elementos químicos metálicos responsables del color blanco son el titanio (Ti), el zinc (Zn), el plomo (Pb) y el antimonio (Sb). Debido a diversos motivos de seguridad, los pigmentos derivados del plomo y del antimonio apenas son utilizados en la actualidad.

El dióxido de titanio (TiO₂) se ha impuesto en la industria de la pintura por su elevada estabilidad y por su altísimo poder cubriente. El dióxido de titanio se presenta de tres formas en la naturaleza, según su estructura cristalina: el rutilo, la anatasa y la brookita. Las dos primeras formas son las de mayor interés para la industria, siendo la última de las citadas muy poco empleada en la actualidad. La fórmula de Mie, ecuación 12, da un diámetro de partícula óptimo de 0,3 micras para el dióxido de titanio.

Las cargas que suelen acompañar a este tipo de pigmentos son carbonato de calcio y el sulfato de bario. El carbonato cálcico, también conocido como "Creta" o "Blanco de España" es de color blanco, pero se hace transparente al mezclarse con el aglutinante de la pintura. Dichas cargas o *fillers* se aplican con el objetivo de conseguir dar cuerpo a la pintura, una mejor cobertura sobre la superficie, así como aumentar la resistencia y facilitar el secado de la pintura líquida.

También es habitual mezclar el dióxido de titanio con litopón 30%.

El litopón consiste en una mezcla de 25% de sulfuro de zinc (ZnS) y 75% de sulfato de bario (BaSO₄). El sulfuro de zinc confiere a la mezcla unas óptimas propiedades ópticas a todas las clases de vehículos de pinturas, mientras que el sulfato de bario actúa como elemento de relleno. Entre sus características más importantes se cuenta con que el litopón no es tóxico, posee una ideal dispersabilidad (que lo hace ideal para todo tipo de vehículos), no posee impurezas y posee una alta densidad. Además de todo ello, la granulometría de ambos componentes se complementa, dando una estructura cristalina superficial para las partículas de litopón.

Los pigmentos que contienen plomo son poco utilizados hoy en día por dos razones fundamentales: su toxicidad y su tendencia a ennegrecer las pinturas. En referencia a los pigmentos obtenidos a partir del óxido de antimonio, éstos se siguen usando sólo en ciertas aplicaciones gracias a su tendencia a combinarse con el cloro, obteniendo unas óptimas propiedades térmicas frente al fuego.

-Pigmentos negros: generalmente los pigmentos negros utilizados hoy en día son orgánicos. Los únicos inorgánicos utilizados son el óxido de hierro tanto natural como sintético, así como el óxido de cromo y níquel. El óxido de hierro natural se emplea básicamente para imprimaciones en metales. Su inconveniente es su gran tamaño de grano y el tono grisáceo que da, no llegando a resultar un negro puro. En cuanto al óxido de hierro sintético, a pesar de poseer unas buenas características como pigmento, es poco empleado.

-Pigmentos coloreados: existe una gran cantidad de pigmentos inorgánicos que dan colores, como lo son los óxidos de cromo, los ferrocianuros, y los óxidos de hierro en todas sus formas.

Los óxidos de hierro natural dan lugar a tres colores fundamentalmente: amarillo-ocre, marrón y rojo. Dichos pigmentos son bastante baratos, además de poseer una gran resistencia a temperaturas hasta 500°C y son muy estables frente a la humedad y la luz. Estos pigmentos tienen una gran importancia en la historia del arte debido a que se tiene constancia de que fueron los primeros pigmentos utilizados por el hombre.

Los óxidos de hierro sintético son pigmentos más caros que sus homólogos naturales, pero presentan una mayor pureza y grano más fino, por ello se utilizan en toda clase de pinturas. Para obtener pigmento rojo en el laboratorio se sintetiza Fe_2O_3 , para obtener amarillo-ocre $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y para el marrón $(\text{FeO})_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

El óxido de cromo verde, Cr_2O_3 , es un pigmento sintético muy utilizado en todo tipo de pinturas debido a que es el pigmento verde que presenta una mayor resistencia a los agentes externos.

Los ferrocianuros dan lugar al pigmento conocido como Azul de Prusia, es poco utilizado pese a ser el pigmento azul más barato hoy en día. La razón es su baja resistencia a altas temperaturas, así como a los diversos agentes externos y a los ácidos.

El cobre, el cloro y el bromo son elementos inorgánicos que los productores de pigmentos sintéticos utilizan para mezclar con un compuesto conocido como ftalocianina, de naturaleza orgánica. La ftalocianina de cobre es un pigmento que da un color azul, mientras que las ftalocianinas cloradas y/o bromadas dan como resultado un tono verdoso.

4.2.7. COLOR Y LUZ

El color o tono de un pigmento no es una propiedad bien definida, pues es más bien el efecto que produce esa sustancia en el ojo humano, bajo determinadas condiciones. Muchas circunstancias pueden alterar el efecto del color de un material, es decir, dos muestras del mismo pigmento nunca serán idénticamente exactas a menos que se observen estrictamente bajo las mismas circunstancias.

Cuando un pigmento sólido seco se mezcla con un vehículo líquido para formar un determinado tipo de pintura, el color del pigmento generalmente adquiere un tono más oscuro. Este hecho es debido a un efecto óptico producido por que cada material posee una índice de refracción distinto y específico para dicho material.

Cuando la luz incide sobre un objeto, se puede transmitir, reflejar o absorber, según la naturaleza del objeto; en el caso de las pinturas, la luz ejerce los tres fenómenos en grados variables.

El índice de refracción se calcula mediante el ángulo de desviación de la luz (o refracción) que un material posee, que depende en cada caso del poder de la sustancia para dificultar el paso de los rayos de luz. Si se ponen en contacto dos materiales con distintos índices, a mayor diferencia entre ambos índices, mayor será la proporción de luz reflejada en el punto de contacto. Cuando un pigmento con un índice de refracción 2 está seco, cada partícula está rodeada de aire, cuyo índice de refracción es 1, y se refleja una cierta cantidad de luz blanca. Cuando el pigmento está humedecido con aceite de linaza (óleo común), que tiene un índice de refracción de 1,46, se refleja mucha menos luz, se absorbe más, y el pigmento parece más oscuro y más intenso.

Cada pigmento debe su color al tipo de fotones de luz que absorbe y refleja. La luz blanca está compuesta por una agrupación de ondas electromagnéticas que comprenden todo el espectro visible, cada una de las cuales, aisladamente, podría producir una sensación de color específica al ojo humano. Cuando un rayo de luz blanca incide sobre un determinado pigmento, el pigmento absorbe ciertas ondas y refleja otras. Este hecho es el que determina su efecto de color.

Por ejemplo, el amarillo absorbe todas las ondas rojas y todas las azules, reflejando solamente las ondas amarillas. Por ello, el ojo humano detecta el color rojo. Otro ejemplo es el azul, que absorbe la mayoría de las ondas del espectro visible, excepto las que se encuentran en la longitud de onda del azul. Los blancos absorben muy poca cantidad de luz, reflejando la luz blanca en su totalidad. Al contrario ocurre con los pigmentos negros, que absorben toda la luz, sin reflejar nada. Es decir, las sustancias negras son las que más energía absorben, debido a que apenas se refleja luz, la mayoría de la luz se absorbe. En la siguiente figura 13 [31] se observa el fenómeno descrito anteriormente para una superficie que el ojo humano observa como roja:

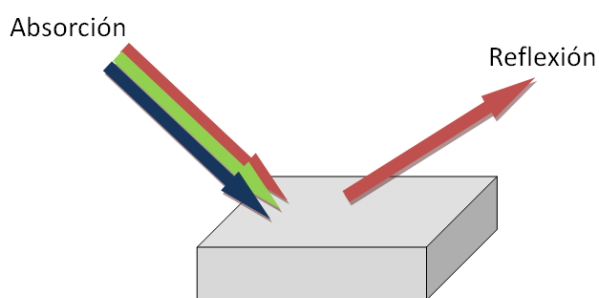


Fig. 13 Absorción y reflexión sobre un objeto

Sin embargo, ninguno de los pigmentos en uso produce una sensación de color totalmente puro, en este caso se podrían considerar defectuosos. El bermellón refleja una pequeña cantidad de amarillo junto con el rojo; el carmesí refleja algo de azul; por eso decimos que el bermellón es un rojo amarillento y el carmesí un rojo azulado.

Otro motivo por el cual los colores no dan una sensación de color puro es que sus superficies reflejan cierta cantidad de luz blanca. Dicha luz blanca reflejada disminuye la intensidad del color, según la naturaleza del medio.

Es necesario recordar que los tres colores primarios, a partir de los cuales se pueden conseguir el resto de la totalidad de colores existentes, son el amarillo, el magenta y el azul cian. Al mezclar dos de ellos se obtiene un color secundario: naranja, violeta y verde. Este sistema de mezcla de colores se conoce como proceso sustractivo, pues la adición de un segundo color sustrae o absorbe aún más ondas de luz blanca. Cuando se mezclan tres o más pigmentos de diferente color, se obtienen colores terciarios o discontinuos.

Se denomina color complementario a aquél que absorbe precisamente la porción de luz blanca que otro refleja. Los tres pares sencillos de colores complementarios son azul y naranja, amarillo y violeta, rojo y verde. El círculo de colores o círculo cromático, que queda representado en la figura 14 [32], indica los pares de colores complementarios, que se hayan situados en posiciones enfrentadas.

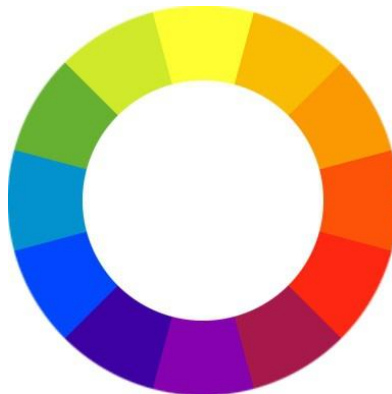


Fig. 14 Círculo cromático

4.3. PINTURA AL ÓLEO

La preparación de pinturas obtenidas con la mezcla de aceites vegetales y pigmentos comenzó a desarrollarse en la primera etapa de la Edad Media, aunque dicha técnica no se adoptó de manera general hasta el siglo XV [28]. El historiador inglés Charles L. Eastlake logró reunir gran cantidad de facturas de artistas de la Inglaterra del siglo XIII [33], con lo que evidenció que la pintura al óleo ya se empleaba con fines decorativos y ornamentales en el siglo XIII. No obstante, hasta mediados del siglo XVI dicho método no se encontró en pleno auge, ya en una forma bastante desarrollada. Desde entonces la pintura al óleo sobre lienzo ha sido la técnica pictórica más utilizada dentro de la pintura artística.

A pesar de que todas las demás técnicas se practican debido a la existencia de ciertas ventajas que tienen sobre el óleo, ésta técnica sigue predominando dentro del mundo del arte. Por otra parte, tanto el óleo como el resto de las técnicas pictóricas consagradas pueden considerarse de elevada permanencia tras el secado.

Los factores que explican el predominio de la pintura al óleo sobre otras técnicas pictóricas son los siguientes:

- Su alta facilidad de manipulación y alta flexibilidad de aplicación.
- La poca variación del color que se produce con el secado de la pintura al óleo. Dicha característica hace muy atractiva la técnica de la pintura al óleo sobre otras técnicas.
- La posibilidad para el consumidor de combinar efectos transparentes con opacos.
- El gran desarrollo de la técnica y sus materiales. Gracias a ello, existe una gran variedad de productos y gamas distintas para la misma técnica.

Sus principales desventajas antiguamente eran el amarilleo y el oscurecimiento del aceite. La solución a dicho problema ha sido estudiada constantemente por los fabricantes de pinturas al óleo, los cuáles actualmente seleccionan muy cuidadosamente los materiales con los que producen sus productos.

Se considera que la pintura al óleo se trata de una mezcla de partículas de pigmento finamente molido, dispersas uniformemente en un vehículo líquido. Dicho tipo de pintura tiene la propiedad de secarse formando una película continua y adherente. El vehículo líquido utilizado en las pinturas al óleo se conoce como aceite secante. Dichos aceites no se "secan" en el sentido ordinario de evaporación de una sustancia volátil, sino que se secan mediante el proceso de oxidación o absorción de oxígeno presente en el aire.

Los aceites secantes desempeñan principalmente cuatro funciones distintas [28]:

1. *Ejecutiva. Permite aplicar y extender los colores.*
2. *Aglutinante. Mantiene las partículas de pigmento unidas en una película, protegiéndolas de los agentes externos.*
3. *Adhesiva. Al secarse la pintura al óleo actúa como adhesivo, fijando los colores a la base.*
4. *Óptica. Tiene también un efecto óptico, que realza la intensidad y el color del pigmento y le confiere una cualidad diferente a la que poseía anteriormente, en estado seco.*

El vehículo mayormente utilizado en la técnica del óleo ha sido el aceite de linaza, el cual se obtiene al machacar las semillas de lino. El lino se cultiva en todas las regiones tanto de clima frío como templado. Las semillas de cada zona tienen sus características propias, que determinan la calidad final del producto. Dicho aceite de linaza se puede encontrar crudo (sin refinar), refinado, oxidado, espesado o incluso hervido. Otros aceites vegetales utilizados como vehículo líquido en las pinturas al óleo son los aceites de adormidera y nuez, así como el aceite de soja, el de girasol o el de cañamón, entre otros. Los aceites de mayor calidad son los de linaza, seguidos por los de adormidera y el resto de aceites vegetales nombrados anteriormente. También se pueden utilizar aceites semisecantes o no secantes, pero su uso no se ha generalizado en la preparación de pinturas al óleo debido a que acortan la vida y la duración de la pintura al óleo en cuestión.

