

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

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**TESIS**

**COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL DE LAS TINTAS, AZUL Y AMARILLA  
PRESENTES EN TRES ESCUDOS DE ARMAS DEL LIBRO GENEALOGÍA DE DIEGO  
FELIPE DE BETANCUR Y TUPAC AMARU II DETERMINADA POR  
FLUORESCENCIA DE RAYOS X**

**PRESENTADO POR:**

**Bach. Kelly Lizbeth Zuñiga Arque**

**PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE  
QUÍMICO**

**ASESORA:**

**Dra. Celina Luízar Obregón**

**FINANCIADO POR LA UNSAAC – YACHAYNINCHIS WIÑARINANPAQ**

**CUSCO – PERÚ**

**2024**

## INFORME DE ORIGINALIDAD

(Aprobado por Resolución Nro.CU-303-2020-UNSAAC)

El que suscribe, Asesor del trabajo de investigación/tesis titulada: **COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL DE LAS TINTAS, AZUL Y AMARILLA PRESENTES EN TRES ESCUDOS DE ARMAS DEL LIBRO GENEALOGÍA DE DIEGO FELIPE DE BETANCUR Y TUPAC AMARU II DETERMINADA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X**.....

presentado por: Bach. KELLY LIZBETH ZUÑIGA ARQUE CON DNI NRO. 77440158, para optar el título

profesional/grado académico de **QUIMICO**.....

Informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por **04** veces, mediante el Software Antiplagio, conforme al Art. 6° del **Reglamento para Uso de Sistema Antiplagio de la UNSAAC** y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de **6 %**.

**Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis**

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No se considera plagio.	X
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las correcciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, quien a su vez eleva el informe a la autoridad académica para que tome las acciones correspondientes. Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y **adjunto** la primera página del reporte del Sistema Antiplagio.

Cusco, 14 de mayo de 2024



Firma

Post firma...Dra. Celina Luizar Obregón

Nro. de DNI: 23859597

ORCID del Asesor...0000-0001-9340-9478...

Se adjunta:

1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema Antiplagio: oid:  
<https://unsaac.turnitin.com/viewer/submissions/oid:27259:354695796?locale=es-MX>

NOMBRE DEL TRABAJO

**TESIS (13May204 final) KELLY LIZBETH ZUÑIGA ARQUE.pdf**

AUTOR

**Kelly Lizbeth Zuñiga Arqge**

RECUENTO DE PALABRAS

**41209 Words**

RECUENTO DE CARACTERES

**220977 Characters**

RECUENTO DE PÁGINAS

**231 Pages**

TAMAÑO DEL ARCHIVO

**8.5MB**

FECHA DE ENTREGA

**May 13, 2024 10:27 PM GMT-5**

FECHA DEL INFORME

**May 13, 2024 10:30 PM GMT-5**

### ● 6% de similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base de datos.

- 4% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 3% Base de datos de trabajos entregados
- 1% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossref

### ● Excluir del Reporte de Similitud

- Material bibliográfico
- Material citado
- Bloques de texto excluidos manualmente
- Material citado
- Coincidencia baja (menos de 8 palabras)

## **DEDICATORIA**

Dedico mi tesis de todo corazón a mis padres quienes me han convertido en la persona que soy hoy. Muchos de mis logros se los debo a ustedes, incluido este, por vuestro apoyo incondicional durante mi etapa de estudiante, me educaron con reglas, valores y me motivaron constantemente para convertir mis anhelos en realidad.

A mis familiares por sus consejos, a mis abuelos, a mis tías, tíos, primos y primas por su apoyo constante.

A mi asesora por su tiempo y por guiarme y enseñarme en este proyecto, basado en su experiencia y conocimiento.

A mis profesores universitarios por la enseñanza que brindaron durante mis años en la Universidad.

A Dios por darme la vida, acompañarme durante toda mi carrera, por ser luz en mi camino, por darme la sabiduría y fuerza para alcanzar mis metas.

## AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por darme una familia maravillosa, mis padres Marco Zuñiga Candia y Doris Arque Alanya, quienes siempre creyeron en mí y me dieron un ejemplo de superación, humildad y sacrificio; me enseñaron a valorar todo lo que tengo. Les agradezco porque han despertado en mí las ganas de mejorar y triunfar en la vida. Lo que ha contribuido al logro de este objetivo. Espero contar siempre con su valioso e incondicional apoyo.

Agradezco a mi asesora de tesis, la Doctora Celina Luízar Obregón, por brindarme la oportunidad de utilizar sus conocimientos y habilidades científicas y por tener la paciencia necesaria para acompañarme durante el desarrollo de la tesis.

Mi agradecimiento también al Mgt. Marco A. Zamalloa Jara y a la Mgt. Janet F. Gonzales Bellido, quienes me ayudaron y animaron a continuar.

También deseo agradecer a todos mis familiares, a mi tía María Zúñiga Candia y a mi prima Alexandra Madera Arque, quienes siempre me han escuchado y apoyado.

A mis colegas y amigos, Richard, Nayruth, y Miriam por apoyarme en el análisis de mis muestras y a Stwar por alentarme a seguir adelante durante todo el proyecto a pesar de las dificultades.

Me gustaría agradecer a todas mis amistades por haber aportado en un alto porcentaje mis ganas de seguir avanzando en mi formación.

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	II
AGRADECIMIENTOS .....	III
ÍNDICE .....	IV
ÍNDICE DE TABLAS .....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IX
ÍNDICE DE ANEXOS .....	XIII
ABREVIATURAS.....	XVI
RESUMEN .....	XVII
ABSTRACT.....	XIX
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Planteamiento de problema.....	2
1.2 Formulación del Problema.....	2
1.2.1 Problema general.....	2
1.2.2 Problemas específicos.....	2
1.3 Justificación .....	3
1.4 Objetivos.....	4
1.4.1 Objetivo general.....	4
1.4.2 Objetivos específicos .....	4
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>5</b>
<b>MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>5</b>
2.1 Antecedentes .....	5
2.2 Bases teóricas.....	6
2.2.1 El papel .....	15
2.2.2 Colección de libros de Betancur .....	16
2.2.2.1 La búsqueda del Marquesado de oropesa camino a la gran rebelión (1776- 1780) .....	17
2.2.2.2 Genealogía y litigio entre Tupac Amaru II y Betancur.....	17
2.2.2.3 Heráldica .....	19
2.2.2.4 Cédulas reales de 1544, 1545 y cédula real de la familia de Betancur (Rowe, 1982) ....	20
2.3 Sustancias cromóforas.....	21
2.4 Tintas.....	21
2.4.1 Tinta metalogálicas .....	22
2.4.1.1 Componentes de la tinta negra- ferrogálica .....	23
2.4.1.1.1 Mordiente .....	23
2.4.1.1.2 Agallas .....	24

2.4.1.1.3	Goma arábica .....	24
2.4.2	Tinta utilizada en los manuscritos islámicos del norte de Nigeria de los siglos XVI XVIII Y XIX (roja, azul, negra) .....	26
2.4.2.1	Tinta ferrogálica.....	26
2.4.2.2	Negro carbón o negro de humo.....	26
2.4.2.3	Negro de lampara .....	26
2.5	Pigmentos.....	27
2.5.1	Pigmentos históricos utilizados en Egipto y Europa en el siglo XVII Y XVIII. ....	27
2.5.1.1	Pigmentos blancos.....	27
2.5.1.2	Pigmentos amarillos.....	28
2.5.1.3	El Oro.....	30
2.5.1.4	Pigmentos rojos.....	31
2.5.1.5	Pigmentos azules.....	32
2.6	Metodos de análisis de la composición elemental .....	39
2.6.1	Espectrometría de Fluorescencia de rayos X (XRF).....	39
2.6.1.1.1	Instrumentación.....	42
2.6.2	Análisis estadístico de la data de XRF .....	44
2.6.2.1	Prueba estadística F.....	44
2.6.2.2	Prueba estadística Anova y Tukey .....	45
2.7	Análisis del color en documentos históricos.....	46
2.7.1	Escala de colores Munsell.....	46
2.7.2	Análisis multibanda de Imagen.....	47
2.7.3	Microscopia Óptica.....	50
2.8	Trazo del artista.....	55
2.8.1	Líneas y formas.....	55
2.8.2	Color .....	55
2.8.3	Texturas.....	55
2.8.4	Composición .....	56
2.9	Hipótesis .....	56
2.9.1	Hipótesis general.....	56
2.9.2	Hipótesis específicas .....	56
2.10	Variables .....	57
<b>CAPÍTULO III.....</b>		<b>58</b>
<b>METODOLOGIA.....</b>		<b>58</b>
3.1	Muestras.....	59
3.1.1	Escudo 1 (E1).....	60
3.1.2	Escudo 2 (E2).....	60
3.1.3	Escudo 3 (E3).....	60
3.1.3.1	Tamaño de muestra .....	64
3.2	Materiales, equipos, reactivos y patrones .....	65
3.2.1	Materiales.....	65
3.2.2	Equipos .....	66
3.2.3	Software .....	66

3.2.4	Reactivos.....	66
3.2.5	Patrones.....	66
<b>CAPÍTULO IV .....</b>		<b>67</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>		<b>67</b>
4.1	Análisis elemental por XRF.....	67
4.1.1	Procesamiento de espectros .....	67
4.1.2	Procesamiento de concentraciones ppm.....	68
4.1.2.1	Metodos de análisis estadísticos .....	70
4.1.2.1.1	Prueba F .....	70
4.1.2.1.2	Anova y Tukey.....	71
4.2	Proceso de análisis del color por escala Munsell.....	73
4.3	Proceso de análisis Multibanda de imagen .....	74
4.4	Proceso de análisis de Microscopia Óptica.....	75
4.5	Proceso de análisis del trazo del artista.....	76
<b>CAPITULO V.....</b>		<b>77</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>		<b>77</b>
5.1	Análisis elemental.....	77
5.1.1	Escudo 1 (E1) - tinta azul.....	77
5.1.2	Escudo 2 (E2) – tinta azul.....	79
5.1.3	Escudo 3 (E3)- tinta azul.....	82
5.1.3.1	Comparación de elementos químicos encontrados en la tinta azul del E1, E2 y E3 con las tintas de la literatura.....	84
5.1.4	Escudo 1 (E1) – tinta amarilla.....	87
5.1.5	Escudo 2 (E2) - tinta amarilla .....	89
5.1.6	Escudo 3 (E3) – tinta amarilla.....	91
5.1.7	Escudo 3 (E3) – tinta verde.....	93
5.1.7.1	Comparación de elementos encontrados en la tinta amarilla del E1, E2 y E3 con las tintas reportadas en la literatura.....	96
5.2	Composición elemental (ppm) de los pigmentos azul y amarillo en los tres escudos de armas empleando la prueba F y Tukey.....	99
5.2.1	Concentración (ppm) de los elementos mayoritarios a minoritarios.....	116
5.2.1.1	Comparación de los promedios de la composición elemental de los tres escudos de armas .....	121
5.3	Análisis de patrones contemporáneos .....	128
5.3.1.1	Composición de la tinta azul de Prusia contemporánea.....	128
5.3.1.2	Composición de la tinta azul azurita contemporánea.....	129
5.3.1.3	Composición de la tinta amarilla limonita contemporánea.....	130
5.4	Análisis del material de referencia NIST 2711A (Montana II soil), 2710A (Montana I soil ) y 1646A (Estuarine sediment) .....	131
5.5	Análisis de color por comparación con la escala Munsell .....	132

5.6	Análisis Multibanda de imagen.....	134
5.7	Análisis por Microscopia Óptica.....	139
5.8	Análisis de trazo del artista .....	144
5.9	Resumen del análisis global de los tres escudos de armas.....	146
	Conclusiones .....	148
	Recomendaciones .....	151
	Referencias bibliográficas.....	152
	Anexos .....	159

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Fórmulas de hiel de hierro de los siglos XVI y XVIII expresadas en gramos por la cantidad de solvente (Barrow, 1948) .....	25
<b>Tabla 2:</b> Pigmentos utilizados en manuscritos y pinturas en los siglos XVII y XVIII (O. L. Cruz & Sánchez-Navas, 2018) .....	35
<b>Tabla 3:</b> Matriz de Operacionalización de variables .....	57
<b>Tabla 4:</b> Puntos de análisis por color en cada escudo .....	64
<b>Tabla 5:</b> Elementos identificados en la tinta azul de los tres escudos .....	85
<b>Tabla 6:</b> Elementos identificados en la tinta amarilla de los tres escudos.....	97
<b>Tabla 7:</b> Concentración (ppm) de los elementos identificados en el color azul del escudo 1.....	100
<b>Tabla 8:</b> Concentración (ppm) del Fe identificado en el color azul del escudo 2.....	102
<b>Tabla 9:</b> Concentración (ppm) del Fe y Cu encontrados en el color azul del escudo 3.....	104
<b>Tabla 10:</b> Concentración (ppm) de los elementos Fe, S y As identificados en el color amarillo del escudo 1.....	107
<b>Tabla 11:</b> Concentración (ppm) del As y Fe de la tinta amarilla del escudo 2 .....	110
<b>Tabla 12:</b> Concentración (ppm) del S, Fe y As encontrados en el color amarillo del escudo 3 .....	113
<b>Tabla 13:</b> Diferencia de promedios por la prueba Tukey para el elemento Fe, tinta azul presente en los tres escudos de armas. 122	122
<b>Tabla 14:</b> Desemejanza de promedios usando la prueba Tukey para los elementos As y S, tinta amarilla presente en los tres escudos de armas.....	124
<b>Tabla 15:</b> Diferencia de promedios aplicando la prueba Tukey para el Fe, tinta amarilla presente en los tres escudos de armas 126	126
<b>Tabla 16:</b> Comparación de los pigmentos azules y amarillos presentes en los tres escudos de armas y validados con la prueba Tukey.....	127
<b>Tabla 17:</b> Asignación del código a los colores de los escudos en base a la Escala Munsell. ....	133

