

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD  
DEL CUSCO**

**FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**“CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE  
PIGMENTOS EN LAS CERÁMICAS INCA DEL RECINTO  
QOTAKALLI CUSCO-PERU”**

**TESIS PARA OPTAR TÍTULO PROFESIONAL DE QUÍMICO**

**PRESENTADO POR:**

**Br. WILBER HUAHUASONCCO CONDORI**

**ASESOR:**

**Ing. CARLOS ESPINOZA SANTOYO**

**CUSCO-PERU**

**2019**

**TESIS FINANCIADA POR FONDECYT**

## AGRADECIMIENTOS

A lo largo de mi formación profesional he tenido la oportunidad de conocer muy buenas personas, profesores, amigos y compañeros, quienes han contribuido en mi formación profesional. Mis más profundos agradecimientos a ellos. En especial a las personas que han estado conmigo en el desarrollo de esta tesis.

A mi asesor, Ing. Carlos Espinoza, quien, gracias a su profesionalismo, amplia experiencia, paciencia y su grandiosa amistad me ayudó a terminar este trabajo de tesis.

A la Dra. Lyda La Torre Riveros y Dr. Dino Lucio Quispe, por haberme dado la oportunidad y puesto la confianza en mí, para formar parte del proyecto "**Determinación del grado de corrosión y composición química de los artefactos Inkas mediante métodos electroquímicos**" investigación financiada por FONDECYT. También a ellos por haberme transmitido sus conocimientos, experiencias y la pasión por la investigación.

Al Dr. Antonio Domenech Carbó, por haberme acogido durante dos meses de estancia en su grupo de investigación ELCHER Valencia-España. Por su paciencia al momento de enseñarme el uso de las técnicas electroanalíticas aplicadas a los análisis de materiales arqueológicos.

Al Dr. Adolfo la Rosa Toro, por haberme brindado la facilidad y el apoyo durante los análisis con el microscopio Raman, en su grupo de Investigación Electroquímica Aplicada UNI-Lima.

A mis padres, por estar siempre en mi lado, por sus palabras, su apoyo incondicional en todo momento, mis eternos agradecimientos a ellos.

Finalmente agradezco a FONDECYT por haber financiado este proyecto de tesis.

## RESUMEN

En el presente trabajo, se ha puesto en práctica la electroquímica del estado sólido, como una técnica analítica complementaria, para caracterizar y obtener información químico-mineralógica de los pigmentos en las cerámicas arqueológicas de Qotakalli. Utilizando para ello la metodología de la voltamperometría de micropartículas.

Para dicho estudio se han utilizado 10 fragmentos de cerámicas, provenientes del complejo arqueológico Qotakalli, asociados a diferentes pisos de excavación y contextos históricos (Cerámicas Inca Inicial, Inca Clásico, Inca de transición, Inca Colonial).

Los estudios de laboratorio se iniciaron con caracterizaciones morfológicas, elementales y mineralógicas de los pigmentos en las cerámicas, utilizando instrumentación de microscopia electrónica de barrido con EDX y espectroscopia Raman.

Las caracterizaciones electroquímicas se realizaron siguiendo la metodología de la voltamperometría de micropartículas en un Potenciostato/Galvanostato, en una celda electroquímica de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se ha utilizado grafito comercial, electrodo auxiliar de platino y electrodo de referencia de Ag/AgCl, sumergidos en una solución buffer Acetato/Ácido acético 0.1 M a pH 4.74. Las señales se registraron con técnicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de onda cuadrada.

Entre los resultados más importantes se muestran las identificaciones químicas y mineralógicas de los pigmentos de las cerámicas, generalmente compuestos por hierro y manganeso, las mismas que están en fases de hematita, goethita, magnetita, limonita, para los pigmentos rojos, ramdesllita y groutita para los pigmentos de color negro. Los voltamperogramas obtenidos muestran señales con procesos de reducción y oxidación para los minerales y elementos químicos de Fe y Mn.

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>1</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>2</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>5</b>
<b>INDICE DE IMÁGENES Y GRÁFICOS</b> .....	<b>6</b>
<b>INDICE DE TABLAS</b> .....	<b>10</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>11</b>
<b>PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA</b> .....	<b>12</b>
<b>DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA</b> .....	<b>12</b>
<b>FORMULACIÓN DEL PROBLEMA</b> .....	<b>13</b>
<b>JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	<b>13</b>
<b>OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN</b> .....	<b>14</b>
<i>a) OBJETIVO GENERAL</i> .....	<i>14</i>
<i>b) OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i> .....	<i>14</i>
<b>HIPOTESIS</b> .....	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>15</b>
1. MARCO TEORICO CONCEPTUAL.....	15
1.1. ANTECEDENTES .....	15
1.2. RECINTO ARQUEOLÓGICO DE QOTAKALLI .....	17
1.3. CERÁMICAS Y PIGMENTOS ARQUEOLÓGICAS .....	18
1.4. TECNICAS INSTRUMENTALES .....	21
1.5. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE ELECTROQUÍMICA .....	26
1.6. TECNICAS VOLTAMPEROMÉTRICAS .....	31
1.7. TÉCNICAS VOLTAMPEROMÉTRICAS DE ANÁLISIS .....	35
1.8. VOLTAMPEROMETRIA DE MICROPARTÍCULAS .....	39
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>43</b>
2. METODOLOGÍA-PARTE EXPERIMENTAL.....	43
2.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN .....	43

2.2.	VARIABLES .....	43
2.3.	ÁMBITO DE ESTUDIO: LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA.....	44
2.4.	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	45
2.5.	MUESTRAS Y TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS .....	46
2.6.	MATERIALES Y EQUIPOS DE INVESTIGACIÓN .....	47
2.7.	PROCEDIMIENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS.....	48
2.8.	CARACTERIZACIONES ELECTROQUÍMICAS .....	52
<b>CAPÍTULO III.....</b>		<b>62</b>
3.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	62
3.1.	ESTADO INICIAL Y CARACTERIZACIÓN ARQUEOLÓGICA DE LAS MUESTRAS .....	62
3.2.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDX) .....	65
3.3.	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	72
3.4.	ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS.....	80
a)	<i>VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.....</i>	80
b)	<i>VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA PARA EL ELECTRODO DE GRAFITO.....</i>	82
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>94</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>		<b>95</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>		<b>96</b>
<b>APENDICE.....</b>		<b>101</b>

## ABREVIATURAS

- **VMP:** Voltamperometría de micropartículas.
- **MEB:** Microscopio electrónico de barrido.
- **EDX:** Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.
- **C.A:** Complejo Arqueológico.
- **PIA:** Proyectos de investigación Arqueológica.
- **HAc:** Ácido acético.
- **Ac:** Acetato.
- **CV:** Voltamperometría cíclica (Cyclic Voltamperometry).
- **SWV:** Voltamperometría de onda cuadrada (Square Wave Voltamperometry).
- **CCD:** Dispositivo de carga acoplado (Charge coupled device).
- **ESW:** Amplitud de onda cuadrada.
- **TEM:** Microscopio electrónico de transmitancia (Transmission Electron Microscopy).
- **XRD:** Difracción de Rayos X (X-ray diffraction).
- **$\Delta$ SW:** Altura del escalón o etapa de potencial.

## INDICE DE IMÁGENES Y GRÁFICOS

### IMÁGENES

Imagen 1: Complejo Arqueológico de Qotakalli .....	18
Imagen 2: Muestras de Fragmentos, Cerámicas no diagnosticas de Qotakalli utilizadas en este trabajo .....	46
Imagen 3: Fragmento de cerámica A4, pertenece al recinto 19, profundidad - 0.98 metros..	48
Imagen 4: Microscopio electrónico utilizado UPR-Rio de Piedras..	49
Imagen 5: Análisis con Microscopia MEB-EDX, muestra A1. Fuente UPR-Rio de Piedras.	50
Imagen 6: Equipo de Microscopio de Espectroscopia Raman utilizado en el presente trabajo .....	51
Imagen 7: Puntos de análisis para el pigmento rojo. ....	51
Imagen 8: Espectro Raman obtenido para el pigmento A8- Rojo. ....	51
Imagen 9: Grafitos comercial, marca PROGRESSO 8911/2.....	52
Imagen 10: Potenciostato/Galvanostato 128N, marca AUTOLAB, software NOVA 2.1.....	54
Imagen 11: Proceso de limpieza de grafito (Pulido) en lámina de Lijar (nuevros).....	54
Imagen 12: Pigmento sustraído de la cerámica A8.Rojo .....	55
Imagen 13: Limpieza del electrodo de trabajo sobre una hoja de papel.....	56
Imagen 14: Electrodo de trabajo modificado con pigmento a analizar, muestra A8 rojo .....	56
Imagen 15: Celda Electroquímica utilizada en los experimentos.....	57
Imagen 16: Pigmentos analizados de la muestra A4. ....	60
Imagen 17: Micrografía de pigmento rojo A8, b) Espectro EDX.....	66
Imagen 18: Micrografías de pigmentos a) A3 rojo, b) A5 rojo, c) A7 negro, d) espectro EDX del pigmento negro muestra A7. ....	67
Imagen 19: Micrografías de pigmentos a) A1 rojo, c) A4 negro, d) A10 rojo, b) espectro EDX del pigmento rojo muestra A1.....	69
Imagen 20: Micrografías de pigmentos a) A2 negro, c) A2 crema, b) y d) espectros EDX de los pigmento rojo y crema para la muestra A2. ....	71

## GRÁFICOS

Gráfico 1: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM) ).....	21
Gráfico 2: Representación de diferentes tipos de dispersión. ....	24
Gráfico 3: Representación Raman: Stokes, Anti Stokes y Railegh. ....	24
Gráfico 4: Representación esquemática de un equipo Raman.....	25
Gráfico 5: Celda electrolítica.....	27
Gráfico 6: Doble capa eléctrica formada en la superficie del electrodo. ....	28
Gráfico 7: Figura de un sistema para la voltamperometría.....	31
Gráfico 8: Representación esquemática de la estructura del electrodo de grafito. La y Lc, denotan longitudes. ....	32
Gráfico 9: Curva i: F(E) Voltamperograma de barrido lineal de la reducción de una especie A, para dar un producto P . Fuente: (Skoog et al., 2001) .....	35
Gráfico 10: Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de Pt en el seno de una disolución 1 mM de $K_3Fe(CN)_6$ en KCl 0,10 M. Velocidad de barrido 10 mV/s cuando el barrido de potenciales se inicia a -0.5 V respecto al electrodo de Ag/AgCl saturado en dirección de potencial positivo .....	36
Gráfico 11: Voltamperometría de onda cuadrada, donde $E_{sw}$ = Amplitud de onda cuadrada, $\Delta_{sw}$ = Altura del escalón o etapa del potencial, $t$ = periodo o tiempo de repetición del impulso. ....	38
Gráfico 12: Picos de oxidación (anódica) para la determinación de Cadmio y Cobre. ....	39
Gráfico 13: Intersección de la zona de tres fases, electrodo sólido-muestra sólida- electrolito de disolución. ....	41
Gráfico 14: representación esquemática de la reducción de óxido de plomo (II) .....	42
Gráfico 15: Mapa cartográfica de la ubicación.....	44
Gráfico 16: Voltamperograma cíclico para un electrodo de grafito, en HAc/Ac 0.1 M a PH: 4.7, Velocidad de barrido de potencial 50 mV/s.....	58
Gráfico 17: Voltamperogramas de onda cuadrada parte a) catódica Y b) anódica. Electrodo modificado con pigmento negro de la cerámica en HAc/Ac 0.1 M a PH: 4.7, velocidad de barrido de potencial 10 mV/s.....	59
Gráfico 18: Voltamperograma cíclica para el electrodo de grafito modificado con la muestra A7 negro. En medio HAc/Ac 0.1 M a pH: 4.7, Velocidad de barrido de potencial 50 mV/s. Donde C (Catódico) y A (Anódico).....	60

Gráfico 19: Voltamperogramas de onda cuadrada parte a) anódica (A) Y b) catódica (C). Electrodo modificado con pigmento negro de la cerámica A7 en HAc/Ac 0.1 M a PH: 4.7, velocidad de barrido de potencial 10 mV/s, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. ....	61
Gráfico 20: Espectros Raman, se muestra la composición mineralógica de diferentes pigmentos en distintas regiones a) A8 negro, b) A8 rojo. ....	73
Gráfico 21: Espectros Raman, se muestra la composición mineralógica de diferentes pigmentos en distintas regiones a) A3 rojo, b) A7 negro. ....	76
Gráfico 22: Espectros Raman, se muestra la composición mineralógica de diferentes pigmentos en distintas regiones a) A1 rojo, b) A4 negro. ....	78
Gráfico 23: Espectros Raman, se muestra la composición mineralógica de diferentes pigmentos en distintas regiones a) A2 crema, b) y A2 negro. ....	78
Gráfico 24: Barridos de Voltamperometría cíclica para la limpieza y activación del electrodo de grafito en solución buffer HAc/Ac 0.1 M. Velocidad de barrido 0.25 V/s, 10 ciclos de escaneo. ....	80
Gráfico 25: Voltamperograma cíclico para el electrodo de grafito en solución buffer HAc/Ac 0.1 M. Velocidad de barrido 0.05 V/s, 2 ciclos de escaneo. ....	81
Gráfico 26: Voltamperograma anódico de onda cuadrada para el electrodo de grafito en solución buffer HAc/Ac 0.1 M. Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial iniciado a -1 V en dirección positiva ....	82
Gráfico 27: Voltamperograma catódico de onda cuadrada para el electrodo de grafito en solución buffer HAc/Ac 0.1 M. Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial iniciado a 1.5 V en dirección positiva. ....	82
Gráfico 28: Voltamperograma anódico, muestra A7. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. ....	83
Gráfico 29: Voltamperograma catódico, muestra 87. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V. amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. ....	84
Gráfico 31: Voltamperograma característico para la reducción de hematíta. Obtenido mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial en dirección negativa. ....	85
Gráfico 32: Voltamperograma característico para la reducción de hematíta. Obtenido mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de	

Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial en dirección positiva. ....	86
Gráfico 33: Voltamperograma característico para la reducción de Ramdesllita. Obtenido mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial en dirección negativa.....	87
Gráfico 34: Voltamperograma anódico característico para la oxidacion del Mn II. Obtenido mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial en dirección positiva. ....	88
Gráfico 35: Muestra A7 rojo a). Voltamperograma catódico y b) Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. ....	89
Gráfico 36: Muestra A7 Negro. a) Voltamperograma catódico y b) Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. ....	90
Gráfico 37: Muestra A10 Rojo. a) Voltamperograma catódico y b) Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. ....	91
Gráfico 38: Muestra A4 Negro. a) Voltamperograma catódico y b) Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. ....	92
Gráfico 39: Muestra A2 crema. Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. ....	93

## INDICE DE TABLAS

TABLA 1: CARACTERÍSTICAS DE LOS MINERALES DE HIERRO .....	19
TABLA 2: CONDICIONES DE ANÁLISIS PARA LA TÉCNICA DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA. ....	58
TABLA 3: CONDICIONES DE ANÁLISIS PARA LA TÉCNICA DE VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA. ....	59
TABLA 4: RESULTADOS DEL ANÁLISIS ARQUEOLÓGICO PARA CADA FRAGMENTO DE CERÁMICAS ESTUDIADAS. ....	62
TABLA 5: COMPOSICIÓN ELEMENTAL (WT %) DETERMINADO A TRAVÉS DE EDX EN LOS PIGMENTOS EN LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA INICIAL. ....	66
TABLA 6: COMPOSICIÓN ELEMENTAL (WT %) DETERMINADO A TRAVÉS DE EDX EN LOS PIGMENTOS EN LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA CLÁSICO .....	68
TABLA 7:: COMPOSICIÓN ELEMENTAL (WT %) DETERMINADO A TRAVÉS DE EDX EN LOS PIGMENTOS EN LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA DE TRANSICIÓN. ....	70
TABLA 8: COMPOSICIÓN ELEMENTAL (WT %) DETERMINADO A TRAVÉS DE EDX EN LOS PIGMENTOS EN LAS CERÁMICAS DEL PERIODO COLONIAL. ....	70
TABLA 9: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS PIGMENTOS PARA DIFERENTES REGIONES DE LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA INICIAL E IDENTIFICACIÓN DE PICOS SEGÚN LAS BANDAS PRINCIPALES DE VIBRACIÓN (CM-1) DONDE (S) FUERTE, (M) MEDIO Y (W) DÉBIL. ....	72
TABLA 10: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS PIGMENTOS PARA DIFERENTES REGIONES DE LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA CLÁSICO E IDENTIFICACIÓN DE PICOS SEGÚN LAS BANDAS PRINCIPALES DE VIBRACIÓN (CM-1), DONDE (S) FUERTE, (M) MEDIO Y (W) DÉBIL .....	75
TABLA 11: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS PIGMENTOS PARA DIFERENTES REGIONES DE LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA DE TRANSICIÓN E IDENTIFICACIÓN DE PICOS SEGÚN LAS BANDAS PRINCIPALES DE VIBRACIÓN (CM-1), DONDE (S) FUERTE, (M) MEDIO Y (W) DÉBIL .....	77
TABLA 12: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS PIGMENTOS PARA DIFERENTES REGIONES DE LAS CERÁMICAS DEL PERIODO COLONIAL E IDENTIFICACIÓN DE PICOS SEGÚN LAS BANDAS PRINCIPALES DE VIBRACIÓN (CM-1), DONDE (S) FUERTE, (M) MEDIO Y (W) DÉBIL. ....	79
TABLA 13: POTENCIALES ANÓDICOS EN LAS CARACTERIZACIONES DE PIGMENTOS DE LAS CERÁMICAS.....	83
TABLA 14: POTENCIALES CATÓDICOS EN LAS CARACTERIZACIONES DE PIGMENTOS DE LAS CERÁMICAS.....	84

## INTRODUCCIÓN

La importancia de estudiar los pigmentos de las cerámicas arqueológicas en la cultura andina, no solo se fundamenta en el contenido expresivo, sino también en los componentes que constituyen.

La química como ciencia básica e indispensable, interviene a fondo, describiendo los componentes que constituyen los pigmentos de las cerámicas. La información analítica permite la comprensión histórica, profundiza el conocimiento de sus características, aporta información valiosa acerca de materias originales, procedimientos de preparación y otros.

También ayuda a comprender y determinar: dataciones, técnicas de producción, establecimiento de rutas comerciales, corrientes migratorias, establecimiento de posibles pautas de expansión cultural y/o tecnológica en las sociedades antiguas.

En este contexto existen una amplia variedad de técnicas analíticas que se utilizan para obtener diferentes tipos de información, como la espectroscopia Raman, técnica que permite obtener información mineralógica y la microscopia electrónica de barrido que permite obtener información de la composición química.

En los últimos años, el desarrollo de la electroquímica del estado sólido con la metodología denominada voltamperometría de micropartículas y aplicando diferentes técnicas (voltamperometría cíclica, voltamperometría de onda cuadrada y otros) se han incorporado como técnicas fundamentales e innovadores para el análisis de los pigmentos en las cerámicas.

Esta técnica se basa en el registro del comportamiento electroquímico de un conjunto de micropartículas sólidas inmovilizadas sobre un electrodo inerte en contacto con un electrolito. Las respuestas voltamperométricas del sistema permiten la obtención de información cualitativa y cuantitativa sobre la composición química, especiación y entorno estructural de las especies electroactivas analizadas.

## **PLANTEAMIENTO DE PROBLEMA**

### **DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA**

Las investigaciones arqueológicas dedicadas al campo de las cerámicas, así como sus componentes (pigmentos, pastas) presentan una serie de limitaciones al momento de obtener información analítica, estructural, especiaciones, entre otros. En principio, la toma y preparación de las muestras implican la destrucción o modificación de los componentes, alterando el material arqueológico original. Es claro que no todas las técnicas analíticas son destructivas, como las instrumentales, sin embargo, requieren de una elevada especialización y la mayoría de equipos no se encuentran en nuestro país o cuentan con un acceso limitado.

Razón por la cual se buscan técnicas analíticas cada vez más sencillas, de bajo costo, reproducibles y amigables con ambiente sin deteriorar o alterar los componentes del material arqueológico.

Recientes investigaciones demuestran que las técnicas electroquímicas con la denominada voltamperometría de micropartículas, son técnicas analíticas adecuadas para los diferentes estudios de las cerámicas arqueológicas y sus componentes, y son técnicas analíticas complementarias a otras técnicas instrumentales.

Este trabajo de tesis busca caracterizar la composición química y mineralógica de los pigmentos en cerámicas de Qotakalli, poniendo en práctica la metodología de la voltamperometría de micropartículas, contrastando los resultados con técnicas instrumentales (Espectroscopia Raman y Microscopia Electrónica de Barrido con analizador EDX).

## **FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

¿Será posible caracterizar la composición química y mineralógica de los pigmentos en las cerámicas Inca, del recinto Qotakalli, haciendo el uso de técnicas electroquímicas?

## **JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

El presente proyecto de tesis se justifica:

- a.** En el Perú y a nivel internacional no se reportan estudios con técnicas electroquímicas de los pigmentos en cerámicas del complejo arqueológico Qotakalli.
- b.** El estudio y aplicación de las técnicas electroquímicas, como la espectroscopia Raman, y la microscopia electrónica permitirá caracterizar de manera exacta y coherente los componentes de los pigmentos en las cerámicas.
- c.** Este proyecto de tesis impulsará el desarrollo de la electroquímica en estudios arqueológicos del Perú.
- d.** Actualmente se tiene la necesidad de relacionar el conocimiento de las ciencias básicas con el conocimiento de las ciencias sociales (arqueología).

## **OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

### **a) OBJETIVO GENERAL**

1. Caracterizar la composición química y mineralógica de los pigmentos en las cerámicas del recinto Qotakalli, haciendo el uso de técnicas electroquímicas e instrumentales.

### **b) OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Realizar el análisis químico y mineralógico mediante técnicas electroquímicas de Voltamperometría cíclica y Voltamperometría de onda cuadrada.
2. Contrastar la presencia de pigmentos en las cerámicas Inca con técnicas instrumentales de análisis elemental y mineralógica, como microscopia electrónica de barrido con EDX (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X) y espectroscopia Raman.
3. Realizar el análisis correspondiente de los resultados.

## **HIPOTESIS**

El uso de las técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica y la Voltamperometría de onda cuadrada aplicando metodología de voltamperometría de micropartículas, así como las técnicas instrumentales de Espectroscopia Raman y Microscopia Electrónica de barrido, permiten caracterizar la composición química y mineralógica de los pigmentos en las cerámicas del Recinto Arqueológico Qotakalli.

## CAPÍTULO I

### 1. MARCO TEORICO CONCEPTUAL

#### 1.1. ANTECEDENTES

##### 1.1.1. ANTECEDENTES INTERNACIONALES

Los estudios de objetos arqueológicos y obras de arte de gran importancia histórica, demandan una constante búsqueda de técnicas analíticas cada vez más sencillas, potentes, de bajo costo, reproducibles y sobre todo técnicas que no alteren los objetos históricos y artísticos. Para este tipo estudios hay una serie de técnicas ya conocidas como la microscopia electrónica, difracción de rayos X, espectroscopia Raman y otros que son de carácter complementario.

A lo largo de los últimos tiempos se han desarrollado nuevas técnicas analíticas a partir de la denominada electroquímica del estado sólido, utilizando la metodología de voltamperometría de micropartículas (F. a. M. Scholz, B., 1994).

El origen de la voltamperometría de micropartículas data de los años 70 y 80. Posteriormente Scholz (Fritz Scholz & Lange, 1992) y colaboradores desarrollaron la voltamperometría de redisolución anódica, basada en los registros de voltamperogramas de redisolución anódica de iones (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).

Tras estos primeros trabajos la voltamperometría de micropartículas se ha convertido en un campo de investigación creciente y fundamental, permitiendo así el estudio de minerales, pigmentos inorgánicos, materiales sintéticos inorgánicos, como también productos orgánicos y de síntesis (Rice & McCreery, 1989) (Fritz Scholz & Lange, 1992).

Esta metodología fue implementada, especialmente en el campo de la arqueología y restauración, por el investigador Antonio Dómenech y colaboradores (M. T. Doménech-Carbó & Osete-Cortina, 2016), con el objetivo de obtener información de tipo fisicoquímico y analítico (estudio de minerales, pigmentos y corrosión) de diferentes artefactos históricos del continente europeo.

Cabe destacar el trabajo “Electrochemical identification of metal ions in archaeological ceramic glazes by stripping voltammetry at graphite/polyester composite electrodes“ Investigación donde se ha usado electrodo de grafito y poliéster para poder determinar iones metálicos de las cerámicas arqueológicas, dicho estudio fue respaldado con técnicas de caracterización de superficie SEM, TEM, XRD, espectroscopía Raman (A Doménech-Carbó et al., 2002).

También es importante mencionar uno de los trabajos más importantes “On-line database of voltammetric data of immobilized particles for identifying pigments and minerals in archaeometry, conservation and restoration (ELCHER database)” base de datos que proporciona voltamperogramas de pigmentos y minerales analizados en muestras puras, esta base de datos también proporciona espectros IR, Espectros Raman, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido (SEM) Y TEM. Esta herramienta es fundamental como referencia en los distintos estudios de objetos arqueológicos, objetos artísticos entre otros (Antonio Doménech-Carbó et al., 2016).

Trabajos como “Electrochemical Determination of the Fe(III)/Fe(II) Ratio in Archaeological Ceramic Materials Using Carbon Paste and Composite Electrodes” (Domenech-Carbo, Sanchez-Ramosa, et al., 2001) “Electrochemistry of iron oxide pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite–polyester composite electrodes” donde se identificaron minerales y pigmentos de tierra presentes en objetos arqueológicos, son investigaciones fundamentales para tomar como referencia en trabajos similares y aplicados a otros tipos de materiales arqueológicos (Antonio Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Gimeno-Adelantado, et al., 2001).

También se han encontrado estudios en el continente asiático, como la investigación de Yusheng (Niu, Sun, Xu, Cong, & Wang, 2014) denominado, “Applications of electrochemical techniques in mineral analysis”, donde se muestra la aplicación de técnicas electroquímicas de voltamperometría, potenciometría, espectroscopia de impedancia electroquímica y coulumbimetría para el análisis de minerales en los artefactos arqueológicos de dicho país.

### **1.1.2. ANTECEDENTES NACIONALES**

En Perú y países latinoamericanos no se han encontrado estudios de electroquímica aplicados al estudio de pigmentos en cerámicas de la cultura andina. Sin embargo, existen trabajos de análisis arqueométrico con instrumentación clásica, aplicados a las cerámicas y metales de distintas geografías del Perú, como los diferentes trabajos del Instituto Francés de Estudios Andinos (Hocquenghem & Vetter Parodi, 2005). Investigaciones con fluorescencia de rayos X (análisis químico cualitativo), microscopia óptica (análisis de minerales y petrográficos).

También se ha encontrado un trabajo de análisis arqueométrico de metales, desarrollado en el IPEN (Instituto Peruano de Energía Nuclear) "Estudio arqueométrico de piezas metálicas

provenientes del museo Inca-UNSAAC. Informe Científico Tecnológico”, estudio donde se caracterizaron metales con difracción de rayos X (XRD) y microscopia electrónica de barrido (SEM). (Olivera, López, Solís, Gutiérrez, & Santiago, 2010)

En la ciudad del Cusco la Dirección Desconcentrada de Cultura, es la institución pública encargada que realiza estudios de laboratorio de los objetos arqueológicos de los diferentes proyectos de investigación arqueológica (PIA). Los análisis de laboratorio son muy generales y rutinarios, apoyados por instrumentos de fluorescencia de rayos X y microscopia petrográfica.

## **1.2. RECINTO ARQUEOLÓGICO DE QOTAKALLI**

Qotakalli es uno de los centros de la Arqueología Cusqueña, se encuentra ubicado en el distrito de San Sebastián, al sureste de la ciudad del Cusco y a la margen derecha del río Watanay. Este complejo está conformado por 85 estructuras de plantas rectangulares (*imagen 1*), divididas por una calle principal, 3 secundarias y 27 pasajes transversales (Trujillo, 2017). Con diferentes áreas de diversas actividades, área de culto, taller de joyería, taller de cerámica a menor escala, áreas de vivienda.

Desde el año 2013, se ha venido investigando y recuperando mediante la Dirección Desconcentrada de Cultura Cusco, con el objetivo de encontrar toda la información histórica y Arqueológica acerca de este monumento.

Los resultados preliminares vienen cambiando la concepción inicial de este monumento. Las investigaciones arqueológicas demuestran que desde el tiempo del incanato el área fue ocupado por la gente común y corriente (mano especializada en diferentes artes) de la costa, la sierra y la selva (Trujillo, 2017).

A la llegada de los españoles el centro fue abandonado, esto se demuestra por la destrucción de las estructura y cerámicas fragmentadas dispersas en todo el piso del recinto, posteriormente se reocupó la zona con la reconstrucción de recintos sobre los escombros de la primera ocupación (Trujillo, 2017).

El proceso de las reocupaciones se manifiesta en materiales de diferentes contextos históricos, Inca Inicial, Inca clásico, transición de Inca a colonial y colonial. (Trujillo, 2017).



*Imagen 1: Complejo Arqueológico de Qotakalli.*

*Fuente: Ministerio de Cultura-Cusco.*

### **1.3. CERÁMICAS Y PIGMENTOS ARQUEOLÓGICAS**

#### **1.3.1. CERÁMICAS**

Las cerámicas arqueológicas se definen como artefactos antiguos que fueron producidos a partir de sedimentos, partículas de pastas arcillosas. Tras ser moldeados permiten obtener una forma insólita y creativa según su utilidad (Amazo, 1986) y luego su posterior cocción a altas temperaturas (400-700 °C). Las producciones de las cerámicas en las culturas antiguas tenían como objetivos cumplir funciones de almacenamiento, ornamental, decorativas, representativas, entre otros.

La importancia del estudio de las cerámicas radica en que estas aportan información sobre las sociedades que las elaboraron (Paco Fernandez, 2014). El conocimiento permite la posibilidad de estudiar el desarrollo de las tradiciones tecnológicas y estilísticas a lo largo de amplios periodos de tiempo, evaluando los efectos del cambio social, político y económico en un grupo de individuos del pasado, también constituye un importante indicador cronológico (Paco Fernandez, 2014).

#### **1.3.2. PIGMENTOS EN CERÁMICAS**

Los pigmentos se definen como sólidos coloreados de orígenes orgánicos e inorgánicos con tamaños que varían desde 0.003 hasta 0.005 micras de diámetro, con áreas superficiales de

70 a 90 m<sup>2</sup>/g, estas partículas poseen propiedades de color, opacidad y tamaño de partícula (Mayahuel, 2003). En este trabajo solo se estudiará algunos pigmentos de origen inorgánico.