Además del pigmento y del aceite como vehículo, los fabricantes de óleos introducen a los colores otros materiales con el fin de mantener el pigmento en suspensión, así como que no se separe del aceite durante el almacenamiento de los mismo, y también para conferir una consistencia cremosa a los pigmentos con tendencia a producir pastas muy viscosas. Dichos materiales son conocidos como estabilizadores. Dichas sustancias no contribuyen a la formación de la película de pintura. Las sustancias utilizadas como estabilizadores para colores al óleo son de tres clases: (1) ceras, (2) agua o soluciones acuosas y (3) ciertos pigmentos inertes.

4.3.1 FABRICACIÓN DE LOS COLORES AL ÓLEO

Los tubos de colores al óleo que se pueden comprar en cualquier tienda común de pinturas se preparan mezclando la matriz o aceite vegetal y el pigmento seco en un recipiente giratorio, el cual está provisto de unas palas que giran en direcciones opuestas. El resultado es una pasta dura, la cual se volverá a hacer pasar por rodillos de acero. Dicho riguroso molido [34] no tiene como intención reducir el tamaño de las partículas del pigmento, como se ha mencionado anteriormente, sino que dichas partículas se dispersen y empapen en el vehículo líquido. Este segundo molido se deberá realizar tantas veces como sea necesario, para evitar la formación de aglomerados de partículas de pigmento. Es fundamental obtener una mezcla lo más homogénea posible, para que el fabricante pueda ofrecer a sus clientes una pintura al óleo de buena calidad y que posea las propiedades físicas y químicas deseadas.

Para conseguir una adecuada mezcla de pigmentos secos con aceite a la debida consistencia es necesario añadir más aceite que el estrictamente necesario para fijar el pigmento a la superficie a pintar. Dicha cantidad es muy variable, según cada color, e incluso varía entre las distintas calidades de un mismo pigmento. El tipo de aceite empleado es otro factor más de dicha variación.

Cada pigmento necesita una determinada cantidad de aceite que es la suma de lo que absorbe, más el suficiente para dar el grado apropiado de plasticidad. No obstante, dicho exceso de aceite es el principal motivo del amarilleo de la pintura al óleo. Por ello, los productores de óleo tienden a reducir el volumen de aceite a un mínimo aceptable.

Muchos químicos y productores de pintura al óleo han calculado las tasas de absorción de los diferentes colores, expresadas en porcentajes de aceite y pigmento seco. Debido a que los diversos orígenes de los materiales producen ciertas variaciones en las tasas de absorción, estas cifras no sirven como datos exactos, pero sí como indicativos para los fabricantes de pinturas al óleo.

Desde hace aproximadamente unos treinta años, los fabricantes de pinturas industriales tienen muy en cuenta la importancia de las reacciones físico-químicas que afectan al comportamiento de las pinturas líquidas, y han aumentado considerablemente la demanda de pigmentos tratados para cumplir ciertos requisitos, entre ellos la absorción del aceite secante. Para que absorba poco aceite, se suele tratar al pigmento con una solución al 2% de estearato de aluminio en bencina, que altera las propiedades del pigmento. La cantidad de estearato de aluminio que se añade en la pintura es de poca importancia. Los pigmentos absorben distintas cantidades de dicha sustancia, que se corresponden prácticamente con sus cifras de absorción de aceite.

Para ofrecer un tiempo de secado dentro de unos límites en una determinada gama de colores de pinturas al óleo, el fabricante suele ajustar la velocidad de secado de sus colores, debido a que cada color posee su determinado tiempo de secado. A los colores de secado lento se les añaden sustancias secantes en cantidades controladas, y a los colores de secado rápido se les añade aceite de adormideras con el fin de retardar el secado. El fabricante cuidadoso reduce al mínimo este tipo de ajustes, que ha provocado ciertas controversias dentro del sector.

4.4. PINTURA EN SPRAY

Un aerosol [35] consiste en un recipiente que encierra en su interior un líquido presurizado y en su parte superior dispone de una válvula. Dicha válvula, al ser presionada, abre camino al líquido, y éste es pulverizado en la boquilla o difusor de la válvula, a medida que se proyecta hacia el exterior. El agente propulsor, comúnmente llamado propelente, es un gas licuado que actúa también como co-disolvente de la mezcla. Al ponerse en contacto con la atmósfera, el propelente se evapora al instante, y queda, en definitiva, una nube de pequeñas partículas. Gracias a todo ello, el tamaño de partícula que se consigue con los aerosoles es muy reducido (0,1 a 50 micras de metro), creándose una nube de partículas que puede llegar a quedar suspendida en el ambiente cierto tiempo. Los aerosoles también reciben otros nombres como sprays, atomizadores o vaporizadores.

Como gases propulsores se utilizan: etano, propano, butano, bióxido de carbono o nitrógeno. Como se explica a continuación, el grupo de propelentes conocido como clorofluorocarbonos o CFC's no se utiliza desde la década de los años 70 debido a su relación con la disminución del grosor de la capa de ozono en la atmósfera. Los dos CFC's más utilizados como propelentes de sprays fueron el *triclorofluormetano* y el *biclorobifluormetano*.

Respecto a las válvulas, existen diversos tipos debido al tamaño de partícula requerido para las distintas aplicaciones domésticas e industriales donde se emplean los aerosoles.

4.4.1. HISTORIA DEL AEROSOL

En 1923, la *Société Chimique des Usines du Rhône* registró la primera patente de aerosoles [36]. Dicha sociedad registró *“un recipiente metálico para conservar y proyectar, a presión, líquidos perfumados, que contiene cloruro de etilo u otro líquido propulsor mezclado con los perfumes”*. Cuatro años más tarde, el ingeniero noruego M. Eric Rotheim, patentó un dispositivo para aerosol con válvula precursor al actual, que se ajusta a los siguientes principios: 1) el propelente debe ser disolvente, y a su vez, generador de presión; 2) la pulverización debe conseguirse con la presión que el dedo ejerce sobre la válvula, quedando posteriormente el dispositivo cerrado herméticamente para sucesivas operaciones.

En 1931, Rotheim cede sus patentes a los ingenieros industriales estadounidenses Goodhu y Sullivan. No obstante, hasta 1942 no se lanzó comercialmente el invento, pero una vez introducido en el mercado, fue un gran éxito, naciendo así la industria del aerosol. El primer producto de aerosol comercializado por ambos estadounidenses fue un insecticida líquido, que utilizaba biclorobifluormetano como propelente. En 1949 el químico americano Edward Seymour [37] fabricó el primer spray relleno de pintura.

A finales de los años 1970, tras la publicación del informe Molina/Rowland [35], se activó una alerta de conciencia medioambiental sobre la rápida destrucción de la capa de ozono. Los aerosoles se convirtieron en el objetivo principal de políticos y periodistas, por el papel que se pensaba que los clorofluorocarburos (o CFC), usados a menudo como propelente, jugaban en la disminución del espesor de la capa superior de ozono. Más tarde se demostró que dichos componentes no eran los únicos responsables del fenómeno. La industria buscó alternativas a los clorofluorocarburos, desarrollando propelentes alternativos. El ingeniero Robert Abplanal [37], encontró la solución en los hidrocarburos solubles en agua como propelentes que sustituirían a los CFC's y acabarían con la problemática ambiental. Desde 1989, los aerosoles para el consumo no contienen clorofluorocarburos, excepto algún producto utilizado en medicina.

Desde entonces, el desarrollo de la industria del aerosol ha sido abrumador, pues existen gran variedad de productos en aerosol, sólo se necesita que el producto esté finamente pulverizado. Ya la producción mundial en 1962 [36] alcanzó unos 1.500 millones de unidades. La producción aumenta continuamente a un ritmo del 8-14% anual aproximadamente.

Los aerosoles poseen una gran cantidad de ventajas pese a sus precios algo elevados. Entre ellas se destacan:

- Su gran comodidad.
- Una conservación óptima del producto.
- La gran capacidad de dispersar el producto.
- La gran rapidez de aplicación.

4.4.2. COMPOSICIÓN DE LA PINTURA EN SPRAY

La pintura en spray, como cualquier otro tipo de pintura líquida, se compone de una mezcla de distintas sustancias. Dependiendo del fabricante y de la aplicación para la que esté diseñada el producto en concreto, la pintura del *spray* poseerá distintos disolventes, aglutinantes y pigmentos.

Los disolventes más comunes para la pintura en *spray* son el agua y el disolvente acrílico.

Es decir, uno de los tipos de pintura en *spray* que contienen ciertas series de marcas comerciales es básicamente pintura acrílica con ciertas propiedades distintas a los acrílicos convencionales.

Los pigmentos que componen la pintura en *spray* [29] son regularmente esmaltes o lacas acrílicas. Se emplean este tipo de pigmentos debido a su secado rápido y a su elevada resistencia, la cual varía con el tipo de color del pigmento.

5. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LA PÓLVORA DE USO RECREATIVO

5.1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA

El consenso entre la mayoría de corrientes de estudio concluye que la pólvora se inventó en China. Durante el mandato de la dinastía HAN [38], en el siglo III, un alquimista escribió un libro llamado "El libro del parentesco de los tres" en el cual advierte que la mezcla de algunas sustancias daba como resultado un producto explosivo. Dicho libro constituye la primera referencia escrita en la que se habla de la existencia de la pólvora. El proceso de mezclado era complicado y poseía mucho riesgo, de manera que los alquimistas agregaban ciertas sustancias para minimizar al máximo el riesgo de deflagración. En el siglo VIII, durante el mandato de la dinastía Tang ya se había establecido una fórmula bien definida para el proceso de fabricación de la pólvora. Los chinos utilizaron la pólvora negra con fines tanto armamentísticos como con fines recreativos, predominando los últimos fines, dado que también son los inventores de los castillos de fuegos artificiales.

Otras fuentes afirman que los verdaderos creadores de la pólvora fueron los árabes, quienes la consiguieron mezclando nitrato de potasio con otros productos químicos. La pólvora que conseguían, a diferencia de los chinos, sólo la utilizaron para crear artículos militares [39]. Sea como fuere, se puede asegurar que la aparición de la pólvora tuvo lugar entre los siglos VII y IX.

Todas las corrientes de estudio sí coinciden en que fueron los bizantinos y los árabes quienes introdujeron la pólvora en Europa, alrededor del año 1200. Dicho producto procedía de Oriente Próximo. La primera referencia escrita a la fabricación de la pólvora en Europa se encuentra en el libro "*Epistola de secretis operibus Artis et Naturae, et de nullitate Magiae*" del monje inglés Roger Bacon [40]. Según algunos historiadores fue el monje alemán Berthold Schwarz el primer europeo en emplear la pólvora como propulsor de un proyectil, a principios del siglo XIV. Para otros expertos en el tema, basándose en las crónicas del rey Alfonso XI de Castilla, los árabes ya habían empleado la pólvora con usos militares en el sitio de Algeciras, en el año 1343.

5.2. COMPOSICIÓN Y TIPOS DE PÓLVORA

La pólvora es una mezcla combustible [41] utilizada como propulsor de proyectiles de las armas de fuego y, con fines acústicos y visuales, en los fuegos pirotécnicos. La palabra pólvora se refiere concretamente a la conocida como pólvora negra. Inicialmente la pólvora negra estaba compuesta por un 75% de salitre o nitrato de potasio (KNO_3), un 15% de carbono (C) y un 10% de azufre (S), expresados en porcentajes en masa. Actualmente se utiliza principalmente en pirotecnia y en menor medida como propulsor de proyectiles.

Las pólvoras negras de uso recreativo se clasifican en tres grandes grupos atendiendo a su granulometría:

- Pólvoras vivas: tienen un tamaño de grano de 1 a 3mm, arden sin explosión y liberan una gran cantidad de humos en un corto periodo de tiempo.
- Pólvoras lentas: poseen un tamaño de grano entre 4 y 12mm, y arden más lentamente.
- Pólvoras progresivas: su tamaño de grano es superior a los 12mm, y su explosión aumenta con la altura que alcanza el proyectil en el que se encuentran.

La pólvora flash [42] fue inventada en el siglo XX y se emplea para producir pequeños petardos y cohetes, así como fuentes luminosas. Dicho tipo de pólvora contiene pequeñas virutas de aluminio que producen un efecto acústico y luminoso.

5.3. PÓLVORA PIROTÉCNICA RESPONSABLE DE LOS COLORES

En este trabajo se van analizar distintas muestras de pólvora negra utilizada en pirotecnia, centrando la atención en la pólvora utilizada para producir las diferentes posibilidades de color que maneja la industria pirotécnica. En la figura 15 [43] se representan los principales metales responsables para cada color en las conocidas como palmeras de los fuegos artificiales.