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Espectros con XRF de tintas en el Libro “Actas capitulares” (A) y el Manuscrito “Limpieza de sangre” (B) pertenecientes al siglo XIX (Cuevas et al., 2009; Zamorano, 2015).....	7
<b>Figura 2:</b> Espectro XRF de la tinta roja del “Libro Canto Coral” del Archivo Arzobispal del Cusco del siglo XVI (Zuñiga, 2018). .....	8
<b>Figura 3:</b> Espectro XRF de la tinta azul del Libro Coral “Santo Domingo 2”. Zona de análisis en una iluminación del libro STD2 del siglo XVII (Guacho Pachacama, 2022).....	9
<b>Figura 4:</b> Espectro XRF de la tinta amarilla del Libro Coral “Santo Domingo 2”. Zona de análisis en una iluminación del libro STD2 del siglo XVII (Guacho Pachacama, 2022). ....	10
<b>Figura 5:</b> Espectro XRF de la tinta amarilla de la pintura “Cristo de la paciencia”, Muestra 8 – Oropimente (Gatti, 2020).....	11
<b>Figura 6:</b> Foto del documento “Escritos de catastro, Italia 1893” (Adami et al., 2016).....	12
<b>Figura 7:</b> Espectro de tinta ferrogálica en “Escritos de catastro” analizados por XRF (Adami et al., 2016) .....	13
<b>Figura 8:</b> Elementos registrados en el reverso del papel de borde rojizo marrón y analizados por fluorescencia de rayos X (Adami et al., 2016). ....	13
<b>Figura 9:</b> Elementos presentes en el papel recto de la zona clara y analizados por XRF (Adami et al., 2016).....	14
<b>Figura 10:</b> Espectro del color azul por XRF, punto de análisis A2, del documento “árbol genealógico de Tupac Amaru II” (Quispe, 2021).....	15
<b>Figura 11:</b> Reacciones vinculadas en la elaboración de la tinta ferrogálica (Acevedo, 2022). ....	23
<b>Figura 12:</b> Componentes de las tintas ferrogálicas imagen (a) ácido tánico ( $C_{76}H_{52}O_{46}$ ) y (b) ácido gálico ( $C_6H_2(OH)_3COOH$ ). (Arizmendi, 2019; Calleja García, 2014).....	24
<b>Figura 13:</b> Emisión de radiación $K\alpha$ y $K\beta$ en el análisis elemental de XRF (Mendoza Cuevas & Nazco Torres, 2009; Peiro Prades, 2015; Zamorano, 2015).....	40
<b>Figura 14:</b> Espectro XRF de una pintura compuesta de pigmentos inorgánicos (Gómez López, 2021). ....	41
<b>Figura 15:</b> a) Espectrómetro EDXRF portátil con detector Si-Pin y b) Analizador XRF DELTA Premium (DP-50) (Gómez López, 2021).....	43
<b>Figura 16:</b> Instrumentación de la espectroscopía de rayos X (Ruivalcaba, 2023).....	43
<b>Figura 17:</b> La imagen (a) representa el árbol de la escala de Munsell, (b) representa el grado de saturación (Domínguez Soto et al., 2012; Serra, 2023). ....	47
<b>Figura 18:</b> Análisis multibanda de imagen en un documento del año 2014 “Mezcla de luminosidad de imagen VIS con IRR (por extenso) Verigris” el pigmento verde se vuelve transparente en la imagen IRR (Cosentino & Stout, 2014).....	49
<b>Figura 19:</b> Análisis multibanda de imagen en un documento de Madonna y cuatro ángeles. VIS, UVF y la imagen fluorescencia ultra violeta (UVF) segmentada (Cosentino & Stout, 2014). ....	49

<b>Figura 20:</b> Análisis multibanda de imagen en un documento del año 2003 (Obrutsky, 2003).....	50
<b>Figura 21:</b> Trazo de tinta en el que se aprecia el nivel de penetración en las fibras de papel con el uso del microscopio óptico (Zamorano, 2015). .....	51
<b>Figura 22:</b> Visualización de la impregnación de la tinta en el soporte (papel) con un microscopio de superficie Dino-Lite modelo AM-4013 a 75x (Llevadías Alòs, 2015).....	52
<b>Figura 23:</b> Identificación de una fibra conífera reconocible por las múltiples punteaduras presentes y analizado por un microscopio óptico de la marca Novex Holland con aumento 10/025 (Llevadías Alòs, 2015). .....	53
<b>Figura 24:</b> Zonas centrales del documento de (Llevadías Alòs, 2015) donde no se observa suciedad en la superficie, análisis realizado con un microscopio de superficie Dinolite modelo AM-4013 a 25x. ....	54
<b>Figura 25:</b> Esquema de la parte Experimental. ....	58
<b>Figura 26:</b> Puntos de análisis del primer escudo (E1) de armas (1544) del libro “Genealogía de Diego Felipe Betancur y Tupac Amaru II”.....	61
<b>Figura 27:</b> Puntos de análisis del segundo escudo de armas (E2), muestra de estudio datado en 1545 del libro “Genealogía de Diego Felipe Betancur y Tupac Amaru II”. .....	62
<b>Figura 28:</b> Puntos de análisis del tercer escudo de armas (E3), sin fecha, del libro “Genealogía de Diego Felipe Betancur y Tupac Amaru II”.....	63
<b>Figura 29:</b> Ecuación 1 (cálculo del promedio) y Ecuación 2 (cálculo de la desviación estándar).....	69
<b>Figura 30:</b> Círculo cromático de Munsell, (Méndez, 2018).....	73
<b>Figura 31:</b> Las Figuras (A y B), representan al conjunto de los colores azules y amarillos (Méndez, 2018).....	74
<b>Figura 32:</b> Proceso de elaboración de láminas de pigmentos patrones contemporáneos sobre: A) papel canson y B) papel bond.75	
<b>Figura 33:</b> Escudo 1: Punto de análisis Az5, pigmento azul. El cual pertenece al centro del adorno amarillo, y Az17 que pertenece al azul del soporte del escudo superior derecho. ....	77
<b>Figura 34:</b> Escudo 1, espectro XRF del pigmento azul en Az5 y Az17, disparo D3-B3.....	78
<b>Figura 35:</b> Puntos de análisis en el escudo 2 (E2): Az6 pigmento azul, punto ubicado en la parte superior derecha y Az18 ubicado en la parte media derecha.....	80
<b>Figura 36:</b> Escudo 2, espectro XRF del pigmento azul en Az6 y Az18 en el disparo D3-B3 .....	81
<b>Figura 37:</b> Escudo 3 - punto de análisis Az14 del pigmento azul, el mismo que se ubica en la parte central inferior del adorno del escudo y Az21 que está ubicado en el lado derecho inferior del escudo.....	82
<b>Figura 38:</b> Escudo 3, espectro XRF del pigmento azul en Az14, Az21 en el disparo (D3) y tercer bean (B3).....	83
<b>Figura 39:</b> Diagrama de barras de la presencia del As en la tinta azul en los siguientes puntos de análisis, (E1 = Az5, Az17); (E2 = Az6, Az18); (E3 =Az14, Az21). .....	86

**Figura 40:** Escudo 1 **(a)** amarillo Am1, corona en la parte superior central **(b)** pigmento del color amarillo en el punto de análisis Am19 en la base de la corona. .... 87

**Figura 41:** Escudo 1, espectro XRF del pigmento amarillo Am1 y Am19, en el disparo 3 (D3) y bean 3(B3) ..... 88

**Figura 42:** Escudo 2 **(a)** el sol en la parte superior con el pigmento amarillo Am6 **(b)** ave central con el pigmento amarillo, Am22. Los puntos de análisis Am6 y Am22, presentan la misma tonalidad amarilla. En la figura 44, se muestran espectros y los elementos identificados..... 89

**Figura 43:** Espectro XRF del escudo 2 del pigmento amarillo Am6 y Am22 en el disparo 3 (D3) y tercer bean (B3) ..... 90

**Figura 44:** Escudo 3 **(a)** pigmento amarillo Am11, pétalo de la flor ubicado en la parte superior central **(b)** pigmento amarillo Am26 del adorno en la parte derecha central. .... 91

**Figura 45:** Escudo 3. Espectro XRF del pigmento amarillo de los puntos de análisis Am11 y Am26 en el disparo 3 (D3) y tercer bean (B3). .... 92

**Figura 46:** Escudo 3 **(a)** pigmento verde V3, vestimenta ubicada en la parte superior derecha **(b)** pigmento verde V4 ubicado en la parte inferior izquierda **(c)** pigmento verde V5 situado en el parte inferior derecho. .... 93

**Figura 47:** Escudo 3. Espectro XRF del pigmento verde de los puntos de análisis de código V3, V4 y V5 en el disparo 3 (D3) y tercer bean (B3). .... 94

**Figura 48:** Concentración ppm de los elementos, Cu y As presentes en los puntos de análisis del ..... 95

**Figura 49:** Diagrama del número de cuentas/s del Cu presente en la tinta amarilla y en los siguientes puntos de análisis, (**E1**= Am1, Am19); (**E2**= Am6, Am22); (**E3** = Am11, Am26) ..... 98

**Figura 50:** Prueba F para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AZ5, Fe; **B)** AZ17, Cu..... 101

**Figura 51:** Análisis estadístico Prueba F, para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AZ6, Fe; **B)** AZ7, Fe; **C)** AZ10, Fe..... 103

**Figura 52:** Prueba F para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AZ11, Fe; **B)** AZ13, Fe; **C)** AZ21, Fe; **D)** AZ20, Cu; **E)** AZ21, Cu..... 106

**Figura 53:** Análisis estadístico Prueba F para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AM3, Fe; **B)** AM18, Fe; **C)** AM17, S; **D)** AM18, S; **E)** AM3, As. .... 109

**Figura 54:** Prueba F para las concentraciones (ppm) en los puntos de análisis **A)** AM10, As; **B)** AM21, As; **C)** AM6, Fe..... 112

**Figura 55:** Prueba F para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AM15, S; **B)** AM16, S; **C)** AM14, Fe; **D)** AM25, Fe; **E)** AM15, Fe; **F)** AM15, As. .... 115

**Figura 56:** Comparación de la concentración (ppm) de los elementos en la tinta azul de los tres escudos **A)** (E1=1544, S, Pb; E2=1545, S, Pb; E3= sin fecha, S, Pb) **B)** (E1=1544, Fe, Cu, Ca, K; E2= 1545, Fe, Cu, Ca, K; E3= sin fecha, Fe, Cu, Ca, K) .. 118

**Figura 57:** Comparación de la concentración (ppm) de los elementos en la tinta amarilla de los tres escudos **A)** E1=1544, S, Pb, Ca; E2=1545, S, Pb, Ca; E3= sin fecha, S, Pb, Ca **B)** E1=1544, Fe, As, Au, K; E2= 1545, Fe, As, Au, K; E3= sin fecha, Fe, As, Au, K ..... 120

<b>Figura 58:</b> Espectro XRF del patrón azul de Prusia (2-A-AP) con sus tres disparos D1-B1, D2-B3, D3-B3 .....	128
<b>Figura 59:</b> Espectro XRF del patrón azurita (2-A-AP) con sus tres disparos D1-B1, D2-B3, D3-B3. ....	129
<b>Figura 60:</b> Espectro XRF del patrón limonita (5-P-L) con sus tres disparos D1-B1, D2-B3, D3-B3. ....	130
<b>Figura 61:</b> Comparación de imágenes de los tres escudos de armas con los pigmentos contemporáneos de color azul bajo luz natural, UV e IR.....	135
<b>Figura 62:</b> Comparación de imágenes de los tres escudos de armas con el pigmento contemporáneo de color amarillo bajo luz natural, UV e IR.....	136
<b>Figura 63:</b> Variación del color azul y amarillo bajo luz UV e IR en el escudo 1 (Az1, Am1); escudo 2 (Az6, Am6); escudo 3 (Az12, Am11).....	137
<b>Figura 64:</b> Microscopia óptica del color azul, imagen <b>(A)</b> del escudo 1 con código Az1, imagen <b>(B)</b> del escudo 2 con código Az6, imagen <b>(C)</b> escudo 3 con punto de análisis Az12. ....	139
<b>Figura 65:</b> Microscopia óptica del color amarillo, imagen <b>(A y D)</b> del escudo 1 con código Am1, imagen <b>(B)</b> del escudo 2 con código Am6, imagen <b>(C)</b> escudo 3 con punto de análisis Am11. ....	141
<b>Figura 66:</b> Imágenes <b>(A, B, C, D)</b> del escudo 2 y <b>(E, F, G)</b> pertenecientes al escudo 3 con la presencia de Au en la tinta amarilla. ....	142
<b>Figura 67:</b> Análisis del trazo o estilo <b>(1)</b> escudo 1, <b>(2)</b> escudo 2 y <b>(3)</b> escudo 3 del libro “Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Tupac Amaru II” .....	144

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Anexo 1:</b> Primer Libro de la Colección de Diego Felipe de Betancur y Tupac Amaru I.....	159
<b>Anexo 2:</b> Espectro de la tinta azul (Az3) del escudo 1, bean 3 y los respectivos elementos importantes encontrados.....	159
<b>Anexo 3:</b> Espectro de la tinta amarilla (Am4) del escudo 1, bean 3 con los diferentes elementos importantes encontrados.....	160
<b>Anexo 4:</b> Espectro de la tinta azul (Az9) del escudo 2, bean 3 y sus elementos importantes encontrados. ....	160
<b>Anexo 5:</b> Espectro de la tinta amarilla (Am9) del escudo 2, bean 3 con los diferentes elementos importantes encontrados.....	161
<b>Anexo 6:</b> Espectro de la tinta azul (Az15) del escudo 3, bean 3 y sus elementos importantes encontrados. ....	161
<b>Anexo 7:</b> Espectro de la tinta amarilla (Am13) del escudo 3, bean 3 y sus elementos importantes encontrados. ....	162
<b>Anexo 8:</b> Espectro de la tinta azul (Az2), elemento azufre del escudo 1 con sus tres disparos (B1, B2, B3).....	162
<b>Anexo 9:</b> Espectro de la tinta azul (Az2), elemento hierro del escudo 1, bean 1, bean 2, bean 3. ....	163
<b>Anexo 10:</b> Espectro de la tinta amarilla (Am5), elemento hierro del escudo 1 y sus tres beans. ....	163
<b>Anexo 11:</b> Espectro de la tinta azul (Az4), elemento hierro del escudo 1 y sus tres beans.....	163
<b>Anexo 12:</b> Espectro de la tinta azul (Az12), elemento cobre del escudo 3 con sus tres beans.....	164
<b>Anexo 13:</b> Espectro de la tinta amarilla (Am10), elemento cobre del escudo 2, bean 1, bean 2, bean 3. ....	165
<b>Anexo 14:</b> Espectro de la tinta amarilla (Am13), elemento arsénico del escudo 3, bean 1, bean 2, bean 3.....	165
<b>Anexo 15:</b> Espectro de la tinta azul (Az15), elemento hierro del escudo 3, con sus tres beans. ....	166
<b>Anexo 16:</b> Materiales, pigmentos y acuarelas para la elaboración de los patrones azules y amarillos en láminas de papel bond y canson.....	166
<b>Anexo 17:</b> Estándares NIST2711a, NIST 2710a y NIST 4646a utilizadas en el análisis de XRF.....	168
<b>Anexo 18:</b> Fotografías con luz normal de los escudos de armas tomadas con la Cámara fotográfica NIKON.....	169
<b>Anexo 19:</b> Fotografías del Análisis Espectral de imagen de patrones contemporáneos con lámpara UV e IR.....	170
<b>Anexo 20:</b> Imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Az5 de la tinta azul, escudo 1.....	171
<b>Anexo 21:</b> Microscopia Óptica del punto de análisis Az17 de la tinta azul, escudo 1.....	172
<b>Anexo 22:</b> Primera toma de imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Az6 del escudo 2, tinta azul.....	173
<b>Anexo 23:</b> Fotografía por Microscopia Óptica del punto de análisis Az18, escudo 2, tinta azul.....	174
<b>Anexo 24:</b> Primera fotografía por Microscopia Óptica del punto de análisis Az14, escudo 3, tinta azul.....	175
<b>Anexo 25:</b> Segunda fotografía por Microscopia Óptica del punto de análisis Az14, escudo 3, tinta azul.....	176
<b>Anexo 26:</b> Imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Az21, escudo 3, tinta azul.....	177