Los pigmentos inorgánicos usados para la decoración de las cerámicas arqueológicas generalmente estaban compuestos por zeolitas, cuarzo, minerales encontrados en el ambiente geológico (carbonatos, sulfatos, minerales de titanio, minerales de manganeso, óxidos metálicos e hidróxidos) (Mayahuel, 2003).

Es importante mencionar los pigmentos relacionados al hierro y manganeso, ya que dichos elementos eran más conocidos y de mayor accesibilidad para ser usados como compuestos de decoración. Esto debido a que son elementos que presentan diferentes tonalidades de color, dependiendo de las condiciones y el tipo de mineral o sustancia en la que se encuentre.

El hierro se encuentra en las rocas, el suelo y algunas arcillas, formando óxidos metálicos, oxihidróxidos producto de las diferentes alteraciones de las rocas y el suelo. Los distintos cristales de hierro se muestran en la siguiente tabla (Sandoval, Hernandez, Sanchez, & Chavez, 2004).

**TABLA 1: CARACTERÍSTICAS DE LOS MINERALES DE HIERRO**

Grupo	Fórmula	Nombre	Sistema cristalino	Color
Óxidos anhidros	• -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita	Hexagonal	Rojo
	• -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemita	Tetragonal	Pardo rojizo
Oxihidróxidos	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita	Cúbico	Negro
	• -FeOOH	Goethita	Ortorrómico	Pardo amar.
	• -FeOOH	Lepidocrocita	Ortorrómico	Anaran.
Óxidos paracristalinos	Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferrihidrita	Romboédrica	Pardo rojizo

*Fuente: Sandoval, Hernandez, Sanchez, & Chavez, 2004.*

El hierro como compuestos de uso frecuente en las obras de arte y objetos de decoración, hoy en día poseen nombres comunes, algunas de ellas se mencionan a continuación:

- **Rojo indio:** pigmento de óxido de hierro (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El pigmento contiene un 72-85% del mineral *hematita* (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y un 25-15% de sílice. Se ha utilizado como

pigmento desde tiempos prehistóricos (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Carbó, 2007).

- **Tierra de Siena (crudo):** Pigmento de tierra marrón ocre amarillo que contiene formas hidratadas de óxido de hierro (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (*geodita*) (50-70%) con alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y una pequeña cantidad de dióxido de manganeso 4 ( $\text{MnO}_2$ ) (0.6-1.5%) (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Carbó, 2007) .
- **Ocre amarillo:** pigmento hidratado de óxido de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Al igual que el rojo indio, este pigmento ha sido empleado desde tiempos prehistóricos, y de forma continua en todos los periodos de la historia (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Carbó, 2007).
- **Negro Marte:** Pigmento de color negro. Su principal componente es la magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , obtenido a partir de suspensiones de óxidos de hierro, color denso, opaco y pesado (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Carbó, 2007).
- **Limonita:** Es una mezcla de óxidos e hidróxidos de hierro, color amarillento, tiene como fórmula general  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , el mineral que compone este compuesto es la goethita con proporciones variables de magnetita, hematites, ledipocrocita.

## 1.4. TECNICAS INSTRUMENTALES

### 1.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y EDX

La microscopia electrónica de barrido (MEB), es una técnica ampliamente utilizada en el campo de la arqueometría, con el objetivo de obtener información instantánea acerca de la morfología y composición química de un material u objeto de estudio (Alva, 2013). A diferencia de la microscopia óptica que utiliza como fuentes de radiación luz del espectro visible, el microscopio electrónico utiliza como fuente de radiación haz de electrones que son acelerados con voltajes de 1 a 30 Kev, con finalidad de realizar un escaneo en la región de estudio. Las señales son registradas en diferentes detectores para obtener la información morfológica y composición química de la muestra (Santo & Otero, 2017).

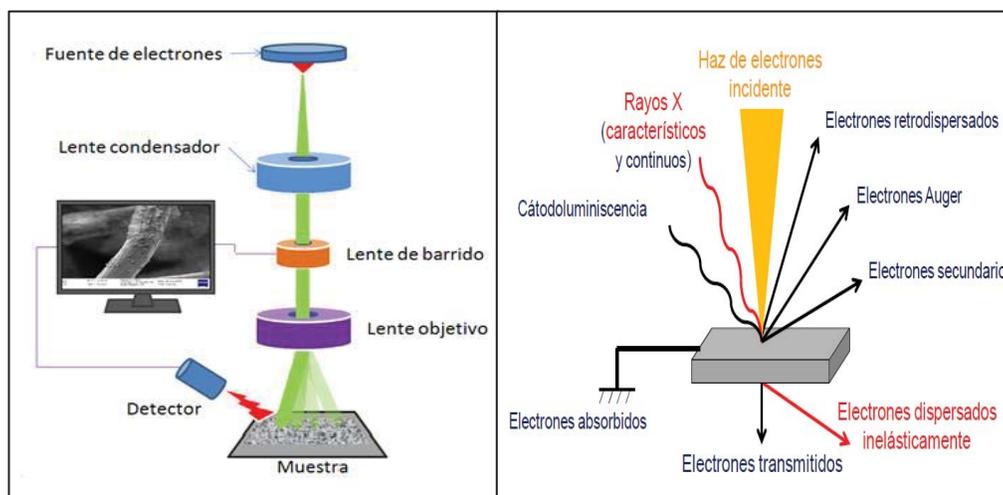


Gráfico 1: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Fuente: (Santo & Otero, 2017).

Como se observa en el gráfico 1, los electrones incidentes (electrones primarios) sobre la muestra son dispersados en forma de radiaciones.

Las principales radiaciones son, los electrones secundarios, electrones retrodispersados y emisión de rayos X (Santo & Otero, 2017).

**A. Electrones secundarios:** Son aquellos electrones producidos por la interacción de los electrones incidentes con la materia, se genera con una energía menor o igual a 50 eV, dichos electrones atraviesan 5-50 nm de la superficie de las cerámicas en específico. La detección de estas señales genera una imagen tridimensional sobre la morfología superficial de la muestra (Alva, 2013).

**B. Electrones Retro-Dispersados:** son electrones que son generados en zonas más profundas que los electrones secundarios, con una energía mayor a 50 eV, se produce la mayor dispersión de electrones retro dispersados, con 50 a 80 % del haz incidente. Esta dispersión permite detectar imágenes morfológicas planas en escala de grises, con la finalidad de obtener información de las distintas fases en una muestra, según su número atómico (fases con mayor número atómico se ven claras, mientras que las fases de menor número atómico presentan zonas oscuras en tonos grises) (Alva, 2013).

**C. Energía dispersiva de rayos X (EDX):** Es una técnica analítica donde se mide la energía de los rayos X emitidos por una muestra.

Los electrones incidentes interaccionan con los átomos de la muestra donde pierden su energía. Un electrón incidente atraviesa la capa más externa de un átomo, donde los electrones están enlazados débilmente, luego llega a la capa más interna donde los electrones están enlazados con mayor fuerza y al final llega al núcleo atómico. El electrón incidente se comporta como una radiación ionizante, por lo que es capaz de arrancar el electrón más interno del átomo con el que interacciona, dejando el átomo en su estado iónico. El electrón de la capa más externa pasa a ocupar el espacio del electrón arrancado, como consecuencia el átomo emite una energía de rayos X (Característico para cada elemento) con el objetivo de volver a su estado fundamental (Alva, 2013; Santo & Otero, 2017).

### 1.4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopía Raman es una técnica analítica que proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición química y estructural de la materia, ya sea orgánica o inorgánica, independiente de su estado de agregación molecular (Ferrer Espinilla, 2014). No necesita la preparación de muestra a estudiar, por lo que se considera una técnica no destructiva.

El fundamento está basado en el fenómeno de la dispersión, causada por la interacción radiación-materia a una determinada longitud de onda (Ferrer Espinilla, 2014; Gutierrez Cano, 2018). Se estudia la pequeña fracción de luz dispersada inelásticamente por la materia (muestra), fenómeno en el que se observa el cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia durante la colisión, según la siguiente fórmula.

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  frecuencia de luz incidente y  $\Delta E$  Variación de energía.

La ecuación mostrada se explica de la siguiente manera: Cuando un haz de luz monocromático incide sobre una muestra, con una frecuencia inicial  $\nu_0$ , la luz es dispersada elásticamente en su mayor parte, pero una pequeña cantidad de luz es dispersada inelásticamente, implicando cambio de frecuencia. Este proceso provoca la excitación de la molécula (estado excitado virtual) luego la molécula emite un fotón con la necesidad de regresar a su estado fundamental. La molécula no volverá a su estado inicial si no que entrará a un estado rotacional o vibracional, por lo que la diferencia de estas energías modifica la frecuencia del fotón emitido. Los cambios de frecuencia son característicos de la naturaleza química (grupos funcionales) y estructura de la muestra (Gutierrez Cano, 2018).

Según la frecuencia de los fotones dispersados, se muestran tres casos (*Gráficos 2 y 3*).

- **Dispersión Rayleigh:** Cuando la dispersión es elástica, la frecuencia de la luz incidente es la misma que la frecuencia emitida, no hay variación de energía.
- **Dispersión Raman-Stokes:** La dispersión es inelástica, la frecuencia del fotón emitido es menor a la del incidente, debido a la transferencia de energía a la molécula, la cual se encontrará en estado rotacional o vibracional.
- **Dispersión Raman Anti-Stokes.** Choque inelástico, la luz emitida tiene mayor frecuencia que el fotón o luz incidente.

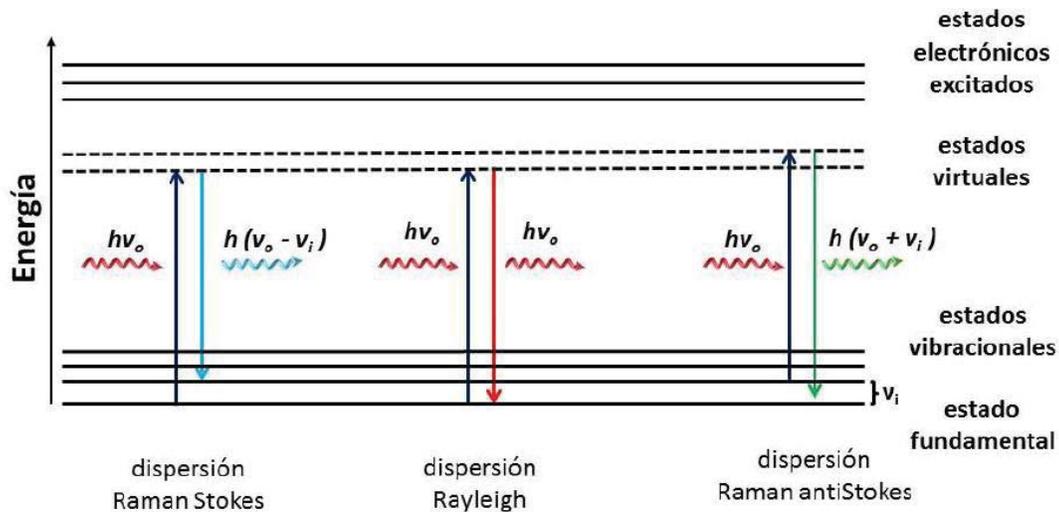


Gráfico 2: Representación de diferentes tipos de dispersión.

Fuente: (Gautam, 2014).

La información química y estructural cristalina de las muestras, se debe a niveles de energía vibracional característico a los enlaces entre átomos y con frecuencias de resonancia para cada molécula. Estas están asociadas directamente a las masas de las moléculas (Gutierrez Cano, 2018) (Ferrer Espinilla, 2014).

La representación de un espectro Raman es la intensidad de la luz dispersada frente al número de onda.

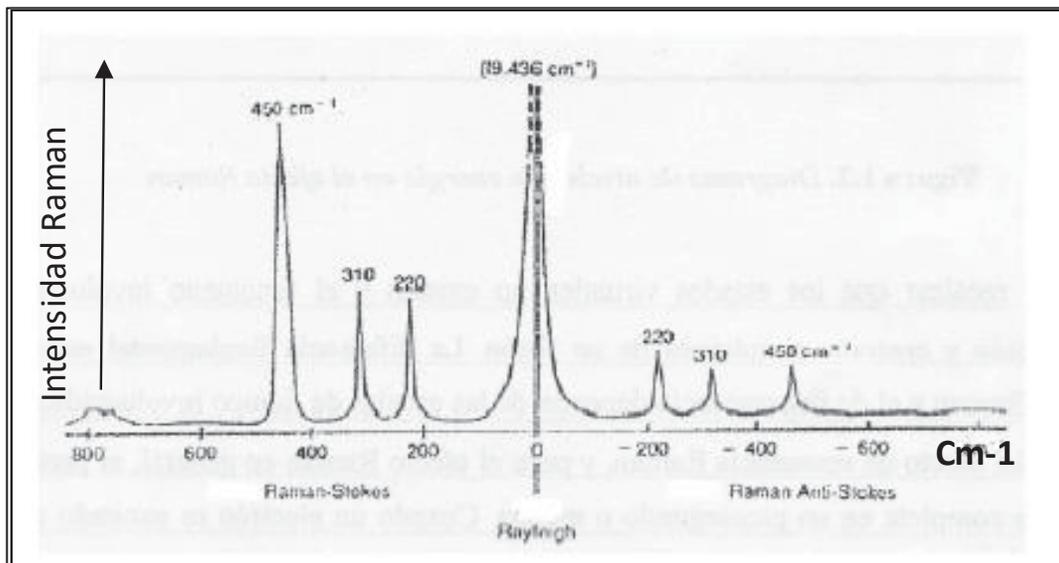
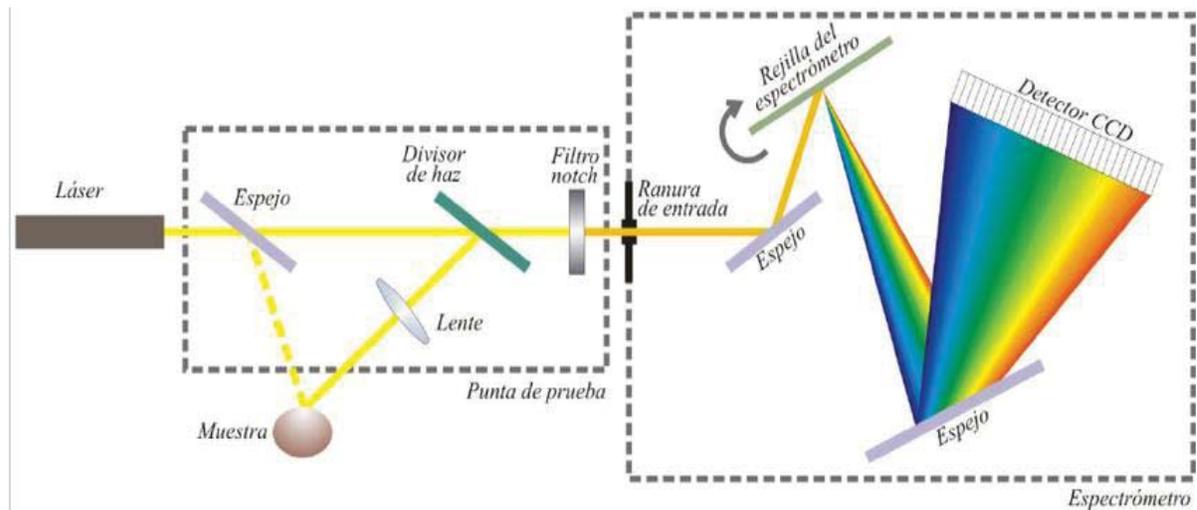


Gráfico 3: Representación Raman: Stokes, Anti Stokes y Railegh.

Fuente: (Gutierrez Cano, 2018).

La instrumentación de un equipo de espectroscopia Raman está compuesta por seis partes fundamentales (*Gráfico 4*) (J.L.Perz, R.Murillo, & R.Gomez).

- Fuentes de excitación: Se utilizan láseres de diferentes longitudes de onda, como He-Ne ( $\lambda= 632.8$  nm), Ar ( $\lambda= 514.4$  nm), laser semiconductor ( $\lambda= 785$  nm).
- Colector de la luz dispersada.
- Interferómetro.
- Sistema de detección: Son los denominados CCD bidimensional multicanal.
- Amplificador.
- Dispositivo de salida.



*Gráfico 4: Representación esquemática de un equipo Raman.*

*Fuente: (Ramos, Luna, & Lima, 2013).*

## 1.5. CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE ELECTROQUÍMICA

### 1.5.1. LA ELECTROQUÍMICA

La electroquímica es la rama de la química que estudia las reacciones asociadas en los procesos de transformación de la energía química y la energía eléctrica (Gavidia, 2012). Proceso donde existe un paso de corriente eléctrica a través de un sistema para producir una determinada reacción química o la generación de corriente eléctrica por la producción de una reacción química espontánea, las reacciones producidas se les denomina reacciones REDOX (Oxidación - Reducción) (Doménech, 2017; Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

Un ejemplo típico de la electroquímica es la reacción REDOX del electrólisis del agua. Se obtiene al aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos conductores (grafito, Pt, etc.), en contacto con una disolución acuosa de algún electrolito fuerte. Si la diferencia de potencial es lo suficientemente elevada, se aprecia el desprendimiento de hidrógeno y oxígeno gaseosos en los electrodos (Doménech, 2017).



La electroquímica al igual que otras ciencias se divide en diferentes campos de estudio:

- A. **Electroquímica fundamental** (fundamentos químico-físicos, modelización de mecanismos, “electroquímica molecular”) (Doménech, 2017)
- B. **Electroquímica aplicada:** Electroquímica preparativa (electrosíntesis, electrodeposición, limpieza electroquímica). Electroquímica analítica (métodos electroanalíticos)(Doménech, 2017).
- C. **Generación y almacenamiento de energía** (baterías, condensadores y supercondensadores, celdas de combustible, etc.) (Doménech, 2017)

En este trabajo de tesis nos centraremos en la electroquímica aplicada, específicamente la parte analítica.

### 1.5.2. CELDA ELECTROQUÍMICA

Es un dispositivo (*Gráfico 5*) que consta de dos conductores llamados electrodos (ánodo, lugar donde se produce la oxidación y cátodo lugar donde se produce la reducción) están sumergidos en una solución electrolítica que actúa como interface entre un conductor iónico y

conductor eléctrico en las reacciones de oxidación y reducción (Gavidia, 2012; Skoog et al., 2001).

Una celda puede producir energía eléctrica por la acción química, a este tipo de celda se le denomina celda *galvánica* o la celda puede consumir energía de una fuente externa para producir una determinada reacción química, al cual se le denomina celda *electrolítica* (Skoog et al., 2001).

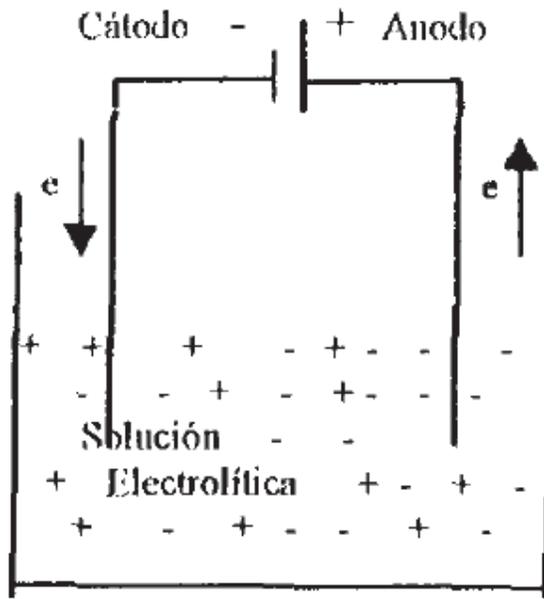


Gráfico 5: Celda electrolítica.

Fuente: (Gavidia, 2012).

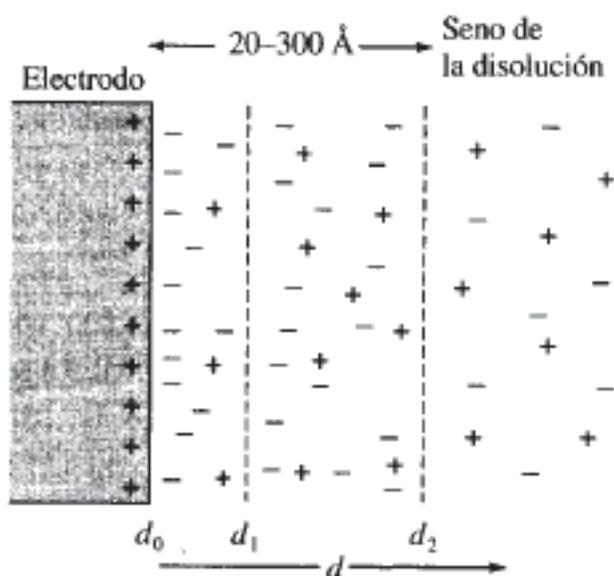
### 1.5.3. CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN UNA CELDA

En una celda electroquímica la conducción eléctrica se lleva mediante los siguientes procesos:

- En los electrodos, los electrones provocan el movimiento de la corriente eléctrica desde el ánodo hacia el cátodo a través de un conductor externo (Morales, 2001).
- En una celda electroquímica el flujo de la corriente eléctrica se debe a la migración de cationes (desde el ánodo hacia el cátodo) y aniones (desde el cátodo hacia el ánodo) (Morales, 2001).
- La tercera forma de conducción de la corriente eléctrica se debe a la reacción de oxidación/reducción en las superficies de los electrodos (Morales, 2001).

#### 1.5.4. DOBLE CAPA, CORRIENTES FARADAICAS Y NO FARADAICAS

La doble capa es un fenómeno que se crea en la interface electrodo-electrolito. Cuando se aplica un potencial positivo a un electrodo, inmediatamente se observa un brote de corriente, esta corriente después de un determinado tiempo decae a cero si no está presente alguna especie reactiva en la superficie del electrodo, la corriente generada crea un exceso o deficiencia de cargas negativas o positivas en las superficies de los electrodo, sin embargo a consecuencia de la movilidad iónica, la capa de la disolución que esta adyacente a los electrodos adquieren una carga opuesta, (Skoog et al., 2001) tal como muestra el *gráfico 6*.



*Gráfico 6: Doble capa eléctrica formada en la superficie del electrodo.*

*Fuente: (Skoog et al., 2001).*

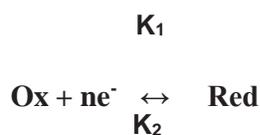
Según la figura se puede apreciar la superficie del electrodo con un exceso de cargas positivas como consecuencia de la aplicación del potencial positivo. También se observa que la capa de disolución cargada consta de dos partes: (a) Una capa compacta donde los iones tocan la superficie del electrodo, define el plano de mayor aproximación ( $d_0$  a  $d_1$ ) (Skoog et al., 2001) y (b) una capa difusa ( $d_1$  a  $d_2$ ) donde se encuentran la mayoría de los cationes y aniones que se extienden dentro de la solución.

La formación de la doble capa es debido a la corriente *no faradámica*, corriente que se caracteriza por ser capacitiva, donde la energía eléctrica se consume y se convierte en calor

debido a la fricción asociada por los movimientos iónicos en la solución (Skoog et al., 2001). También cabe mencionar que hay otro tipo de corriente denominada *faradámica*, originada por la oxidación y reducción de una o más especies presentes en una solución electrolítica, dicha corriente está dominada por las leyes de Faraday, la intensidad de la corriente es proporcional a la extensión de una reacción química en un electrodo (Morales, 2001) .

### 1.5.5. REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

Una reacción electroquímica inicia cuando un electrodo conductor inmerso en una solución electrolítica crea un campo eléctrico en la interface, como consecuencia de la acumulación de cargas en ambas fases (electrodo-solución). La diferencia de potencial y el campo eléctrico generados en la interface electrodo-solución, permiten el proceso de la transferencia de electrones (Morales, 2001) . Este proceso se representa mediante la siguiente reacción.



Donde:

**K<sub>1</sub>**: Constante de velocidad de reducción

**K<sub>2</sub>**: Constante de velocidad de oxidación

El potencial de equilibrio para este tipo de reacción se calcula a partir de la ecuación de Nerst.

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde

**E<sub>eq</sub>**: Potencial de equilibrio

**E<sup>0</sup>**: Potencial estándar de reducción

**a<sub>O</sub>**: Actividad de la especie oxidada en la superficie del electrodo

**a<sub>R</sub>**: Actividad de la especie reducida en la superficie del electrodo

**n**: Numero de electrones transferidos por molécula

**F**: Constante de Faraday (96500 Coulombs)

**R:** Constante universal de los gases

**T:** Temperatura absoluta a la que se lleva a cabo la reacción

### 1.5.6. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASA

Son aquellos procesos mediante los cuales los iones o moléculas son transportados del seno de la disolución hacia a la capa superficial del electrodo o en sentido contrario. La literatura describe tres mecanismos de transporte:

- A. Difusión:** Los iones o moléculas se mueven desde las regiones más concentradas a las regiones más diluidas, dependiendo si la especie se reduce o se oxida (Skoog et al., 2001). La velocidad de difusión está dada por la siguiente expresión:

$$dc/dt = k (c - c_0) \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde  $c$  es la concentración del reactante,  $c_0$  es la concentración en equilibrio en la superficie del electrodo y  $k$  es la constante de proporcionalidad. La ecuación muestra que al momento de aplicar un potencial elevado al electrodo,  $c_0$  se hace cada vez más pequeño y la velocidad de difusión aumenta (Skoog et al., 2001).

- B. Migración:** Mecanismo que implica el movimiento de los iones o moléculas bajo la influencia del campo electrostático, es un proceso frecuente en el transporte de masa en el seno de la disolución en una celda electroquímica, a medida que la concentración del electrolito va aumentando, la atracción electrostática o repulsión de una especie iónica con el electrodo va disminuyendo (Skoog et al., 2001) (Bard, Faulkner, Leddy, & Zoski, 1980).
- C. Convección:** Mecanismo de transporte de masa por medios mecánicos. a) convección forzada, como la agitación, b) convección natural como el cambio de temperatura o el cambio de la densidad, son medios mecánicos que contribuyen al transporte de una especie desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo (Skoog et al., 2001) (Bard et al., 1980).

## 1.6. TECNICAS VOLTAMPEROMÉTRICAS

Se denominan métodos voltamperométricos a aquellos sistemas electroquímicos que permiten registrar las intensidades de corriente que circulan por una celda electroquímica en función del potencial aplicado y a un determinado tiempo (*gráfico 7*).

Este sistema permite estudiar los procesos electroquímicos de una especie en un electrodo (electrodo de trabajo), este electrodo esta junto a un electrodo de referencia (mantiene una diferencia de potencial constante en relación al electrolito) y un tercer electrodo (electrodo auxiliar) encargado de circular la mayor parte de la corriente por el sub-circuito (Bard et al., 1980).

Las medidas voltamperométricas se realizan en una disolución de sal o ácido con concentraciones de orden 0,10 M (Bard et al., 1980).

Generalmente se elimina el  $O_2$  disuelto en el electrolito mediante burbujeo con gas Ar o  $N_2$  en un tiempo de 5-15 min. El  $O_2$  emite señales electroquímicas que enmascara los procesos que se desea estudiar, también el  $O_2$  o sus productos de reducción pueden reaccionar con especies de interés.

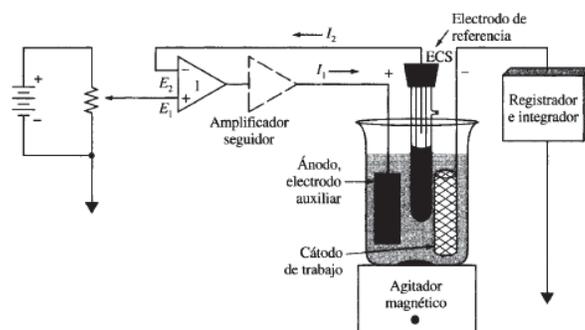


Gráfico 7: Figura de un sistema para la voltamperometría.

Fuente: (Skoog et al., 2001).

### 1.6.1. ELECTRODOS

Los electrodos son materiales o pequeños dispositivos conductores donde se llevan reacciones electroquímicas de interés y bajo ciertas condiciones. Para los estudios voltamperométricos se clasifican tres tipos de electrodos (electrodo de trabajo, referencia y auxiliar).

## A. ELECTRODOS DE TRABAJO

Los electrodos de trabajo más conocidos son de oro, platino, grafito y carbón vitrificado (GCE), pero hay una gran variedad de electrodos modificados de plata, diamante dopado con boro (BDD), óxido de estaño dopado con indio (ITO), entre otros.

Es importante mencionar el grafito como electrodo de trabajo (*gráfico 8*), debido a su uso en esta tesis. El grafito es un material alotrópico del carbono, se utiliza como electrodo por su buena conductividad térmica y eléctrica debido a los enlaces C-C, las superficies del grafito son reactivas por la presencia de valencias disponibles (Vidales, 2012).

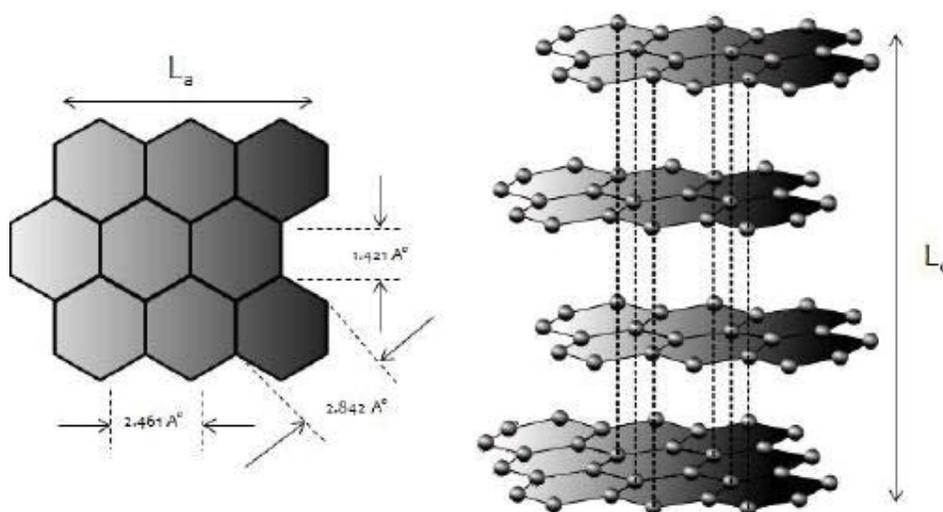


Gráfico 8: Representación esquemática de la estructura del electrodo de grafito.  $L_a$  y  $L_c$ , denotan longitudes.