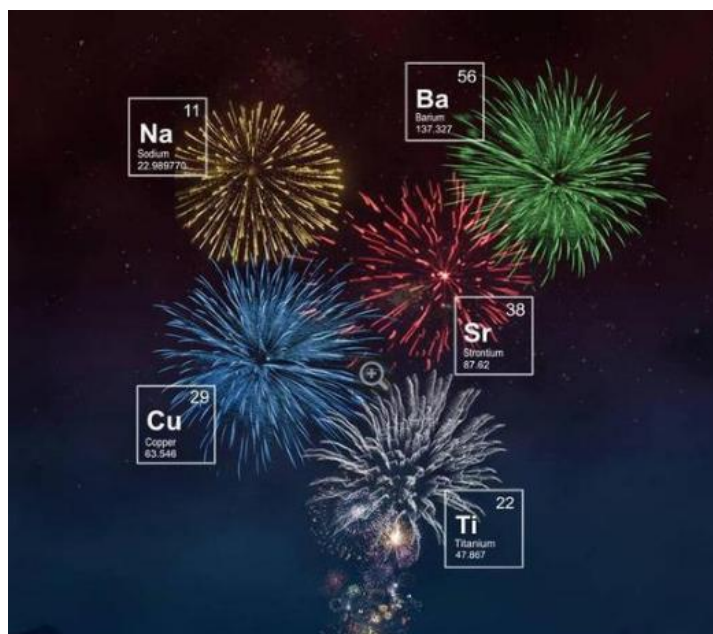


Fig. 15 Metales responsables de los colores pirotécnicos

Tabla 1 Metales responsables de los colores pirotécnicos

COLOR	METAL
Amarillos y dorados	Sodio (Na)
Verdes	Bario (Ba)
Azul	Carbonato de cobre o monoclورو de cobre (Cu) y el Cobalto (Co)
Rojo	Sales de Estroncio (Sr)
Blancos y plateados	Titanio (Ti)

En la tabla 1 se listan los metales responsables de los colores más comunes de la industria pirotécnica. Este tipo de pólvora se puede mostrar de dos formas bien distintas: pólvora en polvo y pólvora en pequeñas bolas de 1 cm de diámetro aproximadamente.

La pólvora que da lugar a los distintos colores pirotécnicos no está formada solamente por los metales presentados en la tabla 1, sino que existen otros elementos metálicos que confieren una serie de propiedades necesarias para el producto final [42]. Dichos elementos se listan en la tabla 2.

Tabla 2 Otros elementos presentes en la pólvora pirotécnica

OTROS ELEMENTOS	FUNCIÓN
Carbono (C)	Combustible
Azufre (S)	Da estabilidad a la mezcla
Salitre (KNO ₃)	Combustible
Magnesio (Mg)	Incrementa el brillo y la luminosidad
Antimonio (Sb)	Da el efecto glitter (halos de brillos)
Calcio (Ca)	Da más intensidad a los colores
Oxidantes (NaClO ₄) (NH ₄ NO ₃)	Producen el oxígeno para la combustión

6. MEDIDAS EXPERIMENTALES

La duración de cada irradiación con rayos X de las muestras analizadas ha sido de 200 segundos. Se trata de un tiempo adecuado para que los Rayos X de fluorescencia emitidos por las muestras irradiadas sean colectados por el detector y se pueda obtener el espectro de los elementos contenidos en la muestra. Este tiempo debe ser el mismo en todos los casos.

En cuanto a la distancia entre el detector de silicio y la muestra, se ha tomado 1cm como una distancia apropiada para la realización de los análisis. Para una posible comparación de los resultados, es muy importante que se respete en todos los ensayos de medida la distancia convenida.

6.1. ESTUDIO DE PINTURA AL ÓLEO

Se han analizado dos gamas de fabricantes distintos: "Óleos Goya" (*Titanlux*) y "Óleos Stanger" (*Stanger*).

Se han analizado doce colores distintos de los Óleos Goya, y veinticuatro de los Óleos *Stanger*. Para cada muestra, se dispone una tabla donde se listan los metales presentes en estas dos gamas de óleos. Se presentan con más detalles los resultados de los colores con un mayor contenido en metales.

Gracias al contacto con el laboratorio *Titán Arts* de *Titanlux* [44], se ha conseguido cierta información sobre la composición de los colores al óleo de la gama "Óleos Goya".

-MUESTRA 1: BLANCO TITANIO (ÓLEOS STANGER)

En la figura 16 y en la tabla 3 se presenta el espectro obtenido al analizar el color "Blanco Titanio" de la marca comercial *Stanger*.

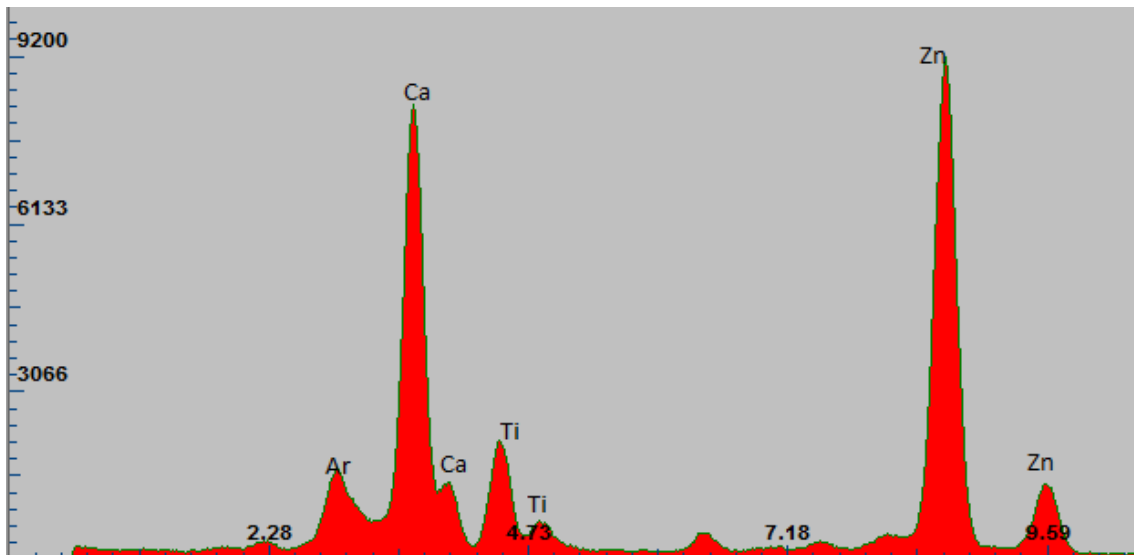


Fig. 16 Espectro del Blanco Titanio (Óleos *Stanger*)

Tabla 3 Metales presentes en el Blanco Titanio (Óleos *Stanger*)

ÓLEOS STANGER - BLANCO TITANIO			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Ca	3,65	8394	76697
Ca	3,98	1452	4398
Ti	4,46	2205	19726
Ti	4,85	743	2959
Zn	8,65	9204	107910
Zn	9,58	1429	13845

Como ocurrirá en las demás muestras, el argón aparece al estar presente en el aire seco atmosférico. En cuanto a la presencia de calcio, esta se debe a que el carbonato de calcio (CaCO_3) es uno de los extendedores más utilizados en la pintura al óleo. Se recuerda que un extendedor tiene como función la adhesión y unión de las partículas de pigmento dentro de la pintura.

En cuanto a los pigmentos, aparece el dióxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO), ambos son pigmentos que dan como resultado un blanco puro. En este color en concreto, como se observa tanto en la figura como en la tabla, el color está formado por más cantidad de óxido de zinc que de dióxido de titanio.

-MUESTRA 2: BLANCO (ÓLEOS GOYA)

En la figura 17 y en la tabla 4 se muestra el análisis realizado al color "Blanco" de los Óleos Goya.

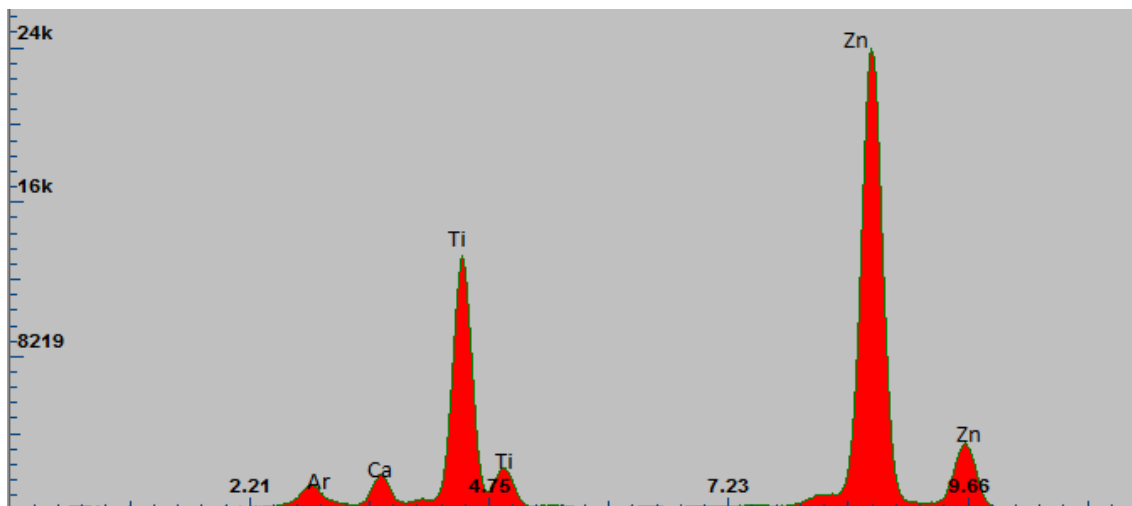


Fig. 17 Espectro del Blanco (Óleos Goya)

Tabla 4 Metales presentes en el Blanco (Óleos Goya)

BLANCO - ÓLEOS GOYA			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Ca	3,58	1989	13181
Ti	4,45	13653	143848
Ti	4,88	2352	14745
Zn	8,66	24662	306648
Zn	9,62	3697	40210

Esta segunda muestra analizada posee los mismos metales que la primera muestra, pero en cantidades muy diferentes debido a que se trata de blancos producidos por distintos fabricantes. Se vuelve a observar la presencia de calcio, pero esta vez en menor medida.

La coloración blanca vuelve a ser producida por el dióxido de titanio y por el óxido de zinc, siendo el zinc el elemento metálico con mayor presencia en la muestra.

-MUESTRA 3: TIERRA SOMBRA (ÓLEOS GOYA)

En la figura 18 y en la tabla 5 se van a mostrar los elementos metálicos presentes en el color Tierra Sombra de los Óleos Goya de Titanlux.

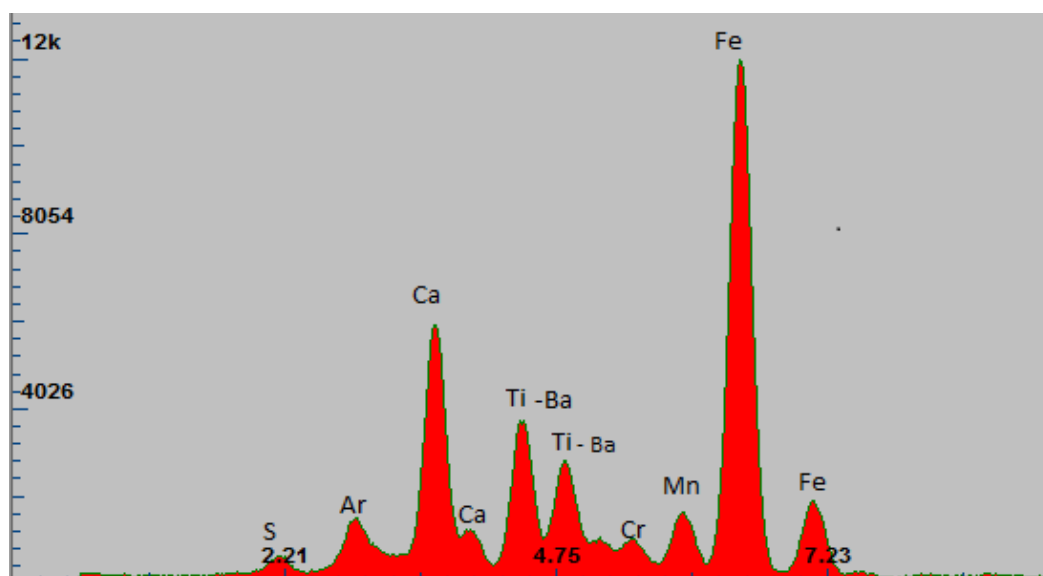


Fig. 18 Espectro del Tierra Sombra (Óleos Goya)

Tabla 5 Metales presentes en el Tierra Sombra (Óleos Goya)

TIERRA SOMBRA 78 - ÓLEOS GOYA			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
S	2,15	672	3898
Ca	3,6	5972	50208
Ca	3,94	1299	2568
Ti-Ba	4,43	3779	28357
Ti-Ba	4,83	2867	15683
Cr	5,45	1051	3069
Mn	5,9	1697	12546
Fe	6,42	12082	144237
Fe	7,08	1989	18559

Como en las muestras analizadas anteriormente, el calcio que aparece es debido al empleo de carbonato de calcio como extendedor para facilitar la adhesión de los pigmentos. Asimismo, aparece otro extendedor que es el sulfato de bario (BaSO_4). El pigmento empleado en dicho color es conocido como el "Tierra Sombra Tostada", el cual está formado por un 22% de SiO_2 , un 56% de Fe_2O_3 , un 14% de Al_2O_3 y un 8% de MnO_2 , según [44].

El dióxido de titanio también está presente en este color, pues dicho pigmento se utiliza como pigmento base al cual se adhieren el resto de pigmentos.