<b>Anexo 27:</b> Primera imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Am1 de la tinta amarilla, escudo 1 .....	178
<b>Anexo 28:</b> Segunda imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Am1 de la tinta amarilla, escudo 1 .....	179
<b>Anexo 29:</b> Microscopia Óptica del punto de análisis Am19 de la tinta amarilla, escudo 1 .....	180
<b>Anexo 30:</b> Segunda imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Am19 de la tinta amarilla, escudo 1 .....	181
<b>Anexo 31:</b> Microscopia Óptica del punto de análisis Am6 de la tinta amarilla, escudo 2 .....	182
<b>Anexo 32:</b> Fotografía por Microscopia Óptica del punto de análisis Am22 de la tinta amarilla, escudo 2.....	183
<b>Anexo 33:</b> Microscopia Óptica del punto de análisis Am11 de la tinta amarilla, escudo 3 .....	184
<b>Anexo 34:</b> Imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Am26 de la tinta amarilla, escudo 3 .....	185
<b>Anexo 35:</b> Imagen del punto de análisis Az6 por el análisis de Microscopia Óptica muestra orificios y poros. ....	186
<b>Anexo 36:</b> Lámina de diferentes patrones contemporáneos de pigmentos azules bajo luz visible. ....	187
<b>Anexo 37:</b> Patrones contemporáneos de pigmentos amarillos con otros colores bajo luz visible.....	187
<b>Anexo 38:</b> Elementos encontrados en el color azul del escudo 1, tabla de concentración (ppm). ....	188
<b>Anexo 39:</b> Concentración (ppm) de los elementos encontrados en el color azul del escudo 2.....	188
<b>Anexo 40:</b> Elementos en concentración (ppm) encontrados en el color azul del escudo 3.....	189
<b>Anexo 41:</b> Concentración (ppm) de los elementos encontrados en el color amarillo del escudo 1. ....	190
<b>Anexo 42:</b> Elementos encontrados en el color amarillo del escudo 2 y sus concentraciones en (ppm).....	191
<b>Anexo 43:</b> Concentración (ppm) de los elementos encontrados en el color amarillo del escudo 3. ....	192
<b>Anexo 44:</b> Elevada concentración (ppm) del Fe en el punto de análisis Az5 de la tinta azul, escudo 1 .....	193
<b>Anexo 45:</b> Elevada concentración (ppm) del Cu en el punto de análisis Az17 de la tinta azul, escudo 1 .....	193
<b>Anexo 46:</b> Mayor concentración (ppm) del Fe en los puntos de análisis Az6, Az7, Az10 de la tinta azul, escudo 2.....	194
<b>Anexo 47:</b> Menor concentración (ppm) del Fe los puntos de análisis Az13, Az21 y Az11 de la tinta azul, escudo 3.....	194
<b>Anexo 48:</b> Elevada concentración (ppm) del Cu en los puntos de análisis Az20 y Az21 de la tinta azul, escudo 3.....	195
<b>Anexo 49:</b> Menor concentración (ppm) del Fe en los puntos de análisis Am18 y Am3 de la tinta amarilla, escudo 1.....	195
<b>Anexo 50:</b> Mayor concentración (ppm) del S en los puntos de análisis Am17, Am18 y Am3 de la tinta amarilla, escudo 1 ....	196
<b>Anexo 51:</b> Elevada concentración (ppm) del As en el punto de análisis Am3 de la tinta amarilla, escudo 1 .....	196
<b>Anexo 52:</b> Concentración (ppm) del As en los puntos de análisis Am10, Am6, Am21, Am9, Am20, Am22, Am8 y Am7 con ausencia de Au en Am10 y Am21 en la tinta amarilla, escudo 2 .....	197
<b>Anexo 53:</b> Elevada concentración (ppm) del Fe en el punto de análisis Am6 de la tinta amarilla, escudo 2 .....	197

<b>Anexo 54:</b> Mayor concentración (ppm) del S en los puntos de análisis Am15 y Am16 de la tinta amarilla, escudo 3 .....	198
<b>Anexo 55:</b> Elevada concentración (ppm) del Fe en los puntos de análisis Am14, Am25 y baja concentración ppm del Fe en Am15 de la tinta amarilla, escudo 3.....	198
<b>Anexo 56:</b> Mayor concentración (ppm) del As en el punto de análisis Am15 de la tinta amarilla, escudo 3 .....	199
<b>Anexo 57:</b> Concentración (ppm) de los elementos, valores experimentales y certificados para el estándar NIST 2711a, modo Soil. ....	200
<b>Anexo 58:</b> Concentración (ppm) de los elementos, valores experimentales y certificados para el estándar NIST 2710a, modo Soil. ....	201
<b>Anexo 59:</b> Concentración (ppm) de los elementos, valores experimentales y certificados para el estándar NIST 1646a, modo Soil. ....	202
<b>Anexo 60:</b> Cuadro de análisis estadístico Anova y Tukey para el elemento Fe, de la tinta azul.....	203
<b>Anexo 61:</b> Prueba Anova y Tukey para el elemento Cu, de la tinta azul.....	204
<b>Anexo 62:</b> Análisis estadístico Anova y Tukey para el elemento Fe, de la tinta amarilla. ....	205
<b>Anexo 63:</b> Anova y Tukey para el elemento As, de la tinta amarilla.....	206
<b>Anexo 64:</b> Análisis de la prueba estadística Anova y Tukey para el elemento S, de la tinta amarilla. ....	207
<b>Anexo 65:</b> Tabla de Valores críticos para la prueba de Tukey. ....	208
<b>Anexo 66:</b> Descripción general del documento. ....	210
<b>Anexo 67:</b> Identificación de estado de conservación.....	211

**ABREVIATURAS**

XRF	Fluorescencia de rayos X
Fc	Valor de F crítico
P	Probabilidad
HSD	Valor de significancia honestamente significativa
KeV	Kiloelectron -voltio
Mse	Cuadrado del error medio
E1	Escudo 1
E2	Escudo 2
E3	Escudo 3
Mse	Cuadrado del error medio
n	Tamaño de muestra
UV	Ultravioleta
IR	Infrarrojo
Az	Azul
Am	Amarillo
ANOVA	Análisis de varianza

## RESUMEN

Los tres escudos de armas del “Libro Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Túpac Amaru II” vinculadas al conflicto ocurrido en el siglo XVIII por la herencia al Marquesado son iluminaciones con tintas sobre papel. El presente estudio tuvo por objetivo determinar si las tintas azul y amarilla de los tres escudos tienen igual composición elemental. Para este análisis se usaron técnicas de Fluorescencia de rayos X (XRF), escala Munsell, análisis multibanda de imagen, Microscopia óptica y análisis del trazo del artista. El análisis por XRF permitió la identificación de los elementos químicos presentes en las tintas, además en base al gráfico de los espectros e identificación de las líneas de energía de los elementos detectados en cada escudo, se relacionó con los pigmentos presentes, así en la tinta azul con el azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , mientras que en la tinta amarilla con el oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y la limonita ( $\text{FeO}[\text{OH}]. n\text{H}_2\text{O}$ ). Posteriormente, se realizó el análisis semi cuantitativo mediante XRF identificando aquellos elementos mayoritarios, intermedios y minoritarios en base a la concentración (ppm) del elemento previamente identificado en los pigmentos de cada escudo. Los análisis estadísticos de Prueba F, ANOVA y Tukey confirmaron la diferencia entre las concentraciones (ppm) y entre los promedios de los elementos (ppm) en los tres escudos de armas. Adicionalmente, dada la incongruencia de los periodos históricos del uso de estos pigmentos con las fechas que están escritas en ellos, se analizó el color verde del escudo 3, y en él se encontraron los elementos Cu y As que indican la presencia del verde de Scheele ( $\text{CuHAsO}_3$ ), cuya primera síntesis se reporta al año 1775.

El análisis del color por escala Munsell identificó el tono, la luminosidad y la saturación a los que pertenecen los patrones de pigmentos contemporáneos y los escudos. El análisis multibanda bajo

luz UV e IR demostró la composición química de los pigmentos patrones contemporáneos como es la azurita, azul de Prusia y limonita como similares a los pigmentos en los escudos de armas. Las imágenes por Microscopia Óptica demostraron la presencia de partículas de color amarillo brillante relacionado con el Au, tanto en el escudo 2 de fecha 1545 como en el escudo 3 sin fecha, pero perteneciente a la casa de los Betancur. Además, muestran la presencia de partículas de pigmentos amarillos y azules en algunos puntos de análisis, así como también, el uso del pigmento blanco relacionado al carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) usado como carga en la tinta. Por otro lado, el estudio del trazo también evidenció la diferencia de los escudos por presentar estilos de trazos diferentes.

Se concluye que, las tintas azul y amarilla de los tres escudos de armas habrían sido elaborados con los pigmentos usados con frecuencia alrededor del año 1700 (siglo XVIII) y no pertenecerían a los años 1544 y 1545 (siglo XVI) como se indica en el texto de los escudos. También se tienen indicios para afirmar que fueron elaborados por más de un solo autor ya que, el estilo y trazo del artista es diferente en los tres escudos. Por lo que, relacionándolo con los datos históricos, los tres escudos habrían sido elaborados en el periodo del litigio entre Tupac Amaru II y la familia de Betancur en 1779, aunque también el escudo 1 y 2 habrían sido hechos un poco antes en los años de Manuela Tupac Amaru Arce en 1688, para que de esta manera tuvieran pruebas documentadas de su derecho a la sucesión al Marquesado de Oropesa.

**Palabras claves:** Fluorescencia de rayos X, Escudos de armas, Pigmentos, Microscopia Óptica, Análisis Multibanda, Análisis del trazo, UV, IR.

## ABSTRACT

The three coats of arms of the "Genealogy Book of Diego Felipe de Betancur and Tupac Amaru II" linked to the conflict in the 18th century over the inheritance of the Marquisate are illuminations with inks on paper. This study aimed to determine if the blue and yellow inks of the three shields have the same elemental composition. X-ray Fluorescence (XRF), Munsell scale, multiband image analysis, optical microscopy, and artist's stroke analysis were used for this analysis. The XRF analysis allowed the identification of the chemical elements present in the inks; also, based on the spectrum graph and identification of the energy lines of the elements detected in each shield, it was related to the pigments present, as well as in the ink. blue with Prussian blue  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  and azurite  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , while in the yellow ink with orpiment  $\text{As}_2\text{S}_3$  and limonite ( $\text{FeO}[\text{OH}].n\text{H}_2\text{O}$ ). Subsequently, the semi-quantitative analysis was carried out using XRF, identifying those major, intermediate, and minor elements based on the concentration (ppm) of the element previously identified in the pigments of each shield. The F Test, ANOVA, and Tukey statistical analyses confirmed the difference between the concentrations (ppm) and the averages of the elements (ppm) in the three coats of arms. Additionally, given the inconsistency of the historical periods of using these pigments with the dates written on them, the green color of shield three was analyzed, and the elements Cu and As were found in it, indicating the presence of Scheele green ( $\text{CuHAsO}_3$ ), whose first synthesis is reported in 1775.

Munsell scale color analysis identified the hue, lightness, and saturation to which contemporary pigment patterns and shields belong. Multiband analysis under UV and IR light demonstrated the chemical composition of the contemporary pattern pigments azurite, Prussian blue, and limonite,

similar to the pigments on the coats of arms. Optical Microscopy images demonstrated the presence of bright yellow particles related to Au on the second shield dated 1545 and on the third shield without a date but belonging to the Betancur house. In addition, they show the presence of yellow and blue pigment particles in some points of analysis, as well as the white pigment related to calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) used as a filler in the ink. On the other hand, the study of the line also showed the difference between the shields because they presented different styles of lines.

Finally, the blue and yellow inks of the three coats of arms would have been made with the pigments frequently used around 1700 (18th century) and would not belong to the years 1544 and 1545 (16th century) as indicated in the shield's text. There are also indications to affirm that they were made by more than one author since the style and stroke of the artist are different in the three shields. Therefore, relating it to historical data, the three shields would have been made during the period of the litigation between Tupac Amaru II and the Betancur family in 1779. However, shields 1 and 2 would have been made earlier in Manuela Tupac Amaru Arce's years in 1688, so in this way, they would have documented evidence of their right to succession to the Marquisate of Oropesa.

**Keywords:** X-ray fluorescence, Coats of arms, Pigments, Optical Microscopy, Multiband Analysis, Trace Analysis, UV, IR.

## CAPÍTULO I

### 1 INTRODUCCIÓN

El “Primer libro de la Colección de los Betancur” contiene manuscritos históricos y documentación relacionada con el litigio por la herencia del Marquesado de Oropesa entre José Gabriel Túpac Amaru II y Diego Felipe de Betancur. El libro incluye tres escudos de armas que presentan varios colores como amarillo, rojo, azul, verde y negro reflejando diversidad de tintas o pigmentos. Esta investigación tiene la finalidad de aportar con un enfoque químico forense sobre los documentos vinculados con el conflicto indicado, en especial con respecto a su origen, considerando la composición química elemental de las tintas, lo que hasta el momento no ha sido investigado. En el estudio se utilizó la espectrometría de fluorescencia de rayos X, que es una técnica no destructiva, y no se afectó a los documentos que son patrimonio cultural, los mismos que se resguardan en el Archivo Regional del Cusco. La tesis tuvo como propósito identificar indicios de si cada uno de los escudos de armas fueron hechos con las mismas tintas y por un mismo autor, o no.

En el Perú, existe una amplia investigación histórica publicada en la literatura por parte de los especialistas en Historia y Ciencias Sociales, pero no se cuenta con muchos estudios orientado a Ciencia de los Materiales de las tintas históricas, en el que un Profesional Químico se desempeñaría exitosamente.

## **1.1 Planteamiento de problema**

La Colección Betancur comprende 12 libros con manuscritos considerados como un bien cultural, contiene cuatro libros que se relacionan con Túpac Amaru II y ocho libros con la Familia de Betancourt. El primer libro de esta colección trata sobre la genealogía de Diego Felipe de Betancur y Túpac Amaru II. Contiene tres escudos de armas, el primero con fecha de 1545, el segundo de 1544 y el tercero sin fecha pero que pertenece a la casa de los Betancur.

Sin embargo, dado el litigio del siglo XVIII entre Túpac Amaru II y los Betancur, los historiadores expusieron dudas acerca de la autenticidad de los manuscritos que contienen dichos libros, uno de ellos fue David Cahill quien estuvo al pendiente de la sucesión al Marquesado de Oropesa y en ese tiempo se decía que gran parte de la documentación de los Betancur eran falsificadas. Por esto, surge la interrogante de si los 3 escudos fueron elaborados con las mismas tintas, si fue un único autor en un mismo periodo de tiempo, o si se habrían usado los mismos pigmentos (proporción de los elementos químicos) y finalmente si los escudos habrían sido intervenidos o restaurados con tintas de otra composición.

## **1.2 Formulación del Problema**

### **1.2.1 Problema general**

¿Las tintas azul y amarilla presentes en los tres escudos de armas del Libro “Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Túpac Amaru II” tendría la misma composición elemental?

### **1.2.2 Problemas específicos**

- ¿Cuál es la composición elemental de las tintas amarilla y azul en los tres escudos de armas?

- ¿La correlación de los elementos químicos presentes permitirá identificar los pigmentos usados para la elaboración de las tintas azul y amarilla de los tres escudos de armas?
- ¿Los pigmentos utilizados en las tintas azul y amarilla de los tres escudos de armas serán semejantes a los pigmentos patrones contemporáneos?
- ¿Cuál es la forma de aplicar cada tinta azul o amarilla en los tres escudos de armas por parte del artista o los artistas? ¿es semejante?

### 1.3 Justificación

El Libro “Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Túpac Amaru II” del Archivo Regional del Cusco, se relaciona con el litigio de la herencia incaica representada por el reconocimiento del Marquesado y Mayorazgo de Oropesa. Este es uno de los temas controversiales y uno de los motivos del levantamiento de Túpac Amaru II. Los tres escudos en estudio están dentro del primer libro de la colección Betancur, y se dice que pertenecen a los siglos XVII y XVIII, son bienes de valor histórico para el Perú. Su estudio desde el campo de la química puede contribuir a demostrar la veracidad del testimonio de Vicente José García, en el litigio, ya que se podrá relacionar la composición elemental con los años a los que puedan pertenecer los pigmentos encontrados.