Fuente: (Kinoshita, 1998)

## B. ELECTRODOS DE REFERENCIA

Los electrodos de referencia más comunes y generalmente utilizados, son electrodos de Ag/AgCl y calomelanos ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). En esta tesis se utilizó el electrodo Ag/AgCl. Es un alambre de plata inmerso en una disolución acuosa de KCl (saturada), queda separado de la disolución electrolítica mediante un disco de porcelana porosa, además Sobre el alambre de Ag se forma una capa de AgCl de manera que el potencial

de electrodo está en función de la ley de Nernst (Bard et al., 1980), según la siguiente expresión:

$$E = E^0 \left( \frac{Ag^+}{Ag} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}} = E^0 \left( \frac{Ag^+}{Ag} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_s(AgCl)}{a_{Ag} a_{Cl^-}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Entendiendo que la Ag y el AgCl son sólidos puros, su actividad termodinámica será la unidad y el potencial solamente variará en función a la actividad del ion Cl<sup>-</sup>. Dado que el cloruro se encuentra en una concentración elevada dentro del electrodo, la reducción del AgCl a Ag será bajo condiciones ordinarias y completamente despreciables, por lo que el potencial del electrodo permanecerá constante (Bard et al., 1980).

### 1.6.2. CURVAS INTENSIDAD DE CORRIENTE-POTENCIAL

Para entender las curvas de intensidad-potencial, es fundamental apreciar la base desde el punto de vista fisicoquímico.

Consideremos un proceso de reducción  $Ox + ne^- = Red$  sobre un electrodo plano de área  $A$ . La velocidad de transporte de masa de la forma oxidada,  $v_{ox}$  (Ecuación 1), será proporcional al gradiente de concentración que se establece entre el seno de la disolución,  $c_{ox}^*$  y en la superficie del electrodo,  $c_{ox}(0)$ . Bajo control difusivo podemos relacionar la velocidad de transporte de masa con la intensidad  $i$  de la corriente que circulará por el electrodo combinando las leyes de Faraday y Fick (Ecuación 1) (Bard et al., 1980):

$$v_{ox} = \frac{i}{nFA} = D_{ox} \left( \frac{dc_{ox}}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde  $x = 0$  es la superficie del electrodo y  $D_{ox}$  es el coeficiente de difusión (cm<sup>2</sup>/s) de la forma oxidada. Si suponemos por sencillez que existe un gradiente de concentración lineal dentro de la capa de difusión de espesor  $\delta_{ox}$ , tendremos:

$$v_{ox} = \frac{i}{nFA} = D_{ox} \left( \frac{C_{ox}^* - C_{ox}(0)}{\delta_{ox}} \right) = m_{ox} (C_{ox}^* - C_{ox}(0)) \quad (\text{Ec. 6})$$

Ecuación donde se ha introducido el coeficiente de transferencia de masa,  $m_{ox}$ . Por lo tanto, la intensidad estará dada por la siguiente ecuación:

$$i = nFA m_{ox} (C_{ox}^* - C_{ox}(0)) \quad (\text{Ec. 7})$$

Alcanzar su valor máximo o límite cuando  $c_{ox}(0) = 0$ :

$$i_L = nF A m_{ox} C_{ox}^* \quad (\text{Ec. 8})$$

A su vez, se estará generando la especie reducida, supuesta inicialmente ausente de la disolución, en la superficie del electrodo. Entonces se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$i = nF A m_{red} (C_{red}(0) - C_{red}^*) = nF A m_{red} C_{red}(0) \quad (\text{Ec. 9})$$

Suponiendo que el sistema realiza el proceso electroquímico bajo control termodinámico, se puede aplicar la ecuación de Nernst con la siguiente ecuación:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}(0)}{C_{red}(0)} \quad (\text{Ec. 10})$$

Combinando las ecuaciones (9 y 10) llegamos a:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_L - i}{i} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_{ox}}{m_{red}} \quad (\text{Ec. 11})$$

Si el potencial de media onda,  $E_{1/2}$ , que se define como el potencial para que  $i = i_L/2$ , se puede expresar con la siguiente ecuación:

$$E_{1/2} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_{ox}}{m_{red}} \quad (\text{Ec. 12})$$

Entonces cabe destacar que si  $m_{ox} = m_{red}$ ,  $E_{1/2} = E^0$ .

Si en la disolución existen las dos formas, oxidada y reducida, es posible demostrar que se cumple la siguiente expresión:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{L_{ox}} - i}{i - i_{L_{red}}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{m_{ox}}{m_{red}} \quad (\text{Ec. 13})$$

Ecuación que demuestra la obtención de una curva  $i = f(E)$  sigmoideal.

La curva  $i = f(E)$  teórica corresponde a una situación “estática”, en la que se aplica un potencial dado. En la práctica, se aplica un potencial variable con el tiempo por lo que las curvas  $i = f(E)$  (grafico 9) resultantes difieren de las anteriores ya que el perfil de concentraciones varía con el tiempo (Bard et al., 1980).

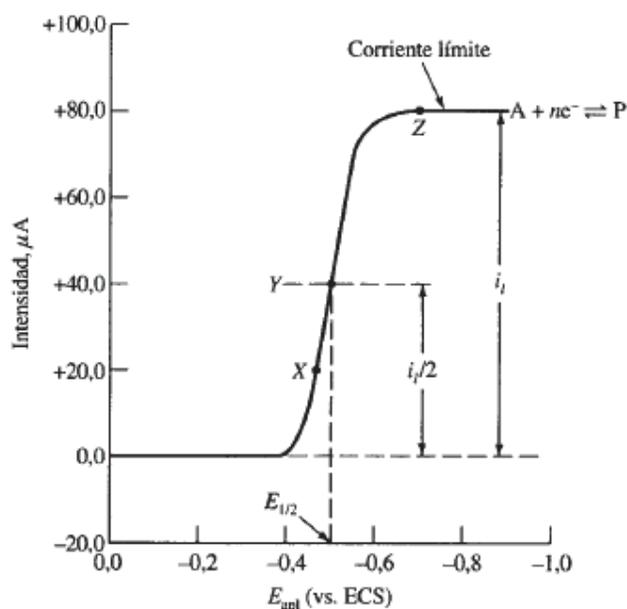


Gráfico 9: Curva  $i: F(E)$  Voltamperograma de barrido lineal de la reducción de una especie A, para dar un producto P .

Fuente: (Skoog et al., 2001)

## 1.7. TÉCNICAS VOLTAMPEROMÉTRICAS DE ANÁLISIS.

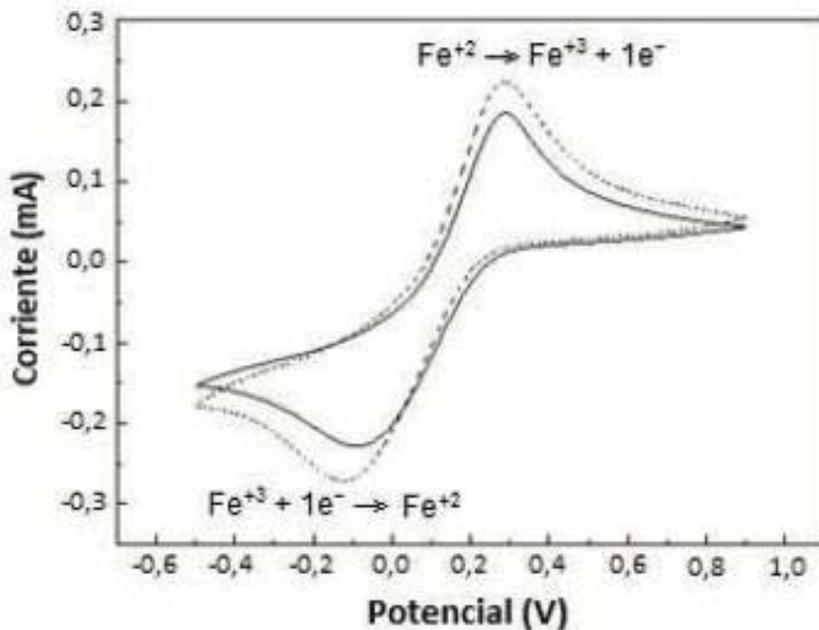
### 1.7.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Es una técnica voltamperométrica ampliamente utilizada para el estudio de los mecanismos y velocidades en los procesos de oxidación/reducción (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007). Las medidas voltamperométricas son sensibles a la presencia de reacciones químicas

acopladas, procesos de transferencia electrónica, así como los efectos de superficie, incluyendo fenómenos de adsorción y efectos capacitivos. (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).

La voltamperometría cíclica está limitada a los análisis electroquímicos, debido a la mínima corriente farádica que se puede medir (corriente de fondo), y por la carga de la doble capa iónica, antes mencionada, generando fenómenos de carga y descarga que crea una corriente capacitiva, este fenómeno hace que esta técnica no sea sensible con fines analíticos, pero es la primera técnica que se utiliza para investigación en sistemas electroquímicos.

Para poder entender la técnica tomaremos como ejemplo, el *grafico 10*, muestra un Voltamperograma cíclico (CV) típico para un proceso “rápido” para el sistema  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  que ofrece reversibilidad electroquímica, se observa la presencia de picos catódicos y anódicos bien definidos con estabilidad en las respuestas ante múltiples barridos de potencial (Skoog et al., 2001).



*Gráfico 10: Voltamperograma cíclico obtenido sobre un electrodo de Pt en el seno de una disolución 1 mM de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  en KCl 0,10 M. Velocidad de barrido 10 mV/s cuando el barrido de potenciales se inicia a -0.5 V respecto al electrodo de Ag/AgCl saturado en dirección de potencial positivo*

*Fuente: (Bard et al., 1980).*

Puede observarse que inicialmente la corriente es prácticamente cero, a medida que se aproxima al potencial de equilibrio del sistema, se produce la oxidación de los iones hierro  $\text{Fe}^{+2}$  a iones  $\text{Fe}^{+3}$  en la interface electrodo/disolución:



La corriente aumenta de forma exponencial o casi-exponencial hasta alcanzar un máximo. La aparición del máximo se debe al aumento de la concentración de iones  $\text{Fe}^{+3}$  junto al electrodo. El aumento de este efecto hace que la corriente disminuya progresivamente tras el pico. Justamente en esta región, la corriente está determinada por la difusión de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  hacia el electrodo.

Cuando el potencial se dirige nuevamente hacia valores negativos (en el barrido reverso de potenciales), tienen lugar los procesos inversos, dominados ahora por la reducción de los iones  $\text{Fe}^{+3}$  que se habían generado electroquímicamente en el barrido anterior.

El voltamperograma muestra un pico anódico y un pico catódico bien definidos, situados de forma aproximadamente simétrica. Los datos de la figura permiten una fácil comprobación de dos relaciones características de los procesos con elevada reversibilidad y control difusivo:

Las intensidades de pico son proporcionales a la concentración de especie electroactivas y a los coeficientes de difusión de la forma (oxidada, reducida) correspondiente. En el caso de la disolución estudiada (ecuación de Randles-Sevcik) (Bard et al., 1980):

$$i_{pa} = 0,4463n^{3/2}F^{3/2}AcD^{1/2}v^{1/2} / RT \quad (\text{Ec. 14})$$

Dónde:

**ipa**: Intensidad de corriente de pico (A)

**F**: constante de Faraday 96,485 C/mol

**n**: Numero de electrones transferidos

**A**: Área superficial del electrodo ( $\text{cm}^2$ )

**D**: Coeficiente de difusión de las especies electroactivas ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )

**c**: Concentración de las especies electroactivas ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

**v**: Velocidad de barrido ( $\text{V s}^{-1}$ )

Esta ecuación predice una dependencia lineal de la intensidad de pico con la concentración y con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (si el resto de parámetros se mantiene constante), relaciones que pueden comprobarse experimentalmente con facilidad.

### 1.7.2. VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA.

Es una técnica voltamperométrica se caracteriza por presentar una excelente sensibilidad de análisis electroquímico, rapidez y una considerable reducción de corriente de fondo (efecto producido por la doble capa) eliminando la corriente capacitiva, esto hace que aumente la señal de análisis en especies electroactivas (Grimaldi, 2014; Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007) .

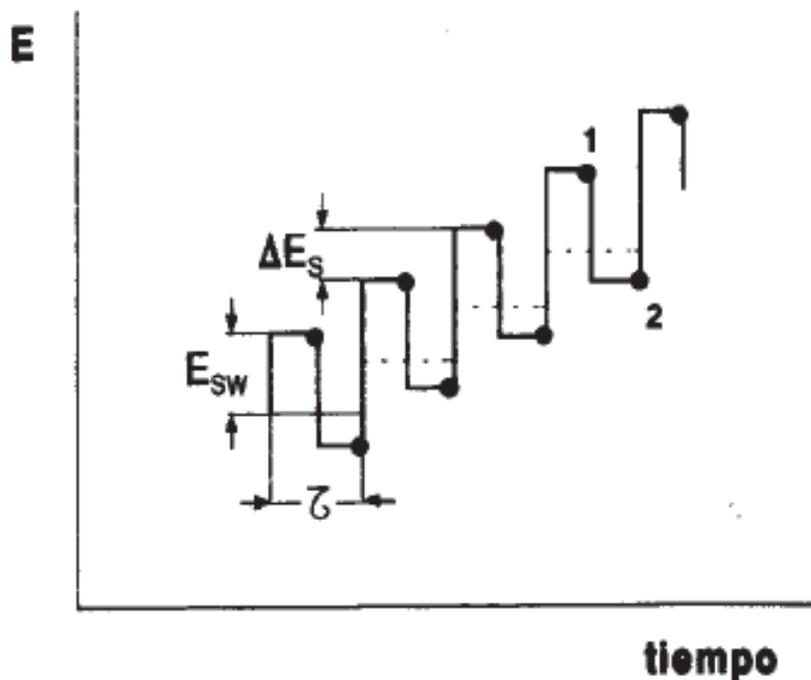


Gráfico 11: Voltamperometría de onda cuadrada, donde  $E_{sw}$  = Amplitud de onda cuadrada,  $\Delta E_s$  = Altura del escalón o etapa del potencial,  $\tau$  = periodo o tiempo de repetición del impulso.

Fuente: (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).

Este método fue desarrollado por superposiciones de señales de ondas cuadradas escalonadas, según el gráfico 11, la intensidad de la corriente se mide en los semiciclos (punto 1 y punto 2 de la figura), la diferencia de las 2 señales de corrientes registradas es la corriente neta (Grimaldi, 2014).

Las señales se grafican en forma de picos (gráfico 12) que están en función del potencial aplicado y corresponden a la escalonada de cada onda cuadrada.

La intensidad de corriente para cada pico es proporcional a la concentración de las diferentes especies electroactivas. Los análisis electroquímicos para esta técnica se realizan de manera independiente en función de la semirreacción, la parte catódica (Lugar donde sucede la reducción) y la parte anódica (Lugar donde se lleva la oxidación) (Grimaldi, 2014; Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).

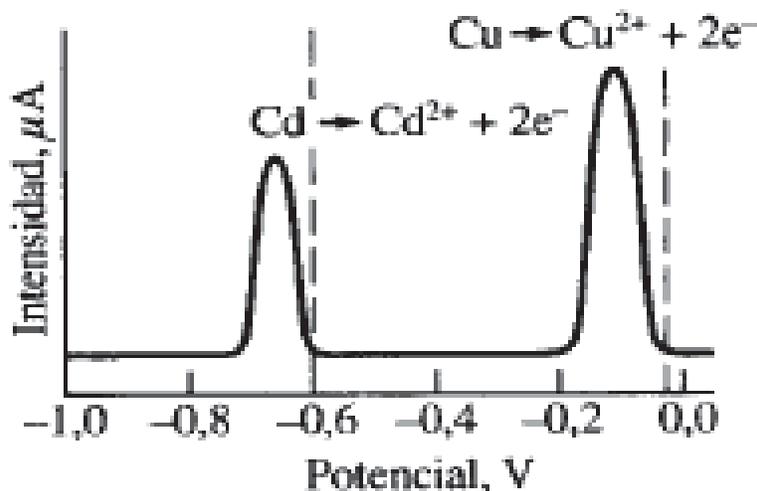


Gráfico 12: Picos de oxidación (anódica) para la determinación de Cadmio y Cobre.

Fuente: (Skoog et al., 2001).

### 1.8. VOLTAMPEROMETRIA DE MICROPARTÍCULAS

La Voltamperometría de Micropartículas es una metodología electroanalítica que permite obtener información del tipo fisicoquímico y estructural, sobre materiales sólidos no conductores o poco conductores (F Scholz & Meyer, 1998). La metodología se basa en la transferencia de partículas sólidas sobre la superficie de un electrodo inerte en contacto con una solución electrolítica adecuada y su posterior registro con una técnica voltamperométrica. Esta metodología posee alta sensibilidad y especificidad de registro electroquímico, por lo que es de gran interés para la identificación de los componentes pictóricos en objetos arqueológicos, especialmente para estudios de pigmentos en cerámicas arqueológicas (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007) , es importante mencionar que esta metodología permite el uso de una mínima cantidad de muestra (Microgramos).

Según la bibliografía (F Scholz, Nitschke, Henrion, & Damaschun, 1989; F. a. M. Scholz, B., 1994) las micropartículas suspendidas y depositadas sobre la superficie del electrodo están dominadas por:

1. La disolución oxidativa de los metales (aleaciones, óxidos, etc.)(Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).
2. Disolución reductiva de óxidos, sales minerales (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).
3. La reducción/oxidación sin cambio de estructura de sólidos asociados a la inserción de iones (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).

4. La reducción/oxidación con cambio de estructura de sólidos asociados a la inserción de iones (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).

### **1.8.1. MECANISMOS DE REACCIÓN**

Los procesos electroquímicos ocurren en la zona de intersección (electrodo sólido-muestra sólida-disolución electrolítica), desde ese momento se expande la reacción de reducción/oxidación de la partícula electroactiva hacia a la superficie del electrodo, mediante difusión electrónica e iónica en medio de un electrolito adecuado. El proceso implica la transferencia de electrones entre el electrodo de trabajo y la micropartícula suspendida, esto a la vez acompañada por un intercambio de iones entre el electrolito y la micropartícula, como consecuencia de haber aplicado un potencial eléctrico (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007), tal como muestra en el *gráfico 13* (F Scholz & Meyer, 1998). Para que se pueda dar el proceso electroquímico, el sistema tiene que cumplir las condiciones de conductividad y solubilidad de la fase sólida. La solubilidad involucra la transferencia de electrones por el proceso de disolución de elementos electroactivos, mientras que si la conductividad es alta se da el proceso de la redisolución anódica.

El mecanismo electroquímico de esta metodología está determinado por los siguientes procesos:

1. Velocidad de disolución de la muestra sólida (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007) .
2. Difusión de las especies electroactivas al seno de la disolución electrolítica (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007) .
3. Formación de especies adsorbidas y la difusión de dichas especies (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).
4. Reacciones químicas paralelas (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).
5. Nucleación y crecimiento de especies por el proceso de transferencia electroquímica (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).

Es importante recalcar que el propósito de esta tesis es identificar los componentes de los pigmentos (micropartículas solidas) depositadas sobre la superficie del electrodo, con el registro de diferentes picos voltamperométricos.

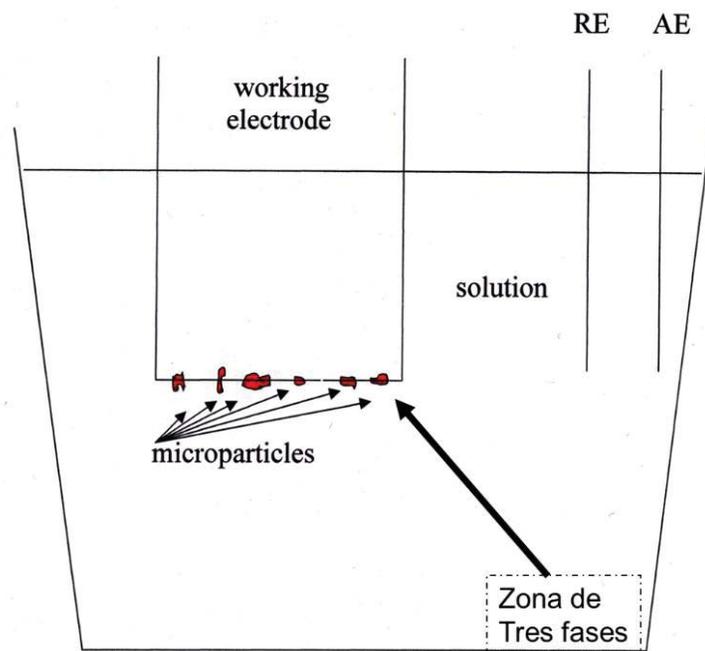


Gráfico 13: Intersección de la zona de tres fases, electrodo sólido-muestra sólida- electrolito de disolución.

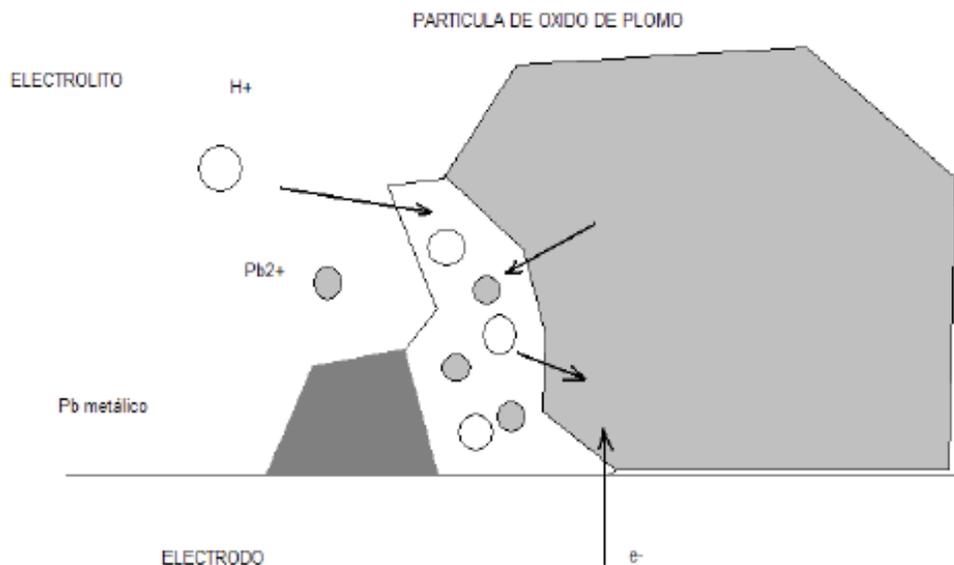
Fuente: (F Scholz et al., 1989).

Aún no se tiene una idea bien definido el mecanismo electroquímico para la reducción de micropartículas para el caso de los minerales y óxidos metálicos presentes en los pigmentos, pero se pueden mencionar dos procesos ampliamente descritos en la literatura. Para entender dichos mecanismos se tiene como ejemplo, la reducción del óxido de plomo (II), la ecuación de reducción esta propuesta mediante la siguiente ecuación química (F Scholz & Meyer, 1998):



Los mecanismos propuestos por Scholtz et Al (F Scholz & Meyer, 1998) se resumen de manera simplificada:

- a) Para el primer caso, el avance de la reacción se inicia en la región fronteriza del PbO junto con la disolución electrolítica donde se encuentran los iones  $Pb^{2+}$  y otras especies, dan lugar a una doble interface, en una de las regiones del electrodo se da el crecimiento del plomo metálico (gráfico 14) (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007; F Scholz & Meyer, 1998).



**Gráfico 14: representación esquemática de la reducción de óxido de plomo (II)**

*Fuente: (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007)*

- b)** El segundo mecanismo se inicia cuando el  $Pb^{2+}$  pasa primero a la disolución electrolítica y posteriormente se reduce a plomo metálico (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007; F Scholz & Meyer, 1998).

En ambas situaciones se observa la producción de plomo metálico, esto implica otras consideraciones como la velocidad de nucleación y crecimiento cristalino que se debe tomar en cuenta, es por ello que aún no se tiene un mecanismo claramente definido (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).

La descripción de estos fenómenos nos interesa desde el punto de vista electroanalítico, ya que las respuestas voltamperométricas son característicos para cada una de las especies electroactivas presentes en la superficie del electrodo de trabajo en forma de micropartículas.

## CAPÍTULO II

### 2. METODOLOGÍA-PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN

**Descriptivo y experimental.** – El desarrollo de este proyecto de tesis es del tipo descriptivo y experimental, se evalúan y caracterizan los diversos componentes en los pigmentos de las cerámicas.

En este trabajo se busca replicar la electroquímica del estado sólido con la metodología de la voltamperometría de micropartículas y técnicas instrumentales, con la finalidad de caracterizar los pigmentos en las cerámicas arqueológicas de Qotakalli.

Los resultados obtenidos con las técnicas electroquímicas y las técnicas instrumentales, son datos del tipo cualitativo, ya que solo se caracterizan diferentes composiciones químicas y mineralógicas en los pigmentos.

#### 2.2. VARIABLES

##### DEPENDIENTES

Composición química y mineralógica de los pigmentos en las cerámicas arqueológicas de Qotakalli

##### INDEPENDIENTES

- Voltamperogramas con picos de oxidación y reducción para minerales de hierro y manganeso presentes en los pigmentos.
- Espectros EDX de las composiciones químicas elementales de los pigmentos.
- Espectros de picos característicos de vibración, para minerales presentes en los pigmentos.

### 2.3. ÁMBITO DE ESTUDIO: LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA

La Zona arqueológica de Qotakalli se encuentra ubicada en el Distrito de San Sebastián, exactamente al Sureste de la ciudad del Cusco a 4.5 Kilómetros con referencia a la Plaza de Armas y margen derecha del río Watanay (*Ver gráfico 15*).

En el sistema de Proyección Universal Transversa Mercator (UTM) se ubica en:

- Zona 19
- Coordenadas:
  - 130°32'41.00" Latitud Sur
  - 71°56'39.39" Longitud Oeste
- Se puede identificar en la Carta Nacional N° 28 s- IV-NO Escala 1: 25,000.
- Altitud: 3344 m.s.n.m.

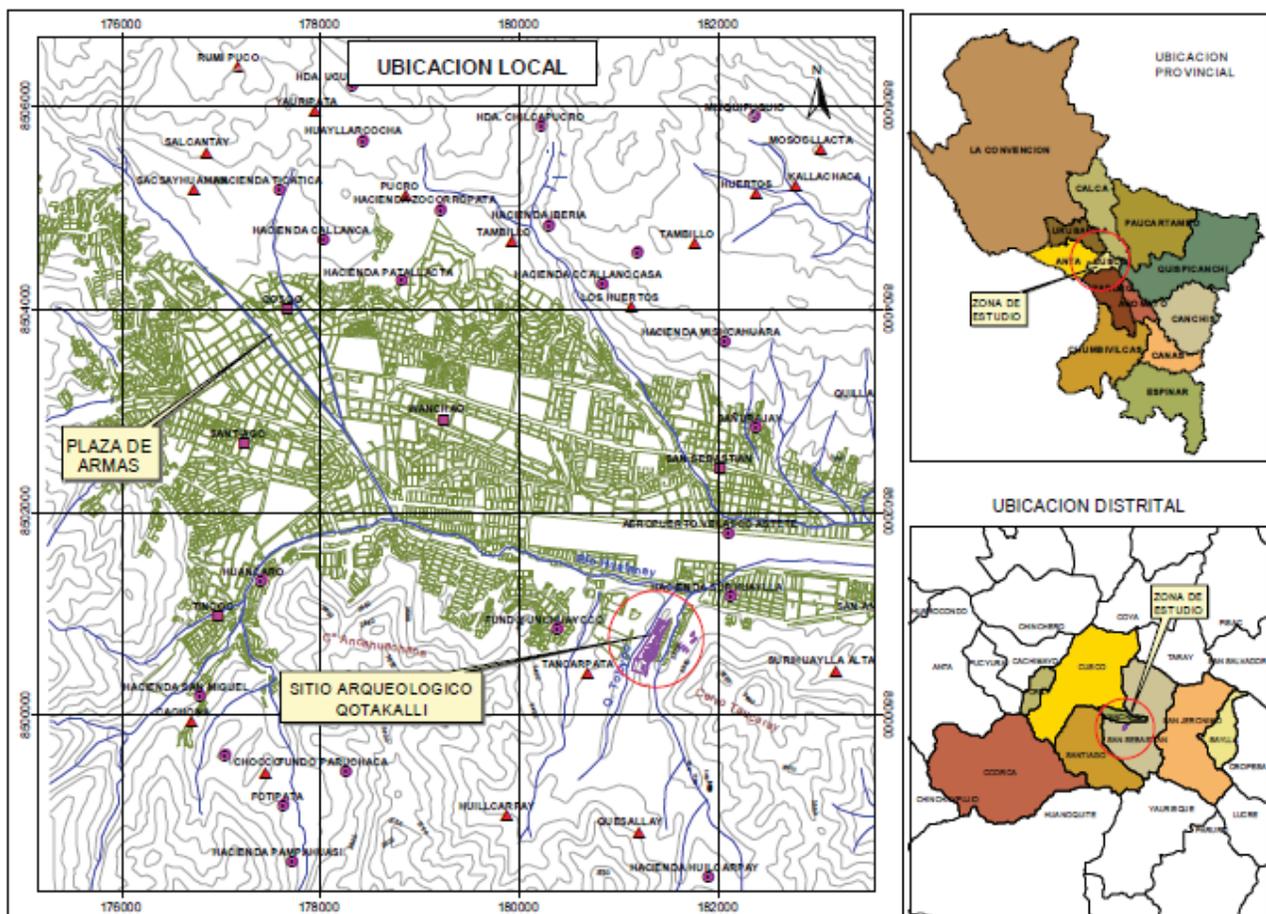


Gráfico 15: Mapa cartográfica de la ubicación.

Fuente: (Trujillo, 2017).