-MUESTRA 4: OCRE AMARILLO (ÓLEOS GOYA)

En la figura 19 y en la tabla 6 se muestra el análisis realizado al color Ocre Amarillo de los Óleos Goya:

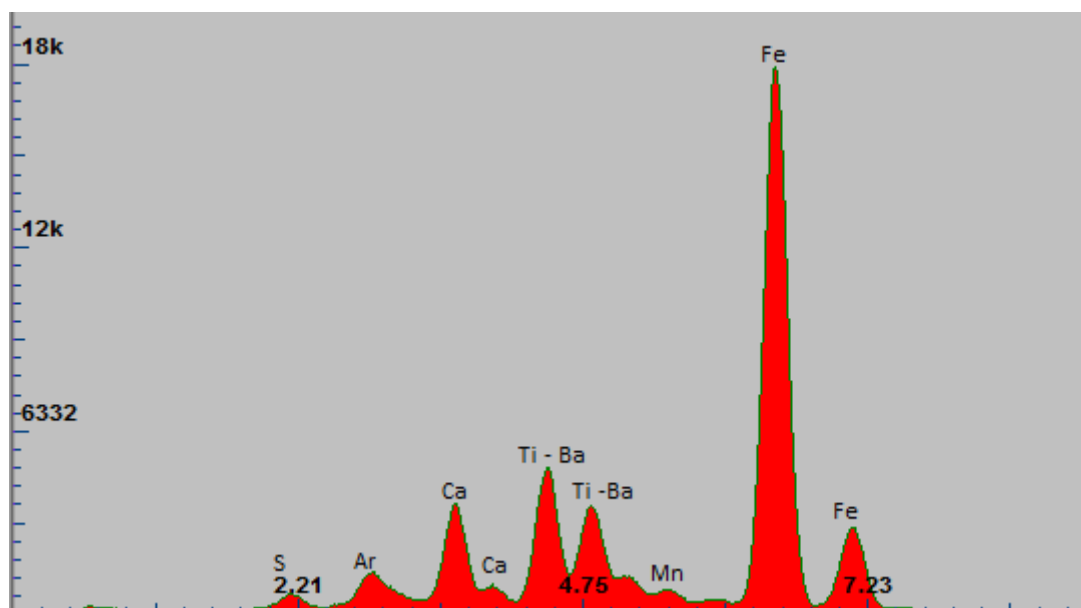


Fig. 19 Espectro del Ocre Amarillo (Óleos Goya)

Tabla 6 Metales presentes en el Ocre Amarillo (Óleos Goya)

OCRE AMARILLO 82 ÓLEOS GOYA			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
S	2,11	736	4166
Ca	3,6	3866	27069
Ti - Ba	4,43	5144	40167
Ti - Ba	4,81	3781	22099
Mn	5,9	906	2561
Fe	6,4	18999	224886
Fe	7,08	3061	31923

El color Ocre Amarillo es un derivado del color Tierra Sombra, con una pigmentación similar, pero con evidentes variaciones que lo convierten en un color más amarillento.

En la muestra analizada se observa el sulfato de bario y el carbonato de calcio como extendedores, y el hierro y el manganeso como los metales presentes en el pigmento "Tierra Sombra Tostada". A su vez, también aparece el pigmento base dióxido de titanio.

-MUESTRA 5: TIERRA SIENNA (ÓLEOS GOYA)

El color Tierra Sienna también es un derivado del color Tierra Sombra, siendo un color de tonalidad más rojiza que el Tierra Sombra. A continuación se presenta el análisis realizado sobre la muestra de dicho color:

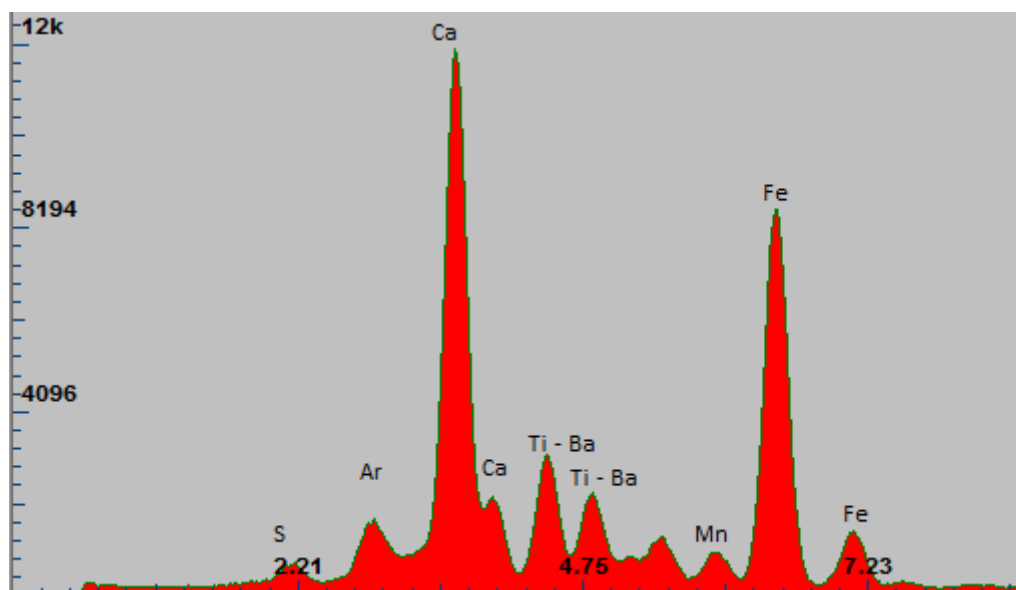


Fig. 20 Espectro del Tierra Sienna (Óleos Goya)

Tabla 7 Metales presentes en el Tierra Sienna (Óleos Goya)

TIERRA SIENNA 96 - ÓLEOS GOYA			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
S	2,17	762	4108
Ca	3,6	12293	112508
Ca	3,94	2216	3758
Ti - Ba	4,41	3154	21135
Ti - Ba	4,83	2332	11335
Cr	5,41	1373	6032
Mn	5,92	997	5957
Fe	6,42	8733	98186
Fe	7,1	1465	13899

Al tratarse un color derivado del pigmento "Tierra Sombra Tostada", es lógico que aparezcan picos bastante elevados de Fe, así como un pico más discreto de Mn.

Por otra parte, la presencia de S y Ba se debe al sulfato de bario, también conocido como barita. El carbonato de calcio es el otro extendedor empleado en la mezcla que compone dicho color.

En cuanto a la presencia de cromo, no se ha verificado su procedencia. Según las consultas realizadas al fabricante, es posible que se trate de un subproducto de la mezcla.

-MUESTRA 6: AZUL GOYA (ÓLEOS GOYA)

Esta muestra se trata de un azul marino oscuro. En la figura 21 se presentan los picos de los rayos X de fluorescencia emitidos por la muestra, y en la tabla 8 la interpretación de dichos picos.

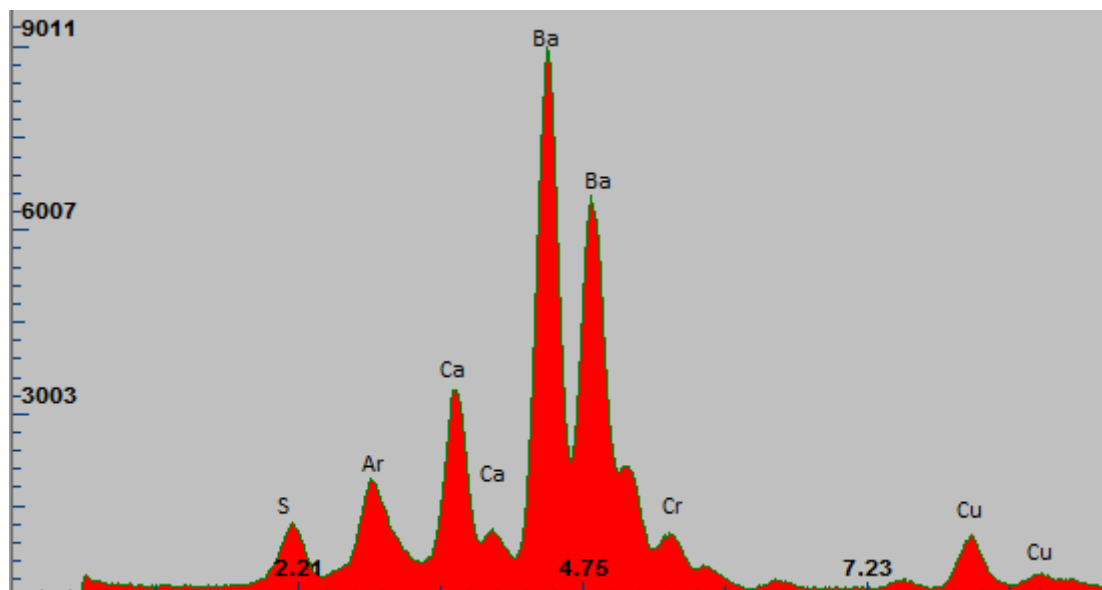


Fig. 21 Espectro del Azul Goya (Óleos Goya)

Tabla 8 Metales presentes en el Azul Goya (Óleos Goya)

AZUL GOYA - ÓLEOS GOYA			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
S	2,15	1253	11532
Ca	3,62	3436	26763
Ba	4,41	9014	75135
Ba	4,81	6612	42707
Cr	5,49	1071	3169
Cu	8,11	1049	8042

Como en el resto de las muestras analizadas de Óleos Goya, los extendedores empleados son el BaSO_4 (baritina) y el CaCO_3 (carbonato de calcio). Por ello, es razonable que en el análisis aparezca la presencia de S, Ca y Ba.

A diferencia de otras muestras, y al tratarse de un color oscuro, en la formulación de este color no se emplea el dióxido de titanio, que es el pigmento blanco por excelencia. Gracias a las consultas realizadas al fabricante [44], se sabe que el pigmento utilizado en este color es una ftalocianina de cobre. Por ello, se aprecia cierta cantidad de cobre. En cambio, la ftalocianina es un compuesto orgánico del cual no es posible hallar su composición debido a que los materiales orgánicos no son detectados por el equipo.

-MUESTRA 7: AZUL CELESTE (ÓLEOS GOYA)

Dicha muestra se trata de un azul claro. En la figura 22 y en la tabla 10 se presentan los elementos metálicos detectados tras el análisis de los rayos X de fluorescencia.

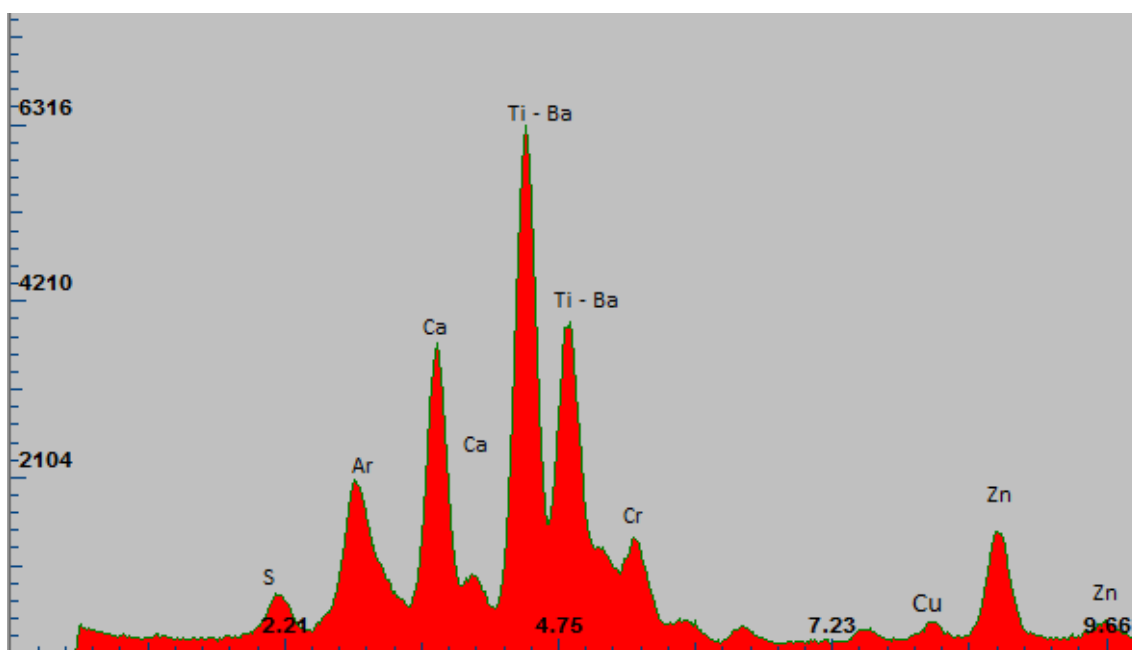


Fig. 22 Espectro del Azul Celeste (Óleos Goya)

Tabla 9 Metales presentes en el Azul Celeste (Óleos Goya)

AZUL CELESTE ÓLEOS GOYA			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
S	2,15	702	5453
Ca	3,62	3759	30585
Ca	3,94	969	1728
Ti - Ba	4,43	6317	51343
Ti - Ba	4,85	4009	25108
Cr	5,41	1407	4823
Cu	8,09	403	1861
Zn	8,68	1488	15999

Como ya es habitual, se detecta la presencia de sulfato de bario y de carbonato de calcio como extendedores o *fillers* cuya función es aglutinar y compactar las partículas de pigmento.

De la misma manera que el azul oscuro (Azul Goya), el pigmento utilizado para elaborar este color es la ftalocianina de cobre. La diferencia entre ambos colores radica en que este segundo color, al tratarse de un color pastel y más claro que el Azul Goya, contiene los dos pigmentos blancos mezclados con el pigmento azul oscuro. Dichos pigmentos blancos son el óxido de zinc y el dióxido de titanio.

-MUESTRA 8: AZUL PHTHALO (ÓLEOS STANGER)

El Azul Phthalo es un azul marino similar al Azul Goya de los Óleos Goya. Se va a analizar dicho color para poder compararlo con su homólogo de otro fabricante. En la figura 23 y en la tabla 10 se muestra la información obtenido a raíz del análisis de los rayos X de fluorescencia emitidos por la muestra.