Po otro lado, realizar un estudio de la composición química, servirá a los archiveros, curadores, investigadores y responsables del manejo de estos documentos, para que implementen medidas de seguridad personal durante su manipulación. La composición de la tinta azul que representa una mezcla de pigmentos en el que se incluye la azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  es considerado peligroso en la salud, su uso y exposición excesiva frente al Cu podría llevar a problemas de salud relacionados con la toxicidad del cobre, también en el caso de la tinta amarilla que contiene como pigmento al oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) se considera bastante toxico por la presencia del As y se deben tomar

precauciones adecuadas al manejar o estar cerca de este pigmento para evitar la inhalación de polvo o el contacto directo con la piel, asimismo el blanco de plomo relacionado al hidroxicarbonato de plomo ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) como imprimante del papel, es considerado bastante tóxico por el contenido de Pb, los cuales podrían causar problemas de salud graves, como daños al sistema nervioso. Conocer los materiales que conforman las tintas en los escudos servirá para identificar posible riesgo para la salud de los que trabajan en el archivo.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo general**

Determinar la composición elemental de las tintas azul y amarilla presentes en los tres escudos de armas del “Libro Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Túpac Amaru II” usando Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.

### **1.4.2 Objetivos específicos**

- Identificar por espectrometría de fluorescencia de rayos X los elementos químicos presentes en las tintas de color azul y amarillo de los tres escudos.
- Relacionar los elementos químicos presentes en las tintas azul y amarilla con los pigmentos usados en el siglo XVIII.
- Comparar la composición química de las tintas azul y amarilla, en los tres escudos de armas, con patrones contemporáneos usando Fluorescencia de rayos X y Análisis multibanda de imagen.
- Usar la escala Munsell, microscopía óptica y análisis del trazo o estilo del artista para describir la forma en que el artista aplica las tintas de color azul y amarillo en los tres escudos de armas.

## CAPÍTULO II

### 2 MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Antecedentes

Guacho Pachacama (2022), indicó la presencia del Cu relacionado con la azurita en la tinta azul y As y Fe con oropimente y limonita en la tinta amarilla por XRF del libro coral iluminado “Santo Domingo 2” (STD2) del siglo XVII.

Gatti en (2020), señaló que el análisis por Fluorescencia de rayos X, la pintura “Cristo de la paciencia” contiene As relacionado con oropimente en la tinta amarilla.

Gómez (2021), indicó la existencia de Ca relacionado con un pigmento blanco y alto contenido de Fe en la tinta negra y roja relacionados con tintas ferrogálicas y el pigmento hematita, en el documento “Instrumentación portátil en el estudio del patrimonio histórico” por XRF.

Quispe en (2021), demostró por Fluorescencia de rayos X la presencia de Fe y Cu en el punto de análisis A2 de la tinta azul del documento “Árbol genealógico de Tupac Amaru II”.

Serra (2023), describió el color azul según la escala Munsell en base al tono, valor y saturación en el documento “Natural color system”

López en (2022), demostró presencia de elementos como Ca, Fe y Hg por el análisis de XRF en documentos gráficos los cuales estarían relacionados con diferentes pigmentos como azul de Prusia del documento “Evolución en la identificación de materiales”

Guerrero y Silvia (2023), indicaron presencia de As y Hg relacionados con pigmentos inorgánicos como el oropimente y el rojo bermellón en el estudio “Caracterización de materiales en fotografías” por Fluorescencia de rayos X.

Zuñiga en (2018), señala que el libro “Canto Coral” del seminario titulado “Estudio de la Composición Química de la tinta de Partituras del siglo XVI por XRF” presenta Hg en la tinta roja.

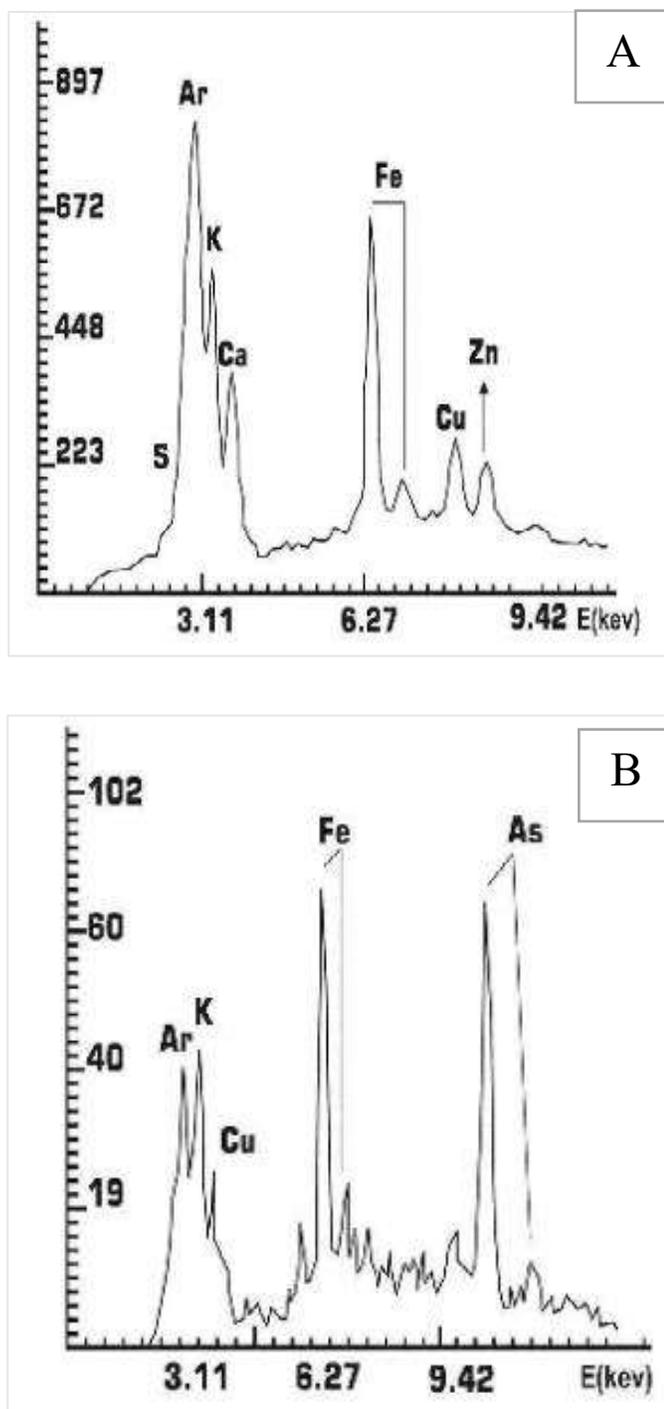
## 2.2 Bases teóricas

Los componentes de las tintas han desempeñado un papel crucial en la preservación y transmisión de la información a lo largo de los siglos. Los antecedentes de los componentes de tintas utilizados en manuscritos revelan una fascinante combinación de materiales naturales y técnicas tradicionales, desempeñando un papel importante en el arte, la comunicación escrita y la expresión visual. Hoy en día existe una gran variedad de tintas con componentes fundamentales, como los elementos químicos presentes en documentos antiguos y contemporáneos. La aplicación de tintas ha sobresalido en manuscritos corales, religiosos e históricos (Zamorano, 2015).

A lo largo de estos años y actualmente se han realizado investigaciones de tintas en el campo del patrimonio cultural, aplicados en documentos históricos, murales de pinturas y obras pictóricas en algunos países de Europa, generalmente se utilizan métodos y técnicas no destructivas para este estudio e identificación de componentes que aportan en la obtención de información y una adecuada restauración del material en estudio (Pachacama, 2022).

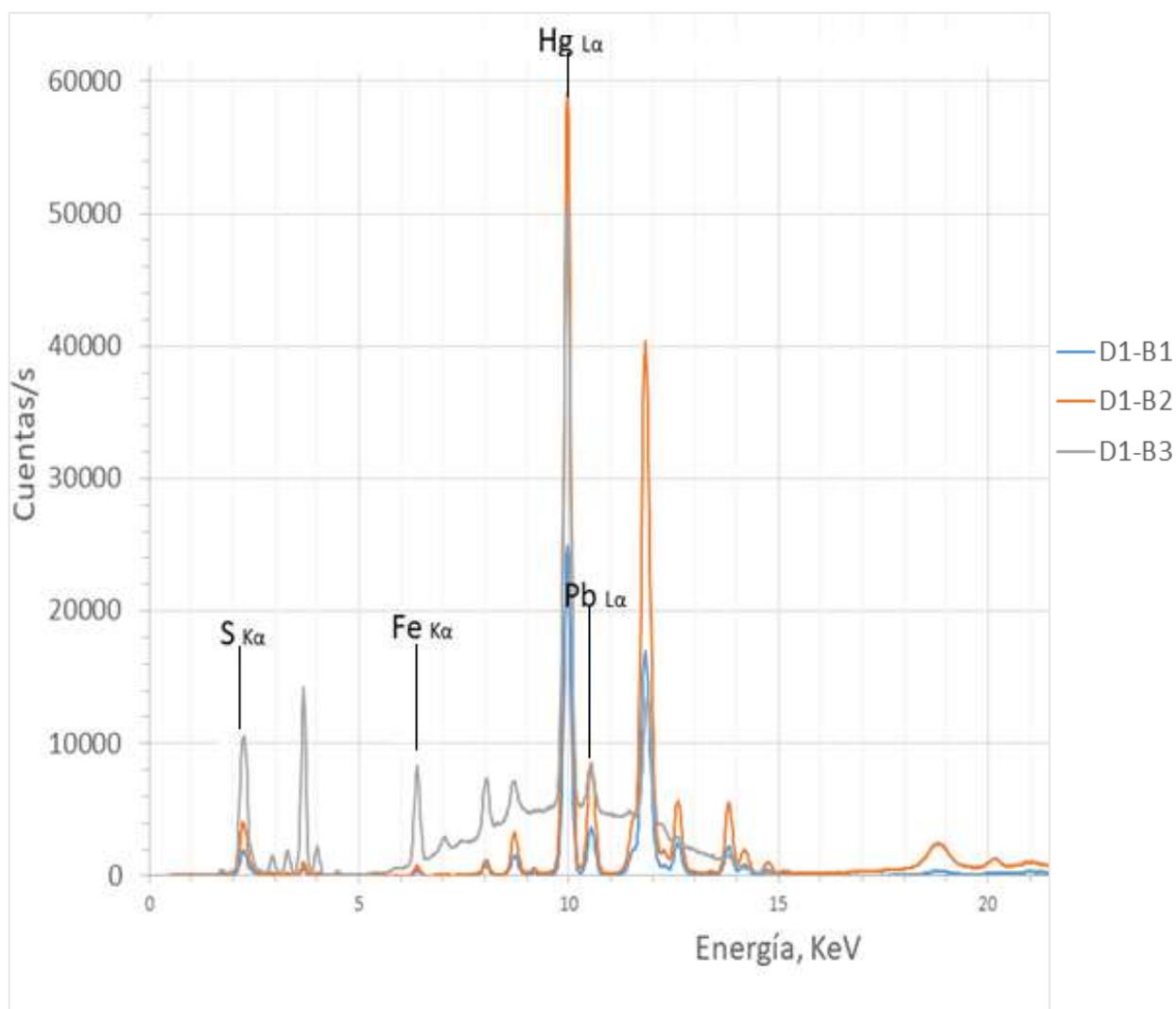
Las tintas más estudiadas son las ferrogálicas y tintas provenientes de pigmentos inorgánicos como la azurita, oropimente, entre otros (Adami et al., 2016).

A continuación, se muestra un espectro en la determinación de tintas ferrogálicas en manuscritos trascendentales del siglo XIX, haciendo uso del estudio no destructivo por (XRF) en base a la composición elemental demostrada en los siguientes espectros con elementos predominantes como Ar, K, Ca, Fe, Cu, Zn y As, relacionándolas así, como tintas ferrogálicas (Figura 1) (Cuevas et al., 2009).



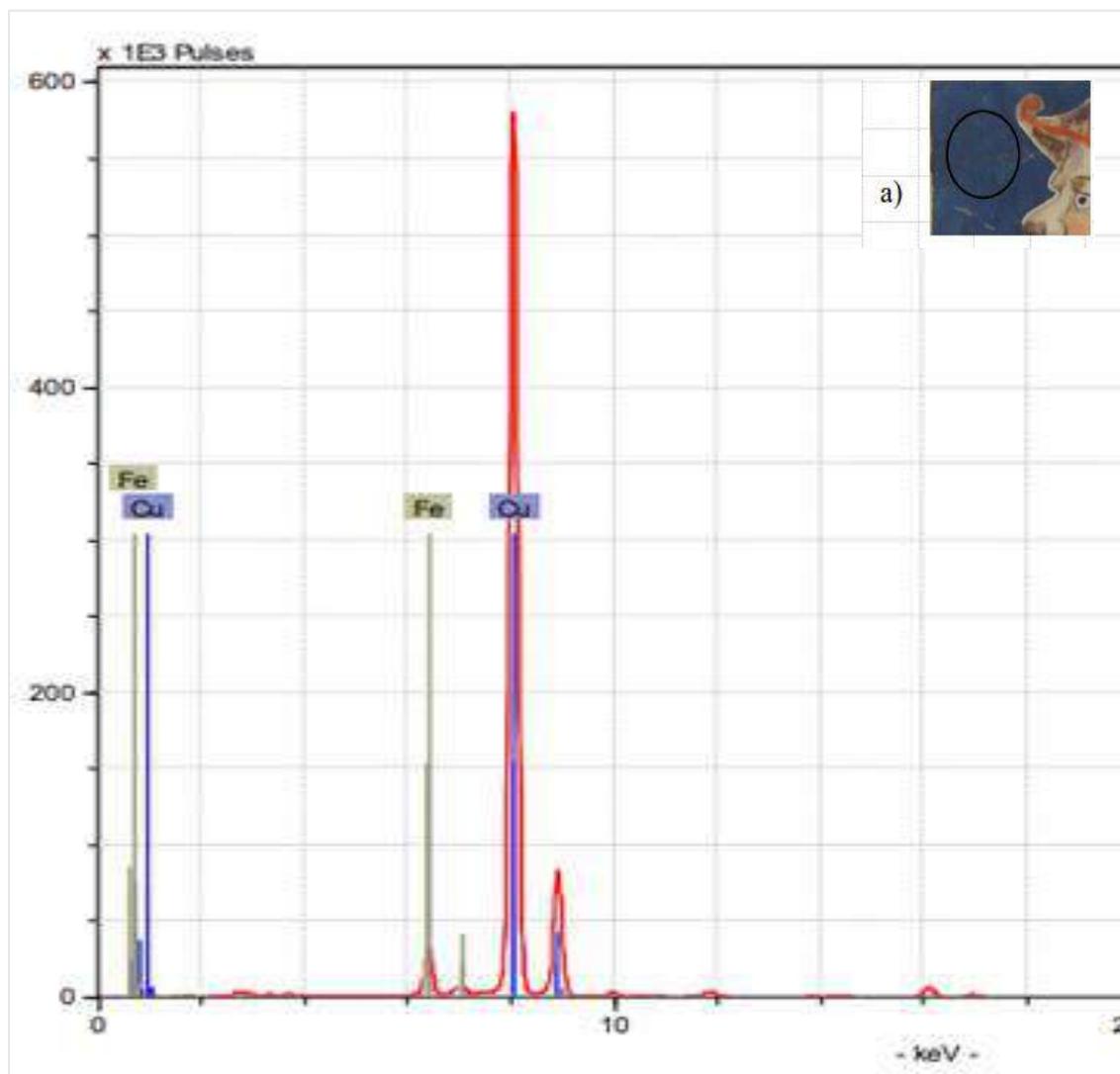
**Figura 1:** Espectros con XRF de tintas en el Libro “Actas capitulares” (A) y el Manuscrito “Limpieza de sangre” (B) pertenecientes al siglo XIX (Cuevas et al., 2009; Zamorano, 2015).