## 2.4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este proyecto consta del siguiente orden:

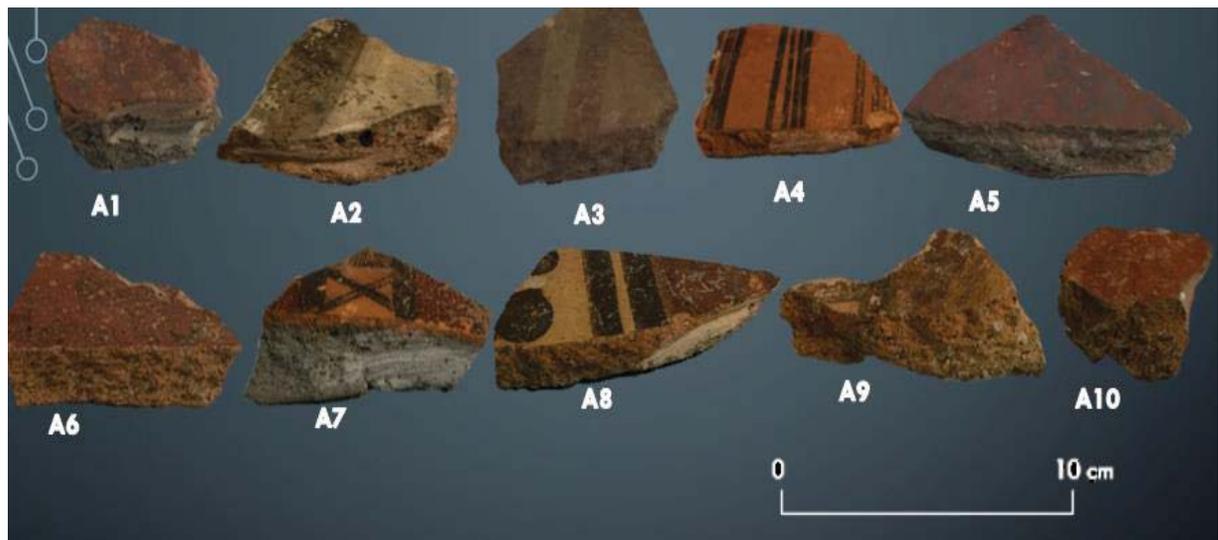


*Fuente: Elaboración propia.*

## 2.5. MUESTRAS Y TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Para este trabajo de tesis se ha tomado en cuenta 10 fragmentos de cerámicas (*ver imagen 2*), artefactos que fueron muestreados en coordinación con el Ministerio de Cultura – Dirección Desconcentrada Cusco y en colaboración con la arqueóloga encargada del complejo Qotakalli. El muestreo de las cerámicas se realizó tomando en cuenta las estrictas normas y minuciosos procedimientos manejados por el ministerio de cultura. Esto con el fin de no alterar o destruir las cerámicas más importantes, ya que estas serán exhibidas en un museo después de las investigaciones arqueológicas.

Para ello se tomó fracciones desprendidas en las zonas deterioradas de las cerámicas, sin afectar el material original, luego fueron almacenadas en bolsas de plástico con su respectivo registro de estrato, contexto histórico, fecha y profundidad donde se encontró. Finalmente, las muestras fueron trasladadas al laboratorio de la Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco con la finalidad de almacenar en un desecador con sílica gel y para detener la continua degradación de los pigmentos.



*Imagen 2: Muestras de Fragmentos, Cerámicas no diagnóstica de Qotakalli utilizadas en este trabajo*

*Fuente: (Elaboración propia).*

## **2.6. MATERIALES Y EQUIPOS DE INVESTIGACIÓN**

### **MATERIALES**

- Celda electroquímica.
- Electrodo de Trabajo (Grafito).
- Electrodo auxiliar (Alambre de platino).
- Electrodo de referencia (Ag/AgCl).
- Micropipetas automáticas.
- Puntas de Pipetas 5,10,20 mL.
- Vasos precipitados.
- Matraces esmerilados.
- Pulidor de electrodos (numero).
- Fiolas.
- Bolsas plásticas de Muestreo.
- Cúter.

### **REACTIVOS**

- Ácido sulfúrico grado reactivo (Merk).
- Gas Nitrógeno (Messer).
- Ácido acético (Merk).
- Acetato de sodio (Merk).
- Buffer Acetato/Ácido acético.
- Sílica gel 1-3 mm (Merk).
- Agua destilada.
- Agua ultra pura (Conductividad 18  $\mu$ S).

### **INTRUMENTOS**

- Potenciostato/ Galvanostato 128 N, maraca AUTOLAB con software Nova 2.1.
- Microscopio Raman Xplora marca Horiba Scientific.
- Microscopio electrónico de Barrido (SEM-EDS), marca JEOL, modelo JSM-6480LV.
- Laptop Omen.
- Balanza analítica.
- Desecador.

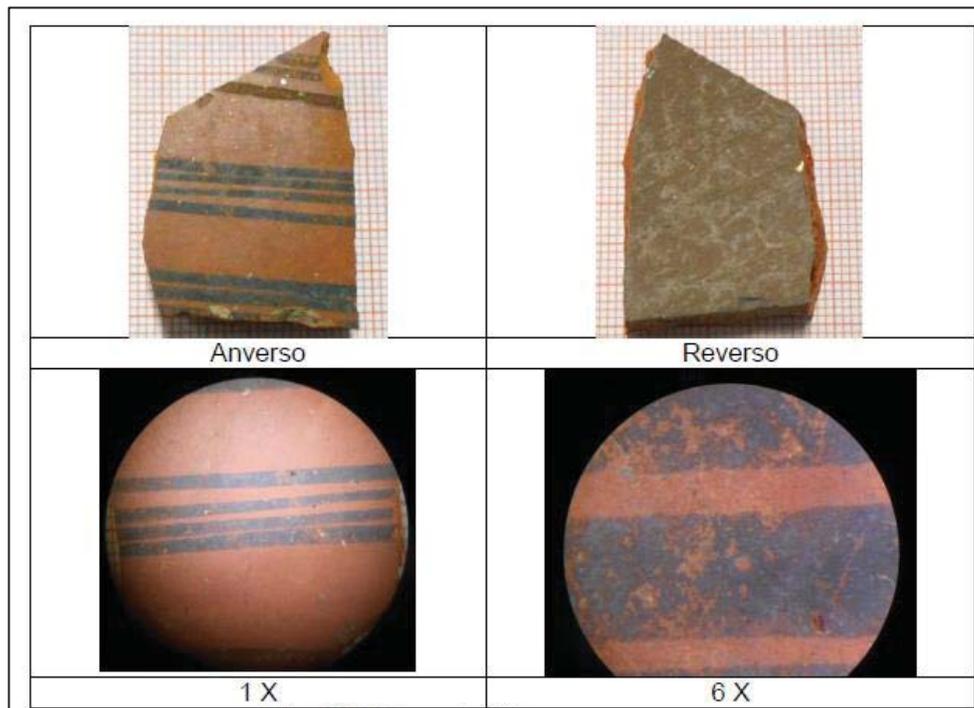
## 2.7. PROCEDIMIENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS

### 2.7.1. CARACTERIZACIÓN ARQUEOLÓGICA

Las cerámicas a estudiar fueron recolectadas aleatoriamente de diferentes recintos y pisos de ocupación. Se tomaron fracciones desprendidas en las zonas deterioradas de las cerámicas, sin afectar el material original, luego estas fueron almacenadas en bolsas de plástico con su respectivo registro de estrato, contexto histórico, fecha y profundidad donde se encontró.

#### EVALUACION ARQUEOLÓGICA DE LA MUESTRA A4 (*Imagen 3*)

Fragmento de cerámica que se recolectó del recinto 19, se encontraba a una profundidad de - 0.98 metros, corresponde a la parte del cuerpo de un aríbalo de la época de inca de transición. Presenta engobe de color anaranjado con iconografía pintado de color negro representado por franjas delgadas.



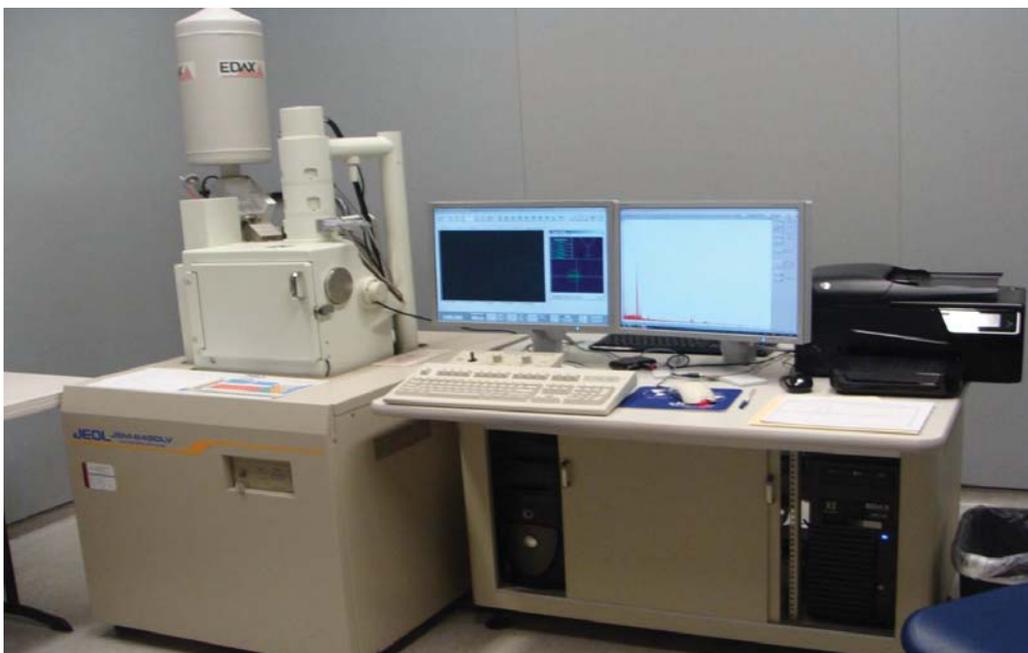
*Imagen 3: Fragmento de cerámica A4, pertenece al recinto 19, profundidad - 0.98 metros.*

*Fuente: (Carmona MC-Cusco).*

## 2.7.2. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB) ACOPLADO A UN ANALIZADOR EDX.

La microscopía electrónica es una técnica Instrumental no destructiva descrita ampliamente en la parte teórica de esta tesis. El equipo utilizado para este trabajo fue un microscopio electrónico de Barrido (SEM-EDX), marca JEOL, modelo JSM-6480LV (*ver imagen 4*), este instrumento se encuentra en el Centro de Investigación de Ciencias Moleculares de la Universidad de Puerto Rico, Recinto Rio de Piedras, lugar donde fueron enviadas las muestras.

Los resultados obtenidos con esta técnica analítica se procesaron utilizando programas computacionales como el Origin Pro y Adobe Lightroom.



*Imagen 4: Microscopio electrónico utilizado UPR-Rio de Piedras.*

*Fuente: (Experimental UPR)*

## EVALUACION DE LA MUESTRA A1

Como ejemplo se muestra el análisis realizado al pigmento rojo del fragmento cerámico A1 (*imagen 5*), los electrones acelerados para esta prueba fueron de 20 KeV. La imagen de la estructura muestra la morfología superficial y se observó a un aumento de 14X y a un tamaño de 50  $\mu\text{m}$ .

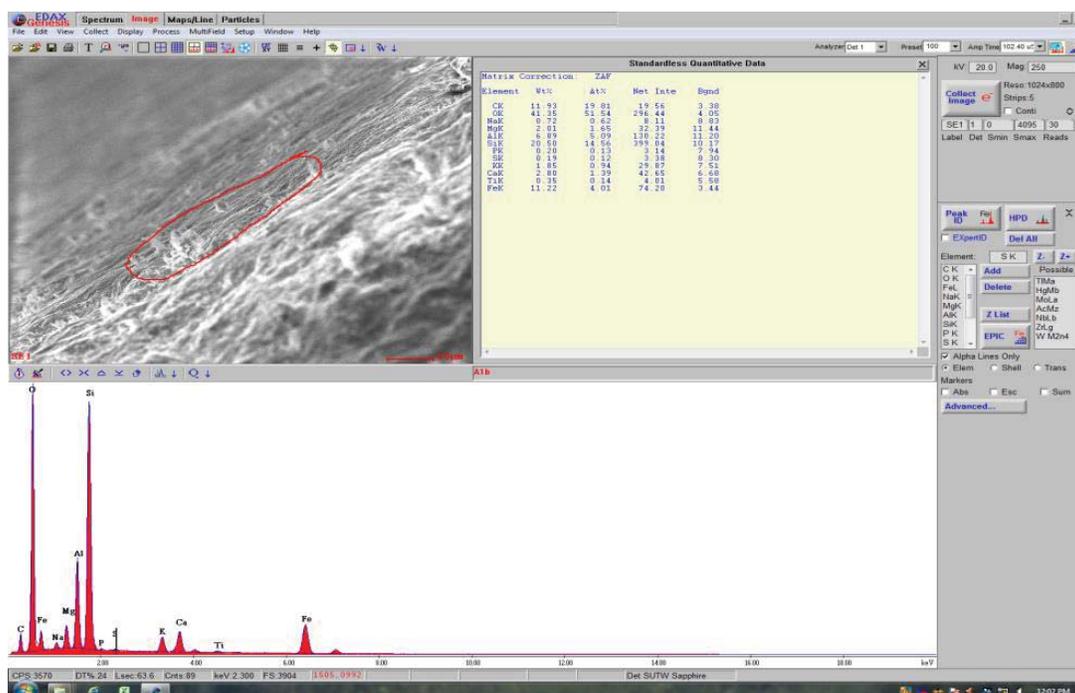


Imagen 5: Análisis con Microscopía MEB-EDX, muestra A1.

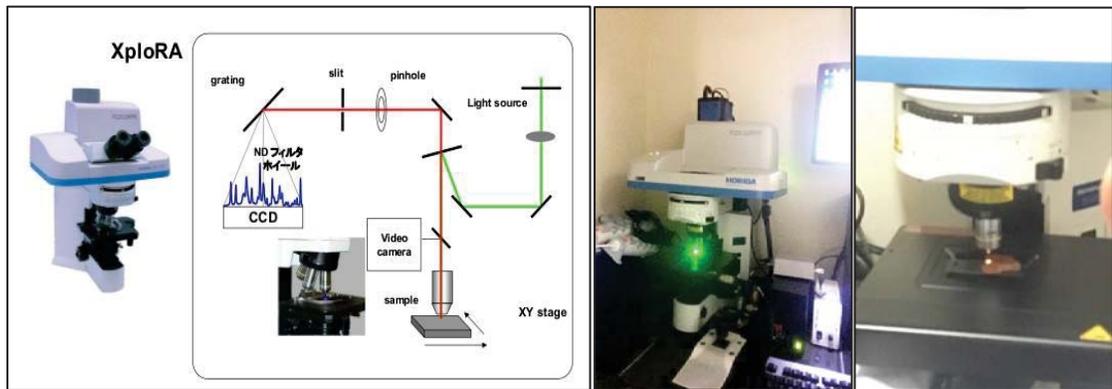
Fuente: (Elaboración propia).

### 2.7.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Los análisis de espectroscopia Raman se realizaron en la Universidad Nacional de Ingeniería Lima-Grupo de investigación de Electroquímica Aplicada. El equipo utilizado fue un microscopio Raman Xplora marca Horiba Scientific (*imagen 6*), equipado con un detector CCD (Sistema de conteo de fotones) que trabaja a una temperatura de  $-60^{\circ}\text{C}^0$ , lleva incorporado un microscopio con objetivos confocales 10X, 50X y 100X, el equipo cuenta con dos láseres de excitación de 532 y 638 nm. Los espectros se obtuvieron en el software Labspec 6 en la región  $200$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Los análisis se realizaron sobre las superficies externas de las cerámicas, regiones donde se aprecian las capas pictóricas, los láseres empleados fueron 638 nm para el pigmento de la muestra A1 y 532 nm para los pigmentos de otras muestras.

Otro parámetro controlado fue el poder o potencia del láser. Para las muestras A4 negro y A10 la potencia aplicada fue al 10 %, A3 rojo al 100 % y el resto al 50 %. Los espectros fueron obtenidos en el programa Labspec 6, luego fueron exportados en formato txt para ser importados y analizados en el software Omnic.

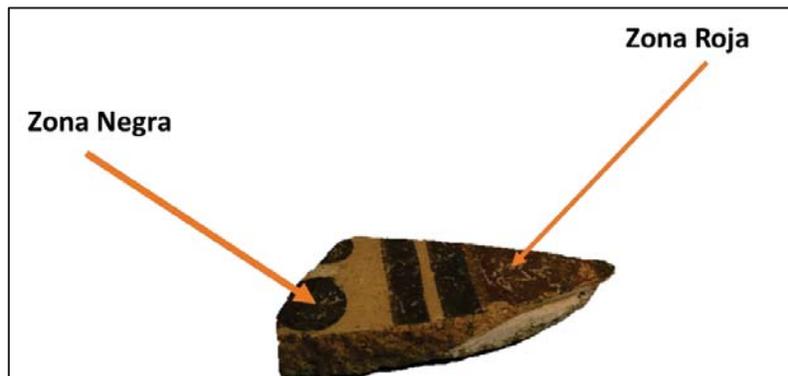


*Imagen 6: Equipo de Microscopio de Espectroscopia Raman utilizado en el presente trabajo.*

*Fuente: (Experimental elaboración propia).*

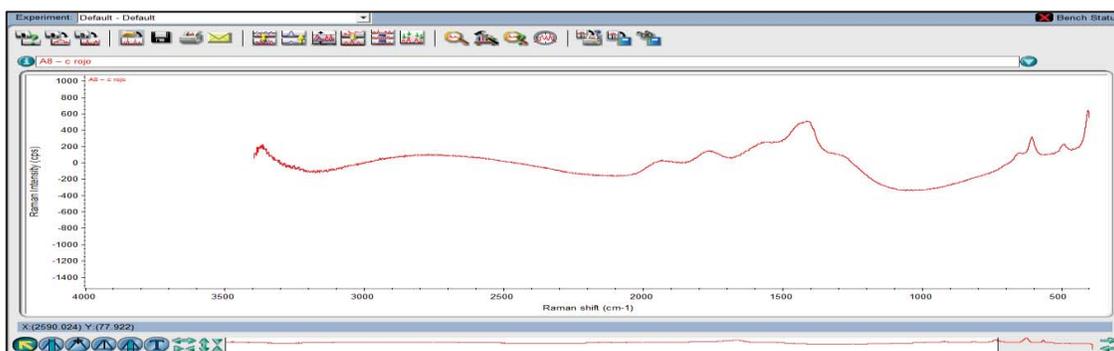
### EVALUACION DE LA MUESTRA A8.

Como ejemplo se muestra el analisis realizado a la muestra A8 del periodo Inca clasico, donde se ha empleado el laser de 532 nm para el analisis del pigmento rojo y negro (*imagen 7*). Mientras que la potencia de energia aplicada fue al 50%, como resultado se obtuvo un espectro Raman (*imagen 8*).



*Imagen 7: Puntos de análisis para el pigmento rojo.*

*Fuente: (Elaboración propia)*



*Imagen 8: Espectro Raman obtenido para el pigmento A8- Rojo.*

*Fuente: (Elaboración propia).*

## 2.8. CARACTERIZACIONES ELECTROQUÍMICAS

Los estudios electroquímicos se realizaron en el laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica y Materiales de la Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco, ubicado el pabellón de Control de Calidad. Este laboratorio cuenta con un Potenciostato/Galvanostato moderno, que permitió desarrollar esta tesis.

### 2.8.1. CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO

La caracterización del electrodo de trabajo es necesaria e importante, debido a que es donde ocurre el fenómeno electroquímico de los iones de los pigmentos, con este fin se ha realizado los registros voltamperométricos y con la finalidad de contar una referencia de **línea base** para los posteriores análisis. Se ha utilizado un electrodo de grafito comercial marca PROGRESSO 8911/2B (*imagen 9*).

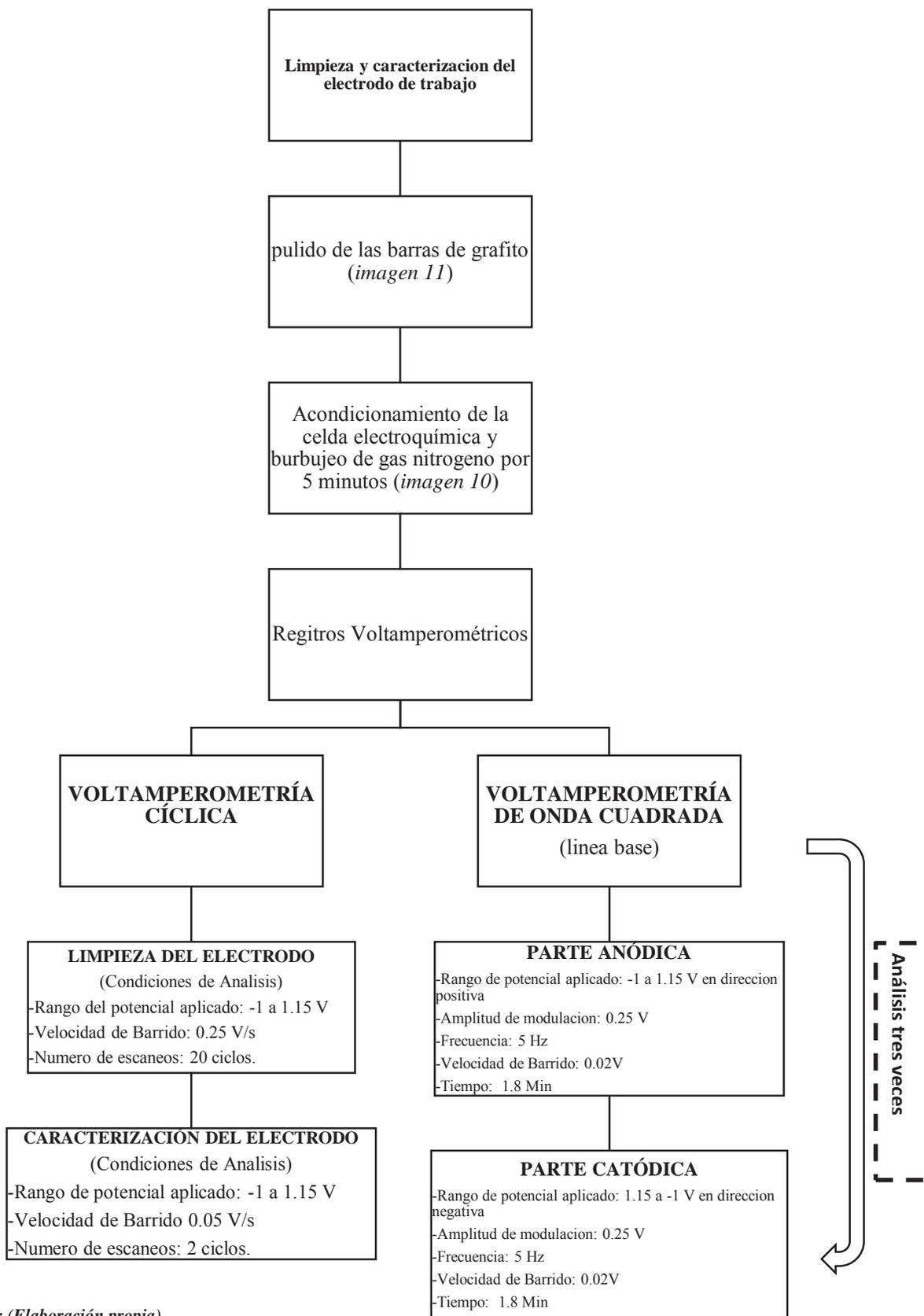
Los registros voltamperométricos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos (electrodos de trabajo, referencia y contraelectrodo), conectada a un Potenciostato/Galvanostato 128N, marca AUTOLAB, software NOVA 2.1. Utilizando como solución electrolítica Buffer Acetato de Sodio/ Ácido Acético pH 4.87 y a una concentración 0.1 M (*véase el siguiente esquema 1*).



*Imagen 9: Grafitos comercial, marca PROGRESSO 8911/2.*

*Fuente: (Elaboración propia).*

**ESQUEMA 1: PROCESO DE LIMPIEZA Y LÍNEA BASE DEL ELECTRODO DE TRABAJO**



Fuente: (Elaboración propia).



*Imagen 10: Potenciostato/Galvanostato 128N, marca AUTOLAB, software NOVA 2.1.*

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*



*Imagen 11: Proceso de limpieza de grafito (Pulido) en lámina de Lijar (número 180).*

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

## 2.8.2. MODIFICACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO CON PIGMENTOS

Se describe el conjunto de procedimientos que se tomaron en cuenta para modificar el electrodo de trabajo (grafito) con unos microgramos de pigmento, para ello se siguió la metodología de la voltamperometría de Micropartículas, en función a los siguientes pasos:

1. Los pigmentos de las cerámicas fueron sustraídos cuidadosamente con un bisturí.
2. los pigmentos fueron sustraídos sobre una lámina de porcelana limpia (lavada con agua ultra pura) (*Imagen 12*).



*Imagen 12: Pigmento sustraído de la cerámica A8.Rojo.*

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

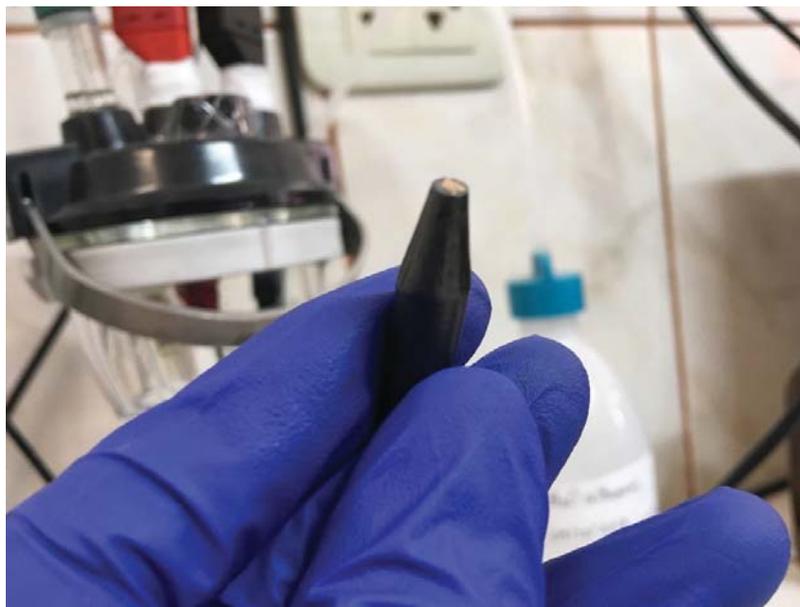
3. El electrodo de trabajo fue limpiado por un proceso mecánico denominado “pulido” (*Imagen 13*), este proceso fue descrito en el *esquema 1*. Este procedimiento se repitió para cada análisis con la finalidad de sustraer el pigmento analizado, así generar una nueva área superficial en el electrodo y su posterior nuevo uso con otro pigmento.



*Imagen 13: Limpieza del electrodo de trabajo sobre una hoja de papel.*

*Fuente: Experimental, elaboración propia.*

4. Una vez teniendo limpio el electrodo y el pigmento sobre la porcelana, el electrodo de grafito se presionó sobre el polvo, así formando una capa de micropartículas sobre la superficie del electrodo. (One touch) (*imagen 14*).
5. El polvo trasferido por abrasión al electrodo, se sumergió en la celda electroquímica, de modo que solo el extremo inferior del electrodo está en contacto con la solución del electrolito.



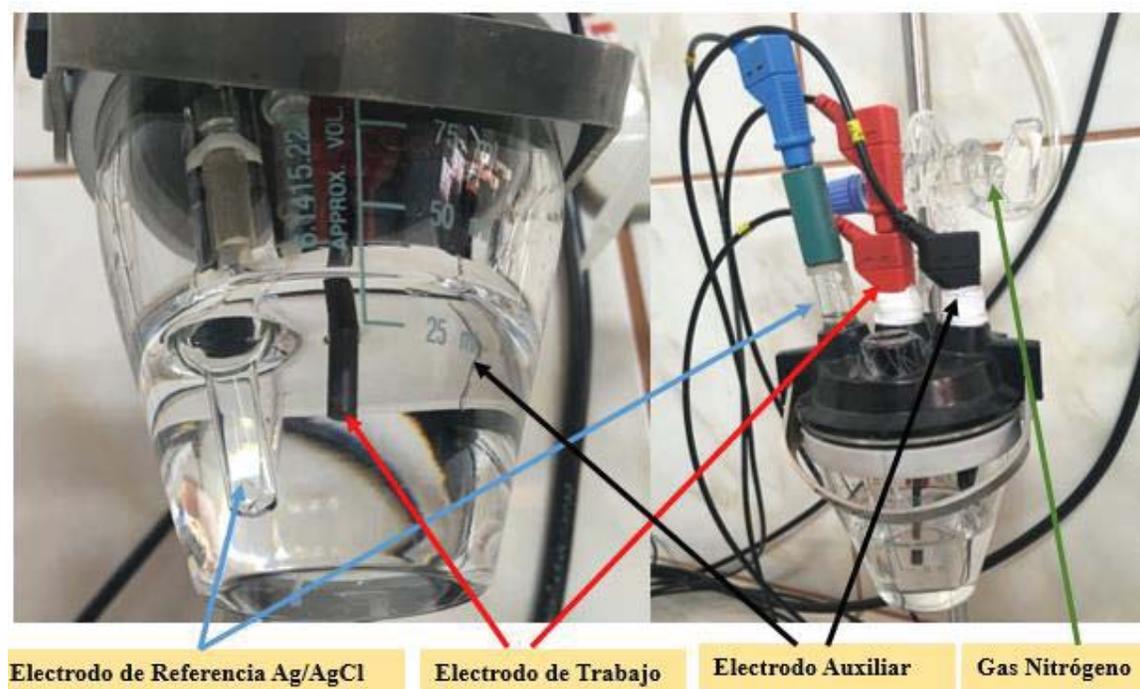
*Imagen 14: Electrodo de trabajo modificado con pigmento a analizar, muestra A8 rojo.*

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

### 2.8.3. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

Para registrar la caracterización electroquímica de los pigmentos, se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos (Electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y contraelectrodo). Como electrolito se utilizó solución Buffer de Acetato de Sodio/Ácido Acético a pH 4,87 con una concentración de 0.1 M (*imagen 15*).

El electrodo de trabajo fue una barra de grafito modificada con unos microgramos de pigmento, El electrodo de referencia utilizado en esta tesis fue Ag/AgCl y el contraelectrodo un alambre de platino.



*Imagen 15: Celda Electroquímica utilizada en los experimentos.*

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

Los registros electroquímicos se realizaron a una temperatura ambiente, sumergiendo los tres electrodos en la solución buffer. Se han realizado tres medidas o registros voltamperométricos para cada análisis de pigmento. Para cada medida electroquímica se ha burbujeado gas nitrógeno entre 5 a 7 minutos con la finalidad de eliminar oxígeno disuelto y evitar efectos de contaminación y en cada experimento se ha cambiado la solución Buffer.