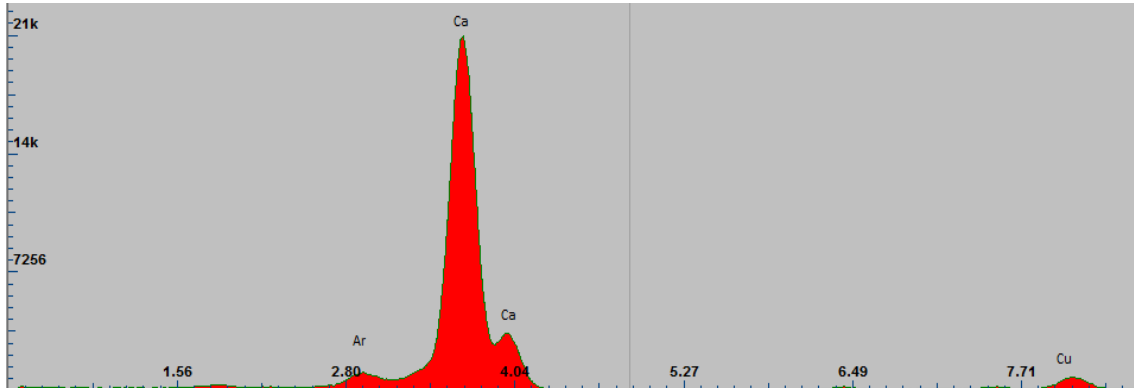


Fig. 23 Espectro del Azul Phthalo (Óleos Stanger)

Tabla 10 Metales presentes en el Azul Phthalo (Óleos Stanger)

ÓLEOLIDL - AZUL PHTHALO - 57			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Ca	3,65	21772	211887
Ca	3,98	3540	10882
Cu	8,05	887	8762

Como se observa en la figura y la tabla presentadas, la muestra de los Óleos *Stanger* contiene menos metales que su homóloga de *Titanlux*. Es decir, el fabricante *Stanger* utiliza mayor cantidad de componentes orgánicos en la fabricación de sus pinturas.

El calcio que aparece, al igual que en el resto de las muestras analizadas, es debido a que el carbonato de calcio es utilizado como extendedor o *filler*. En cuanto al cobre presente en la muestra, es debido al pigmento empleado por el fabricante *Stanger*, al igual que ocurría con los azules de *Titanlux*: se ha empleado la ftalocianina de cobre como pigmento azul.

-MUESTRA 9: VERDE VEJIGA (ÓLEOS GOYA)

El verde vejiga se trata de un verde medio que se acerca más al oscuro que al claro. En la figura 24 y la tabla 11 se presentan los resultados del análisis de la muestra de dicho color.

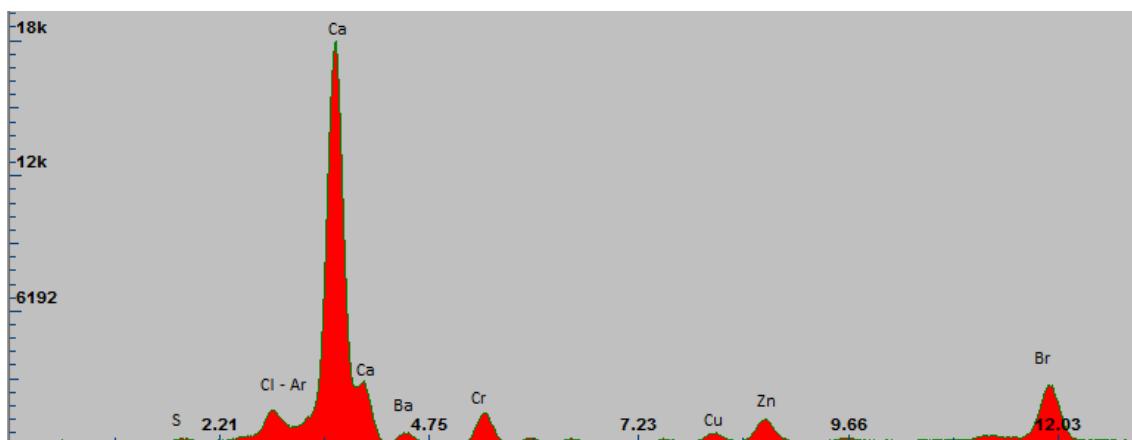


Fig. 24 Espectro del Verde Vejiga (Óleos Goya)

Tabla 11 Metales presentes en el Verde Vejiga (Óleos Goya)

VERDE VEJIGA 96 - ÓLEOS GOYA			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Cl-Ar	2,85	1707	10097
Ca	3,62	18580	174695
Ca	3,96	3035	5102
Cr	5,39	1573	15811
Cu	8,13	644	4498
Zn	8,7	1307	12960
Br	11,9	2824	32490
Br	13,23	574	3427

Según la información facilitada por el laboratorio *Titán Arts*, el pigmento verde empleado en la preparación de dicho color es una ftalocianina clorada y bromada. Esta es la razón por la cual se aprecia ciertas cantidades de cloro y bromo en el análisis. Como se observa en la tabla, el cloro posee prácticamente los mismos picos que el argón, por lo que se pueden confundir estos elementos. También se ha empleado el óxido de cromo verde (Cr_2O_3), que es el pigmento verde con mayor resistencia a los agentes externos.

Dicho color también necesita del pigmento blanco óxido de zinc (ZnO) para su preparación. En cambio, según ha informado el fabricante, para la formulación de dicho color no se emplea el dióxido de titanio.

En cuanto a los *fillers* o extendedores, se detecta la presencia del carbonato de calcio en gran cantidad, y del sulfato de bario en una menor cantidad.

-TABLAS COMPARATIVAS DE PINTURAS AL ÓLEO

En las tablas 12, 13, 14, 15 y 16 se presentan los componentes metálicos hallados en las muestras de pintura al óleo analizadas. Las tablas 12 y 13 muestran los resultados de los óleos de la marca *Titanlux*, mientras que las tablas 14, 15 y 16 muestran los de los Óleos *Stanger*. En estas tablas se pueden comparar los componentes de los distintos colores.

Tabla 12 TABLA COMPARATIVA 1 DE PINTURAS AL ÓLEO: ÓLEOS GOYA (seis primeros colores)

	BLANCO	AMARILLO LIMON	NARANJA	ROJO	VERDE VEJIGA	VIOLETA
S	poco	NO	SI	NO	poco	SI
Cl	NO	NO	NO	NO	SI	NO
Ca	SI	SI	SI	SI	SI	SI
Ti	SI	SI	SI	SI	NO	NO
Ba	poco	NO	SI	NO	poco	SI
Cr	NO	NO	SI	SI	SI	SI
Mn	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Fe	NO	SI	NO	NO	NO	NO
Cu	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Zn	SI	NO	NO	NO	SI	NO
Br	NO	NO	NO	NO	SI	NO
V	NO	poco	poco	poco	NO	poco
Bi	NO	SI	NO	NO	NO	NO

Tabla 13 TABLA COMPARATIVA 2 DE PINTURAS AL ÓLEO: ÓLEOS GOYA (seis colores restantes)

	AZUL CELESTE	AZUL GOYA	NEGRO MARFIL	TIERRA SOMBRA	TIERRA SIENNA	OCRE AMARILLO
S	SI	SI	SI	poco	poco	poco
Cl	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Ca	SI	SI	SI	SI	SI	SI
Ti	SI	NO	NO	SI	SI	SI
Ba	SI	SI	SI	poco	poco	poco
Cr	SI	SI	SI	SI	SI	NO
Mn	NO	NO	NO	SI	SI	SI
Fe	NO	NO	SI	SI	SI	SI
Cu	poco	SI	NO	NO	NO	NO
Zn	SI	NO	NO	NO	NO	NO
Br	NO	NO	NO	NO	NO	NO
V	poco	NO	NO	poco	poco	NO
Bi	NO	NO	NO	NO	NO	NO

Tabla 14 TABLA COMPARATIVA 3 DE PINTURAS AL ÓLEO: ÓLEOS STANGER (8 primeros colores)

	BLANCO ZN TI	BLANCO TI	AZUL ULTRA 16	AZUL PRUSSIA 17	AZUL COMPOSSE 46	AZUL PHTHALO	AZUL PEACOCK	AZUL COBALTO
Ca	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
Ti	SI	SI	NO	NO	NO	NO	NO	SI
Fe	NO	NO	NO	SI	NO	NO	NO	NO
Cu	NO	NO	NO	NO	NO	SI	NO	NO
Zn	SI	SI	NO	NO	NO	NO	NO	NO

Tabla 15 TABLA COMPARATIVA 4 DE PINTURAS AL ÓLEO: ÓLEOS STANGER (8 siguientes)

	VERDE ESMERALDA	VERDE VIRIDIAN	ROSA 30	NÁPOLES 29	NEGRO CARBÓN	GRIS TELCOPCOL OUR	AMARILLO LIMÓN	NARANJA
Ca	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
Ti	SI	NO	NO	SI	NO	SI	NO	NO
Fe	NO	NO	NO	NO	SI	NO	NO	NO
Cu	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Zn	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	NO

Tabla 16 TABLA COMPARATIVA 5 DE PINTURAS AL ÓLEO: ÓLEOS STANGER (8 restantes)

	VERMELLÓN	ROJO SCARLET	ROJO PÚRPURA	RAW UMBER	RAW SIENNA	BURNT UMBER	BURNT SIENNA	OCRE AMARILLO
Ca	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
Ti	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Fe	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI	SI
Cu	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Zn	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO

6.2. ESTUDIO DE LA PINTURA EN *SPRAY*

A continuación se van a presentar las muestras de pintura en *spray* analizadas en el laboratorio. La mayoría de los colores que se han analizado son colores de la marca comercial *Montana Colors*. También se ha analizado un blanco de la marca *Crafit* y otro blanco de la marca *Molotow-Flame*.

Como se ha procedido en el apartado anterior, inicialmente se estudian las muestras que poseen resultados más interesantes, y a continuación se procederá a presentar una tabla comparativa de todas las muestras analizadas.

-MUESTRA 1: BLANCO (gama Blue) (Molotow-Flame)

En la figura 25 y la tabla 18 se presenta los resultados del análisis de un blanco de la gama comercial *Flame Blue*. Dicho color posee un acabado mate.

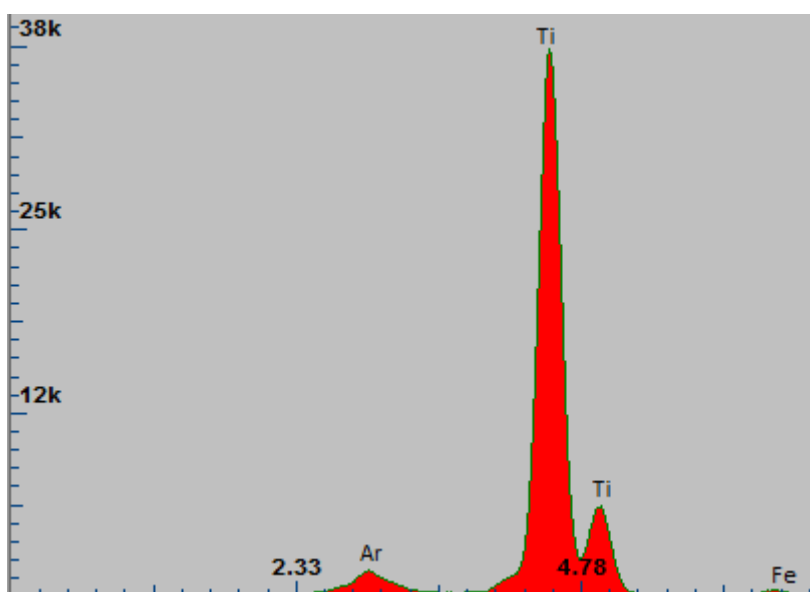


Fig. 25 Espectro del Blanco (Flame Blue)

Tabla 17 Metales presentes en el Blanco (Flame Blue)

BLANCO - FLAME BLUE			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Ti	4,49	38206	399606
Ti	4,93	6479	41207
Fe	6,43	548	4181

Como se puede observar, aparece una cantidad importante de titanio. La razón de un pico tan elevado es evidente, puesto que el dióxido de titanio es el pigmento blanco por excelencia.

La existencia de un pico mucho menor de hierro apenas tiene importancia.

-MUESTRA 2: BLANCO (Crafit)

Se trata de un blanco de acabado brillante y de una menor calidad que el que se acaba de analizar en la muestra 1. A pesar de ser un color producido por otro fabricante distinto, la composición hallada en el estudio de los rayos X de fluorescencia viene siendo prácticamente la misma.