En la Figura.2 se observan los elementos presentes como el S, Fe, Hg y Pb de la tinta roja identificados mediante fluorescencia de rayos X en el Libro “Canto Coral” del seminario titulado “Estudio de la Composición Química de la tinta de Partituras del siglo XVI” (Zuñiga, 2018).



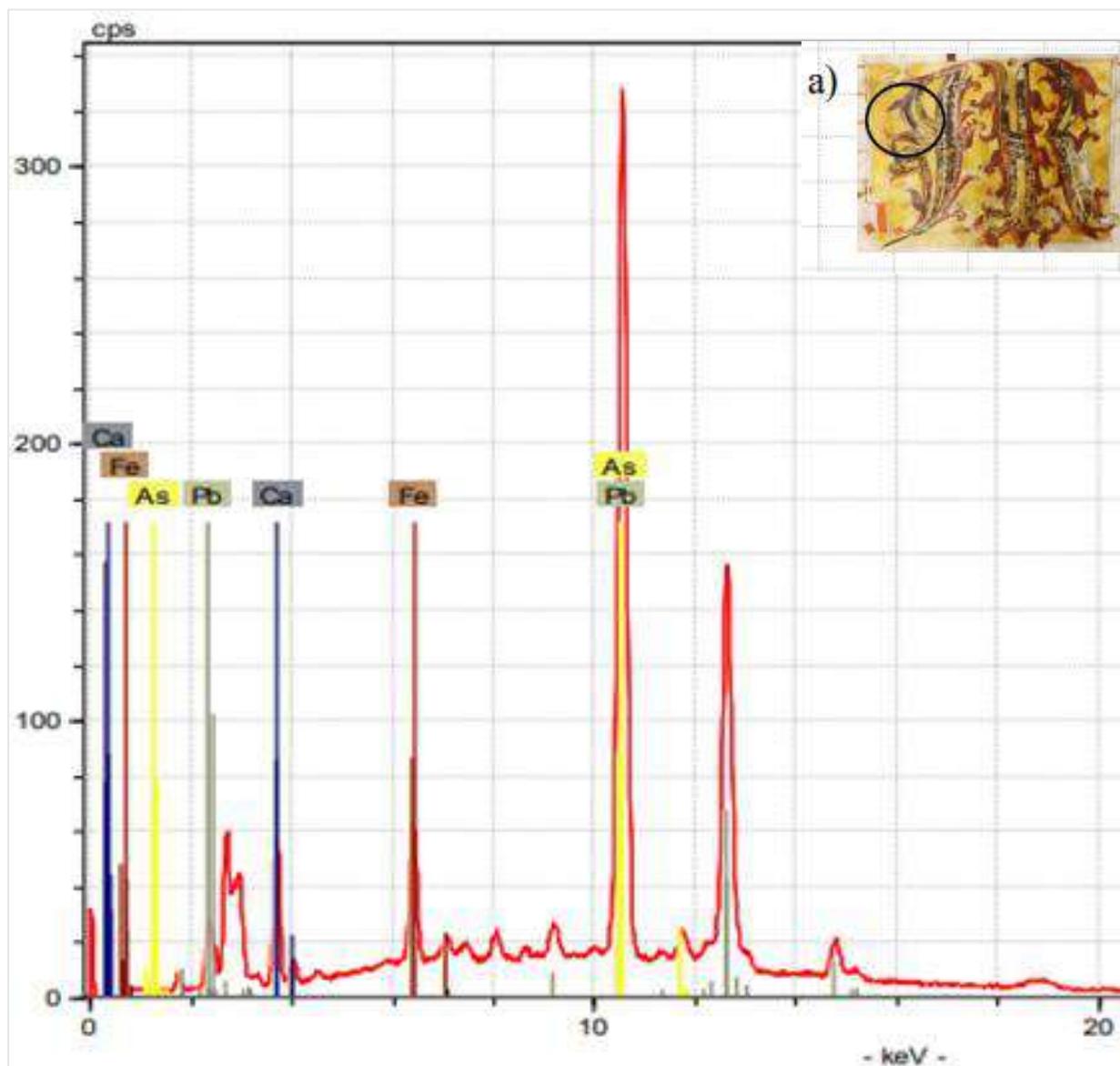
**Figura 2:** Espectro XRF de la tinta roja del “Libro Canto Coral” del Archivo Arzobispal del Cusco del siglo XVI (Zuñiga, 2018).

La Figura.3 muestra el espectro XRF de la tinta azul del Libro coral iluminado “Santo Domingo 2” (STD2) del siglo XVII. En esta se observaron picos de alta intensidad para el Cu lo que sugirió la presencia de azurita, un pigmento azul de carbonato básico de cobre  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , obtenido de la molienda del mineral azurita (Guacho Pachacama, 2022).



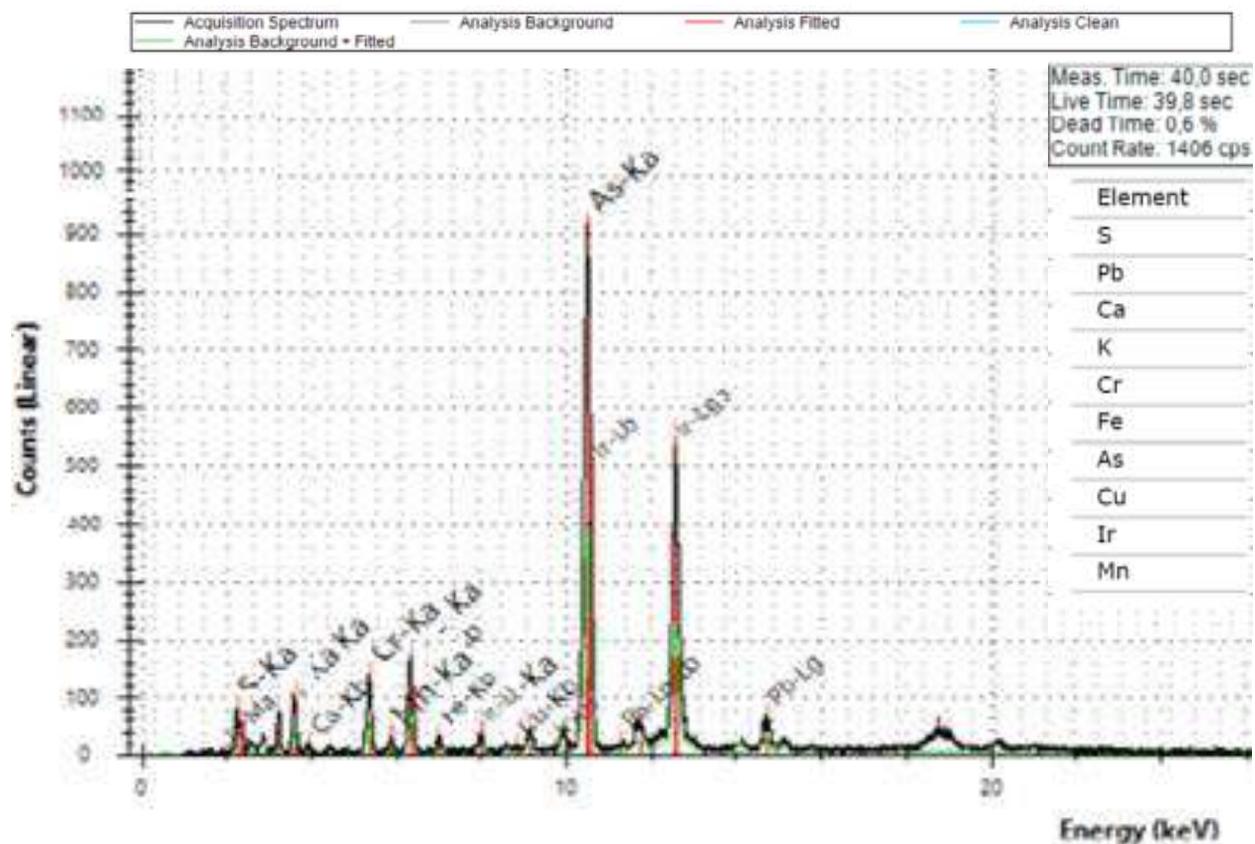
**Figura 3:** Espectro XRF de la tinta azul del Libro Coral “Santo Domingo 2”. Zona de análisis en una iluminación del libro STD2 del siglo XVII (Pachacama, 2022).

En la Figura.4 del Libro coral iluminado Santo Domingo 2 (STD2) del siglo XVII en la tinta amarilla se observó al As como un elemento predominante en el espectro. La presencia del Fe sugiere el uso de pigmentos de tierras naturales como el ocre amarillo, un pigmento de óxido de hierro de origen natural (Pachacama, 2022).



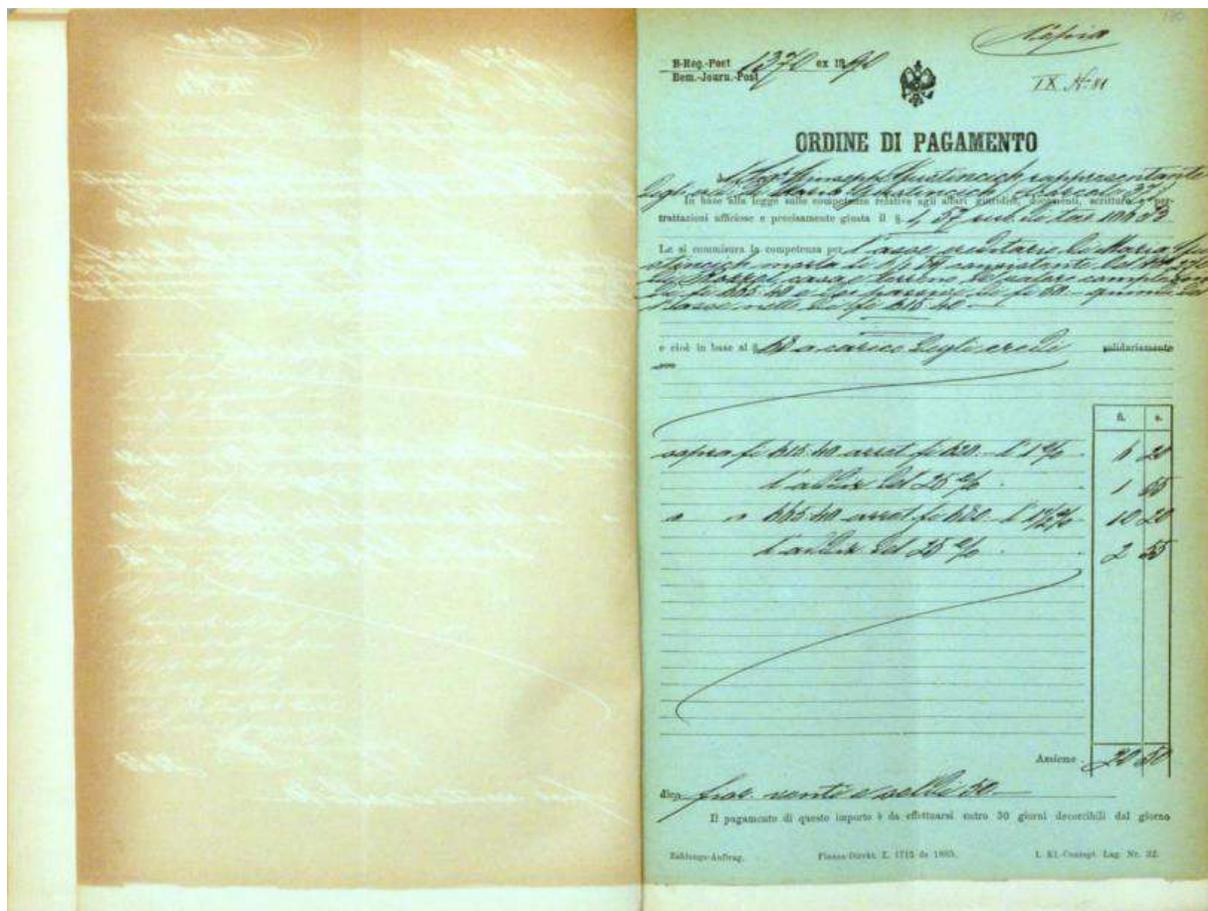
**Figura 4:** Espectro XRF de la tinta amarilla del Libro Coral “Santo Domingo 2”. Zona de análisis en una iluminación del libro STD2 del siglo XVII (Pachacama, 2022).

En la Figura.5 la pintura del “Cristo de la paciencia” hecha sobre tela de fibra de lino, muestra la presencia de oropimente en la tinta amarilla, debido a la cantidad apreciable del elemento As presente en la pintura (Gatti, 2020).



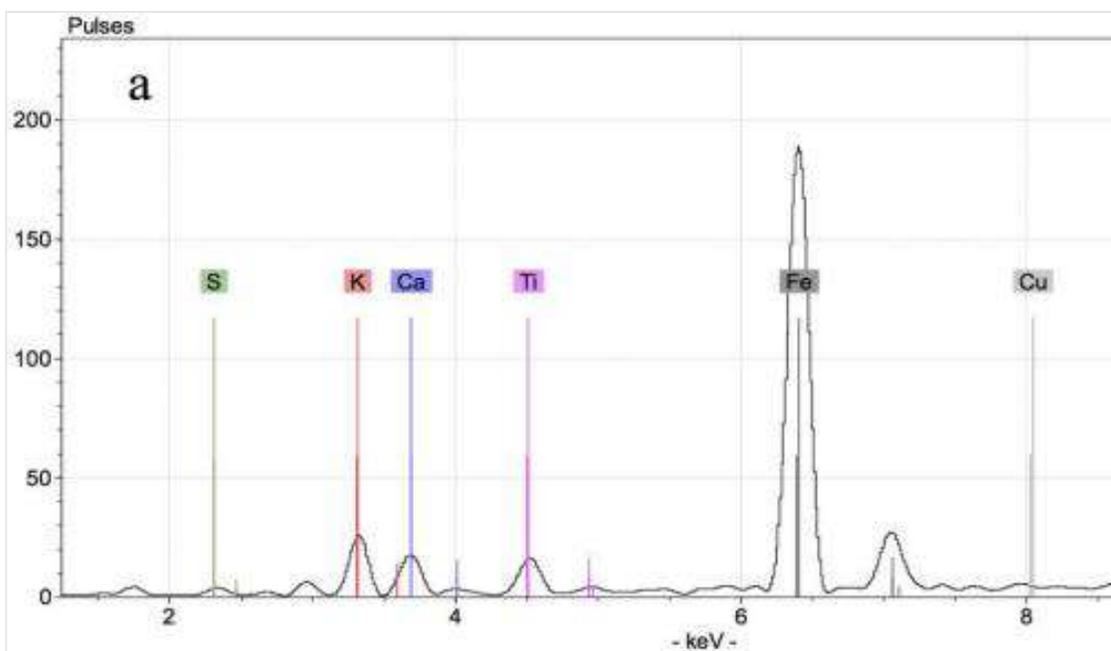
**Figura 5:** Espectro XRF de la tinta amarilla de la pintura “Cristo de la paciencia”, Muestra 8 – Oropimente (Gatti, 2020).

En la Figura.6 se observa la fotografía del documento “Escritos de catastro del Noreste de Italia” del año 1893, este documento presenta diferentes coloraciones y también fue estudiado usando fluorescencia de rayos X (Adami et al., 2016), en el que se analizaron tres siguientes puntos importantes (Fig.7a, Fig.8b, Fig.9c).