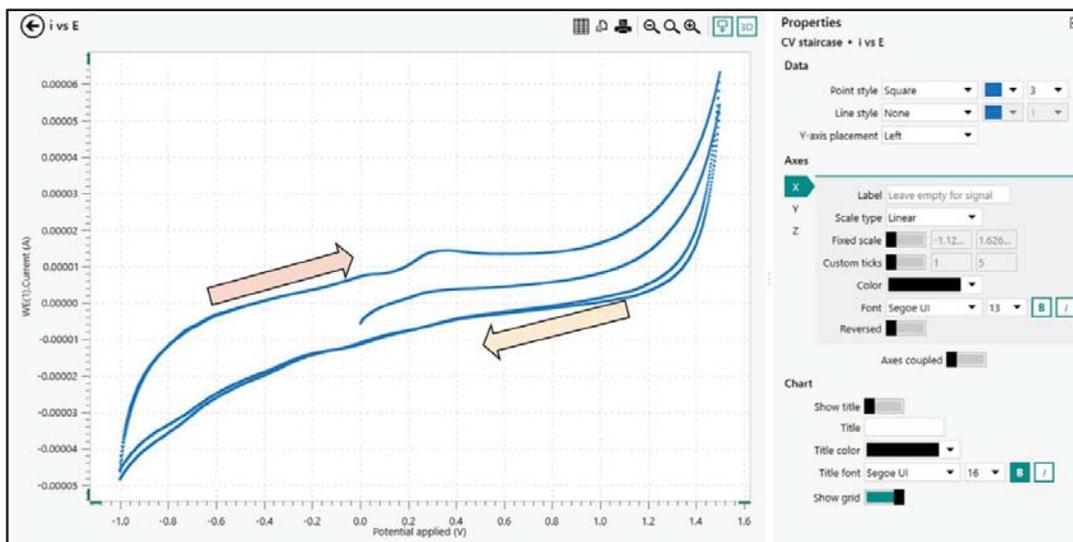
Los parámetros de análisis aplicados para las mediciones o registros electroquímico se describen en la siguientes dos tablas y *gráficos 16 y 17*, los parámetros de medida se hicieron variar de acuerdo a las dos técnicas.

## -VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

**TABLA 2: CONDICIONES DE ANÁLISIS PARA LA TÉCNICA DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.**

VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	CONDICIONES
Rango de potencial aplicado o ventana de potencial	-1 a 1.15 Voltios
Velocidad de barrido	0.05 Voltios/Segundo
Numero de escaneos	2 Ciclos

*Fuente: Determinación experimental*



**Gráfico 16: Voltamperograma cíclico para un electrodo de grafito, en HAc/Ac 0.1 M a PH: 4.7, Velocidad de barrido de potencial 50 mV/s.**

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

## -VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA

TABLA 3: CONDICIONES DE ANÁLISIS PARA LA TÉCNICA DE VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA.

VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA	CONDICIONES Parte anódica	CONDICIONES Parte catódico
Dirección de Barrido	Positiva →	Negativa ←
Rango de Potencial Aplicado	-1 a 1.15 Voltios	1.15 a -1 Voltios
Amplitud de modulación	0.25 Voltios	0.25 Voltios
Frecuencia	5 Hertz	5 Hertz
Velocidad de Barrido	0.02 Voltios	0.02 Voltios
Tiempo de análisis	1.8 Minutos	1.8 Minutos

*Fuente: Determinación experimental*

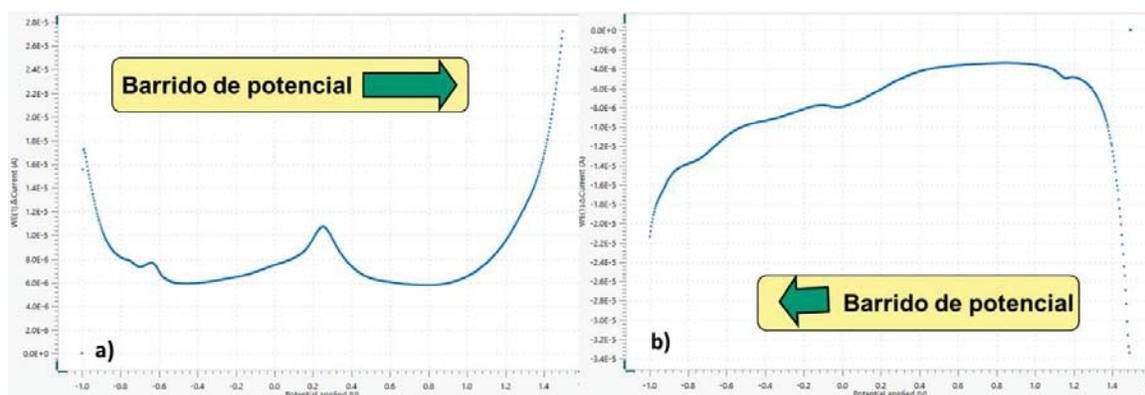


Gráfico 17: Voltamperogramas de onda cuadrada parte a) catódica Y b) anódica. Electrodo modificado con pigmento negro de la cerámica en HAc/Ac 0.1 M a PH: 4.7, velocidad de barrido de potencial 10 mV/s.

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

Después de obtener los registros voltamperométricos, en el software Nova 2.1 del Potenciostato, los datos fueron exportados en formato XLSX al programa de Microsoft Excel, estos datos fueron exportados al software de Origin Pro 2018, con el objetivo de obtener gráficas y realizar los distintos análisis.

## EVALUACIÓN DE LA MUESTRA A4

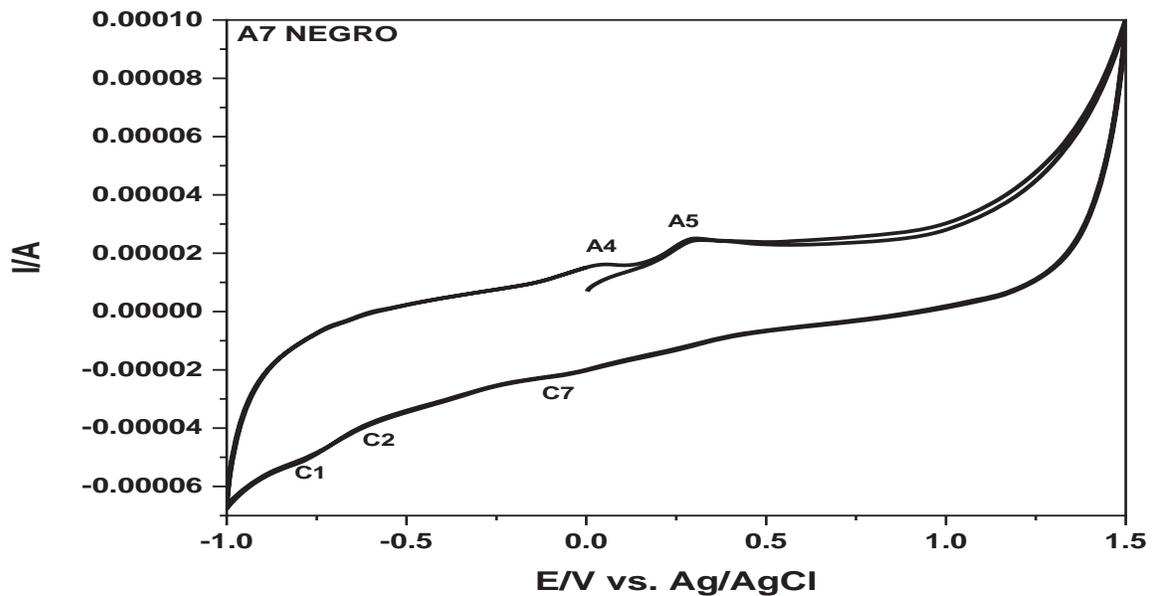
Como ejemplo se muestra el análisis electroquímico realizado a la muestra A4, fragmento que presentaba dos regiones con pigmentos negro y rojo (*Imagen 16*).



*Imagen 16: Pigmentos analizados de la muestra A4.*

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

Siguiendo la metodología experimental y las condiciones de análisis para la voltamperometría de micropartículas descritas anteriormente, se obtuvo los siguientes voltamperogramas (*gráficos 18 y 19*). Señales que fueron analizadas, pico por pico en la parte de los resultados.



*Gráfico 18: Voltamperograma cíclica para el electrodo de grafito modificado con la muestra A7 negro. En medio HAc/Ac 0.1 M a pH: 4.7, Velocidad de barrido de potencial 50 mV/s. Donde C (Catódico) y A (Anódico).*

*Fuente propia: (Experimental, elaboración propia).*

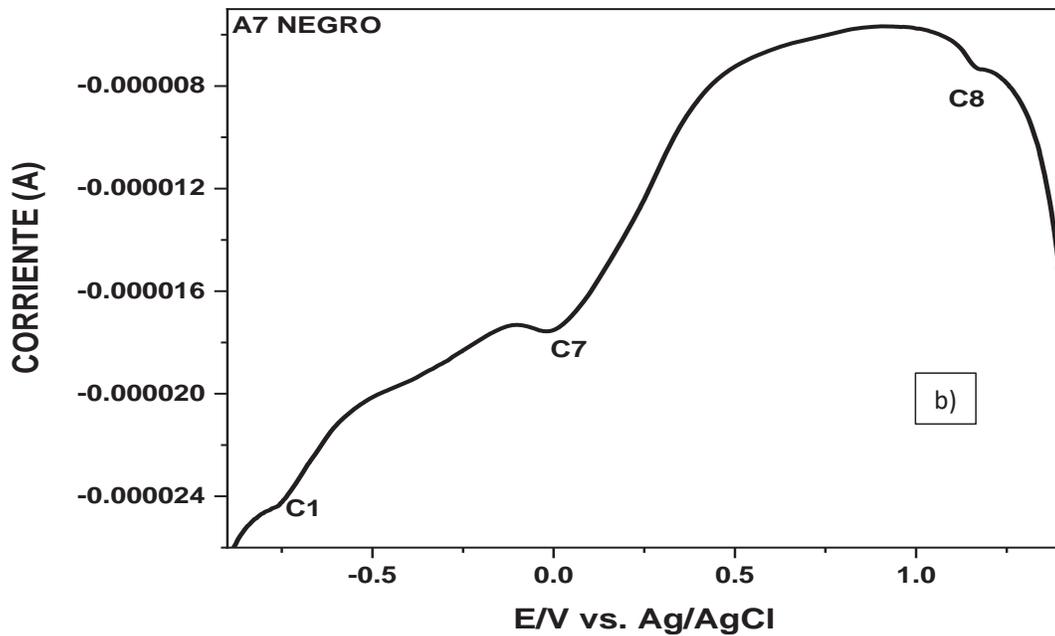
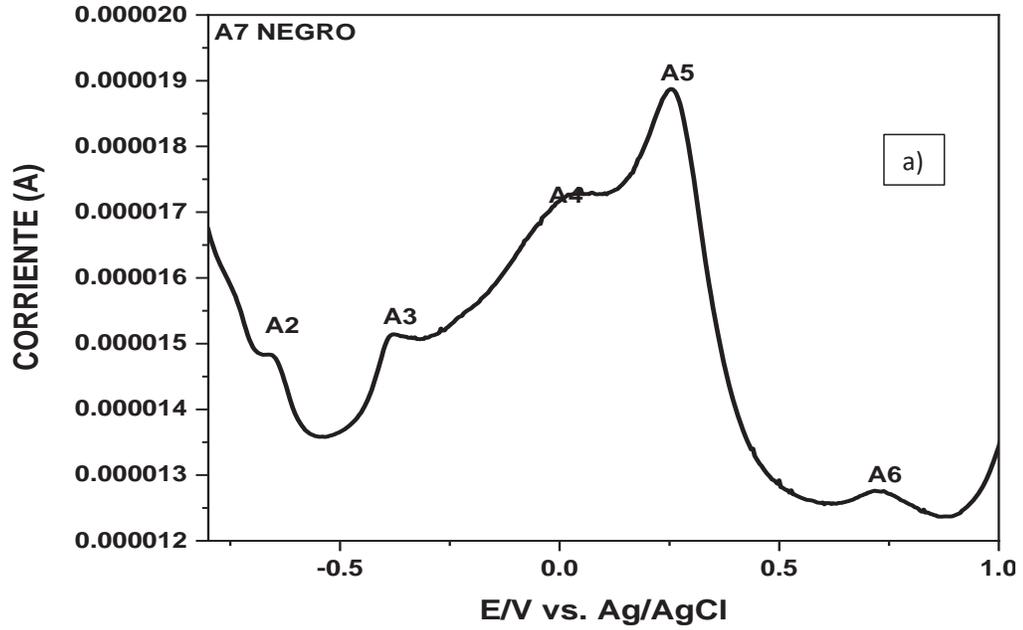


Gráfico 19: Voltamperogramas de onda cuadrada parte a) anódica (A) Y b) catódica (C). Electrodo modificado con pigmento negro de la cerámica A7 en HAc/Ac 0.1 M a PH: 4.7, velocidad de barrido de potencial 10 mV/s, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz.

Fuente: (Experimental, elaboración propia).

## CAPÍTULO III

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.1. ESTADO INICIAL Y CARACTERIZACIÓN ARQUEOLÓGICA DE LAS MUESTRAS

Las cerámicas estudiadas en este proyecto constaron de 10 piezas, fragmentos de cerámicas denominadas no diagnósticas pertenecientes a diferentes contextos históricos, según muestra la *tabla 4*, fragmentos provenientes de diferentes recintos y pisos de ocupación, estas se han clasificado en cuatro contextos históricos según el reporte proporcionado por la profesional arqueóloga encargada y colaboradora de este proyecto (Trujillo, 2017), Inca inicial, Inca Clásico, Inca de Transición (a la época colonial) y cerámicas de la época colonial.

En el primer grupo se clasificó una cerámica correspondiente al contexto histórico Inca inicial A8, pieza que pertenecía al cuerpo de un aríbalo, la misma que presentaba un engobe de color naranja/rojo, en la superficie se observó que resaltaban iconografías con líneas verticales y formas de helechos color negro.

**TABLA 4: RESULTADOS DEL ANÁLISIS ARQUEOLÓGICO PARA CADA FRAGMENTO DE CERÁMICAS ESTUDIADAS.**

MUESTRA	PARTE	CONTEXTO HISTORICO	PROFUNDIDAD	DESCRIPCION
A1	Cuerpo de aríbalo	Inca de transición	-1.15	Presenta engobe aguoso de color rojo.
A2	Cuerpo de una Jarra	Colonial	-1.65	Presenta engobe y pasta crema.
A3	Cuerpo de un aríbalo	Inca Clásico	-1.12	Engobe y pasta gris.
A4	Cuerpo de un aríbalo	Inca de transición	-0.98	Engobe naranja con iconografía pintada de color negro.
A5	Parte de un plato	Inca Clásico	-1.45	Presenta engobe rojo con iconografía de color negro sobre rojo.
A6	Cuerpo de plato	Inca de transición	-0.76	Engobe rojo con iconografía pintada de color negro sobre rojo.

<b>A7</b>	Cuerpo de un aríbalo	Inca Clásico	-1.48	Engobe naranja con iconografía clásica, representada por líneas verticales de color negro sobre naranja, formando cocos delimitados por bandas gruesas de color rojo.
<b>A8</b>	Cuerpo de un aríbalo	Inca inicial	-1.64	Presenta engobe de color naranja con iconografía clásica, representada por líneas verticales de color negro formando helechos delimitados por bandas gruesas de color rojo.
<b>A9</b>	Cuerpo de Cuenco	Inca Clásico	-1.09	Presenta engobe crema, con iconografía pintada de color negro representado por líneas delgadas que forman retículas sobre fondo crema y naranja.
<b>A10</b>	Cuerpo de una Jarra	Inca de transición	-0.78	Presenta engobe rojo, con iconografía abstracta, pintada de color negro sobre rojo.

***Fuente: Determinación experimental- Ministerio de Cultura Cusco (Trujillo, 2017).***

En el segundo grupo se clasificaron las cerámicas del periodo Inca clásico, con rótulos A3, A5, A7, A9, estas en su mayoría formaban partes de aríbalos, plato y cuenco respectivamente, la descripción de los engobes e iconografías muestran una gran variedad de técnicas de producción alfarera tal como se observa en la *tabla 4*, el reporte arqueológico indica que las técnicas de producción y los materiales utilizados pertenecen a diferentes regiones (altiplano, costa, ceja de selva y zona alto andina) (Trujillo, 2017).

El tercer grupo corresponde a las cerámicas del periodo transición (Inca Colonial) A1, A4, A6 y A2 piezas que formaban parte de aríbalos, plato y jarra según muestra la *tabla 4*, estas

presentaban una serie de particularidades en formas y colores. En cuanto a los acabados y decoraciones se observó una serie de fusiones en los estilos de la producción alfarera de ese entonces (Trujillo, 2017).

Mientras que el cuarto grupo correspondiente a una cerámica A10 de la época Colonial, formaba parte de una jarra, se observó que mantenía las características de la producción alfarera del tipo Inca clásico, e Inca de transición con un engobe y pasta crema, en el que se evidencia una tradición continua de producción alfarera o una producción de réplica (Trujillo, 2017).

### **3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDX)**

Los resultados de las imágenes MEB para los diferentes grupos de cerámicas, muestran las condiciones y el estado de los pigmentos compactados sobre las pastas, los pigmentos sobre las pastas se presencian en tres formas. El primer tipo se caracteriza por presentar pigmentos en forma de granos irregulares adheridos sobre las pastas, el segundo por presentar pigmentos en formas de polvo compactos sobre las pastas y el tercero por la presencia de secciones granulares con inclusiones sobre la pasta.

Por otro lado, los análisis elementales EDX muestran las composiciones elementales de los pigmentos, expresadas en porcentaje de peso (%Wt). En las tablas se aprecian las composiciones químicas mayoritarias del Al, Si, O, Mg, elementos químicos que están asociados a las composiciones mineralógicas de las arcillas (aluminosilicatos). También se observa un alto contenido de Carbono en todas las cerámicas analizadas, probablemente por la presencia de carbonatos, ya que estas cerámicas eran quemadas en hornos tradicionales alimentados con material vegetal seco (Trujillo, 2017).

#### **3.2.1. CERÁMICA DEL PERIODO INCA INICIAL**

El resultado se muestra en la *imagen 17*, se observa la presencia de dos secciones de pigmentos con morfologías regularmente homogéneas, resaltan inclusiones con diferentes tamaños de grano, no se observan porosidades según muestra la micrografía del MEB.

Los análisis EDX (*tabla 5*) en las superficies de los pigmentos muestran composiciones químicas características para cada región, se observa la prevalencia de elementos mayoritarios mencionados anteriormente. Sin embargo, cabe mencionar la presencia del Oxígeno, Hierro y Manganeso, pigmentos que posiblemente estén como micropartículas formando minerales de diferentes fases, como óxidos de hierro para el color rojo y óxidos de manganeso mezclados con óxidos de hierro para el color negro.

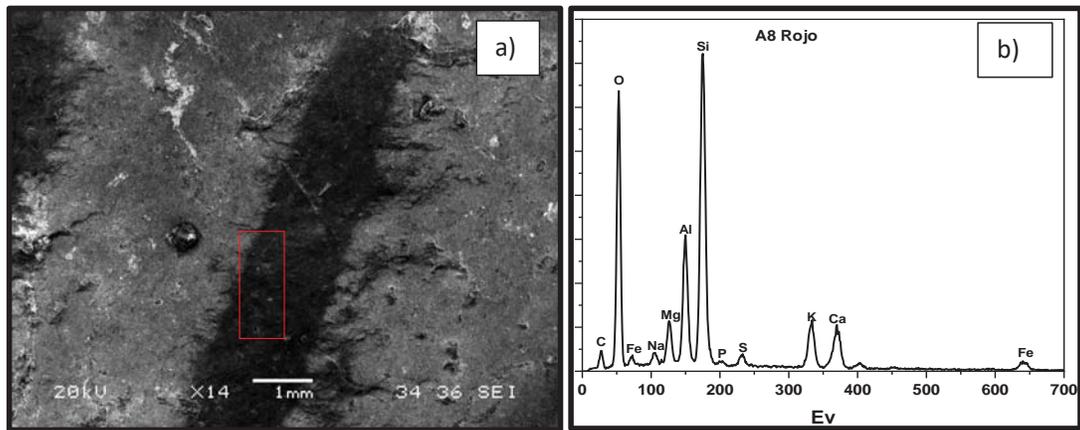


Imagen 17: Micrografía de pigmento rojo A8, b) Espectro EDX.

Fuente: (Experimental, elaboración propia).

TABLA 5: COMPOSICIÓN ELEMENTAL (WT %) DETERMINADO A TRAVÉS DE EDX EN LOS PIGMENTOS EN LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA INICIAL.

Elemento/Wt%	A8 ROJO	A8 D/NEGRO	A8 CREMA
C	10.24	10.46	10.38
O	42.21	33.24	42.42
Na	0.93	0.43	0.87
Mg	2.87	2.61	3.18
Al	7.87	5.59	7.89
Si	21.58	14.17	21.43
P	0.34	0.5	0.32
S	1	0.96	0.9
K	4.93	4.7	4.14
Ca	4.84	5.88	5.49
Ti	0.32	0.4	0.4
Mn	--	4.1	
Fe	2.86	16.97	2.59

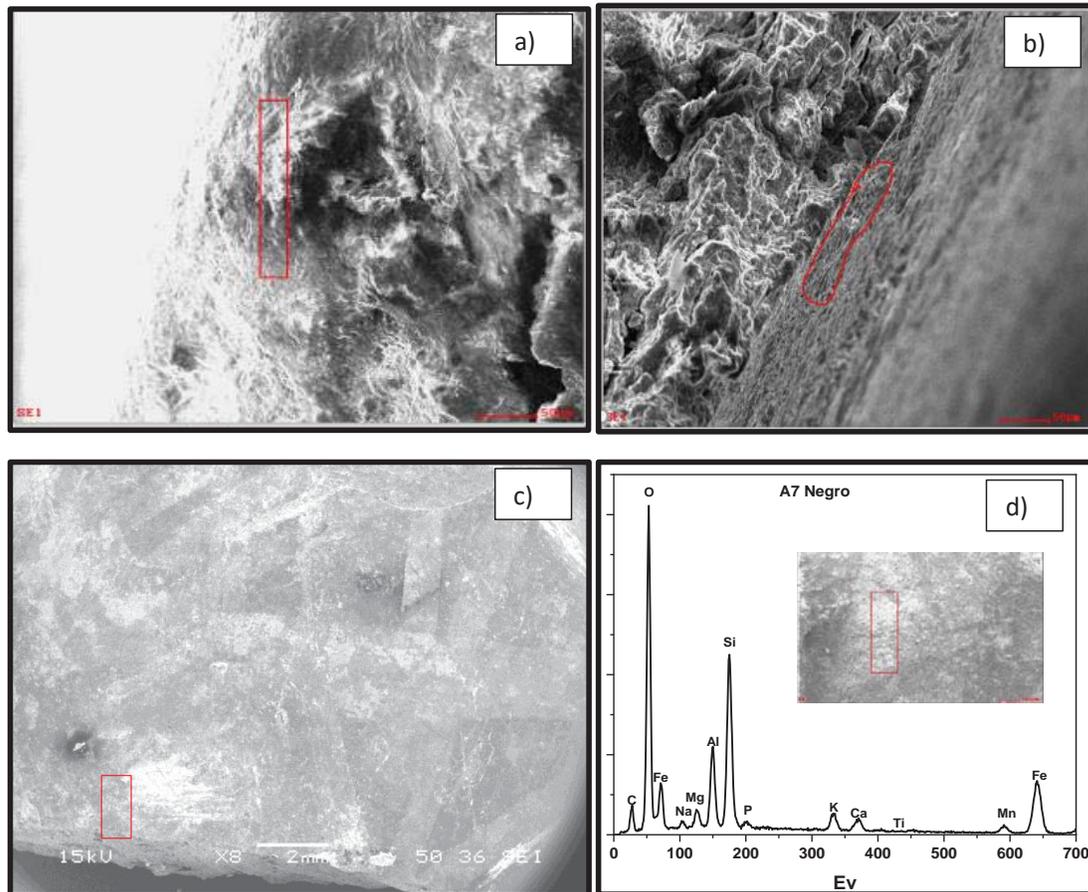
Fuente: determinación experimental.

### 3.2.2. CERÁMICA DEL PERIODO INCA CLÁSICO

Las imágenes superficiales para este grupo de cerámicas, muestran pigmentos con secciones de inclusión granular de varios tamaños y secciones no homogéneas, también se resaltan inclusiones de pigmentos compactos y homogéneas (Imagen 18).

Estas Imágenes revelan diferentes acabados y decoraciones en la producción de las cerámicas de este periodo, resultados que confirman el informe arqueológico, donde se afirma

que los materiales no solo pertenecían a la zona andina, si no a diferentes regiones (Trujillo, 2017).



*Imagen 18: Micrografías de pigmentos a) A3 rojo, b) A5 rojo, c) A7 negro, d) espectro EDX del pigmento negro muestra A7.*

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

Los resultados del análisis elemental, muestran una composición similar para los elementos mayoritarios, Silicio (Si), Aluminio (Al), Oxígeno (O) y Carbono (C). Los elementos como el hierro (Fe), Calcio (Ca), Fósforo (P) y manganeso (Mn) presentan variaciones en concentraciones, estas varían en función al color del pigmento

La muestra A5 presenta una composición diferente en cuanto al aluminio, elemento que estaría asociado a la pasta (Aluminosilicatos), los pigmentos de color rojo presentan una variada concentración de hierro, asociados a los minerales tipo óxidos y la parte negra muestra un alto contenido de manganeso y hierro tal como muestra la *tabla 6*.

**TABLA 6: COMPOSICIÓN ELEMENTAL (WT %) DETERMINADO A TRAVÉS DE EDX EN LOS PIGMENTOS EN LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA CLÁSICO**

ELEMENTO/WT%	A3 ROJO	A5 ROJO	A7 NEGRO	A7 ROJO	A9 MARRÓN OSCURO
C	29.62	27.76	9.21	18.86	5.01
O	39.79	5.94	28.99	37.14	38.45
Na	0.71		0.57	0.61	0.58
Mg	1.05	2.92	1.44	1.46	4.89
Al	4.76	50.18	5.87	5.93	7.38
Si	19.04		13.76	15.29	29.05
P	0.18		0.51	0.37	0.19
S				0.1	0.17
K	1.53		2.46	1.17	5.24
Ca	1.27		2.01	13.46	2.31
Ti			0.56	0.27	0.4
Mn			3.45		0.57
Fe	1.36	13.20	31.18	4.72	5.75
Ni	0.67				

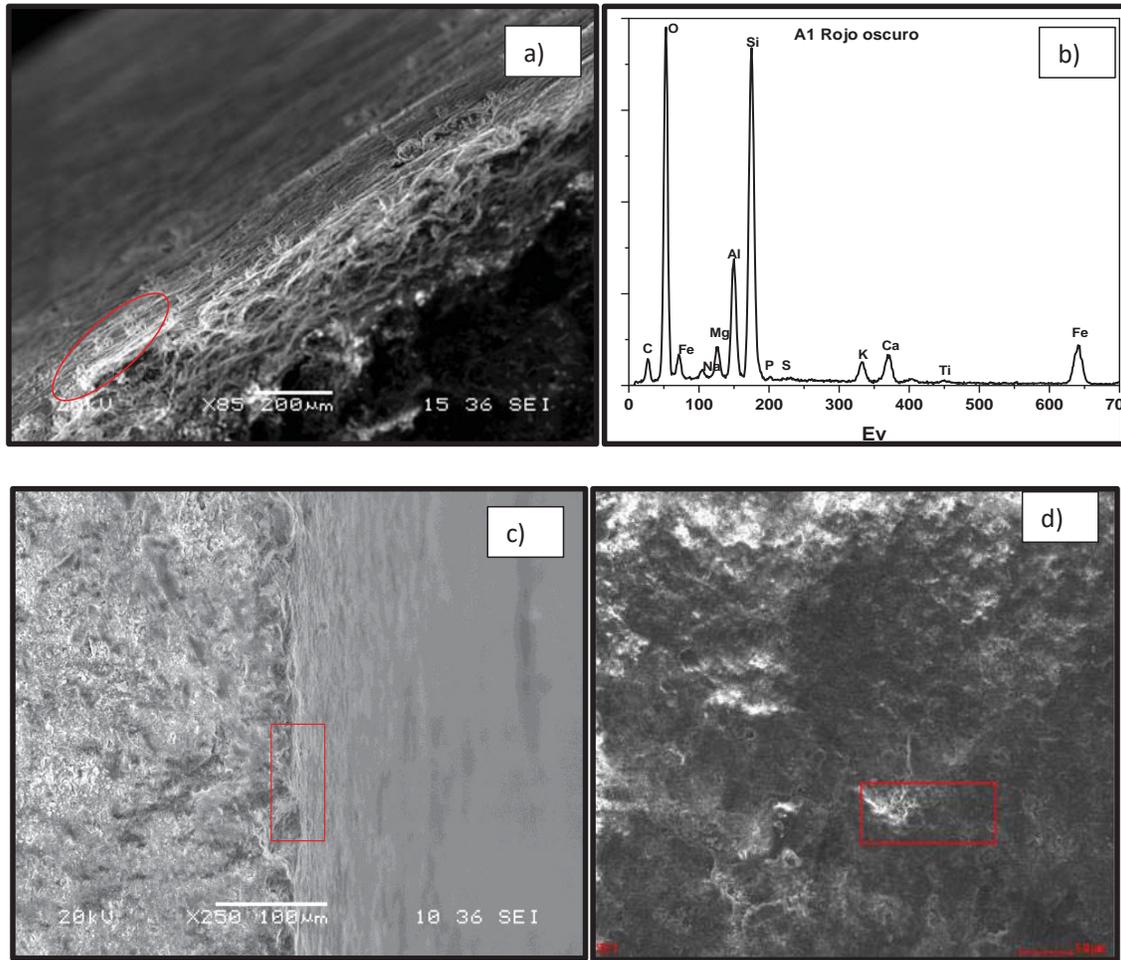
*Fuente: Determinación experimental.*

### 3.2.3. CERÁMICA DEL PERIODO INCA DE TRANSICIÓN

Los resultados (*imagen 19*) para los pigmentos de las cerámicas del periodo Inca de Transición muestran una morfología homogénea, con un acabado uniforme, superficie alisada, no se observa la presencia de poros en las superficies.