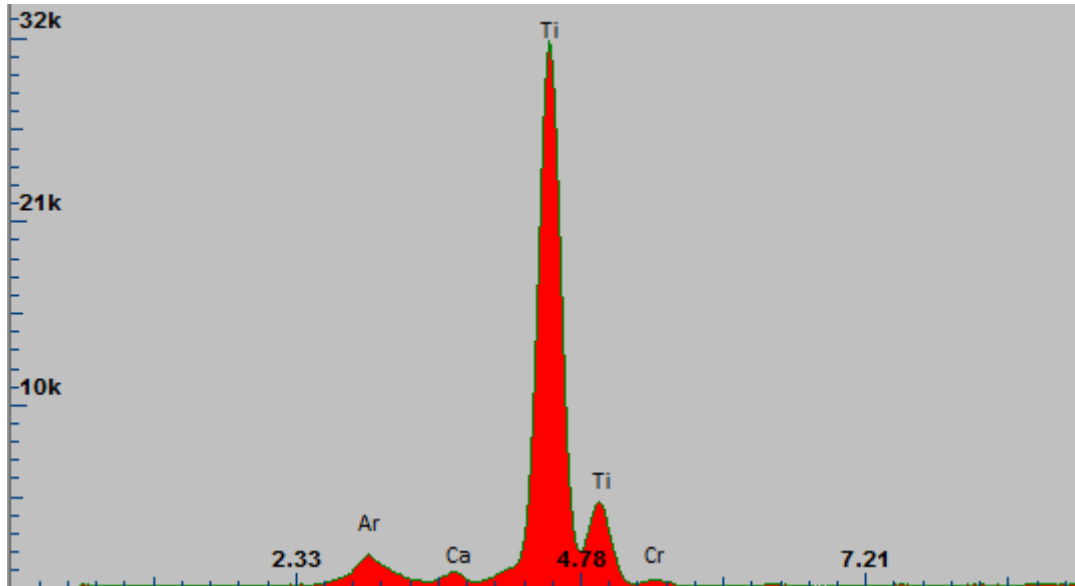


Fig. 26 Espectro del Blanco (Crafit)

Tabla 18 Metales presentes en el Blanco (Crafit)

BLANCO "CRAFIT"			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Ca	3,65	1090	5788
Ti	4,49	32790	353509
Ti	4,93	5227	30309
Cr	5,37	649	3452

Al tratarse de un blanco puro, es evidente que aparezca una gran cantidad de titanio, en forma de dióxido de titanio, que es el pigmento blanco por excelencia. El calcio es debido al extendedor carbonato de calcio, ampliamente utilizado en toda clase de pinturas. En cuanto al cromo, la cantidad que aparece es prácticamente despreciable, y además no resulta coherente su presencia en las pinturas de color blanco.

-MUESTRA 3: NEGRO BRILLANTE (gama Hardcore) (Montana Colors)

En la figura 27 y en la tabla 19 se presenta el análisis realizado sobre una muestra del color negro brillante, de la gama *Hardcore* de *Montana Colors*.

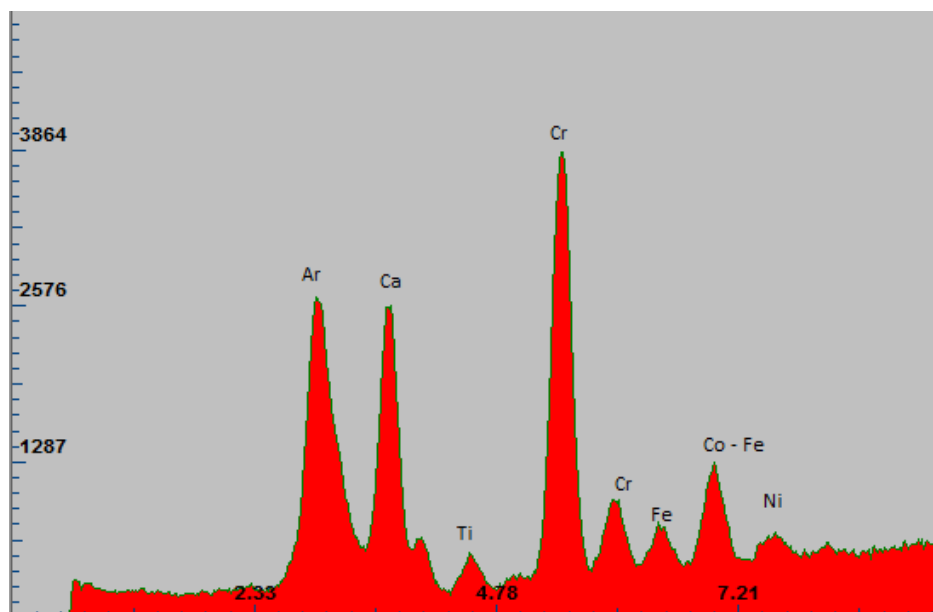


Fig. 27 Espectro del Negro Brillante (*Hardcore*)

Tabla 19 Metales presentes en el Negro Brillante (*Hardcore*)

NEGRO BRILLANTE - HARDCORE			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Ca	3,65	2615	21482
Ca	4,01	672	1366
Ti	4,49	551	3349
Cr	5,43	3865	40592
Cr	5,94	992	6469
Fe - Co	6,4	846	3365
Fe	6,95	1298	7852
Ni	7,57	720	3127

La presencia de cromo se debe a que el pigmento negro empleado es un óxido de cromo, hierro y níquel. Dicho pigmento es utilizado en las pinturas en *spray* debido a su elevado poder cubriente [45], así como su gran resistencia a las altas temperaturas.

En cuanto a la presencia de calcio, se debe al carbonato de calcio que se emplea como *filler* en la formulación de la mayoría de pinturas. El cobalto realiza una función relacionada con el secado de las pinturas en *spray*.

-MUESTRA 4: NEGRO MATE (gama Hardcore) (Montana Colors)

En la figura 28 y en la tabla 20 se presenta un color muy parecido al analizado en la muestra 3, pero con la diferencia del acabado, puesto que esta muestra se trata de un acabado mate y la anterior lo era brillante.

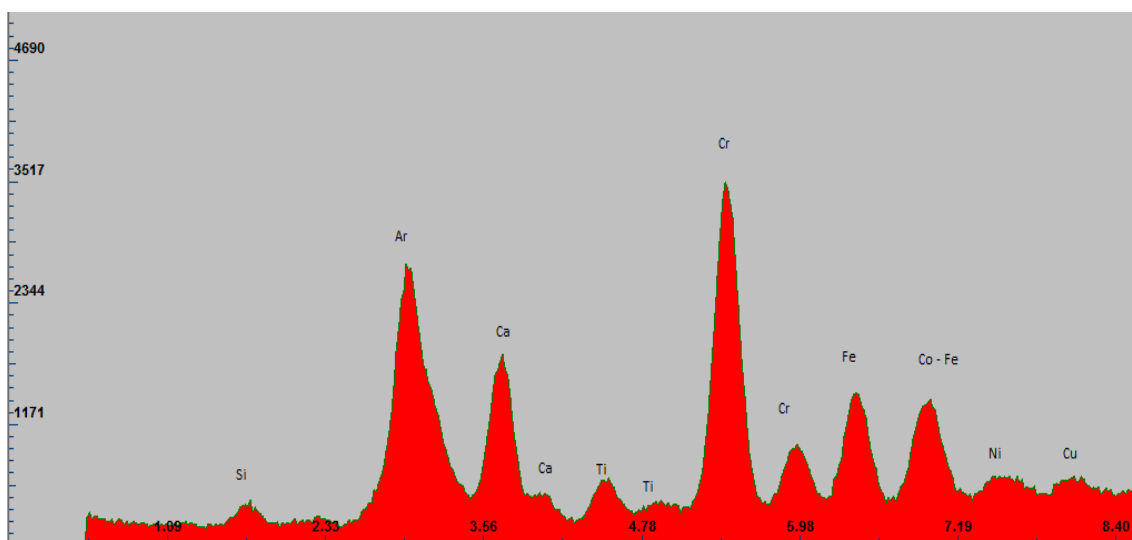


Fig. 28 Espectro del Negro Mate (Hardcore)

Tabla 20 Metales presentes en el Negro Mate (Hardcore)

NEGRO MATE - HARDCORE			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Si	1,73	443	1666
Ca	3,69	1860	13012
Ca	3,98	524	725
Ti	4,51	660	3487
Ti	4,91	442	862
Cr	5,41	3519	33865
Cr	5,96	989	5890
Fe	6,42	1486	12035
Fe - Co	6,98	1419	12251
Ni	7,65	683	2669
Cu	8,08	674	1400

El pigmento negro empleado es un óxido de cromo, hierro y níquel, siendo el cromo el elemento químico predominante. El uso de dicho pigmento está bastante extendido, debido a sus óptimas características frente a altas temperaturas, así como su elevado poder cubriente.

Por otra parte, el calcio aparece debido al carbonato de calcio empleado para aglutinar las partículas de pigmento. Se puede prácticamente despreciar el valor de cobre obtenido, ya que es un pico bastante bajo y según la investigación bibliográfica no aporta nada al color negro. De igual modo ocurre con el titanio y el silicio. El cobalto es empleado como un elemento de secado para determinados colores de las pinturas en *spray*.

-MUESTRA 5: AZUL OSCURO (gama Hardcore) (Montana Colors)

El color estudiado en la siguiente muestra es un azul marino oscuro, de acabado brillante al ser un color de la gama "Hardcore". En la tabla 21 y en la figura 29 se presenta los resultados del análisis de los rayos X de fluorescencia emitidos por la muestra.

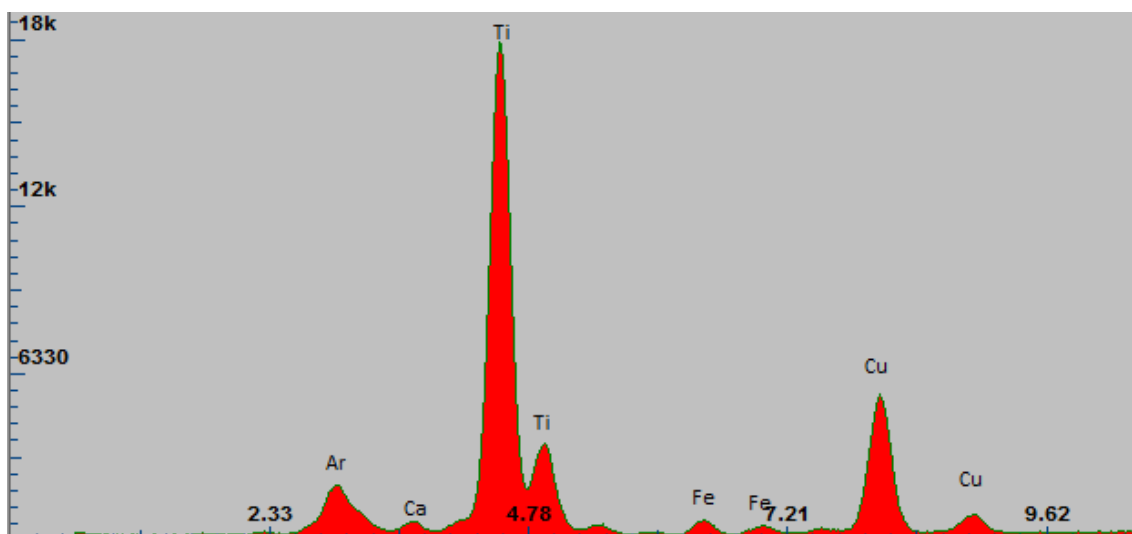


Fig. 29 Espectro del Azul Oscuro (Hardcore)

Tabla 21 Metales presentes en el Azul Oscuro (Hardcore)

AZUL OSCURO - HARDCORE			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Ca	3,71	809	2734
Ti	4,49	18995	198731
Ti	4,91	3789	20308
Fe	6,42	817	5626
Fe	6,98	609	4377
Cu	8,06	5607	65901
Cu	8,93	1100	7923

Dicho color ha sido obtenido mediante la mezcla del pigmento blanco dióxido de titanio con los pigmentos azules ftalocianina de cobre y ferrocianuro de hierro(III), por ello se detectan unos picos importantes para el Ti, el Cu y el Fe. Se deduce que la cantidad de ferrocianuro de hierro(III), también conocido como el Pigmento Azul de Prusia, es menor que la cantidad de la ftalocianina de cobre.

En cuanto a la presencia del calcio es debida al carbonato de calcio utilizado como elemento de unión entre las partículas de los pigmentos.

-MUESTRA 6: AZUL COBALTO (gama Water Based) (Montana Colors)

La muestra de azul cobalto se trata de un azul medio, ni muy claro ni muy oscuro. Pertenece a la gama de los *Water Based*, que son colores que se diluyen en el agua. El acabado del color es mate. A continuación se presentan los resultados del análisis.

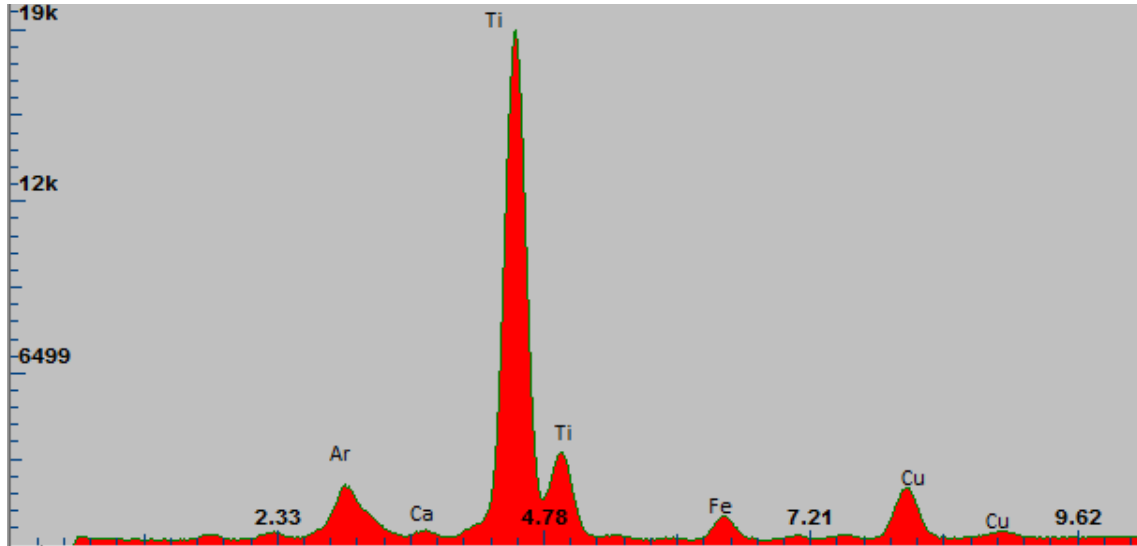


Fig. 30 Espectro del Azul Cobalto (Water Based)

Tabla 22 Metales presentes en el Azul Cobalto (Water Based)

AZUL COBALTO - WATER BASED			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Ca	3,69	619	2053
Ti	4,51	19500	207742
Ti	4,93	3626	21337
Fe	6,43	1135	8951
Cu	8,06	2254	19433
Cu	8,91	573	3011

La pigmentación del color analizado consiste básicamente en la mezcla de dos pigmentos azules con un pigmento blanco, dado que el pigmento azul empleado produce un color muy oscuro. El pigmento blanco empleado es el dióxido de titanio, mientras que los pigmentos azules son la ftalocianina de cobre y el ferrocianuro de hierro (III).