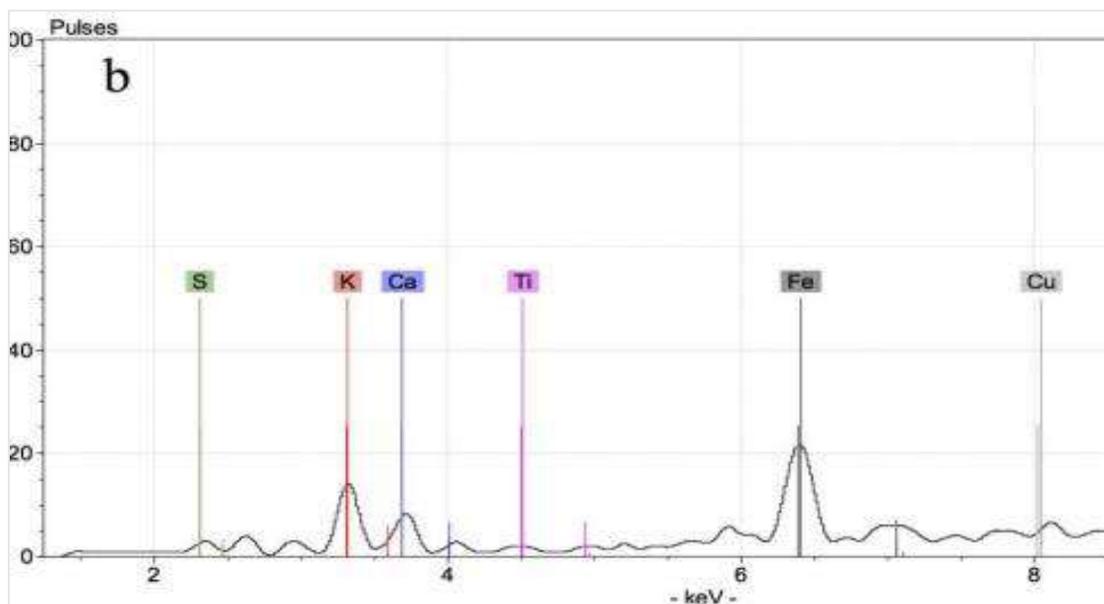
**Figura 6:** Foto del documento “Escritos de catastro, Italia 1893” (Adami et al., 2016).

En el espectro “a” (Fig.7) y por el análisis de XRF, se observaron los elementos presentes como, S, K, Ca, Ti, Fe y Cu siendo así el Fe, K y Ca elementos mayoritarios, indicando ser tintas ferrogálicas.



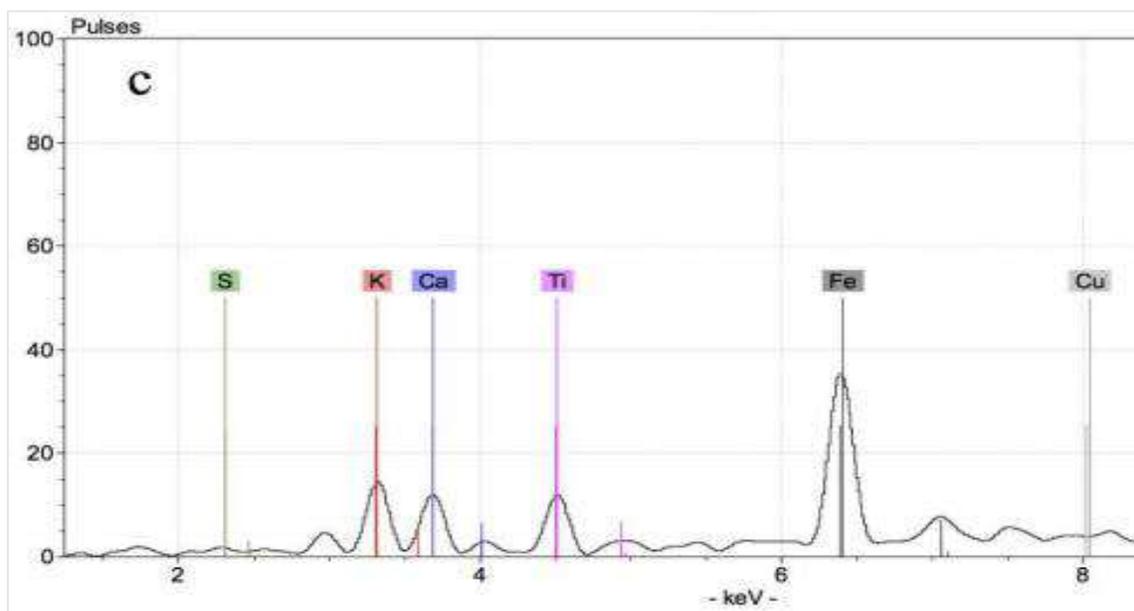
**Figura 7:** Espectro de tinta ferrogálica en “Escritos de catastro” analizados por XRF (Adami et al., 2016)

En la Figura. 8 el espectro “b” muestra el punto de análisis del borde rojizo marrón del papel con los elementos, Fe, K, Ti y Ca, en el documento de catastro (Adami et al., 2016).



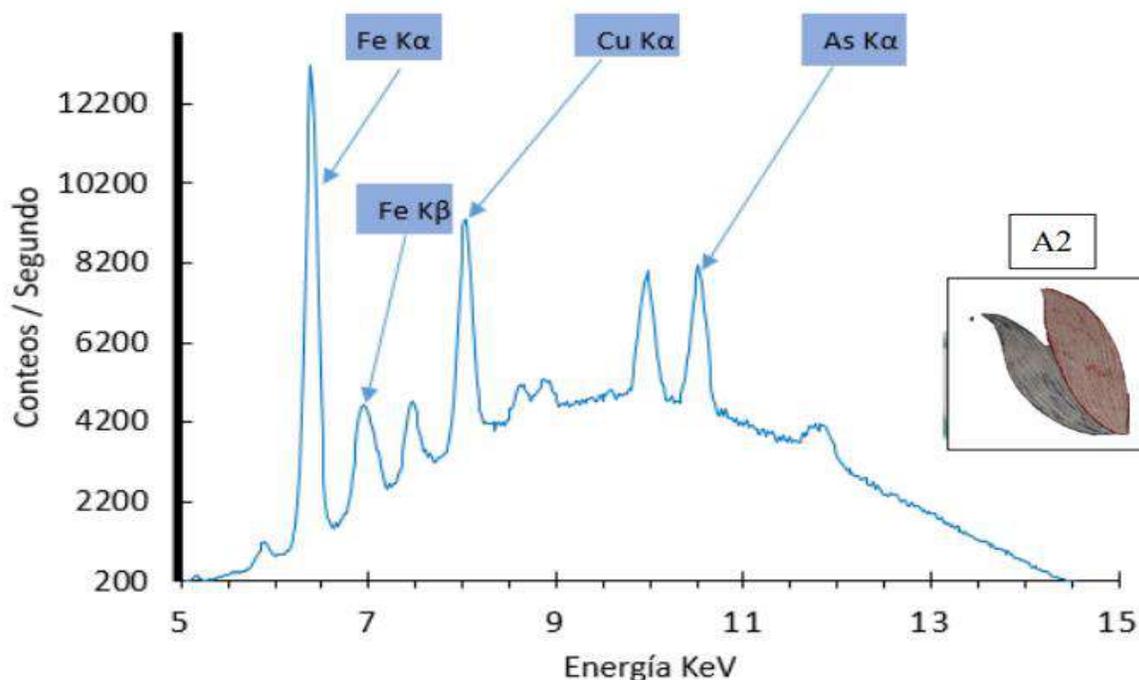
**Figura 8:** Elementos registrados en el reverso del papel de borde rojizo marrón y analizados por fluorescencia de rayos X (Adami et al., 2016).

Se puede observar también en la Figura. 9 el espectro “C” del punto de análisis de la zona clara del documento, identificando elementos como Fe, K, Ti y Ca.



**Figura 9:** Elementos presentes en el papel recto de la zona clara y analizados por XRF (Adami et al., 2016).

Quispe (2021) en la tesis titulada “Análisis elemental de las tintas roja, azul y amarilla usadas en el manuscrito del árbol genealógico de Túpac Amaru II, siglo XVIII” (Fig.10) se ha encontrado elementos como Fe, Cu y As presentes en la tinta azul A2 (Quispe, 2021).



**Figura 10:** Espectro del color azul por XRF, punto de análisis A2, del documento “árbol genealógico de Tupac Amaru II” (Quispe, 2021).

### 2.2.1 El papel

El papel, antes del año 105 d.C., estaba hecho a base de hebras de seda de los capullos de los gusanos; después de ello se utilizaron materiales como cortezas de plantas como el gampi, kozo, cortezas de madera, ropas de lino y cáñamo, entre otros, en China. Por otro lado, los musulmanes mejoraron la composición del papel, para disminuir el costo de su fabricación, con una mezcla de lino, cáñamo y algunas veces algodón consiguiendo que el papel sea más ligero y más barato que el pergamino (Asunción, 2022).

En España y posteriormente en todo Europa, se utilizaron los papeles de telas a base de fibras vegetales de los trapos de lino, cáñamo o esparto, el lino era abundante en el levante de la península y debido a su aspecto esponjoso lo llamaron papel de algodón, pero el algodón no era un

componente primordial hasta el siglo XVIII. En el momento que se inventó la imprenta en 1450 en la ciudad de Maguncia (Alemania) surgió un problema de abastecimiento de materia prima para papel y se optó por la utilización de plantas y por último de la madera (Derkacheva, 2015).

Se sabe que el papel europeo arribó a América por primera vez cerca de México en el año de 1580, sin embargo, los Aztecas ya utilizaban el papel amate, pliego vegetal proveniente de las cortezas de los jotonos. Además, los Mayas ya fabricaban un papel al que llamaron hunn. Actualmente siguen utilizando el papel amate en un pueblo llamado Otomí y aún la utilizan para sus ofrendas. La primera fábrica del papel fue en Pennsylvania por el Norte de América (Quinga, 2018).

No se han encontrado referencias sobre el arribo del papel a Perú ni Sudamérica.

### **2.2.2 Colección de libros de Betancur**

Esta colección comprende 12 libros, donde 4 libros se relacionan con Túpac Amaru II y 8 libros con la Familia de Betancur. El primer libro de esta colección trata sobre la genealogía de Diego Felipe de Betancur y Túpac Amaru II.

En 1942 el Dr. Sergio Quevedo Aragón quien fue dirigente de la comisión reorganizadora de la UNSAAC informó al investigador (Rowe, 1982) la existencia de documentos antiguos. El Dr. Quevedo cuenta que se encontró con John Rowe revisando los documentos y le informó que se trataba del juicio que José Gabriel Túpac Amaru sostuvo con los Betancur. El investigador indicó que el documento era muy importante y que estaba intercalado con pinturas de escudos de armas. Estos documentos estaban custodiados en el campus universitario hasta 1958 y fue en 1967 que la colección pasó al Archivo Regional, donde se encuentra actualmente.

### **2.2.2.1 La búsqueda del Marquesado de Oropeza camino a la gran rebelión (1776- 1780)**

Se inició con el hecho de que José Gabriel Túpac Amaru lograra ser reconocido como sucesor del marquesado y mayorazgo de Oropeza, en el que hubo muchos intentos fallidos que lo llevaron a la decisión de optar por la rebelión (Cahill, 2003).

Existe una gran cantidad de documentación primaria sobre la disputa del marquesado entre Túpac Amaru y Diego Felipe de Betancourt, y es lamentable que la historiografía nacionalista de Túpac Amaru y su rebelión esté marcada por una fuerte evidencia biográfica. Según (Cahill, 2003) la mayor parte de la documentación de Betancourt contenía falsificaciones, y los documentos de Túpac Amaru eran genuinos, demostrando así su derecho a la sucesión, pero ante la ausencia de la documentación original presentada por Túpac Amaru, el apoyo incondicional a su candidatura parecía insostenible. Había muchos que preferían el pedigrí genuino de Tupac Amaru como marqués, por lo que atacaron a sus oponentes. Por otro lado, Betancur fue considerado un anciano inofensivo y fue absuelto de culpa, pero el blanco de todos los ataques fue su familiar José García esposo de una de sus hijas quien después de la muerte de Betancur en 1778 continuó con el reclamo de sucesión al Marquesado y de esta manera obtener privilegios, ya que supuestamente recolectó, mediante pretextos, muchos de los documentos que formaban la fuente principal del litigio, existiendo la posibilidad de que los documentos oficiales fueran destruidos después de 1780, y sin ellos sería imposible juzgar la veracidad de Túpac Amaru (Cahill, 2003).

### **2.2.2.2 Genealogía y litigio entre Tupac Amaru II y Betancur**

El acontecimiento para obtener el título de litigio comenzó en las instancias judiciales del Cusco, aunque la mayor parte concluyó debatiéndose en la Real audiencia de Lima, se dio inicio con la

demanda judicial de José García junto a Ladrón de Guevara quienes fueron los representantes del anciano Betancur (Cahill, 2003).

Túpac Amaru había realizado un viaje largo dejando atrás todos sus negocios y tierras provenientes para demostrar con un resumen de documentos que comprobaban su sucesión al litigio incaico y marquesado, muy seguro de ganar la demanda con ayuda de los que lo conocían y sabían el hecho de sus declaraciones, pero todo se volvió lamentable al ver que sus pruebas estaban incompletas y con irregularidades, Túpac Amaru señaló que las letras en sus documentos eran antiguas y auténticas y que él era un indio completo, lo que calificaba lo contrario para Betancur, pero la mayoría de los documentos existentes pertenecían a la genealogía de Betancur, lo que hizo que el caso histórico se inclinara a su favor. Betancur ganó el juicio y reconoció oficialmente su linaje legítimo, pero a pesar de muchos triunfos jurídicos acumulados, la historiografía del levantamiento de 1780 lo describió despectivamente y lo calificó de arribista, lo que frustró a Betancur justo cuando pensaba que tenía el título de marqués en su posesión. Él se lamenta en las versiones de su testamento de la década de 1770, donde cuenta la historia de su infructuosa lucha por la justicia, la ascensión y la recuperación de sus derechos y privilegios (Cahill, 2003).

Betancur había calificado de falsos los documentos de Túpac Amaru haciendo dudar su genealogía, y fue ahí donde pusieron supuestas pruebas en alegato genealógico de que el Gobernador Felipe Túpac Amaru había tenido muchos hijos y uno de ellos era un tal Juan Tito Inquiltupa Túpac Amaru siendo Manuela Tupac Amaru Arce descendiente del mismo como bisnieta del último inca, pero José Gabriel Túpac Amaru dijo que Juan Tito nunca había existido y que era un engaño de los Betancur, sin embargo, no podía ocultar la existencia de Manuela quien contrajo matrimonio con los Betancur y llegó a ser madre de Diego Felipe Betancur Túpac Amaru, para corroborar esta descendencia, García obtuvo una certificación en el que se indica que

el Inca había dejado muchos hijos y que además una cédula de 1542 los había legitimado a todos, también presentó unas reales cédulas correspondientes a unos escudos de armas que Manuela había hecho guardar. En los años de 1688 y 1689, Manuela había conseguido réplicas de dos cédulas reales una de 1545 y la otra de 1544, dirigidas a Juan Tito Tupa Amaru, las cuales se trataba de ordinarias imitaciones con las que Manuela podía conseguir más beneficios e hizo que el virrey ordenara que las leyes del Cusco hicieran guardar a Manuela y sus descendientes todas las preeminencias concedidas por las cédulas (Cahill, 2003).

José Gabriel Túpac Amaru declaró que esas cédulas eran simples plagios, la primera de los Tupa Inca Yupanqui con modificación de los blasones y la segunda de los Atauchi. Hubo una serie de dudas e inexplicables sucesos sobre todo con la existencia de Juan Tito Túpac Amaru, ya que las fechas de nacimiento de sus descendientes en su árbol genealógico no coincidían y se consideraron como absurdas (Cahill, 2003).