Los análisis elementales de los pigmentos para este grupo de cerámicas muestran composiciones y concentraciones de elementos similares mencionados anteriormente como el Aluminio (Al), Silicio (Si), Oxígeno (O) y Carbono.

Al igual que los otros grupos de cerámicas, es importante evaluar las concentraciones de Hierro en los pigmentos de las cerámicas, teniendo en cuenta que es el elemento responsable de las diferentes tonalidades del color rojo. La muestra A4 presenta una región de color negro, donde el análisis elemental (*tabla 7*) muestra la presencia del manganeso (Mn) y una alta concentración de Hierro (Fe).



*Imagen 19: Micrografías de pigmentos a) A1 rojo, c) A4 negro, d) A10 rojo, b) espectro EDX del pigmento rojo de la muestra A1.*

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

También es importante mencionar la presencia de Titanio (Ti), elemento que se encuentra en todos los pigmentos. La literatura (Ottalagano, Domínguez, & Bozzano, 2015) indica que este elemento junto con el Hierro se encuentra en forma de Ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), óxido que puede estar junto con el Manganeseo (Mn) y Magnesio (Mg), este mineral se encuentra frecuentemente en los sedimentos. En proporción (0.2 – 0.9%) es un indicador inherente a las arcillas utilizadas como pigmentos.

**TABLA 7:: COMPOSICIÓN ELEMENTAL (WT %) DETERMINADO A TRAVÉS DE EDX EN LOS PIGMENTOS EN LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA DE TRANSICIÓN.**

Elemento/Wt%	A1 rojo claro	A4 rojo/naranja	A4 Negro	A10 Rojo claro	A10 Rojo oscuro
CK	30.2	33.23	23.14	46.17	47.78
OK	38.03	9.14	10.6	36.51	36.47
NaK			0.95	0.4	0.4
MgK	1.67	2.8	1.37	0.72	0.74
AlK	6.69	37.74	18.23	3.4	3.27
SiK	15.85	4.84	13.47	6.93	7.52
PK	0.59	1.15		0.11	0.14
SK			0.31		
KK	3		5.15	0.64	0.84
CaK	2.8	0.98	2.37	0.41	0.27
TiK		0.44	0.74	0.11	0.14
MnK			1.71		
FeK	8.68	9.68	21.96	12.65	1.45
NiK	2.49			2.06	0.98

*Fuente: determinación experimental.*

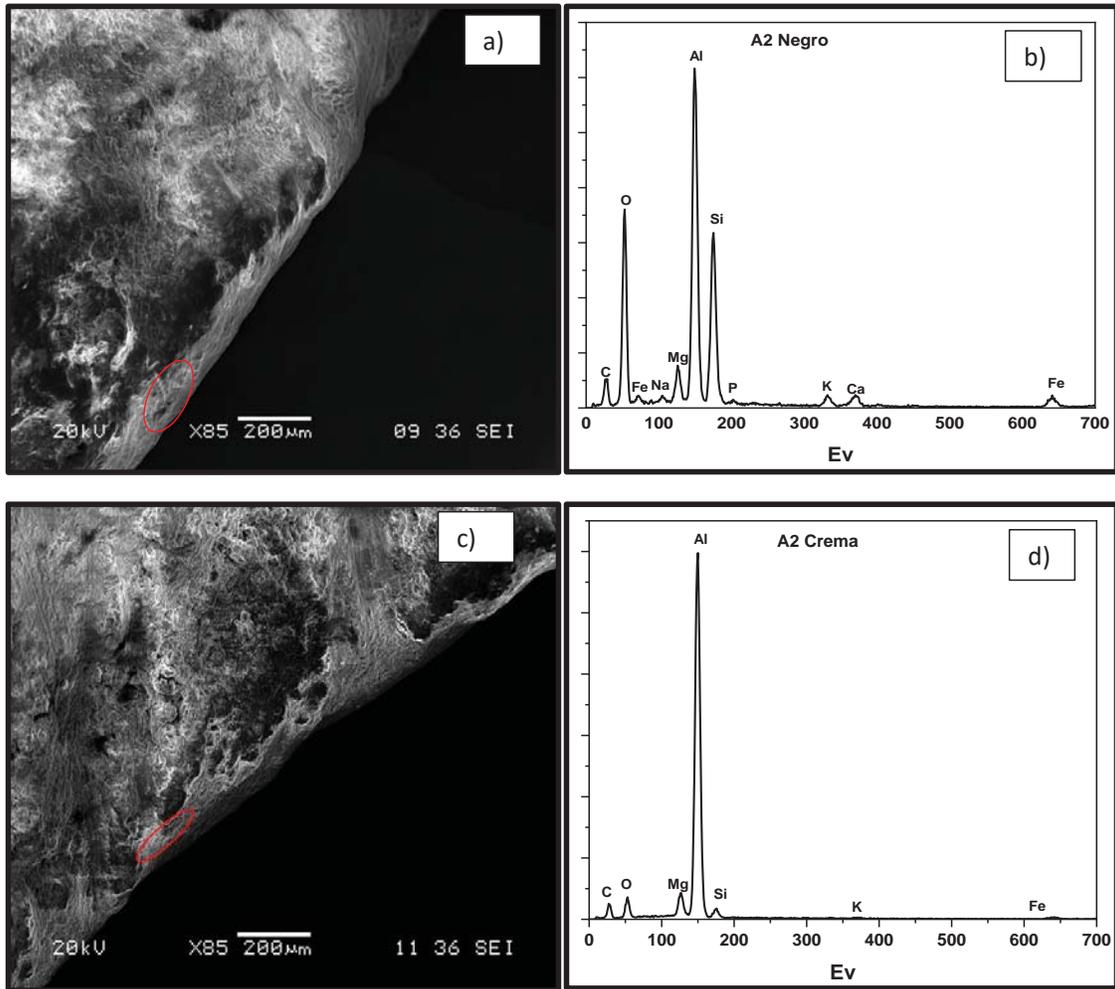
### 3.2.4. CERÁMICA DEL PERIODO COLONIAL

Los análisis elementales muestran un alto contenido de Aluminio (Al) (*imagen 20*) asociados a los aluminosilicatos (Ottalagano et al., 2015). Así mismo las secciones de los pigmentos negro y crema varían en función a las concentraciones del Hierro. Las micrografías muestran superficies granulados toscas no homogéneas y bien compactadas.

**TABLA 8: COMPOSICIÓN ELEMENTAL (WT %) DETERMINADO A TRAVÉS DE EDX EN LOS PIGMENTOS EN LAS CERÁMICAS DEL PERIODO COLONIAL.**

Elemento/Wt%	A2 CREMA	A2 NEGRO
C	29.02	20.52
O	9.72	33.48
Na		0.54
Mg	3.49	2.46
Al	53.24	22.52
Si	2.18	14.53
P		0.19
K	0.3	1.03
Ca	0.44	1.34
Fe	1.62	3.39

*Fuente: Determinación experimental.*



*Imagen 20: Micrografías de pigmentos a) A2 negro, c) A2 crema, b) y d) espectros EDX de los pigmento rojo y crema para la muestra A2.*

*Fuente: (Experimental, elaboración propia).*

### 3.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los resultados de la espectroscopia Raman describen las diferentes fases mineralógicas que componen los pigmentos de las cerámicas de Qotakalli, se describen en las tablas a continuación los picos de vibración característicos para los diferentes minerales.

#### 3.3.1. CERÁMICA DEL PERIODO INCA INICIAL

Para este grupo de cerámicas los resultados se describen en la *tabla 9*. El espectro Raman del pigmento negro (*grafico 20*) muestra una la mezcla de diferentes minerales como hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con un pico característico de vibración (603  $\text{cm}^{-1}$ ), goetita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) y groutita ( $\text{MnOOH}$ ). La región del pigmento rojo (*grafico 20*) muestra la presencia de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y goetita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), mientras que la región crema muestra varias bandas de goetita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), es importante señalar que en las tres regiones se aprecian señales de vibraciones para grafito, silicatos ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y grupos carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

**TABLA 9: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS PIGMENTOS PARA DIFERENTES REGIONES DE LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA INICIAL E IDENTIFICACIÓN DE PICOS SEGÚN LAS BANDAS PRINCIPALES DE VIBRACIÓN ( $\text{cm}^{-1}$ ) DONDE (s) FUERTE, (m) MEDIO Y (w) DÉBIL.**

CERAMICAS DEL PERIODO INCA INICIAL				
MINERALES	A8 CREMA	A8 NEGRO	A8 ROJO	REFERENCIA
HEMATITA ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )		608 (S)	603 (s)	(Arrieta et al., 2011; De Faria & Lopes, 2007; Medeghini, Lottici, Vito, Mignardi, & Bersani, 2014)
GOETITA ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ )	207 (m) 383 (m)	395(w)	395 (m)	(De Faria & Lopes, 2007; J.Oh, D.C.Cook, & Townsend, 2000)
LEDIPOCROCITA ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ )		217 (w)		(Arrieta et al., 2011)
GRAFITO	1305 (s)	1309 (s)	1304 (s)	(Arrieta et al., 2011)
SILICATOS ( $\text{SiO}_4^{4-}$ )	828 (w) 925 (w) 1079(m)	815 (w) 904 (w) 1074 (w)	825 (w) 922 (w) 1077 (w)	(Yadav & Singh, 2015)
CALCITA $\text{CaCO}_3$		281 (m)	280 (m)	(Arrieta et al., 2011)
CUARZO ( $\text{SiO}_2$ )	462 (w)	471 (m)	469(m)	(Medeghini et al., 2014)
ANATASA $\text{TiO}_2$	638 (s)			(Medeghini et al., 2014)
GROUTITA $\text{MnOOH}$		353 (w)		(Julien, Massot, & Poinignon, 2004)
CARBONATOS ( $\text{CO}_3^{2-}$ )	1418 (s)	1423 (m)	1418 (m)	(Socrates, 2001)

*Fuente: determinación experimental.*

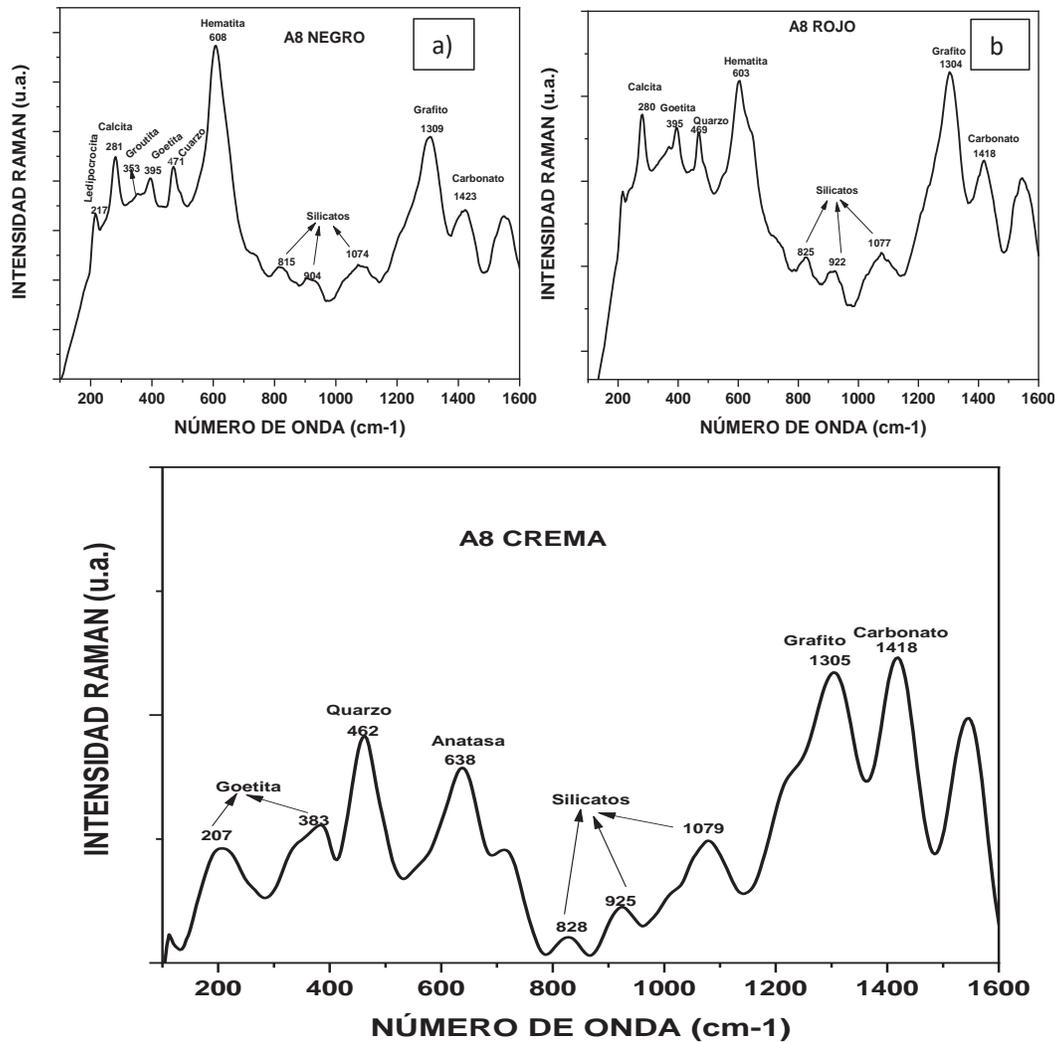


Gráfico 20: Espectros Raman, se muestra la composición mineralógica de diferentes pigmentos en distintas regiones a) A8 negro, b) A8 rojo.

Fuente: (Experimental elaboración propia).

### 3.3.2. CERÁMICA DEL PERIODO INCA CLÁSICO

En este grupo de cerámicas se observa una gran variedad de fases mineralógicas, tal como muestra la *tabla 10*.

Las regiones de las cerámicas con pigmentos rojo (*gráfico 21*) están compuestas por minerales de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) A3, A5 y A7, mientras que en la muestra A7 se observa también la presencia de ledipocrocita y en la muestra A5 aparte se observan señales de óxidos de Manganese, ramdesllita ( $\text{R-MnO}_2$ ) y bixbyíta ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) (Julien et al., 2004).

La región crema de la muestra A9, se observan bandas con señales débiles y medianas para hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethita ( $\alpha$ -FeO(OH)), siderita (FeCO<sub>3</sub>) y maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (J.Oh et al., 2000). A comparación de las demás muestras, la región color crema de la cerámica A3 es la única que muestra la presencia de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (J.Oh et al., 2000) y cuarzo (SiO<sub>2</sub>) (Medeghini et al., 2014).

El pigmento negro de la cerámica A7 (*gráfico 21*), muestra señales de vibración para óxido de manganeso ramdesllita (R-MnO<sub>2</sub>) (Julien et al., 2004) mezclado con goethita ( $\alpha$ -FeO(OH)).

Es importante señalar que todos los pigmentos descritos muestran señales de silicatos en sus diferentes fases, y carbonatos, además, algunos pigmentos muestran señales para grafito y carbón amorfo.

**TABLA 10: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS PIGMENTOS PARA DIFERENTES REGIONES DE LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA CLÁSICO E IDENTIFICACIÓN DE PICOS SEGÚN LAS BANDAS PRINCIPALES DE VIBRACIÓN (cm-1), DONDE (s) FUERTE, (m) MEDIO Y (w) DÉBIL**

<b>CERAMICAS DEL PERIODO INCA CLASICO</b>							
<b>MINERALES</b>	<b>A3 CREMA</b>	<b>A3 ROJO</b>	<b>A5 ROJO</b>	<b>A7 ROJO</b>	<b>A 7 NEGRO</b>	<b>A9 CREMA</b>	<b>REFERENCIA</b>
<b>HEMATITA</b> ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		221 (w) 251(w)				612 (s)	(Arrieta et al., 2011; De Faria & Lopes, 2007; Medeghini et al., 2014)
<b>GOETHITA</b> ( $\alpha$ -FeO(OH))		389 (m) 471 (m)	209 (m) 474 (w)	213 (m) 393 (m) 485 (w)	207 (s) 477 (m)	472 (m) 384 (m)	(De Faria & Lopes, 2007; J.Oh et al., 2000)
<b>MAGNETITA</b> (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	669 (s)						(J.Oh et al., 2000)
<b>LEDIPOCROCITA</b> ( $\gamma$ -FeO(OH))	373 (w)			278 (m) 651 (s)			(Arrieta et al., 2011)
<b>GRAFITO</b>	1322 (s)		1310 (w)	1314 (s)			(Arrieta et al., 2011)
<b>CARBON AMORFO</b>		1299 (S)			1294 (s)	1296 (s)	(Arrieta et al., 2011)
<b>SILICATOS</b> (SiO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup>	1074 (m)	828 (m) 917 (m) 1089 (m)	928 (w)	806 (w) 927 (m)	927 (w) 1081 (w)	827 (w) 920 (m) 1084(m)	(Yadav & Singh, 2015)
<b>SIDERITA</b> (FeCO <sub>3</sub> )		738 (m)	1086 (w)	1086 (w)		729 (w)	(Weerd, Smith, Firth, J.H, & Clark, 2004)
<b>CUARZO</b> (SiO <sub>2</sub> )	461 (s)						(Medeghini et al., 2014)
<b>BIXBYITA</b> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			592 (w) 641 (w)				(Julien et al., 2004)
<b>RAMDESLITA</b> (R-MnO <sub>2</sub> )			275 (m) 389 (m)		271 (s) 386 (m) 586 (m) 739 (m)		(Julien et al., 2004)
<b>CARBONATOS</b> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1418 (m)	1422 (s)	1423 (s)	1421 (S)	1415 (s)	1422 (s)	(Socrates, 2001)
<b>MAGHEMITA</b> ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )						264 (w)	(J.Oh et al., 2000)

*Fuente: Determinación experimental.*

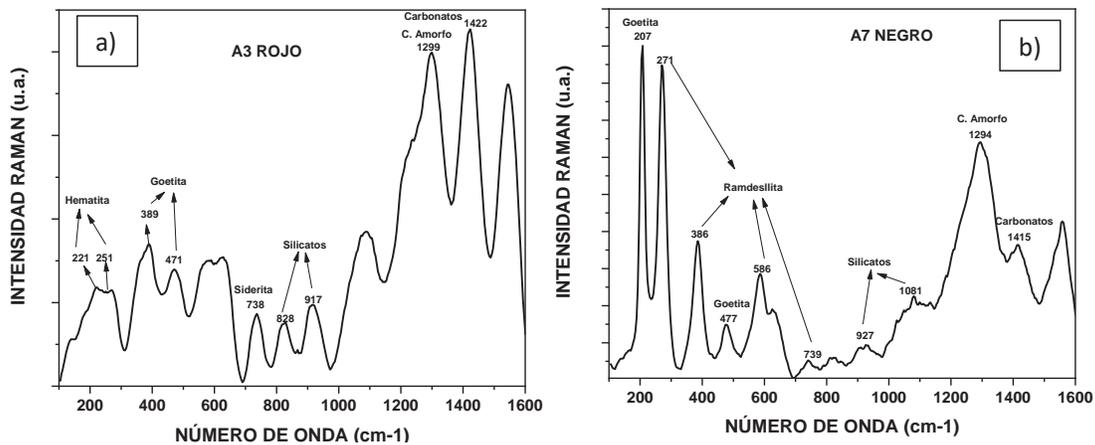


Gráfico 21: Espectros Raman, se muestra la composición mineralógica de diferentes pigmentos en distintas regiones a) A3 rojo, b) A7 negro.

Fuente: (Experimental, elaboración propia).

### 3.3.3. CERÁMICA DEL PERIODO INCA DE TRANSICIÓN

Los resultados para este grupo de cerámicas se muestran en *tabla 11*. Los pigmentos rojos de las cerámicas A1, A4, A6 y A10, presentan vibraciones características para minerales hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goetita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), lediprocrocita ( $\gamma\text{-FeO(OH)}$ ) y siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), en especial la cerámica A1 rojo presenta muy buenas señales de la hematita (*gráfico 22*), (Arrieta et al., 2011; De Faria & Lopes, 2007; Medeghini et al., 2014). El pigmento rojo de las cerámicas A4 y A6 también muestran señales del mineral ramdeslita ( $\text{R-MnO}_2$ ) (Arrieta et al., 2011; Julien et al., 2004) (Weerd et al., 2004).

El pigmento negro de la cerámica A4 está compuesto por óxidos de manganeso como bixbyita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), groutita ( $\text{MnOOH}$ ) y ramdeslita ( $\text{R-MnO}_2$ ) (Julien et al., 2004). Están mezclados con minerales de hierro hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y goetita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ).

**TABLA 11: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS PIGMENTOS PARA DIFERENTES REGIONES DE LAS CERÁMICAS DEL PERIODO INCA DE TRANSICIÓN E IDENTIFICACIÓN DE PICOS SEGÚN LAS BANDAS PRINCIPALES DE VIBRACIÓN (cm-1), DONDE (s) FUERTE, (m) MEDIO Y (w) DÉBIL**

<b>CERAMICAS DEL PERIODO INCA DE TRANSICIÓN</b>						
<b>MINERALES</b>	<b>A1 ROJO</b>	<b>A4 NEGRO</b>	<b>A4 ROJO</b>	<b>A6 ROJO</b>	<b>A10 ROJO</b>	<b>REFERENCIA</b>
<b>HEMATITA</b> ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	220(s) 286(s) 298(m) 500(w) 600(m) 660(m)	232 (m)	224 (w)	614 (w)	602 (w)	(Arrieta et al., 2011; De Faria & Lopes, 2007; Medeghini et al., 2014)
<b>GOETITA</b> ( $\alpha$ -FeO(OH))		396 (m) 469(w) 565 (w)	394(m) 472(m)	208 (m) 381(m) 478 (m)	390 (m)	(De Faria & Lopes, 2007; J.Oh et al., 2000)
<b>LEDIPOCROCITA</b> ( $\gamma$ -FeO(OH))			653 (m)			(Arrieta et al., 2011)
<b>GRAFÍTO</b>	1302 (s)	1310 (s)	1309 (w)		1307 (s)	(Arrieta et al., 2011)
<b>CARBON AMORFO</b>				1292 (s)		(Arrieta et al., 2011)
<b>SILICATOS</b> (SiO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup>		820 (m) 915(m) 1095 (m)	822 (m) 913(m) 1110 (m)	915 (w)	819 (w) 922 (w) 1080 (m)	(Yadav & Singh, 2015)
<b>SIDERITA</b> (FeCO <sub>3</sub> )					730 (m)	(Weerd et al., 2004)
<b>CALCITA</b> CaCO <sub>3</sub>					281(m)	(Arrieta et al., 2011)
<b>CUARZO</b> (SiO <sub>2</sub> )					468 (w)	(Medeghini et al., 2014)
<b>BIXBYITA</b> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		640 (w)				(Julien et al., 2004)
<b>GROUTITA</b> (MnOOH)		214 (w)				(Julien et al., 2004)
<b>RAMDESLITA</b> (R-MnO <sub>2</sub> )		278 (w)	277 (s)	268 (m)		(Julien et al., 2004)
<b>CARBONATOS</b> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		1417 (s)	1425 (w)	1416 (s)	1420 (s)	(Socrates, 2001)

*Fuente: determinación experimental.*

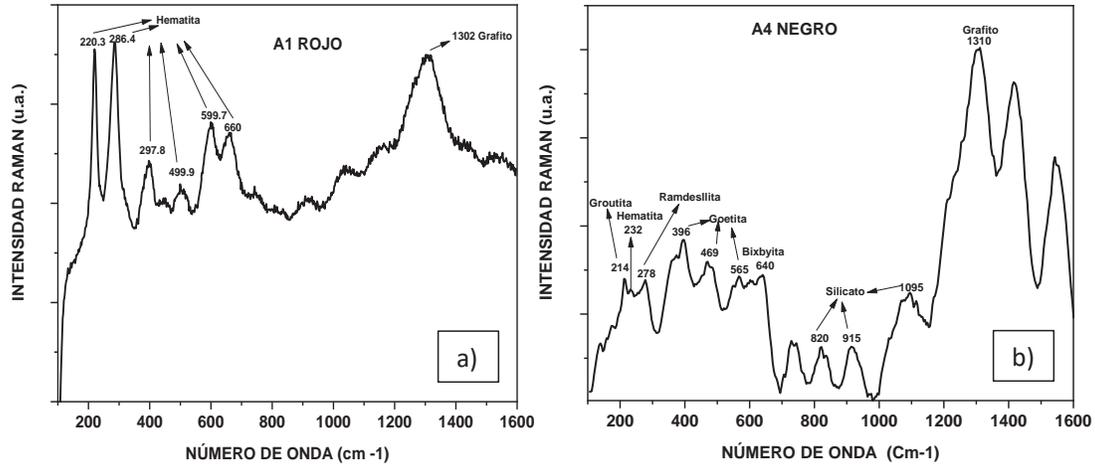


Gráfico 22: Espectros Raman, se muestra la composición mineralógica de diferentes pigmentos en distintas regiones a) A1 rojo, b) A4 negro.

Fuente: (Experimental, elaboración propia).

### 3.3.4. CERÁMICA DEL PERIODO COLONIAL

Se muestra los resultados de los pigmentos negro y crema de la cerámica A2 (véase tabla 12). En la sección crema se observan señales características de la mineral siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), olivino ( $\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).

El pigmento negro está compuesto por diferentes mezclas mineralógicas, como hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), olivino ( $\text{Mg, Fe}_2\text{SiO}_4$ ), grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y cuarzo.

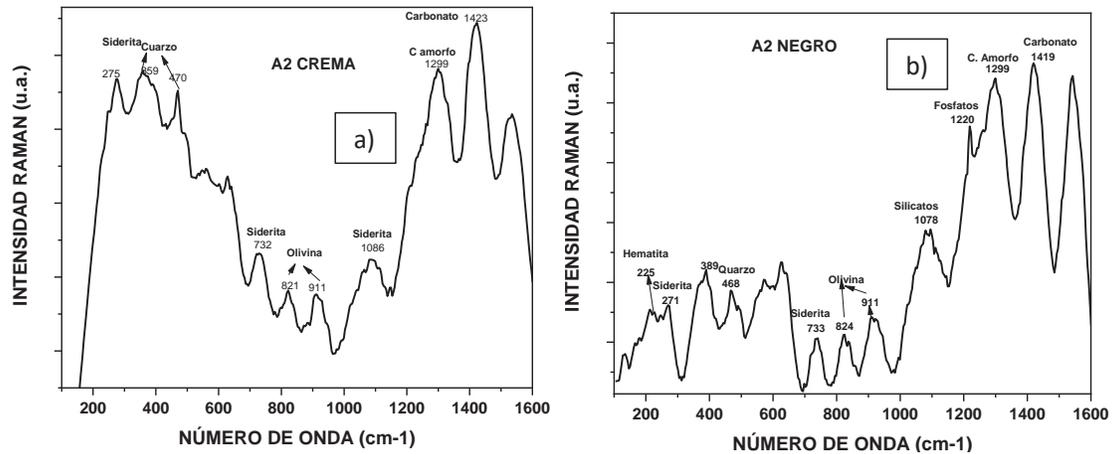


Gráfico 23: Espectros Raman, se muestra la composición mineralógica de diferentes pigmentos en distintas regiones a) A2 crema, b) y A2 negro.

Fuente: (Experimental, elaboración propia).

**TABLA 12: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LOS PIGMENTOS PARA DIFERENTES REGIONES DE LAS CERÁMICAS DEL PERIODO COLONIAL E IDENTIFICACIÓN DE PICOS SEGÚN LAS BANDAS PRINCIPALES DE VIBRACIÓN (cm-1), DONDE (s) FUERTE, (m) MEDIO Y (w) DÉBIL.**

<b>CERAMICAS DEL PERIODO COLONIAL</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>A2 CREMA</b>	<b>A2 NEGRO</b>	<b>REFERENCIA</b>
<b>HEMATITA</b> ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		225 (w)	(Arrieta et al., 2011; De Faria & Lopes, 2007; Medeghini et al., 2014)
<b>GOETITA</b> ( $\alpha$ -FeO(OH))		285 (m)	(De Faria & Lopes, 2007; J.Oh et al., 2000)
<b>CARBON AMORFO</b>	1299 (m)	1298 (s)	(Arrieta et al., 2011)
<b>SILICATOS</b> (SiO <sub>4</sub> ) <sup>4-</sup>		1078 (m)	(Yadav & Singh, 2015)
<b>SIDERITA</b> (FeCO <sub>3</sub> )	275(w) 731(w) 1086 (w)	271 (w) 733 (m)	(Weerd et al., 2004)
<b>CUARZO</b> (SiO <sub>2</sub> )	359 (w) 470 (w)	468 (m)	(Medeghini et al., 2014)
<b>OLIVINO</b> (Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	821 (w) 911 (w)	824 (m) 911 (m)	(Medeghini et al., 2014)
<b>FOSFATO</b> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		1220 (m) P-O-P	(Yadav & Singh, 2015)
<b>CARBONATOS</b> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1423 (s)	1420 (s)	(Socrates, 2001)

*Fuente: determinación experimental.*

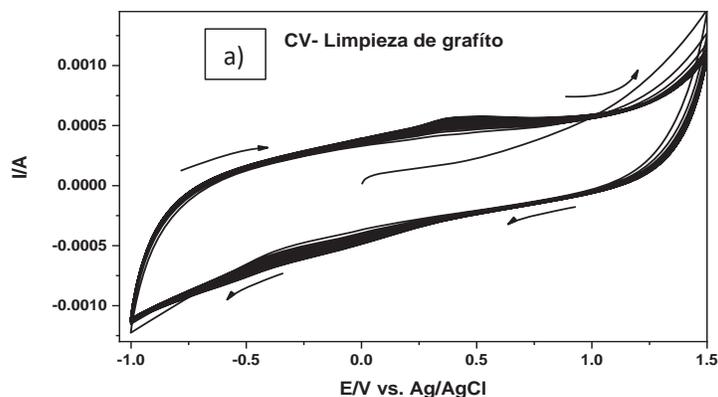
### 3.4. ANALISIS ELECTROQUÍMICOS

#### 3.4.1. CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO

##### a) VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Se muestran dos voltamperogramas cíclicos para el grafito, el primero hace referencia al voltamperograma de limpieza electroquímica del electrodo de grafito comercial (*gráfico 24*).

En el *grafico 24* se muestra un voltamperograma típico del grafito, el eje Y representa la intensidad de corriente expresado en Amperios, mientras que el eje X representa el potencial aplicado expresado en Voltios vs. Ag/AgCl. A medida que el barrido de potencial va avanzando hacia a la derecha, tal como indican las flechas, los ciclos van formando un voltamperograma típico de grafito. Al tener una serie de ciclos, se observa la aparición de dos señales, parte anódica (superior) y parte catódica (inferior). La bibliografía hace referencia que estas dos señales están asociadas a la generación de productos con grupos funcionales ricos en oxígeno (-OH, -COOH), componentes propios del grafito capaces de facilitar la transferencia de la carga (Romero, 2013).