Como en el resto de los casos, el carbonato de calcio se emplea para mejorar la mezcla de los pigmentos.

-TABLAS COMPARATIVAS DE COLORES EN SPRAY

En las tablas 23, 24 y 25 se presentan los elementos inorgánicos presentes en las distintas pinturas en spray analizadas durante la realización del trabajo.

Tabla 23 - Tabla comparativa 1 de colores en spray

	AZUL ANDRÓMED	AZUL ARGO 94	AZUL OSCURO H	AZUL WAIMEA H	AZUL CLARO H	AZUL HYDRA 94	AZUL COBALTO	AZUL PHTHALO
Cl	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Mn	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Ca	SI	SI	SI	SI	NO	POCO	POCO	POCO
Ti	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
Cr	SI	NO	SI	NO	NO	NO	NO	NO
Fe	SI	SI	SI	NO	NO	SI	SI	POCO
Ni	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Cu	SI	SI	MUCHO	NO	SI	POCO	MUCHO	NO

Tabla 24 - Tabla comparativa 2 de colores en spray

	ROJO MERLOT H	ROJO CLARO H	MAGENTA H	BLANCO "CRAFIT"	BLANCO FLAME BLUE	AMARILLO UNICORNIO H
Cl	SI	NO	NO	NO	NO	NO
Mn	SI	NO	SI	NO	NO	NO
Ca	NO	NO	SI	SI	NO	NO
Ti	SI	SI	SI	SI	SI	SI
Cr	NO	MUCHO	NO	POCO	NO	NO
Fe	SI	SI	SI	NO	POCO	NO
Ni	NO	SI	NO	NO	NO	NO
Cu	NO	SI	NO	NO	NO	NO

Tabla 25 - Tabla comparativa 3 de colores en spray

	NEGRO 94	NEGRO MATE H	NEGRO BRILLANTE H	GRIS PERLA H	VERDE UFO H
Cl	NO	NO	NO	NO	SI
Mn	NO	NO	NO	NO	NO
Ca	SI	SI	SI	POC	SI
Ti	POCO	POCO	POCO	SI	SI
Cr	MUCHO	MUCHO	MUCHO	NO	NO
Fe	SI	SI	SI	SI	NO
Ni	POCO	SI	SI	NO	NO
Cu	POCO	NO	NO	NO	NO

6.3. ESTUDIO DE PÓLVORA

Las dos muestras de pólvora que se han analizado han sido cedidas por la Pirotecnia Valenciana de Llanera de Ranes [46].

-MUESTRA 1 DE PÓLVORA PIROTÉCNICA: Pólvora en polvo que produce el color verde

En la figura 31 y en la tabla 26 se muestran los resultados obtenidos a partir del análisis de los rayos X de fluorescencia emitidos por la muestra.

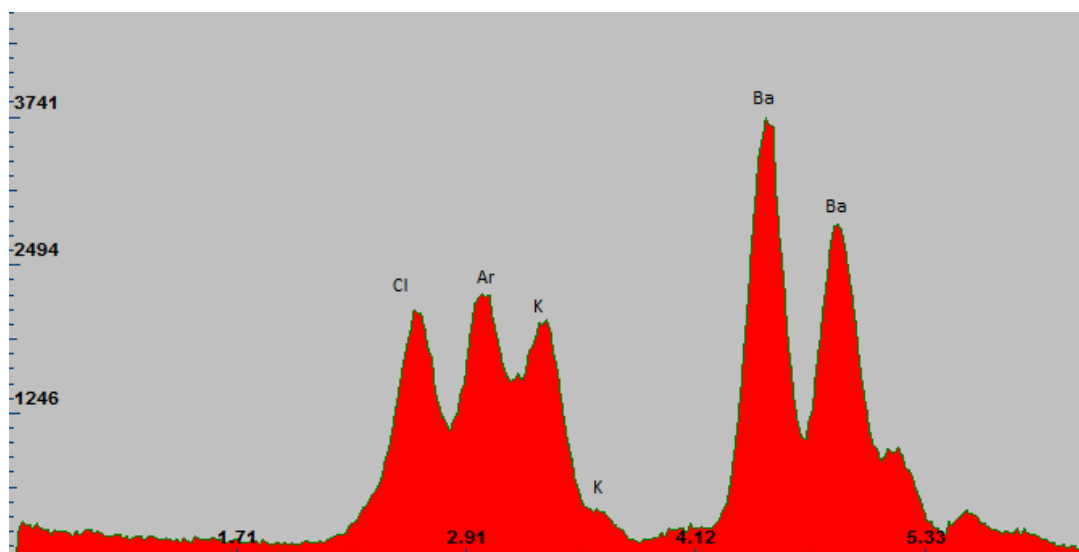


Fig. 31 Espectro de la pólvora en polvo que produce el verde

Tabla 26 Metales presentes en la pólvora en polvo que produce el verde

PÓLVORA EN POLVO - VERDE			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
Cl	2,63	2121	12330
K	3,33	2046	8494
K	3,58	443	361
Ba	4,48	3743	29981
Ba	4,86	2843	16110

El bario es el color responsable de la coloración verde de dicha pólvora de uso pirotécnico. En cuanto a la presencia de potasio, es debida a la introducción de salitre (KNO_3) en la mezcla. El salitre es el combustible que produce la explosión de un gran número de pólvoras de distintos tipos. En ciertas ocasiones se mezcla el cloro con el salitre, resultando un compuesto conocido como cloruro de potasa [42].

-MUESTRA 2 DE PÓLVORA PIROTÉCNICA: Pólvora en bola que produce el color rojo

En la figura 32 y en la tabla 27 se presentan los resultados del análisis de los rayos X de fluorescencia emitidos por esta segunda muestra de pólvora pirotécnica.

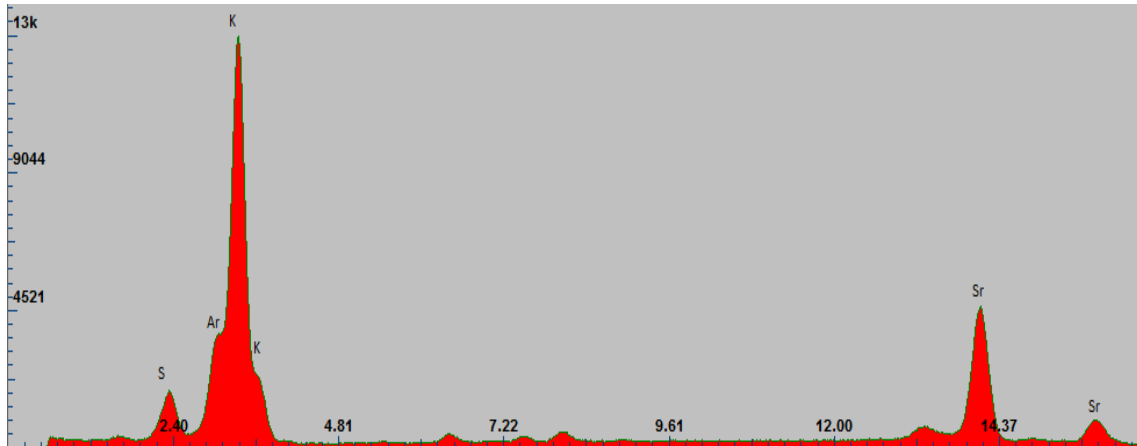


Fig. 32 Espectro de la pólvora en bola que produce el rojo

Tabla 27 Metales presentes en la pólvora en bola que produce el rojo

PÓLVORA EN BOLA - ROJO			
ELEMENTO	ENERGÍA (KEV)	ALTURA	ÁREA NETA
S	2,32	1905	16122
K	3,34	13568	107646
K	3,59	2498	1981
Sr	14,08	4710	64548
Sr	15,72	957	10969

Las sales de estroncio son las responsables de la coloración roja de esta pólvora pirotécnica.

En cuanto a la presencia del potasio, es debida a la incorporación del salitre (KNO_2) a la mezcla, el cual actúa como combustible de la pólvora. El azufre da una cierta estabilidad a la pólvora.

7. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado un análisis mediante Rayos X de fluorescencia en muestras de distintos tipos de pinturas, así como en muestras de pólvora en grano y en polvo responsables de los distintos colores pirotécnicos. Para contrastar los resultados de dicho análisis, se ha llevado a cabo una investigación bibliográfica para obtener información de los distintos materiales responsables de la coloración de las pinturas analizadas, así como de la pólvora de uso pirotécnico analizada en el laboratorio.

De dicha comparación con la información bibliográfica se concluye que el análisis por rayos X de fluorescencia es un método analítico válido para realizar un estudio cualitativo de la composición química. Además, se trata de un análisis sencillo, fácil y rápido de realizar.

El montaje dispuesto en el laboratorio no es capaz de detectar todos los elementos de la tabla periódica, en particular los materiales orgánicos y algunos metales pesados, pero dicha limitación no ha sido determinante en la realización del trabajo. Es decir, el montaje ha sido capaz de detectar los pigmentos y *fillers* más importantes de las muestras de pintura analizadas, así como el bario (Ba) y el estroncio (Sr) responsables de la coloración de las muestras de pólvora pirotécnica.

Entre los pigmentos de mayor importancia detectados destaca el dióxido de titanio, el óxido de zinc, el óxido de hierro (II) y (III). Entre los extendedores o *fillers* detectados destaca el carbonato de calcio y el sulfato de bario o baritina.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hollingsworth, M. (2008) "Historia Universal del Arte" Madrid: Susaeta.
- [2] Fernández Arenas, José (1996) "Introducción a la conservación del patrimonio y técnicas artísticas" Madrid: Ariel
- [3] Macarrón Miguel, A. M. (2014) "Conservación del patrimonio cultural" Madrid: Síntesis
- [4] Kaplan, I. (1970) "Física Nuclear", Madrid: Aguilar.
- [5] Trojek, T., Hložek, M. (2012) "X-ray fluorescence analysis of archaeological finds and art objects: Recognizing gold and gilding" Czech Technical University
- [6] Ródenas Diago, J. (2014) "Práctica 1: Análisis Espectroscópico mediante fluorescencia de Rayos X", Asignatura: Protección Radiológica, Departamento: DIQN, UPV.
- [7] <http://www.areatecnologia.com/ondas-electromagneticas.htm>
- [8] De La Peña, L. (2013) "Introducción a la Mecánica Cuántica". Ediciones Científicas Universitarias
- [9] <http://www.scienceinschool.org/es/2011/issue20/em>
- [10] <http://mednuclear.wikidot.com/interaccion-de-fotones-con-la-materia>
- [11] Ródenas Diago, J. (2003) "Introducción a la Ingeniería de la Contaminación Radiactiva". Valencia: Inter Técnica Ediciones.
- [12] Thomsen, V., Mercurio, D., Schatzlein, D. (2005) "Tutorial: Attenuation of X-Rays by Matter" en *Spectroscopy*, vol. 20, issue 9.
- [13] Carrasco, R. C. et al. (2000) "Métodos de Simulación Monte Carlo y sus aplicaciones". Valencia: Editorial UPV.
- [14] Fernández de Córdoba Castellá, P., Urchueguía Schölzel, J. F. (2007) "Fundamentos de Física Cuántica para Ingeniería". México: Limusa y Editorial UPV.
- [15] Ortega, X., Jorba, J. (1994) "Radiaciones ionizantes. Utilización y riesgos - Tomo I". Barcelona: Ediciones UPC.
- [16] Meyerhof, W. E. (1967) "Elements of Nuclear Physics". McGraw-Hill, Inc.
- [17] Markowicz, A (2002) "X-ray Physics" en *Handbook of X-ray Spectrometry*. Basel: Marcel Dekker.
- [18] Podgorsak, E. B. (2010) "Interactions of Photons with Matter" en *Radiation Physics for Medical Physicists*. Springer. <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-00875-7_7>