### **2.2.2.3 Heráldica**

La heráldica es una especialidad que se ocupa del estudio, diseño y descripción de escudos de armas y otros emblemas y símbolos hereditarios utilizados para identificar individuos, familias, organizaciones y territorios. Se originó en Europa durante la Edad Media y se desarrolló hasta convertirse en un sistema codificado de representación gráfica y simbólica (Vicent, 1994).

Los escudos de armas son el elemento central de la heráldica, están compuestos por diversos elementos gráficos, como figuras, colores y patrones, que tienen un significado simbólico. Estos elementos se combinan de acuerdo a reglas y convenciones establecidas para representar la identidad y las características de una persona o entidad (Vicent, 1994).

La heráldica se utiliza principalmente en la genealogía, la nobleza, la historia, la diplomacia y la ceremonia. Los escudos de armas se emplean para identificar a las familias nobles, a los países, a las instituciones y a los cuerpos militares. También se utilizan en ceremonias y eventos formales, como bodas, funerales y actos oficiales (Vicent, 1994).

Con el paso de los siglos, la heráldica desarrolló y se adaptó a los cambios sociales y culturales. Actualmente, sigue siendo utilizada en algunas instituciones y países, aunque su uso ha disminuido en comparación con épocas pasadas. A pesar de ello, la heráldica conserva su importancia histórica y su valor como parte del patrimonio cultural (Vicent, 1994).

#### **2.2.2.4 Cédulas reales de 1544, 1545 y cédula real de la familia de Betancur (Rowe, 1982)**

Las cédulas son enunciados protegidos por las autoridades judiciales del Cusco a petición de Manuela Tupac Amaru Arce en los años de 1688 y 1689 (Rowe, 1982).

**La Cédula de 1544:** Es el primer escudo de armas, de fecha 01 de octubre de 1544 en la que se ordena legalizar y conceder a los sucesores nativos de Juan Tito Túpac Amaro, varios privilegios como, no ser ajusticiados por los corregidores, no poder hacer justicia sin notificar a la Audiencia Real, y finalmente que pudieran poner las armas en su casa y en sus reposteros, así como una cadena real en su puerta (Rowe, 1982).

**La Cédula de 1545:** Es el segundo escudo de armas que fue retirado del poder judicial del Cusco con fecha 6 de mayo de 1545. En la cédula se concede a Juan Tito Túpac Amaro y sus descendientes todas las regalías ofrecidas por el escudo de armas (Rowe, 1982).

**La Cédula real de la casa de Betancur:** Es el tercer escudo de armas que representó la casa de los Betancur y sus descendientes el cual no presenta fecha en el texto del escudo de armas (Rowe, 1982).

### 2.3 Sustancias cromóforas

Las sustancias cromóforas son aquellas que tienen la capacidad de absorber y reflejar la luz, lo que les confiere color. Estas sustancias contienen grupos químicos específicos que absorben selectivamente ciertas longitudes de onda de la luz visible, dando como resultado la percepción de un color particular. Algunos ejemplos comunes de sustancias cromóforas incluyen: pigmentos, colorantes, cromóforos conjugados, colorantes sintéticos. Los cromóforos pueden presentarse en dos formas fundamentales: en sistemas pi-conjugados o en complejos metálicos. Los cromóforos son principalmente grupos funcionales con enlaces dobles y triples carbono-carbono, anillos aromáticos, grupos carbonilo, enlaces imino, diazo, nitro y carbono-y (así como pares de átomos solitarios). Los auxocromos son grupos funcionales o radicales que forman una molécula y tienen carga positiva parcial (Gallegos, 2016; López et al., 2014).

Tienen la función de potenciar la formación de color por acción de grupos de átomos insaturados. Su función es mover los cromóforos hacia longitudes de onda más largas para aumentar la intensidad (Gallegos, 2016; López et al., 2014).

### 2.4 Tintas

En el contexto de la química, el término "tinta" generalmente se refiere a una solución líquida que contiene pigmentos o colorantes y se utiliza para escribir, imprimir, dibujar o marcar superficies. Las tintas químicas pueden tener diversas composiciones y propiedades, su formulación puede incluir varios componentes para lograr el color, la viscosidad, la adherencia y otras características deseadas (Lozano, 2011). Los pigmentos frecuentemente son de origen inorgánico como pigmentos de la tierra u ocre (Carr, 2011).

Entonces, la tinta se puede describir mejor como una mezcla de un pigmento, un aglutinante, mordiente y disolvente (Lozano, 2011).

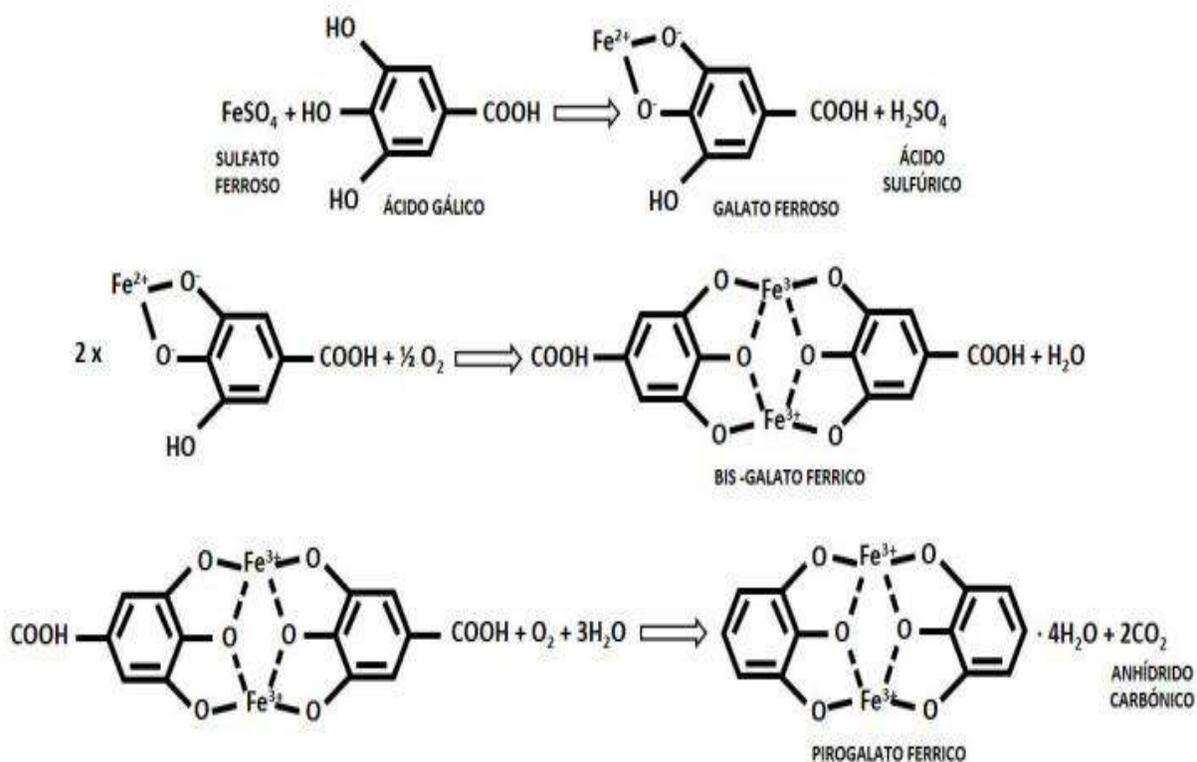
### Compuestos esenciales de las tintas

- **Colorante o pigmento:** Elemento que suministra color, conformado por sustancias de origen orgánico, inorgánico o sintéticos (Lozano, 2011).
- **Aglutinante:** Sustancia pegajosa que facilita la unión del colorante y soporte (Goma arábiga, dextrinas, azúcar, goma, laca, almidones, gelatina, caseína, albúmina, cola de pescado).
- **Mordiente:** Es una sustancia química conocida como fijador de la tinta al soporte, en algunos casos podría reemplazar la función de los aglutinantes. Principalmente son compuestos ácidos y se encuentran en las tintas de origen metálico (Lozano, 2011).
- **Disolvente:** Medio líquido que disuelve los ingredientes para proporcionarle fluidez, se usa agua para tintas de escribir y aceite en tintas de imprimir (Lozano, 2011).

#### 2.4.1 Tinta metalogálicas

Para la elaboración de las tintas metalogálicas (Fig.11) el componente fundamental es el sulfato de hierro II, pero hubo otros sulfatos como el cobre y el zinc que tenían un pequeño porcentaje del 20% de impurezas de hierro del cual se obtenía el color y reaccionaban para constituir la tinta. En algunos análisis se detectó la existencia del plomo, muchas veces relacionado al proceso de elaboración como residuo de las calderas de purificación. Por otro lado, algunas otras denominaciones que se le otorgó al sulfato de hierro fue “vitriolo” aunque sin ningún criterio evidente respecto a su naturaleza (Vega, 2015). Los ingredientes básicos fueron cobre, agallas,

goma arábiga y solventes como agua, vino, ácido acético ( $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ ) llamado también vinagre, y la cerveza. Si estos materiales se mezclaban en las proporciones adecuadas, la tinta tendría un alto, lustre negro, muy admirado por algunos fabricantes de tinta (Barrow, 1948).



**Figura 11:** Reacciones vinculadas en la elaboración de la tinta ferrogálica (Acevedo, 2022).

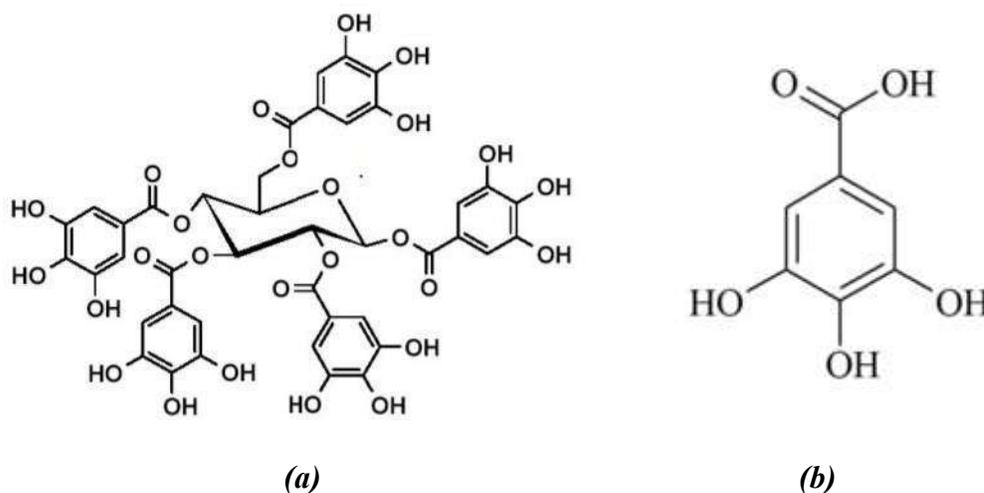
### 2.4.1.1 Componentes de la tinta negra- ferrogálica

#### 2.4.1.1.1 Mordiente

Conocida como Copperas, vitriolo verde, sal martis o sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4$ ) y agallas, fueron producidas por la oxidación de piritas en la exposición al aire, también fueron el único medio para obtener hierro y combinarlo con el ácido gálico y el tánico (Zamorano, 2015).

### 2.4.1.1.2 Agallas

Contienen ácido tánico (Fig. 12a) y ácido gálico (Fig. 12b) que se combinan con el hierro para formar un pigmento negro. La agalla es una excrecencia producida por el hábitat de larvas, y sus depósitos de huevos. Cuando la larva se desarrolla, el árbol produce la agalla, que sirve no solo como hogar sino como alimento para este insecto (Zamorano, 2015).



**Figura 12:** Componentes de las tintas ferrogálicas imagen (a) ácido tánico ( $C_{76}H_{52}O_{46}$ ) y (b) ácido gálico ( $C_6H_2(OH)_3COOH$ ). (Arizmendi, 2019; García, 2014)

### 2.4.1.1.3 Goma arábiga

El árbol *Acacia mangium* es la principal fuente de goma arábiga, referida como goma, afirmando que le da cuerpo a la tinta y la mantiene fluyendo con demasiada facilidad. Lewis atribuye las siguientes propiedades a la Goma:

- Da viscosidad o cuerpo para que la tinta fluya bien.
- Previene que la tinta se llegue a esparcir.
- Suspende la materia colorante y no se vuelve ácida fácilmente.

Las investigaciones a lo largo de este tiempo no han demostrado que la goma arábica sea perjudicial para el papel (Hidalgo, 2020).

En la Tabla. 1 se presentan diferentes proporciones en las fórmulas de tintas de hierro usadas en manuscritos locales de Virginia, publicaciones americanas, inglesas y continentales en los siglos de estudio, en el que se consideró importante los efectos sobre la permanencia del manuscrito por tintas con las que fueron escritas (Barrow, 1948).

**Tabla 1:** Fórmulas de hiel de hierro de los siglos XVI y XVIII expresadas en gramos por la cantidad de solvente (Barrow, 1948).

**Fórmulas de hiel de hierro de los siglos XVI y XVIII**

Nº	Fecha	Mordiente	Agallas	Goma Arábica	Roca Alumbre	Madera de troncos	Solvente
1	1619	3-3	9-9	6.6			Vino blanco
2	1619	12.5	6.2	6.2			Vino de Malvas
3	1735	6.0	12.0	6.0		24.0	Vino blanco
4	1763	3.1	9.3			3.1	Vinagre
5	1764	6.2	12.4	3.9	1.5		Agua suave
6	1770	3.1	12.4	3.1			Agua de lluvia
7	1777	9.1	7.5	6.0			Cerveza

## **2.4.2 Tinta utilizada en los manuscritos islámicos del norte de Nigeria de los siglos XVI XVIII Y XIX (roja, azul, negra)**

La tinta utilizada en los manuscritos islámicos del norte de Nigeria del siglo XVI al XIX, fue descrita como "marrón" o "ferro-tánica", en su elaboración se buscó que el flujo quedara de uniforme, las líneas de la pluma, lápiz o pincel se controlaron, produciendo muchas líneas o trazos. En estas tintas se utilizó como aglutinante la goma arábiga y las agallas. Para tintas de color (azul y roja) se utilizaron pigmentos o sustancias inorgánicas como la azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) (Cruz, 2018).

A continuación, se mencionan algunas de las tintas que se encuentran en los manuscritos Islámicos:

### **2.4.2.1 Tinta ferrogálica**

Esta tinta se preparó con frecuencia mediante la incorporación de hierro en forma de sulfato de hierro (II) ( $\text{FeSO}_4$ ) a una solución de ácido tánico ( $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3 \text{COOH}$ ) formando un color negro oscuro (Zamorano, 2015).

### **2.4.2.2 Negro carbón o negro de humo**

En todo el mundo las tintas de carbono fueron probablemente las primeras tintas de escritura. En los manuscritos del Norte de Nigeria se utilizó el carbón molido finamente, que obtiene a base de la incineración inacabada de distintos productos: la brea, hulla y maderas resinosas (Biddle, 2011).

### **2.4.2.3 Negro de lampara**

Es una variedad del negro de humo que antiguamente se producía a partir de la cera de velas o lámparas de mecha que se prendían en cámaras de hollín. Gracias a este proceso se obtiene un negro de humo conformado de carbono prácticamente puro (Barrow, 1948).