*Gráfico 24: Barridos de Voltamperometría cíclica para la limpieza y activación del electrodo de grafito en solución buffer HAc/Ac 0.1 M. Velocidad de barrido 0.25 V/s, 10 ciclos de escaneo.*

*Fuente propia: (Experimental, elaboración propia).*

El segundo *grafico 25* muestra un Voltamperograma cíclico del grafito comercial, con una señal en la parte anódica (superior) 0.35 V vs Ag/Ag Cl y una pequeña señal en la parte catódica -0.1 V vs Ag/Ag Cl.

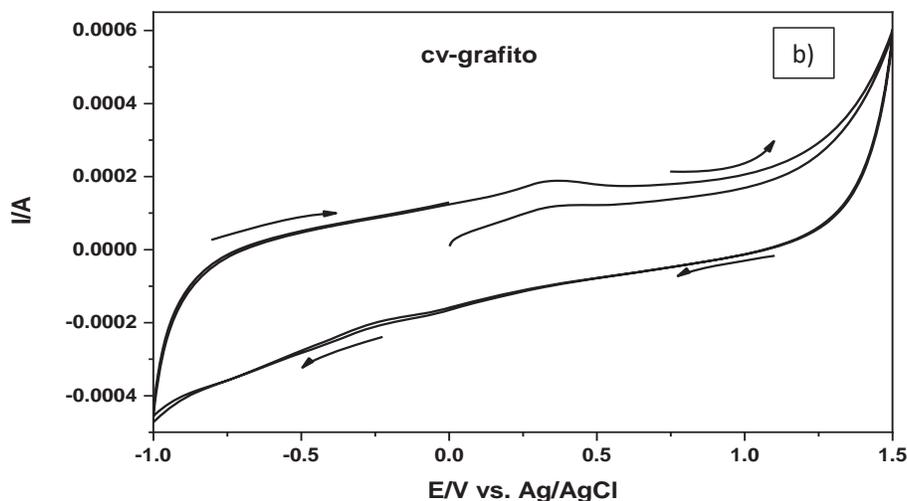
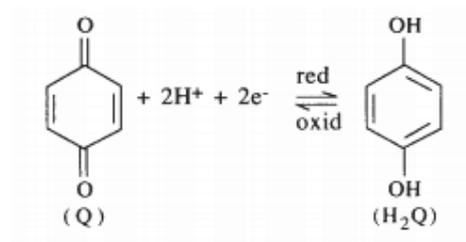


Gráfico 25: Voltamperograma cíclico para el electrodo de grafito en solución buffer HAc/Ac 0.1 M. Velocidad de barrido 0.05 V/s, 2 ciclos de escaneo.

Fuente: (Experimental, elaboración propia).

Las señales mencionadas hacen referencia a la posible oxidación/reducción de la quinóna (Kinoshita, 1976) (Vidales, 2012), especie común en las superficies de materiales carbonosos, el proceso se representaría mediante siguiente reacción química (Flores & Ballesteros, 1994).



En la parte superior parte anódica, se lleva a cabo el proceso de oxidación de la hidroquinona para dar la quinóna, mientras que en la parte inferior parte catódica se lleva a cabo el proceso de reducción donde la quinóna se reduce a la hidroquinona con transferencia de dos electrones. Estas dos señales muestran la reversibilidad del compuesto. El voltamperograma obtenido es importante para tener como referencia de línea base en los análisis de los pigmentos, de tal manera que se obvia las dos señales mostradas por ser propias del grafito.

## b) VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA PARA EL ELECTRODO DE GRAFITO

Se muestran dos voltamperogramas de onda cuadrada, parte anódica *gráfico 26* y parte catódica *gráfico 27*, las señales corresponden a los picos de oxidación y reducción del componente antes mencionado en la voltamperometría cíclica.

Como se observan, estos voltamperogramas muestran una buena sensibilidad como técnica analítica, debido a la disminución de la corriente de fondo, ya que la corriente capacitiva queda eliminada en la lectura de la intensidad neta, por lo que se muestran con un aumento de señal/ruido. (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).

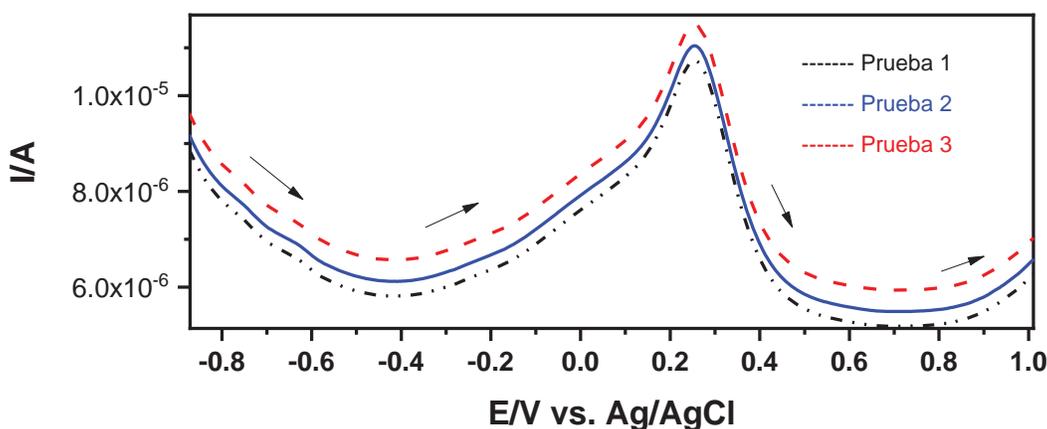


Gráfico 26: Voltamperograma anódico de onda cuadrada para el electrodo de grafito en solución buffer HAc/Ac 0.1 M. Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial iniciado a -1 V en dirección positiva

Fuente:( Experimental, elaboración propia).

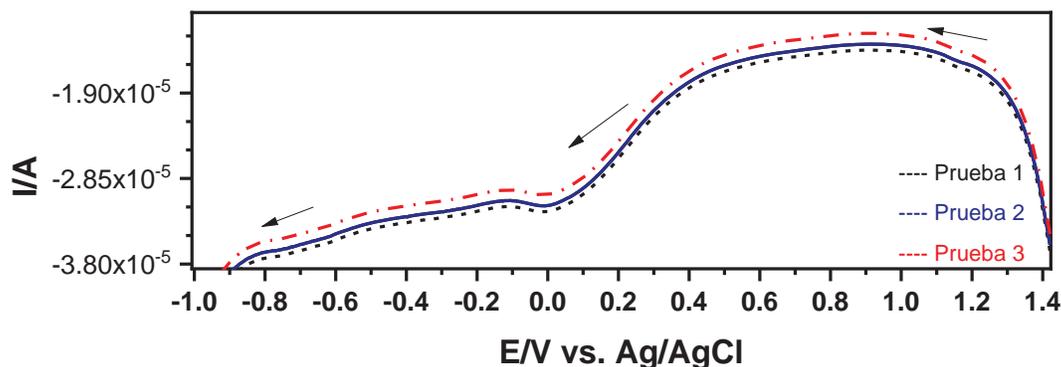


Gráfico 27: Voltamperograma catódico de onda cuadrada para el electrodo de grafito en solución buffer HAc/Ac 0.1 M. Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial iniciado a 1.5 V en dirección positiva

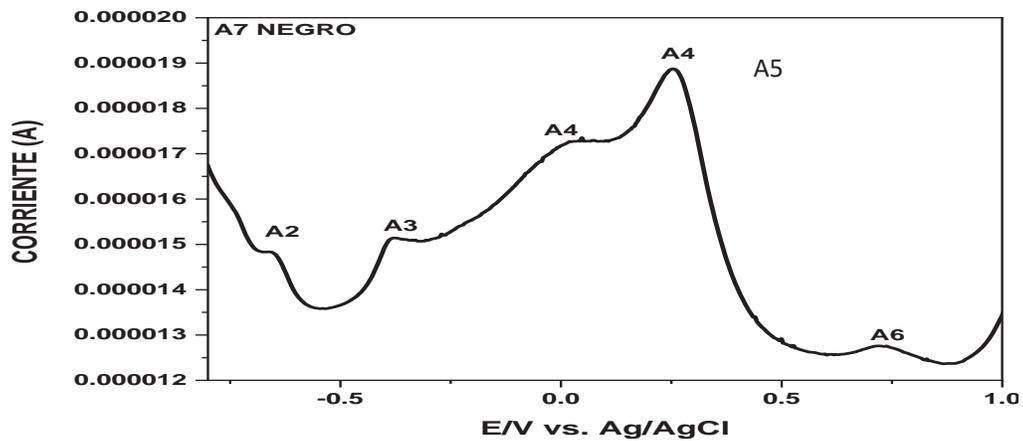
Fuente:( Resultados experimentales, elaboración propia)

**TABLA DE MEDICIÓN DE POTENCIALES PARA CADA UNO DE LOS PICOS ANÓDICOS, SEGÚN LOS VOLTAMPEROGRAMA OBTENIDOS EN CADA UNO DE LOS PIGMENTOS ANALIZADOS.**

*Tabla 13: Potenciales anódicos en las caracterizaciones de pigmentos de las cerámicas.*

MUESTRA	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Línea base					0.25	
A8 Negro	-0.77	-0.63	-0.34		0.25	0.73
A8 Rojo	-0.76	-0.64			0.25	0.72
A7 Negro		-0.65	-0.37	-0.02	0.25	0.73
A3 Rojo		-0.64	-0.36		0.25	0.74
A1 Rojo		-0.64			0.25	
A2 Crema		-0.65	-0.39		0.25	0.75
A2 Negro					0.25	
A4 Negro			-0.36		0.25	0.75
A5 ROJO		-0.66	-0.37		0.26	0.74
A6 Rojo	-0.76	-0.66		0.03	0.26	
A7 Rojo	-0.75	-0.64			0.26	0.72
A9 Rojo					0.25	
A10 Rojo		-0.65			0.25	0.72

*Fuente: determinación experimental.*



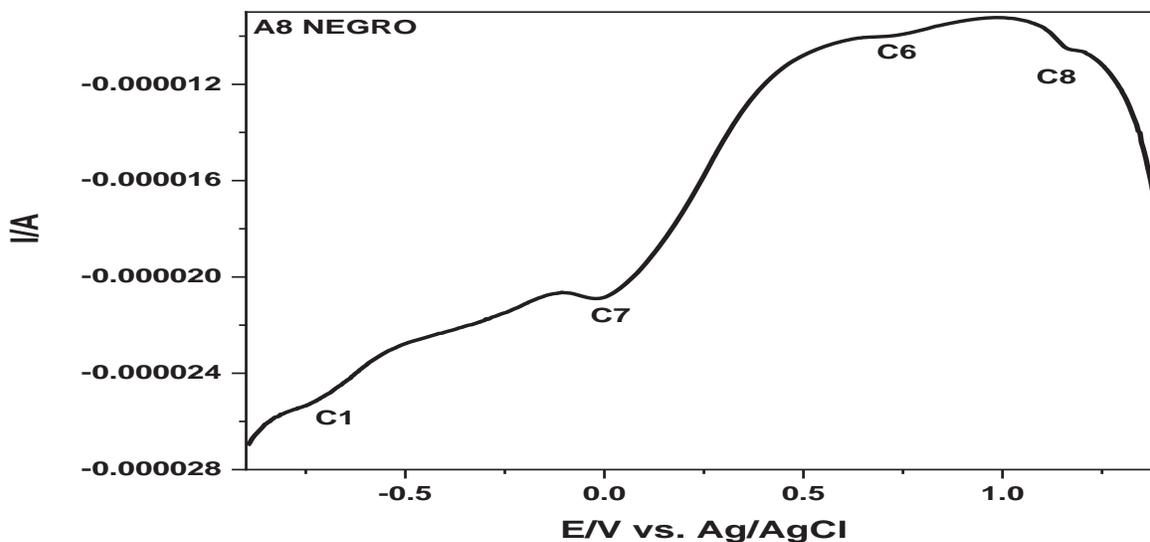
*Gráfico 28: Voltamperograma anódico, muestra A7. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz.*

**TABLA DE MEDICIÓN DE POTENCIALES PARA CADA UNO DE LOS PICOS CATÓDICOS, SEGÚN LOS VOLTAMPEROGRAMAS OBTENIDOS EN CADA UNO DE LOS PIGMENTOS ANALIZADOS.**

*Tabla 14: Potenciales catódicos en las caracterizaciones de pigmentos de las cerámicas.*

MUESTRA	C1	C6	C7	C8
Línea base			-0.001	
A3 Rojo			-0.001	
A8 Negro	-0.72	0.75	-0.001	1.17
A7 Negro	-0.76		-0.001	
A8 Rojo	-0.74		-0.001	
A1 Rojo			-0.001	1.16
A2 Crema		0.7	-0.001	
A2 Negro		0.72	-0.001	
A4 Negro		0.70	-0.001	1.17
A5 ROJO			-0.001	1.18
A6 Rojo			-0.001	1.16
A7 Rojo	-0.74		-0.001	1.17
A9 Rojo			-0.001	
A10 Rojo	-0.71		-0.001	1.16

*Fuente: determinación experimental.*



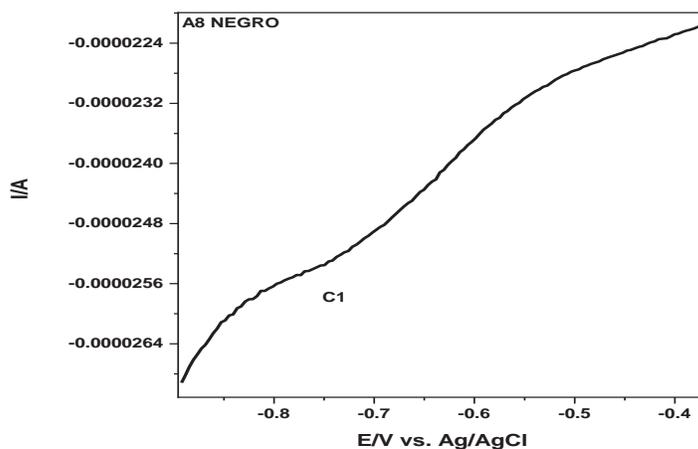
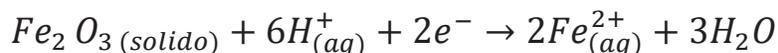
*Gráfico 29: Voltamperograma catódico, muestra 87. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz.*

### 3.4.2. CARACTERIZACIÓN VOTAMPEROMÉTRICA DE PIGMENTOS CERÁMICA INCA INICIAL

Para la caracterización de los pigmentos en las cerámicas, se muestran voltamperogramas de onda cuadrada. Las señales de la parte catódica están expresadas con la letra C y las señales de la parte anódica con la letra A.

Las señales catódicas muestran procesos de reducción de diferentes minerales, mientras que las partes anódicas muestran los procesos de oxidación y redisoluciones oxidativas de diferentes iones y metales.

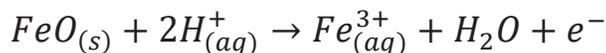
En el *gráfico 31* se observa un voltamperograma de onda cuadrada, parte catódica, del pigmento negro de la muestra A8, en esta figura se aprecia una señal débil -0.77 V vs. Ag/AgCl (C1) según la bibliografía y la base de datos (Antonio Doménech-Carbó et al., 2016), esta señal está asociada al proceso de reducción de la hematita (Antonio Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vicente, et al., 2001; Domenech-Carbo, Sanchez-Ramosa, et al., 2001; Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007), de tal forma que se puede expresar mediante la siguiente reacción química (Mancey, Shoosmith, Lipkowski, McBride, & Noel, 1993).



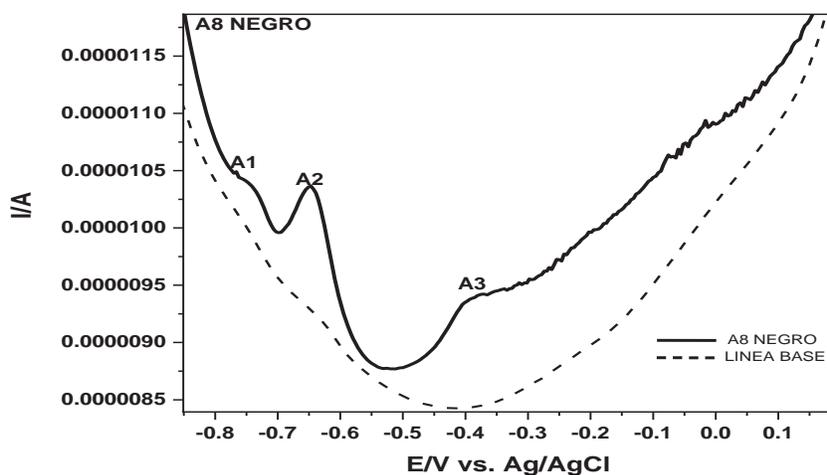
*Gráfico 30: Voltamperograma característico para la reducción de hematita. Obtenido mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial en dirección negativa.*

*Fuente: ( Resultado experimental, elaboración propia).*

En la parte anódica (barrido de potencial en dirección positiva), cercanos al potencial antes mencionado (*gráfico 32*) se observan tres picos con señales de fondo -0.77 (A1), -0.63(A2), -0.34(A3) V vs. Ag/AgCl. La señal A3 está asociado a la disolución oxidativa de diferentes minerales de Fe II (Antonio Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Gimeno-Adelantado, et al., 2001; Domenech-Carbo, Sanchez-Ramosa, et al., 2001), expresado mediante la siguiente ecuación química (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007).



Las dos señales A1 y A2 están atribuidos a la redisolución anódica, donde se lleva a cabo la oxidación del hierro metálico a iones de Fe II y Fe III respectivamente (Antonio Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vicente, et al., 2001; Domenech-Carbo, Sanchez-Ramosa, et al., 2001).

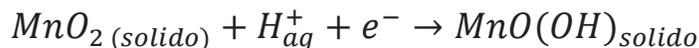


*Gráfico 31: Voltamperograma característico para la reducción de hematita. Obtenido mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial en dirección positiva.*

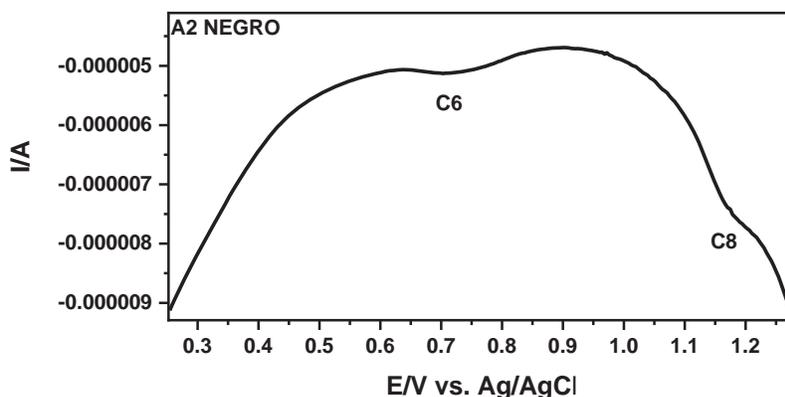
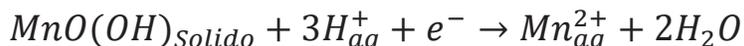
*Fuente:( Resultados experimentales, elaboración propia).*

Por otra parte, a potenciales positivos se aprecian señales de reducción para minerales de óxidos de manganeso, según la literatura (Antonio Doménech-Carbó, 2010; A Doménech-Carbó et al., 2002; Domenech-Carbo, Domenech-Carbo, & Cortina, 2001), la señal 1.17 V vs. Ag/AgCl (C8) del *gráfico 33*, esta atribuido a la reducción del mineral ramdesllita (MnO<sub>2</sub>),

proceso originado por la reducción de  $MnO_2$  para dar producto  $MnO(OH)$ , mediante la siguiente reacción química.



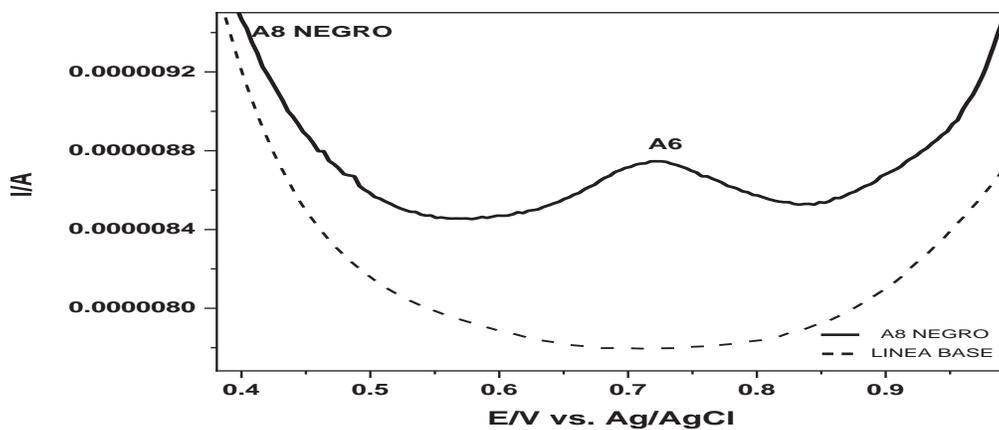
Sin embargo, también se observa un pico ancho a 0.75(C6) V vs. Ag/AgCl, esta señal está asociado a la reducción del oxihidroxido de manganeso  $MnO(OH)$  groutíta (Antonio Doménech-Carbó, 2010; A Doménech-Carbó et al., 2002; Domenech-Carbo, Domenech-Carbo, et al., 2001), este proceso se representaría mediante la siguiente ecuación.



*Gráfico 32: Voltamperograma característico para la reducción de Ramdeslita. Obtenido mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial en dirección negativa*

*Fuente:( Resultado experimental, elaboración propia).*

En la parte anódica del potencial positivo (gráfico 34) se aprecia una señal a 0.73 (A6) V vs. Ag/AgCl, según la literatura este pico está asociado a la oxidación del Mn II (Domenech-Carbo, Domenech-Carbo, et al., 2001)



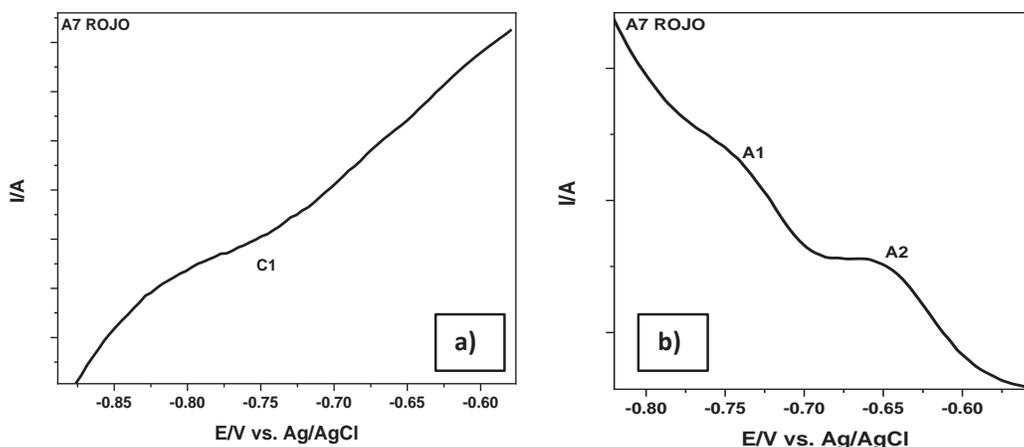
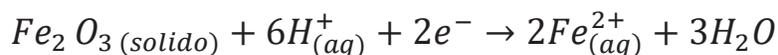
*Gráfico 33: Voltamperograma anódico característico para la oxidación del Mn II. Obtenido mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento negro inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz. Barrido del potencial en dirección positiva.*

*Fuente: (Resultado experimental, elaboración propia).*

### 3.4.3. CARACTERIZACIÓN VOTAMPEROMÉTRICA DE PIGMENTOS DE LAS CERÁMICAS INCA CLÁSICO

Al igual que las anteriores descripciones, en este grupo de cerámicas A3, A5, A7 y A9 se muestran comportamientos similares a los pigmentos analizados al grupo inca Inicial, señales que muestran picos de reducción para la hematita en la parte catódica y la redisolución anódica del hierro en la parte anódica.

Si describimos el *grafico 35*, de la parte catódica -0.74 (C1) V vs. Ag/AgCl, esta señal está asociada la reducción del mineral hematita, la ecuación fue descrita anteriormente. Mientras que en la parte anódica se observan dos picos -0.75(A1) y -0.64 (A2) V vs. Ag/AgCl atribuidos a la redisolución anódica por la oxidación del hierro metálico a los iones de Fe II y Fe III respectivamente (Antonio Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vicente, et al., 2001; Domenech-Carbo, Sanchez-Ramosa, et al., 2001).

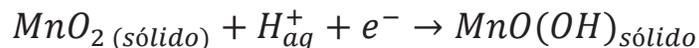


*Gráfico 34: Muestra A7 rojo a). Voltamperograma catódico y b) Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz.*

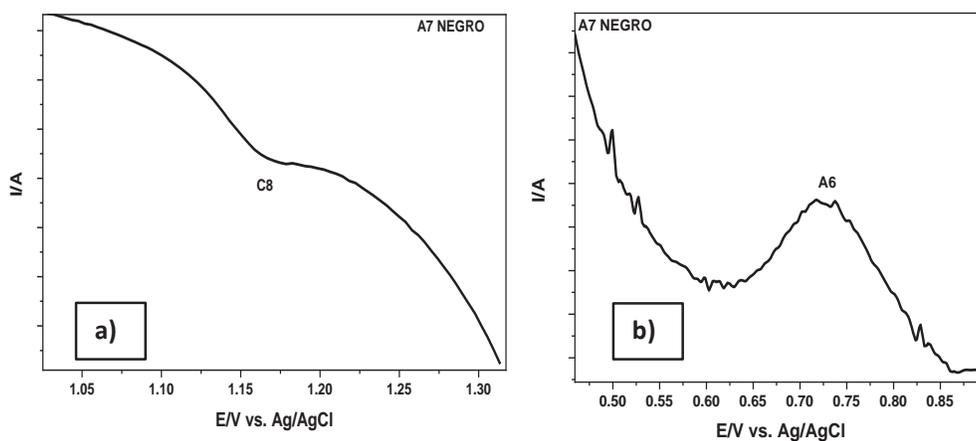
*Fuente:( Resultados experimentales, elaboración propia).*

Mientras que los pigmentos negros, muestran señales asociadas a la reducción del mineral óxido de manganeso. En el *grafico 36* se aprecia un pico catódico 1.17 (C8) V vs. Ag/AgCl, según la literatura (Antonio Doménech-Carbó, 2010; A Doménech-Carbó et al.,

2002; Domenech-Carbo, Domenech-Carbo, et al., 2001), esta atribuido a la reducción del mineral ramdesllita, descrita mediante la siguiente ecuación.



La parte anódica también se aprecia una señal bien pronunciada 0.73 (A6) V vs. Ag/AgCl, según la literatura este pico está asociado a la oxidación Mn II (Domenech-Carbo, Domenech-Carbo, et al., 2001).

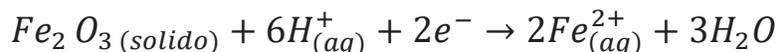


**Gráfico 35: Muestra A7 Negro. a) Voltamperograma catódico y b) Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz.**

*Fuente: ( Resultados experimentales, elaboración propia).*

### 3.4.4. CARACTERIZACION VOTAMPEROMÉTRICA DE PIGMENTOS CERÁMICA INCA DE TRANSICIÓN

Para este grupo de cerámicas (A1, A4, A6, A10), los pigmentos rojos están asociados a la reducción del mineral hematita  $-0.71$  (C1) V vs. Ag/AgCl, tal como muestra el primer gráfico, correspondiente al pigmento rojo de la muestra A10.



Mientras que la señal  $-0.65$  (A2) V vs. Ag/AgCl de la parte anódica (gráfico 37), esta atribuida a la redisolución anódica del hierro metálico a Fe III (Antonio Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vicente, et al., 2001; Domenech-Carbo, Sanchez-Ramosa, et al., 2001), la información bibliográfica también afirma que este perfil voltamperométrico está asociado al mineral goethita (Rico, Elsner, & Bidegaini, 2007).

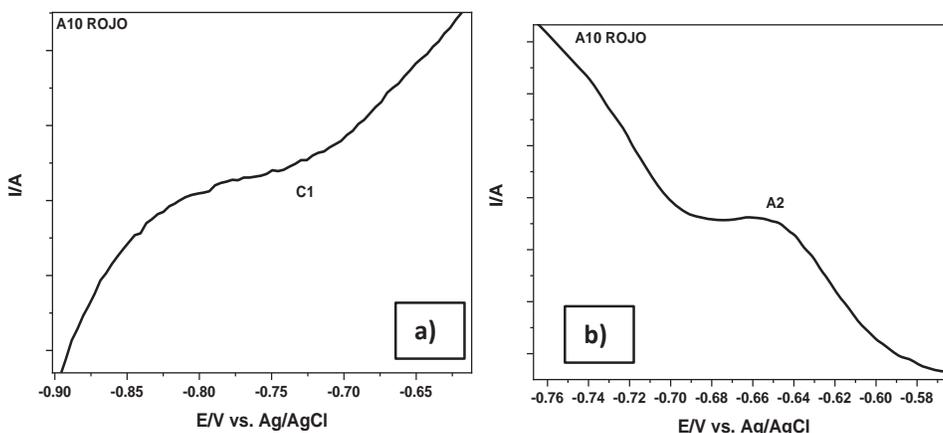


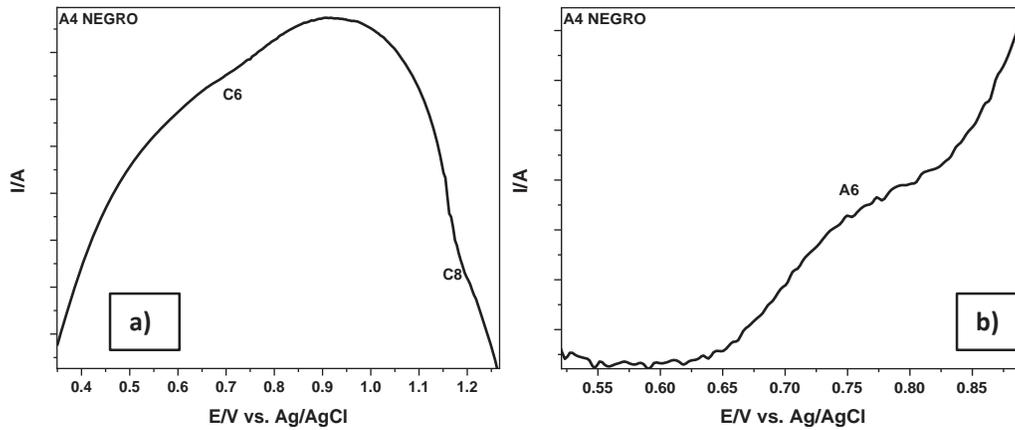
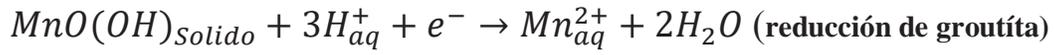
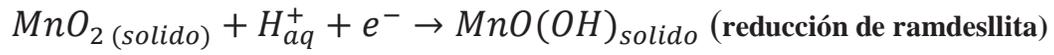
Gráfico 36: Muestra A10 Rojo. a) Voltamperograma catódico y b) Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz.