- [19] Goded, F., Serradell, V. "Teoría de Reactores y Elementos de Ingeniería Nuclear" JEN
- [20] Arai, T. (2006) "*Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*". Berlin: Springer.
- [21] Ródenas Diago, J. (2014) "Práctica 2: Detectores de yoduro sódico y germanio. Analizador multicanal (MCA)", Asignatura: Protección Radiológica, Departamento: DIQN, UPV.
- [22] Kleinknecht, K. (1986) "*Detectors for particle radiation*". Cambridge: Cambridge University Press.
- [23] AMPTEK Inc, (2007) "*Operating Manual of XR-100CR*". Bedford.
- [24] Pérez Gisbert, A. (2010) "Ingeniería del Medio Ambiente" Alicante: Club Universitario.
- [25] J. Ródenas, B. Juste, S. Gallardo, A. Querol (2016) "*APPLICATION OF THE MONTECARLO METHOD TO THE ANALYSIS OF DOSES AND SHIELDING AROUND AN X-RAY FLUORESCENCE EQUIPMENT*" en la *Radiation Shielding (ICRS-13) & 19th Topical Meeting of the Radiation Protection and Shielding Division of the American Nuclear Society (RPSD-2016)*, París.
- [26] Calvo Carbonell, J. (2009) "Pinturas y recubrimientos introducción a su tecnología." Madrid: Ediciones Díaz De Santos .
- [27] Schweigger, E. (2005) "Manual de pinturas y recubrimientos plásticos." Madrid: Ediciones Díaz De Santos.
- [28] Mayer, R. (1985) "Materiales y técnicas del arte." Massachusetts: Hermann Blume.
- [29] Madrid Vicente, A. (2015) "Formación profesional en pinturas y revestimientos." Madrid: Antonio Madrid Vicente Ediciones.
- [30] Lajo Pérez, R. (1990) "Léxico de arte" Madrid: Akal.
- [31] <https://fotomaniakos.wordpress.com/2013/02/06/que-es-la-luz-en-fotografia/>
- [32] https://es.wikipedia.org/wiki/C%C3%ADrculo_crom%C3%A1tico
- [33] Holt, E. B. (1987) "*A Documentary History of Art*" Nueva York: *Double and Company*.
- [34] Fischer, M. J. (1990) "*The Permanent Palette*" Mountain Lake Park, Maryland: *National Publishing Society*.
- [35] <https://es.wikipedia.org/wiki/Pulverizador>
- [36] <https://www.thoughtco.com/history-of-aerosol-spray-cans-1991231>
- [37] Kimberley A., Bridget E. (2012) "*World of Invention (Summary)*". Detroit: *Thomson Gale*.
- [38] Kelly, J. (2005) "*Gunpowder: Alchemy, Bombards, and Pyrotechnics: The History of the Explosive that Changed the World*" Nueva York: *Perseus Books Group*.

[39] Lorge, P. A. (2008), "*The Asian military revolution: from gunpowder to the bomb*" Cambridge: Cambridge University Press.

[40] Easton, S (1962) "*Roger Bacon and his Search for a Universal Science*" Oxford.

[41] <http://mundopirotecnica.blogspot.com.es/p/polvora.html>

[42] Martínez Rueda, M. (2009) "Arte de fabricar el salitre y la pólvora" Madrid: Maxtor.

[43] <http://www.quo.es/ser-humano/la-quimica-de-los-fuegos-artificiales>

[44] Contacto personal vía email con Francesc Guinart del laboratorio Titán Arts de Titanlux, sobre los "Óleos Goya". Dirección del correo electrónico: fguinar@titanlux.es

[45] <http://pigmentseller.es/2-5-black-inorganic-pigment.html>

[46] Contacto personal y cesión de distintas muestras por parte de Rafael Cebrián, técnico de la Pirotecnica Valenciana de Llanera de Ranes.

PRESUPUESTO

El Presupuesto, junto a la Memoria del Trabajo, son los documentos básicos que conforman el Trabajo de Final de Grado "Análisis de los distintos materiales responsables de la coloración de pinturas y pólvora pirotécnica mediante la aplicación de rayos X de fluorescencia".

Gracias al presente documento se va a estimar el coste de la ejecución del proyecto.

Debido a que se trata de un trabajo de investigación bibliográfica y análisis en el laboratorio, pero no de construcción, sólo se tendrá en cuenta las horas de trabajo del autor y el coste de los materiales empleados para la realización del proyecto.

1. UNIDADES FUNCIONALES

A continuación se van a presentar las unidades funcionales en las que el autor del proyecto ha separado la realización del trabajo. En la Tabla P1 se presentan las unidades funcionales en las que se ha dividido la realización del trabajo:

Tabla P1: Unidades Funcionales

Capítulo	Unidad Funcional
I	Aprendizaje de los conceptos básicos iniciales
II	Realización de medidas
III	Análisis e interpretación de las medidas
IV	Realización del proyecto

2. MEDICIONES

En las Tablas P2,P3, P4 y P5 se presentan las mediciones (horas) de las tareas desarrolladas en cada unidad funcional.

Tabla P2: Medición capítulo I: Aprendizaje de los conceptos básicos iniciales

Concepto	Unidad	Medición
Aprendizaje de los conceptos básicos	Horas	20
Manejo del software ADMCA	Horas	15
Total medida capítulo I	Horas	35

Tabla P3: Medición capítulo II: Realización de medidas

Concepto	Unidad	Medición
Preparación de las muestras a medir	Horas	10
Realización de las medidas en el laboratorio	Horas	40
Total medida capítulo II	Horas	50

Tabla P4: Medición capítulo III: Análisis e interpretación de los resultados

Concepto	Unidad	Medición
Tabulación de las áreas y picos de las muestras analizadas	Horas	55
Interpretación de los resultados	Horas	40
Total medida capítulo III	Horas	95

Tabla P5: Medición capítulo IV: Realización del proyecto

Concepto	Unidad	Medición
Preparación previa	Horas	16
Redacción	Horas	100
Impresión	Horas	2
Encuadernación	Horas	2
Total medida capítulo IV	Horas	120

Tabla P6: Medición del total de cada capítulo

Concepto	Unidad	Medición
Capítulo I	Horas	35
Capítulo II	Horas	50
Capítulo III	Horas	95
Capítulo IV	Horas	120
Total capítulos	Horas	300

3. CUADRO DE PRECIOS

3.1. CUADRO DE PRECIOS Nº1: PRECIO DE LOS MATERIALES

Para poder desarrollar y realizar el proyecto se ha necesitado materiales muy diversos, que agrupamos en cinco grupos:

- *Software*: programas informáticos empleados
- *Hardware*: ordenadores que se han utilizado.
- *Material fungible*: material básico para escribir: folios, bolígrafos, lápices...
- *Material de las muestras a analizar*: los distintos tipos de pintura y pólvora que se han analizado en el proyecto, así como los soportes materiales en los cuales se han preparado las muestras.
- *Instrumentos utilizados en el laboratorio*: son los instrumentos que se han empleado para el análisis de Rayos X de fluorescencia.

Tabla P7: Precios de las licencias de software

Concepto	Unidad	Medición (€)	Porcentaje de amortización	Precio total (€)
Licencia software ADMCA	Euros/unidad	2500	15%	375
Licencia software Microsoft Office Basic 2007	Euros/unidad	50,79	15%	7,62
Total				382,62€

Se ha considerado un porcentaje de un 15% para las licencias de los programas informáticos empleados para la realización del proyecto.

Tabla P8: Precios del hardware empleado

Concepto	Unidad	Medición (€)	Porcentaje de amortización	Precio total (€)
Ordenador de mesa empleado en el laboratorio	Euros/unidad	450	15%	67,5
Ordenador portátil del autor del proyecto	Euros/unidad	750	15%	112,5
Total				180€

Tabla P9: Precios del material fungible

Concepto	Precio unitario (€/unidad)	Cantidad	Precio total (€)
Material escaneado y fotocopiado	0,15	250	37,5
Folios	0,05	250	12,5
Bolígrafos	0,90	12	10,8
Total			60,8€

Tabla P10: Precios de la pintura en spray

Concepto	Precio unitario (€/unidad)	Cantidad	Precio total (€)
Spray 94 400 ml (<i>Montana Colors</i>)	3,40	6	20,40
Spray Hardcore 400 ml (<i>Montana Colors</i>)	3,10	10	31
Spray Water Based 250ml (<i>Montana Colors</i>)	5,50	2	11
Spray Flame Blue 400ml (<i>Flame-Molotow</i>)	3,00	1	3
Spray Crafit 250ml (<i>Crafit</i>)	2,4	1	2,5
Total			67,90€

Tabla P11: Precios de la pintura al óleo

Concepto	Precio unitario (€/unidad)	Cantidad	Precio total (€)
Pack 12 tubos de 100ml Óleos Goya (Titanlux)	35,90	1	35,90
Pack 24 tubos de 20ml Óleos <i>Stanger</i>	5,95	1	5,95
Total			41,85€

Tabla P12: Precios de las distintas pruebas de pólvora pirotécnica

Concepto	Precio unitario	Cantidad
Pólvora en polvo rojo	0 (cesión)	1
Pólvora en polvo verde	0 (cesión)	1
Pólvora en bola rojo	0 (cesión)	1
Total		0 €

Debido a que las distintas muestras de pólvora han sido cedidas por la Pirotecnia Valenciana de Llanera de Ranes, el coste total de las muestras pirotécnicas es de 0 euros.

En la tabla P13 se muestran los precios de los instrumentos empleados en el laboratorio. Debido a que los precios de los aparatos están facilitados por el fabricante en dólares, se ha realizado una transformación de divisa, aplicando el cambio consultado por el autor del proyecto para el día 23/8/17.

Por otra parte, dado que el departamento DIQN no ha adquirido dichos aparatos exclusivamente para la ejecución del proyecto, se ha tomado un porcentaje de amortización de un 15% del valor total de cada instrumento empleado.

Tabla P13: Precios de los instrumentos empleados en el laboratorio

Concepto	Unidad	Medición	Conversión a €	Precio en €	Porcentaje de amortización	Precio total (€)
Procesador multicanal PX4 (Amptek)	Dólares/unidad	5.950,00	1€ = 0,90 \$	5.340,00	15%	801
Tubo de Rayos X Eclipse III (Amptek)	Dólares/unidad	5.950,00	1€ = 0,90 \$	5.340,00	15%	801
Detector XR-100CR (Amptek)	Dólares/unidad	2.950,00	1€ = 0,90 \$	2.648,00	15%	397,2
Total						1999,2€

En la tabla P14 se muestra el cuadro de precios nº1, que coincide con el conjunto de los materiales empleados. La suma de todos los materiales resulta ser de DOS MIL SETECIENTOS TREINTA Y DOS EUROS CON TRENTA Y SIETE CÉNTIMOS.

Tabla P14: Cuadro de precios nº1: Materiales Empleados

Concepto	Unidad	Medición
Licencias softwares	€	382,62
Hardware empleado	€	180
Material fungible	€	60,8
Muestras pintura en spray	€	67,90
Muestras pintura al óleo	€	41,85
Muestras de pólvora	€	0
Instrumentos empleados	€	1999,2
Total Materiales		2732,37€

3.2. CUADRO DE PRECIOS Nº2: PRECIO DE LA MANO DE OBRA

En la tabla P15 se presenta el cuadro de precios nº2: Mano de Obra. Se ha considerado un precio unitario de 20 euros la hora para el autor del proyecto.

Tabla P15: Cuadro de precios nº2: Mano de Obra

Concepto	Unidad	Precio unitario	Cantidad
Ingeniero de la Energía	€/hora	20	300
Total Mano de Obra			6.000€

4. PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN MATERIAL

Se va a calcular el Presupuesto Total sumando los presupuestos parciales mostrados a lo largo de los capítulos anteriores. En la tabla P16 se muestra el resultado:

Tabla P16: Presupuesto Total de Ejecución Material

Concepto	Medición
Materiales empleados	2.732,37€
Mano de obra	6.000€
Presupuesto Total de Ejecución Material	8.732,37€

5. PRESUPUESTO TOTAL DE EJECUCIÓN POR CONTRATA

Dicho presupuesto se puede calcular añadiendo al Presupuesto Total de Ejecución Material el precio que corresponde a los Gastos Generales y al Beneficio Industrial. Para realizar el cálculo, se ha considerado que los Gastos Generales corresponden con un 13% del Presupuesto Total de Ejecución Material y que el Beneficio Industrial corresponde con un 6% del Presupuesto Total de Ejecución Material.

Tabla P17: Presupuesto Total de Ejecución por Contrata

Concepto	Medición
Presupuesto Total de Ejecución Material	8.732,37€
Gastos Generales (13%)	1.135,21€
Beneficio Industrial (6%)	523,94€
Presupuesto Total de Ejecución por Contrata	10.391,52€

6. PRESUPUESTO BASE DE LICITACIÓN

El Presupuesto Base de Licitación se calcula añadiendo al Presupuesto Total de Ejecución por Contrata el IVA, el cual actualmente es un 21%, tal y como se muestra en la tabla P18:

Tabla P18: Presupuesto Base de Licitación

Concepto	Medición
Presupuesto Total de Ejecución por Contrata	10.391,52€
IVA (21%)	2.182,22€
Presupuesto Base de Licitación	12.573,74€

De este modo, el Presupuesto Base de Licitación asciende a la cantidad de: DOCE MIL QUINIENTOS SETENTA Y TRES EUROS CON SETENTA Y CUATRO CÉNTIMOS.

Si además se consideran unos honorarios facultativos del 7% del Presupuesto Base de Licitación, el Presupuesto Total será el mostrado en la tabla P19:

Tabla P19: Presupuesto Total

Concepto	Medición
Presupuesto Base de Licitación	12.573,74€
Honorario Facultativo (7%)	880,16€
Presupuesto Total	13.453,90€

Así, el Presupuesto Total asciende a una cantidad de: TRECE MIL CUATROCIENTOS CINCUENTA Y TRES EUROS CON NOVENTA CÉNTIMOS.