Fuente:( Resultados experimentales, elaboración propia).

También se aprecian señales voltamperométricas de reducción para el mineral de manganeso para los pigmentos negros.

En el gráfico 38, se aprecian dos señales débiles de la parte catódica  $0.70$  (C6) y  $1.17$  (C8) V vs. Ag/AgCl, según la literatura (Antonio Doménech-Carbó, 2010; A Doménech-Carbó et al., 2002; Domenech-Carbo, Domenech-Carbo, et al., 2001), esta atribuido a la reducción del mineral Ramdesllita y Groutíta respectivamente, mientras que el pico anódico  $0.75$  (A6)

V vs. Ag/AgCl está asociado a la oxidación Mn II (Domenech-Carbo, Domenech-Carbo, et al., 2001).

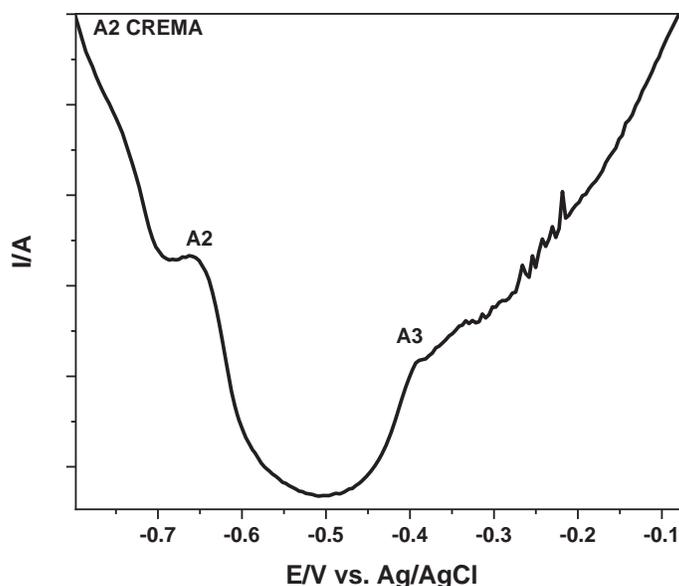
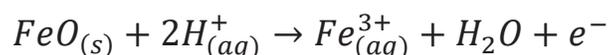


*Gráfico 37: Muestra A4 Negro. a) Voltamperograma catódico y b) Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz.*

*Fuente: ( Resultados experimentales, elaboración propia).*

### 3.4.5. CARACTERIZACIÓN VOTAMPEROMÉTRICA DE PIGMENTOS DE LA CERÁMICA DEL PERIODO INCA COLONIAL

Para el pigmento de la cerámica A2, no se muestra una señal reproducible en la parte catódica, mientras que el voltamperograma de la parte anódica (*gráfico 39*), muestra dos señales, la primera en -0.65 (A2) V vs. Ag/AgCl, esta atribuida a la redisolución anódica del hierro metálico a Fe III (Antonio Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Vicente, et al., 2001; Domenech-Carbo, Sanchez-Ramosa, et al., 2001), y la segunda señal -0.39 (A3) V vs. Ag/AgCl estaría asociada a la disolución reductiva de diferentes minerales de Fe II (Antonio Doménech-Carbó, Doménech-Carbó, Gimeno-Adelantado, et al., 2001; Domenech-Carbo, Sanchez-Ramosa, et al., 2001), (Saurí Peris, Doménech Carbó, & Doménech Carbó, 2007), la disolución se puede expresar mediante la siguiente reacción química.



*Gráfico 38: Muestra A2 crema. Voltamperograma anódico. Obtenidos mediante la modificación del electrodo de grafito con pigmento rojo inmerso en una solución de Ac/HAc al 0.1, Altura del escalón de potencial 0.004 V, amplitud 0.025 V, frecuencia 5 Hz.*

*Fuente: ( Resultados experimentales, elaboración propia).*

## CONCLUSIONES

1. Las técnicas electroquímicas, así como las técnicas instrumentales de espectroscopia Raman y la microscopia electrónica permitieron caracterizar la composición química y mineralógica de los pigmentos en las cerámicas arqueológicas del recinto Qotakalli.
2. Las técnicas analíticas de la voltamperometría cíclica y la voltamperometría de onda cuadrada demostraron ser técnicas analíticas complementarias para las caracterizaciones de los pigmentos en los minerales de hierro (hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethita ( $\alpha$ -FeO(OH)) y manganeso (ramdesllita (R-MnO<sub>2</sub>), groutita (MnOOH)).
3. Las caracterizaciones con las técnicas del MEB-EDX, permitieron diferenciar distintas morfologías y composiciones químicas de los pigmentos.
4. Los espectros EDX mostraron composiciones elementales similares para los pigmentos en las cerámicas de todos los periodos. La variación de los colores depende de las concentraciones del hierro y manganeso.
5. Los análisis de espectroscopia Raman mostraron resultados de pigmentos con diferentes composiciones mineralógicas, generalmente con mezclas de Hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethita ( $\alpha$ -FeO(OH)), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), lepidocrocita ( $\gamma$ -FeO(OH)) y Siderita (FeCO<sub>3</sub>) (pigmentos de color rojo, crema y anaranjado). Las cerámicas Inca Inicial, Inca clásico y de Transición color negro, mezclas compuestas por bixbyita (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), groutita (MnOOH) y ramdesllita (R-MnO<sub>2</sub>). Evidenciando una fusión de materiales y estilos de producción en cuanto a las cerámicas de estos tres grupos.

## RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar estudios de caracterización electroquímica a aquellas cerámicas con pigmentos de altas concentraciones de metales o iones conductores, ya que estas técnicas y metodologías están basadas en la conductividad de las especies electroactivas.
2. Se recomienda realizar estudios cuantitativos con esta metodología. Utilizando pigmentos patrones certificados de sus composiciones y concentraciones.
3. Se recomienda realizar más estudios, aplicando la metodología descrita, a los fragmentos de cerámicas que se encuentran en los diferentes museos del Cusco.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alva, S. D. P. Z. (2013). *Caracterización de fragmentos metálicos de las tumbas 14, 15 y 16 del complejo arqueológico Huaca Rajada, correspondiente a la Cultura Mochica*. (Licenciatura), Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima. (28)
- Amazo, M. A. J., F. (1986). Artesanos de Valencia. *Artes gráficas Soler*.
- Arrieta, N., Goienaga, N., Martínez-Arkarazo, L., Murelaga, X., Baceta, J. I., Sarmiento, A., & Madariaga, J. M. (2011). Beachrock formation in temperate coastlines: Examples in sand-gravel beaches adjacent to the Nerbioi-Ibaizabal Estuary (Bilbao, Bay of Biscay, North of Spain). *Spectrochimica Acta Part A xxx*, 1386-1425. doi: 10.1016/j.saa.2011.01.031
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., & Zoski, C. G. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2): wiley New York.
- De Faria, D., & Lopes, F. (2007). Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, 45(2), 117-121.
- Doménech-Carbó, A. (2010). *Electrochemistry of Porous Materials* T. F. Group (Ed.) (pp. 340).
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M., Osete-Cortina, L., Gimeno-Adelantado, J., Bosch-Reig, F., & Mateo-Castro, R. (2002). Electrochemical identification of metal ions in archaeological ceramic glazes by stripping voltammetry at graphite/polyester composite electrodes. *Talanta*, 56(1), 161-174.
- Domenech-Carbo, A., Domenech-Carbo, M. T., & Cortina, L. O. (2001). Identification of Manganese(IV) Centers in Archaeological Glass Using Microsample Coatings Attached to Polymer Film Electrodes. *Electroanalysis*, 13, 927-935.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M. T., Gimeno-Adelantado, J. V., Bosch-Reig, F., Saurí-Peris, M. C., & Sánchez-Ramos, S. (2001). Electrochemistry of iron oxide pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite–polyester composite electrodes. *Analyst*, 126(10), 1764-1772.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M. T., Valle-Algarra, F. M., Gimeno-Adelantado, J. V., Osete-Cortina, L., & Bosch-Reig, F. (2016). On-line database of voltammetric data of immobilized particles for identifying pigments and minerals in archaeometry, conservation and restoration (ELCHER database). *Analytica chimica acta*, 927, 1-12.

- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M. T., Vicente, J., Gimeno-Adelantado, Bosch-Reig, F., Saurí-Peris, M. C., & Sánchez-Ramos, S. (2001). Electrochemistry of iron oxide pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite–polyester composite electrodes. *The Royal Society of Chemistry*, 1764.1772. doi: 10.1039/b100257.
- Domenech-Carbo, A., Sanchez-Ramosa, S., Domenech-Carbo, M. T., Gimeno-Adelantado, J. V., Bosch-Reig, F., Yusa-Marco, D. J., & Saurí-Peris, M. C. (2001). Electrochemical Determination of the Fe(III)/Fe(II) Ratio in Archaeological Ceramic Materials Using Carbon Paste and Composite Electrodes. *Electroanalysis*, 14, 685-696.
- Doménech-Carbó, M. T., & Osete-Cortina, L. (2016). Another beauty of analytical chemistry: chemical analysis of inorganic pigments of art and archaeological objects. *ChemTexts*, 2(3), 14.
- Doménech, A. (2017). Electroanálisis (D. d. Q. Analítica, Trans.) (pp. 13). Valencia: Universidad de Valencia.
- Ferrer Espinilla, P. (2014). *Una contribución a la investigación de la espectroscopia Raman en el análisis de pigmentos: resultados teóricos y experimentales*. Universitat Politecnica de Catalunya. Retrieved <https://upcommons.upc.edu/handle/2117/95507>
- Flores, E., & Ballesteros, Y. (1994). Breve estudio del sistema quinona-hidroquinona por voltamperometría cíclica. *Revista de Química del Perú*, 10, 23 - 30.
- Gautam, R. (2014). *Vibrational Microspectroscopic Studies of Biomedical Conditions using Model Systems*. Indian Institute of Science.
- Gavidia, L. M. R. (2012). *Síntesis de catalizadores catódicos de aleaciones de paladio, hierro e iridio, para su posible utilización en pilas de combustible de baja temperatura.*, Universidad De El Salvador, San Salvador, El Salvador, Centroamérica.
- Grimaldi, A. (2014). *Comparación de superficies nanoestructuradas de carbono para su empleo en electroanálisis*. (Tesis de grado), Universidad de la República (Uruguay). Retrieved from <https://www.colibri.udelar.edu.uy/jspui/handle/123456789/5116>
- Gutierrez Cano, O. M. (2018). (PDF) *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*.
- Hocquenghem, A. M., & Vetter Parodi, L. (2005). Las puntas y rejas prehispánicas de metal en los Andes y su continuidad hasta el presente. *Bulletin de l'Institut français d'études andines*(34 (2)), 141-159.
- J.L.Perz, R.Murillo, & R.Gomez. Espectroscopia Infrarrojo y Raman. 21/08/2018, from <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>

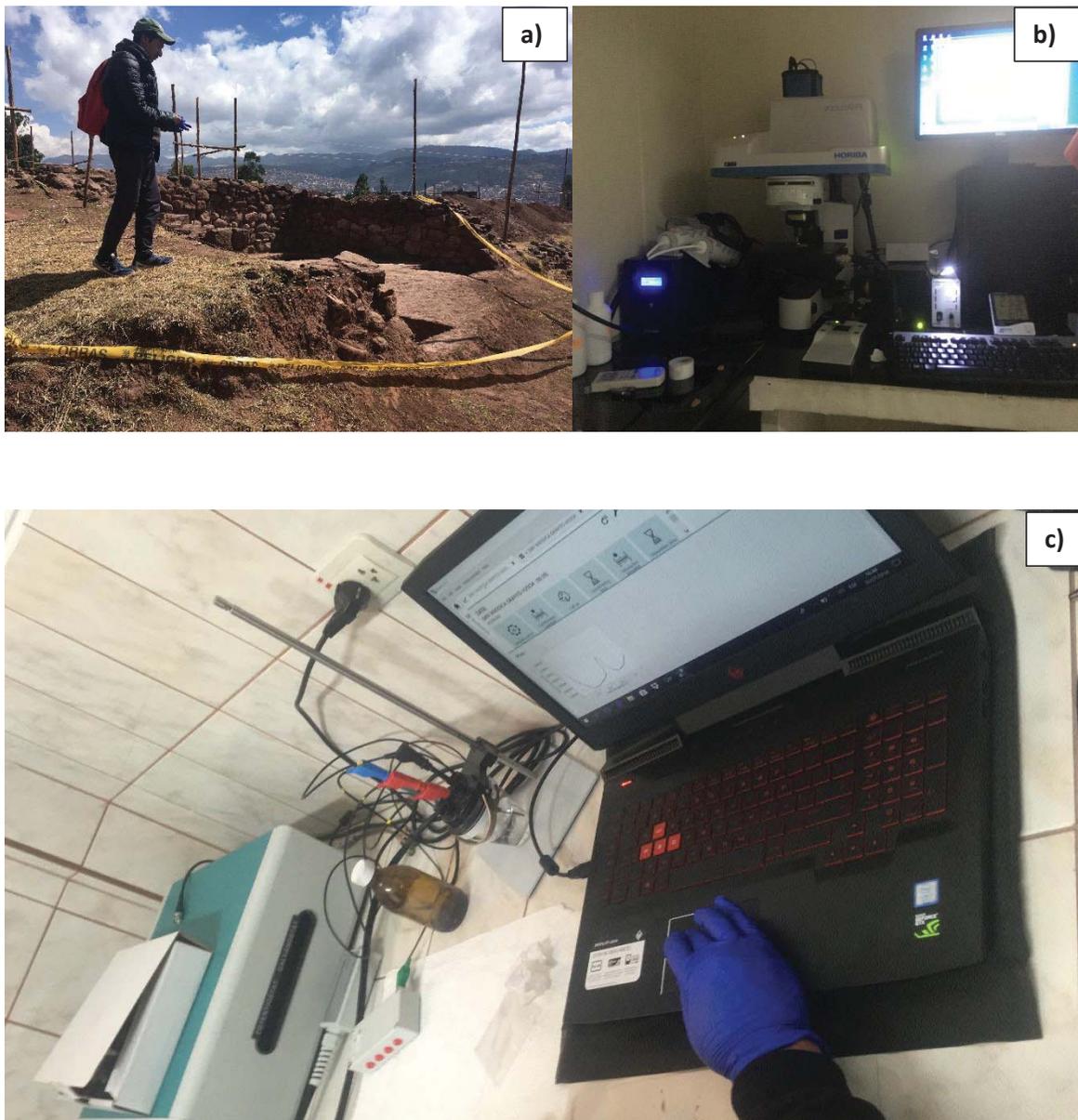
- J.Oh, S., D.C.Cook, & Townsend, H. E. (2000). *Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel*. Departamen of Physic, Ol Dominion University, Norfolk, VA 23529, USA
- Julien, C. M., Massot, M., & Poinsignon, C. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides: Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(3), 689-700. doi: [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00279-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00279-8)
- Kinoshita, K. (1976). *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*. 1988. *New York: John & Wiley*.
- Kinoshita, K. (1998). *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties* (Wiley Ed.). New York.
- Mancey, D. S., Shoesmith, D. W., Lipkowski, J., McBride, A. C., & Noel, J. H. (1993). An electrochemical investigation of the dissolution of magnetite in acidic electrolytes. *Electrochem*, 140, 637-642.
- Mayahuel, O. A. (2003). *Caracterización de pigmentos prehispánico por tecnicas analíticas modernas*. (Doctor), Universidad Autonoma Del Estado de México, Toluca. Retrieved from [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/34/028/3402823.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/34/028/3402823.pdf)
- Medeghini, L., Lottici, P. P., Vito, C. D., Mignardi, S., & Bersani, D. (2014). Micro-Raman spectroscopy and ancient ceramics: applications and problems. *Journal of Spectroscopy Raman*, 45, 1244-1250. doi: 10.1002/jrs.4583.
- Morales, G. P. (2001). *Sintesis y caracterizacion de oxidos cobalto-niquel para la reaccion de formacion de oxigeno*. Universidad Autonoma del Estado de Mexico, Mexico.
- Niu, Y., Sun, F., Xu, Y., Cong, Z., & Wang, E. (2014). Applications of electrochemical techniques in mineral analysis. *Talanta*, 127, 211-218.
- Olivera, P., López, A., Solís, J., Gutiérrez, C., & Santiago, J. (2010). Estudio arqueométrico de piezas metálicas provenientes del museo Inka-UNSAAC.
- Ottalagano, F. V., Domínguez, S. A., & Bozzano, P. B. (2015). Arqueología de los colores: Análisis MEB-EDX de mezclas pigmentarias en cerámicas prehispánicas de la cuenca del Río Paraná (Provincia de entre Ríos, Nordeste de Argentina). *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino*, 20(2), 57-68.
- Paco Fernandez, N. C. (2014). Artículo - la cerámica arqueológica como documento histórico [<http://mediterraneoantiguo.blogspot.pe/2014/2005/articulo-la-ceramica-arqueologica-como.html>]. Retrieved <http://mediterraneoantiguo.blogspot.com/2014/05/articulo-la-ceramica-arqueologica-como.html>.

- Ramos, J. C., Luna, A. E. V., & Lima, C. M. O. (2013). Espectroscopia Raman y sus aplicaciones. *Opt. Pura. Apl*, 83-95.
- Rice, R. J., & McCreery, R. L. (1989). Quantitative relationship between electron transfer rate and surface microstructure of laser-modified graphite electrodes. *Analytical Chemistry*, 61(15), 1637-1641.
- Rico, Y., Elsner, C. I., & Bidegaini, J. C. (2007). La voltamperometría de micropartículas en la diferenciación de óxidos y oxihidroxidos de hierro *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 62, 417-424.
- Romero, I. C. M. (2013). *Estudio Electrocatalítico de la Reacción de Reducción de Oxígeno sobre Películas Ultradelgadas de Polianilina (PANI) Sintetizadas Vía Electroquímica sobre Electrodo de Carbón Vítreo, Platino y Oro modificados con películas de Poli-(3,4-etilendioxitiofeno)(PEDOT)*. (Doctorado), Universidad de Colombia, Bogotá Colombia.
- Sandoval, O. A., Hernandez, E. O., Sanchez, M. C., & Chavez, E. C. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22, 485 - 497.
- Santo, M., & Otero, L. (2017). *NanoArte ¿Como vemos lo que el ojo no ve?* UniRio (Ed.) Retrieved from [https://www.researchgate.net/publication/323700751\\_NanoArte\\_Como\\_vemos\\_lo\\_que\\_el\\_ojo\\_no\\_ve](https://www.researchgate.net/publication/323700751_NanoArte_Como_vemos_lo_que_el_ojo_no_ve)
- Saurí Peris, M. d. C., Doménech Carbó, A., & Carbó, D. M. T. D. (2007). *Desarrollo de métodos voltamperométricos para la identificación de pigmentos en objetos artísticos y arqueológicos*. (info:eu-repo/semantics/doctoralThesis), Universidad de Valencia, Valencia. Retrieved from <http://roderic.uv.es/handle/10550/14976> (27)
- Saurí Peris, M. d. C., Doménech Carbó, T., & Doménech Carbó, A. (2007). *Desarrollo de métodos voltamperométricos para la identificación de pigmentos en objetos artísticos y arqueológicos*. (47 info:eu-repo/semantics/doctoralThesis), Universidad de Valencia, Valencia. Retrieved from <http://roderic.uv.es/handle/10550/14976> (47)
- Scholz, F., & Lange, B. (1992). Abrasive stripping voltammetry—an electrochemical solid state spectroscopy of wide applicability. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 11(10), 359-367.
- Scholz, F., & Meyer, B. (1998). *Series of Advances Electroanalytical* (Vol. 20). New York: Dekker.
- Scholz, F., Nitschke, L., Henrion, G., & Damaschun, F. (1989). Abrasive stripping voltammetry the electrochemical spectroscopy for solid state: application for mineral

- analysis „Abrasive Stripping Voltammetry “—eine elektrochemische Spektroskopie für Festkörper: Anwendung auf Mineralidentifizierungen. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, 335(2), 189-194.
- Scholz, F. a. M., B. (1994). Electrochemical Solid State Analysis: State of the Art. *Chemical Society Reviews*, 341-347.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Principios de análisis instrumental (pp. 608-637): McGraw-Hill Interamericana de España.
- Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts* L. John Wiley y Sons (Ed.) (pp. 362).
- Trujillo, A. P. (2017). Informe de actividades respecto a muestreo del material cultural recuperado por la Direccion Desconcentrada de Cultura Cusco.: Ministerio de Cultura Cusco.
- Vidales, G. M. E. A. (2012). *Diseño, construccion y caracterizacion de electrodos de grafito modificados con materiales compositos para la deteccion de dopamina en liquido cefalorraquídeo*. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electrpquímica, Mexico.
- Weerd, J. v. d., Smith, G. D., Firth, S., J.H, R., & Clark. (2004). Identification of black pigments on prehistoric Southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy. *Journal of Archaeological Science*, 31, 1429-1437. doi: 10.1016/j.jas.2004.03.008
- Yadav, A. K., & Singh, P. (2015). A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy *RSC Advances* (Vol. 5, pp. 67583-67609).

## APENDICE

### APENDICE 1: FOTOGRAFIAS



*Imagen 21: Fotografías. a) Muestreo de cerámicas en Qotakalli. b) Análisis con espectroscopia Raman. c) Análisis electroquímico UNSAAC-Grupo de Investigación en Electroquímica y Materiales.*

## APENDICE 2

### TABLAS DE COMPOSICION ELEMENTAL DEL ANALISIS ELEMENTAL SEM/EDX INCA INICIAL

Tabla 15: Composición elemental expresado en % Atómico.

Elemento/At%	A8 rojo	A8blanco	A8 d/Negro
CK	16.87	17.03	19.42
OK	52.17	52.24	46.32
NaK	0.8	0.74	0.41
MgK	2.33	2.58	2.39
AlK	5.77	5.76	4.62
SiK	15.2	15.03	11.24
PK	0.22	0.2	0.36
SK	0.62	0.55	0.67
KK	2.5	2.08	2.68
CaK	2.39	2.7	3.27
TiK	0.13	0.16	0.18
MnK			1.66
FeK	1.01	0.91	6.77

Fuente: determinación experimental.

Tabla 16: Composición elemental expresado en % peso.

Elemento/Wt%	A8 rojo	A8blanco	A8 d/Negro
CK	10.24	10.38	10.46
OK	42.21	42.42	33.24
NaK	0.93	0.87	0.43
MgK	2.87	3.18	2.61
AlK	7.87	7.89	5.59
SiK	21.58	21.43	14.17
PK	0.34	0.32	0.5
SK	1	0.9	0.96
KK	4.93	4.14	4.7
CaK	4.84	5.49	5.88
TiK	0.32	0.4	0.4
MnK			4.1
FeK	2.86	2.59	16.97

Fuente: determinación experimental.

## COLONIAL

Tabla 17: Composición elemental expresado en % Atómico.

Elemento/At%	A2blanco	A2 negro
CK	45.89	31.62
OK	11.54	38.72
NaK		0.44
MgK	2.73	1.87
AlK	37.48	15.44
SiK	1.47	9.57
PK		0.11
KK	0.14	0.49
CaK	0.21	0.62
FeK	0.55	1.12

Fuente: determinación experimental.

Tabla 18: Composición elemental expresado en % peso.

Elemento/Wt%	A2blanco	A2 negro
CK	29.02	20.52
OK	9.72	33.48
NaK		0.54
MgK	3.49	2.46
AlK	53.24	22.52
SiK	2.18	14.53
PK		0.19
KK	0.3	1.03
CaK	0.44	1.34
FeK	1.62	3.39

Fuente: determinación experimental.

## INCA CLÁSICO

Tabla 19: Composición elemental expresado en % Atómico.

Elemento/ At%	A3 blanco	A3 arcilla	A3 rojo	A5 rojo	A5 arcilla	A7 naranja	A7 negro	A7 rojo	A9 arcilla	A9 blanco	A9 marrón claro	A9 marrón oscuro
CK	45.81	23.82	41.1 4	47.1 8	44.93	18.06	18.55	30.0 2	13.63	40.59	39.06	8.91
OK	39.14	43.8	41.4 9	7.58	30.95	47.05	43.85	44.3 9	49.21	41.73	40.01	51.36
NaK	0.17	0.51	0.52		0.5	1.13	0.6	0.51	1	1.4	2.53	0.54
MgK	0.82	1.49	0.72	2.45	0.92	1.88	1.43	1.15	4.63	1	0.75	4.3
AlK	2.78	6.34	2.94	37.9 6	9.06	7.9	5.27	4.2	6.11	3.86	4.3	5.85
SiK	9.61	17.73	11.3 1		8.95	18.39	11.86	10.4 1	20.92	9.88	11.36	22.1
PK	0.13	0.31	0.1				0.4	0.23	0.11	0.08		0.13
SK					0.08	0.09		0.06				0.12
ClK					0.09							
KK	0.49	1.6	0.65		1.24	1.94	1.52	0.87	1.58	0.99	0.73	2.86
CaK	0.45	1.61	0.53		0.52	1.5	1.21	6.42	0.93	0.21	0.32	1.23
TiK	0.08	0.29			0.18	0.27	0.28	0.11	0.23		0.04	0.18
MnK							1.52					0.22
FeK	0.52	2.51	0.41	4.82	2.57	1.8	13.51	1.62	1.66	0.25	0.29	2.2
NiK			0.19									

Fuente: determinación experimental.

Tabla 20: Composición elemental expresado en % peso.

Elemento/ Wt%	A3 blanco	A3 arcilla	A3 rojo	A5 rojo	A5 arcilla	A7 naranja	A7 negro	A7 rojo	A9 arcilla	A9 blanco	A9 marrón claro	A9 marrón oscuro
CK	33.98	14.35	29.6 2	27.7 6	30.12	10.72	9.21	18.8 6	8.01	29.42	27.76	5.01
OK	38.68	35.14	39.7 9	5.94	27.63	37.21	28.99	37.1 4	38.5	40.29	38.44	38.45
NaK	0.25	0.59	0.71		0.64	1.29	0.57	0.61	1.12	1.94	3.44	0.58
MgK	1.24	1.82	1.05	2.92	1.24	2.26	1.44	1.46	5.5	1.47	1.08	4.89
AlK	4.63	8.57	4.76	50.1 8	13.65	10.54	5.87	5.93	8.07	6.28	6.87	7.38
SiK	16.67	24.98	19.0 4		14.63	25.53	13.76	15.2 9	28.73	16.75	18.87	29.05
PK	0.25	0.49	0.18				0.51	0.37	0.17	0.15		0.19
SK					0.15	0.14		0.1				0.17
ClK					0.18							
KK	1.18	3.13	1.53		2.71	3.75	2.46	1.17	3.02	2.34	1.69	5.24
CaK	1.11	3.23	1.27		1.17	2.97	2.01	13.4 6	1.81	0.51	0.76	2.31
TiK	0.24	0.69			0.47	0.64	0.56	0.27	0.55		0.12	0.4
MnK							3.45					0.57
FeK	1.8	7.02	1.36	13.2 0	8	4.96	31.18	4.72	4.53	0.84	0.97	5.75
NiK			0.67									

Fuente: determinación experimental.

## INCA DE TRANSICIÓN

Tabla 21: Composición elemental expresado en % Atómico.

Elemento/At%	A1 rojo claro	A1 rojo oscuro	A4 Negro	A4 rojo/naranja	A4 arcilla	A10 ROJO CLARO	A10 ROJO OSCURO
CK	30.2	19.81	42.99	33.23	8.97	46.17	47.78
OK	38.03	51.54	14.78	9.14	49.58	36.51	36.47
NaK		0.62	0.92		1.73	0.4	0.4
MgK	1.67	1.65	1.25	2.8	1.23	0.72	0.74
AlK	6.69	5.09	15.07	37.74	8.78	3.4	3.27
SiK	15.85	14.56	10.7	4.84	23.78	6.93	7.52
PK	0.59	0.13		1.15		0.11	0.14
SK		0.12	0.21				
KK	3	0.94	2.94		2.35	0.64	0.84
CaK	2.8	1.39	1.32	0.98	0.86	0.41	0.27
TiK		0.14	0.34	0.44	0.32	0.11	0.14
MnK			0.7				
FeK	8.68	4.01	0.77	9.68	2.39	12.65	1.45
NiK	2.49					2.06	0.98

Fuente: determinación experimental.

Tabla 22: Tabla 19: Composición elemental expresado en % en Peso.

Elemento/Wt%	A1 rojo claro	A1 rojo oscuro	A4 Negro	A4 rojo/naranja	A4 arcilla	A10 ROJO CLARO	A10 ROJO OSCURO
CK	15.4	11.93	23.14	16.53	5.01	31.50	34.22
OK	19.04	41.35	10.6	6.06	36.88	33.17	34.78
NaK		0.72	0.95		1.85	0.52	0.55
MgK	1.72	2.01	1.37	2.83	1.39	0.99	1.07
AlK	7.66	6.89	18.23	42.2	11.01	5.21	5.26
SiK	18.9	20.5	13.47	5.63	31.05	11.05	12.59
PK	0.78	0.2				0.19	0.27
SK		0.19	0.31				
KK	4.98	1.85	5.15	1.86	4.27	1.43	1.95
CaK	4.76	2.8	2.37	1.62	1.61	0.93	0.65
TiK		0.35	0.74	0.86	0.72	0.30	0.40
MnK			1.71				
FeK	20.57	11.22	21.96	22.41	6.2	12.65	4.82
NiK	6.2					2.06	3.45

Fuente: determinación experimental.