Los disolventes utilizados fueron el agua de lluvia y río en algunos casos. En algunas áreas, estas aguas son tan alcalinas que el contenido del ácido mineral, en tinta hecha con ellos, se reduciría ligeramente debido a la presencia de bicarbonato de calcio. El segundo disolvente frecuentemente recomendado fue el vino blanco y el tercero el ácido acético ( $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ ) o vinagre porque daban mejor color a la tinta (Barrow, 1948).

## **2.5 Pigmentos**

### **2.5.1 Pigmentos históricos utilizados en Egipto y Europa en el siglo XVII Y XVIII.**

Se utilizaron varios pigmentos de procedencia mineralógica o compuestos inorgánicos sabiéndose su procedencia u origen. Antes de la Revolución Industrial, iniciada en la segunda mitad del siglo XVIII, no existían tecnologías especializadas para la producción de nuevos materiales, y no era posible depurar y separar adecuadamente las materias primas, por lo que se invertía muchísimo en la creación de objetos artísticos como, manuscritos y en las obras pictóricas que eran naturales o artificiales, muy similares a sus equivalentes geológicos (Cruz, 2018).

Así, la preparación y la capa base de las pinturas en Egipto y Europa se componían de varios y diferentes pigmentos como los siguientes:

#### **2.5.1.1 Pigmentos blancos**

- a) Hidrocerusita y cerusita:** Es el albayalde formado principalmente a partir de hidroxicarbonato de plomo, que corresponde al mineral hidrocerusita ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), y en menor cantidad a partir de carbonato de plomo o cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ). Ambos son minerales secundarios que se forman en las zonas de oxidación del plomo. Es un polvo amorfo blanco o de cristales hexagonales, como imprimante del papel en el ámbito artístico y fue el único

pigmento blanco utilizado en la pintura occidental hasta mediados del siglo XIX (Andrés, 2010; Cruz, 2018).

- b) Calcita:** Es carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que puede existir de forma natural o artificial. La forma natural más utilizada se encuentra en las rocas caliza blancas compuesta por restos de conchas de microorganismos marinos. Se elaboraba artificialmente convirtiendo el óxido de calcio mediante precipitación y se consideraba más puro que el natural. También se le conoce como blanco español y se ha utilizado desde la antigüedad más en capas preparatorias o como relleno (carga) que como pigmento base (Cruz, 2018).
- c) Barita:** Es sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), se encuentra en áreas geológicas como respiraderos hidrotermales de baja temperatura, como piedras calizas con bario. En su forma artificial, se precipita fácilmente por la reacción de las sales de bario, cloruro de bario ( $\text{BaCl}_2$ ) solubles con sulfatos como el oxalato. El pigmento tiene poca área de cobertura, pero al mezclarse con otros pigmentos de colores aumenta su brillo. Este pigmento se utilizó a finales del siglo XVIII (Cruz, 2018).

### 2.5.1.2 Pigmentos amarillos

- a) Limonita:** Es un ocre de hierro ( $\text{FeO} [\text{OH}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) de color amarillo, una mezcla de grano muy fino de muchos óxidos e hidróxidos de hierro, cuyo componente principal es la goetita  $\text{FeO} (\text{OH})$ , que se presenta en pátinas y costras de meteorización, formando depósitos por oxidación del sulfuro de hierro. Este pigmento se utilizó a partir del siglo XV al XIX. (Boschín et al., 2002).

- b) Oropimente:** Es una sustancia química compuesta por un trisulfuro de arsénico ( $As_2S_3$ ). A menudo, se encuentra junto con el rejalgar ( $AsS$ ), y juntos forman costras microcristalinas que se encuentran en depósitos hidrotermales de baja temperatura y fumarolas. También pueden ser el resultado de la alteración de minerales que contienen arsénico, lo que significa que es común observar la transformación de rejalgar y el oropimente. Históricamente, el oropimente se utilizó en el antiguo Egipto. Sin embargo, su uso se detuvo a fines del siglo XIX debido a su alta toxicidad (Moya, 2009).
- c) Amarillo de Cadmio:** Es un sulfuro de Cadmio ( $CdS$ ). Fue descubierto por Friedrich Stromeyer en Alemania de 1817 y a partir de 1830 ya se usaba este amarillo como pigmento, su composición está a base de cristales mixtos de sulfuro de cadmio y sulfuro de zinc. Este pigmento se utilizó con gran deleite en pinturas al óleo y acuarelas, un ejemplo claro son los trabajos de Monet, donde se utilizó el amarillo de cadmio en su pintura Bordighera en 1884 (Doerner, 2001).
- d) Amarillo de Cromo:** El Amarillo de Cromo es conocido como cromato de plomo (II), con la fórmula  $PbCrO_4$ . Fue descubierto por Nicolás Vanquelin a finales del siglo XVIII y se convirtió en un pigmento ampliamente utilizado y distribuido a principios del siglo XIX. Este pigmento se producía a partir de muestras de crocoita, un mineral de color rojo anaranjado compuesto por cromato de plomo. Para fabricar el cromato de plomo, se utilizaba un método que implicaba la precipitación de soluciones neutras de sales de plomo con soluciones de cromato o bicromato. Este método de precipitación ha permanecido prácticamente sin cambios desde principios del siglo XIX. El amarillo de cromo también se empleaba en la fabricación de pinturas al óleo y acuarelas (Doerner, 2001).

- e) **Amarillo de Plomo y Estaño Tipo I:** Es un óxido de plomo y estaño de fórmula ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ), este pigmento fue utilizado en Europa en los siglos XV y XVIII (Barat et al; Sandalinas, 2004).
- f) **Amarillo de Plomo y Estaño Tipo II:** También es un óxido de plomo y estaño de fórmula ( $\text{PbSnO}_3$ ), este pigmento también fue utilizado en Europa, pero a partir del siglo XIV al siglo XV (Barat, 2023; Sandalinas, 2004).
- g) **Amarillo de Nápoles:** Se trata de un diantimonato de plomo II ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ) su uso como pigmento fue durante los siglos del XVII al XIX en Europa (Mayer, 2005).

### 2.5.1.3 El Oro

El uso del oro en el arte, ya sea en lienzos o papel dorado, ha sido una práctica común a lo largo de la historia y se ha empleado en diversas culturas y estilos artísticos. Hay varias técnicas para aplicar oro en obras de arte, entre las que se incluyen:

- a) **El dorado en polvo.** Es utilizado en pequeños detalles sobre los colores, sobre todo en miniaturas, pintura medieval, lienzos y el papel, aunque también se ha localizado detalles en los cabellos de esculturas del siglo XVIII, este dorado en polvo se obtuvo al moler las láminas de oro, aplicándose con pincel, agua y goma arábiga para adherir el oro a las superficies del lienzo, obras artísticas y dibujos en papel. El dorado logra un efecto brillante y luminoso en la obra de arte, añadiendo riqueza visual (Letona, 2004 ; Zamora, 2007). Es importante referenciar que los retablos y las pinturas de la Escuela Cusqueña, a menudo presentaban detalles dorados, especialmente en las vestimentas de las figuras religiosas, en las aureolas y en los fondos de las composiciones, así como también en libros corales. El dorado no solo tenía un valor estético, sino que también se asociaba simbólicamente con la riqueza celestial y divina (Lido, 2014; Gutiérrez, 2004). El dorado de oro fue una característica distintiva de la

Escuela Cusqueña y se utilizó para realzar la belleza y la sacralidad de las obras de arte producidas en la América colonial (Lido, 2014; Samanez, 2004)

- b) **Bruñido del oro.** Se refiere a oro que ha sido sometido a un proceso de bruñido, una técnica de acabado que mejora su brillo y suavidad. El bruñido es una técnica utilizada en la joyería y en objetos de oro para resaltar el brillo y la calidad del metal (Letona, 2004).
- c) **Cincelados de oro.** El cincelado de oro es una técnica que implica esculpir o grabar el oro para crear patrones decorativos, detalles intrincados o relieves en una superficie dorada. Este proceso añade textura y profundidad al oro, proporcionando un nivel adicional de elaboración y ornamentación (Letona, 2004; Zamora, 2007).

#### 2.5.1.4 Pigmentos rojos

- a) **Hematita:** Es óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que se encuentra mezclado con minerales arcillosos, cuarzos, calcita y entre otros, se encuentra en grandes cantidades en zonas de oxidación de depósitos masivos de sulfuros, se distingue por la ausencia de su toxicidad y permanencia, debido a su estabilidad química y las mezclas con otros pigmentos sin ningún problema. Este pigmento ha sido utilizado desde el paleolítico (Vázquez et al., 2010).
- b) **Bermellón:** Sulfuro de mercurio (II) ( $\text{HgS}$ ), llamado cinabrio como mineral de origen natural y bermellón como fase artificial, el cual se utilizó en China desde el año 2000 a.C. Existen diferentes métodos para producir bermellón, por lo que se han dividido en dos grupos: procesos secos, el más antiguo, inventado por los chinos y procesos húmedos, llevados a cabo en Europa central desde los últimos años del siglo XVII, produciendo un grano más fino y con mayor pureza. Sin embargo, debido a su toxicidad, este pigmento fue reemplazado por el pigmento sintético rojo de cadmio en el siglo XX. (Rodríguez, 1999)

- c) **Minio:** Es tetróxido de plomo con la fórmula ( $Pb_3O_4$ ) que se conoce desde la antigüedad y que fue producido por los griegos y romanos calcinando el pigmento blanco de plomo. El color rojo que presenta es menos brillante que el cinabrio y su poder cubriente es bueno, pero con considerables problemas de degradación (Andrés, 2010; Cruz, 2018).

#### 2.5.1.5 Pigmentos azules

- a) **Azul ultramar:** El componente de este pigmento es un silicato de sodio ( $Na_2SiO_3$ ), aluminio y azufre de intenso color azul violeta, que corresponde al mineral lapislázuli. Originalmente se preparaba moliendo una roca formada por el metamorfismo de la piedra caliza. Es una piedra semipreciosa rica en lapislázuli ( $(Na,Ca)_8Al_6Si_6O_{24}(S,SO_4)$ ), así como en cantidades variables de calcita ( $CaCO_3$ ), sodalita ( $Na_8Al_6Si_6O_{24}Cl_2$ ), diópsido ( $MgCaSi_2O_6$ ), pirita ( $FeS_2$ ) y otros minerales. El nombre "de ultramar" proviene de su origen, ya que en la prehistoria y la Edad Media se extraía principalmente de unas pocas minas del norte de Afganistán, explotadas desde hace 6.000 años (Domínguez et al., 2007).
- b) **Azurita:** Es hidroxicarbonato de cobre,  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ , un mineral secundario que se encuentra comúnmente en la naturaleza y se forma en zonas de oxidación y depósitos de cobre. Este pigmento natural se origina moliendo el mineral, lavándolo y realizando un levigado. Dependiendo del grado de molienda, el color del mineral varía dentro de una amplia gama de azules. La azurita natural fue el pigmento azul más importante de Europa durante la Edad Media y el Renacimiento, pero desde el siglo XVII se obtuvo artificialmente por precipitación, a bajas temperaturas, superponiendo diversas recetas con sales de cobre (Mounier, 2014).
- c) **Azul de Cobalto:** Es un óxido de cobalto ( $CoO$ ) y óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), se dice que el nombre cobalto proviene del alemán Kobold que se denota como gnomo, ya que en algunos

centros mineros se encuentran cristales del mineral de Co que relucen como ojos azules de los gnomos. El azul de cobalto, se obtiene a partir de ese mineral en el año de 1975 y se le considera como un azul muy intenso. El pintor Vincent Van Gogh lo llamaba como azul divino (Negreira, 2015).

- d) Azul Índigo:** Es un pigmento orgánico de fórmula ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ), la literatura explica que los romanos robaron a sus enemigos unas hojas silvestres que generaban el color azul, y lo usaban para pintar sus escudos, la técnica de extracción de la sustancia era por la fermentación de las hojas en un recipiente con agua. Cada cultura tenía su correspondiente receta, y sus secretos pasaban por cada generación. En la ciudad de Marruecos, se agregaba dos puñados de higos secos o azúcar, ceniza de madera y cal viva, con el tiempo este azul era más fino y se utilizó a partir de la centuria XVIII hasta la mitad del siglo XX (Pedrola, 1998).
- e) Azul de Prusia:** Es uno de los pigmentos más antiguos de fórmula  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  encontrado y usado alrededor del año 1710 en Berlín. El azul de Prusia es un pigmento azul oscuro formado por la oxidación de sales de ferrocianuro ferroso  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  y fue el primer pigmento azul estable y relativamente estable a la luz. A principios del siglo XVIII este azul era el color de abrigo predominante en los uniformes de los regimientos de infantería y artillería del ejército prusiano, al mismo tiempo también utilizado en pinturas de cuadros y como tinta en manuscritos (Mounier, 2014).
- f) Lapislázuli:** Es una gema semi preciosa de fórmula  $(Na,Ca)_8Al_6Si_6O_{24}(S,SO_4)$  un aluminosilicatos de calcio y sodio. A lo largo de la historia ha sido una roca muy apreciada por su profundo color azul, está compuesta de lazurita, calcita, pirita y fue extraída de las

minas de Afganistán y Rusia. Durante el Renacimiento, los artistas molían la piedra para hacer un pigmento azul, usado para la pintura como obras pictóricas (Doerner, 2001).

- g) Azul Cerúleo:** Es un óxido estannato de cobalto (II)  $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$ . En el año de 1805 se componía de estannato de Magnesio, posterior a ello en 1860 este pigmento azul cerúleo se usó y perfeccionó con cobalto de estaño, representando así el azul de los océanos y grandes lagos. Este azul se obtuvo mezclando cloruro de cobalto con estannato de potasio, la mezcla se limpiaba minuciosamente y se mezclaba con sílice y sulfato de calcio, finalmente se calentaba y se obtenía el pigmento (Doerner, 2001).

En la Tabla.2 se presentan los colores de diferentes pigmentos usados en los siglos XV, XVII, XVIII, XIX y XX utilizados en manuscritos y pinturas. En su mayoría son minerales o compuestos inorgánicos que fueron fabricados artificialmente por diferentes procedimientos con el paso del tiempo, en la tabla se puede observar colores como el azul, amarillo, rojo y blanco.

**Tabla 2:** Pigmentos utilizados en manuscritos y pinturas en los siglos XVII y XVIII (Cruz, 2018)

Nombre/ Fórmula Química	Color	Siglo/ Lugar	Referencia Bibliográfica
Hidrocerusita y Cerusita $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$		XIX, Occidente, Europa, Australia	(Cruz,2018)
Limonita $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$		XV al XIX Egipto, Europa	(Boschín et al., 2002; Cruz 2018; Moya, 2009)
Oropimente $\text{As}_2\text{S}_3$		XV al XIX, antiguo Egipto	(Cruz, 2018; Moya, 2009)
Amarillo de Cadmio $\text{CdS}$		XIX, Alemania	(Doerner, 2001)

Amarillo de Cromo $\text{PbCrO}_4$		Descubierto por Vanquelin a finales del siglo XVIII y distribuido a inicios del siglo XIX	(Doerner, 2001)
Amarillo de Plomo y Estaño Tipo I $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$		XV al XVIII Europa	(Barat, 2004)
Amarillo de Plomo y Estaño Tipo II $\text{PbSnO}_3$		XIV al XV Europa	(Barat, 2004)
Amarillo de Nápoles $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$		XVII Europa	(Mayer, 2005)
Hematita $\text{Fe}_2\text{O}_3$		XVI al XVII, Norte de Nigeria, Europa	(Andrés, 2010; Biddle, 2011; Vázquez et al., 2010)
Bermellón $\text{HgS}$		XV al XX, China, Centro de Europa, Norte de Nigeria	(Cruz, 2018; Simón, 1999)

Rojo de Cadmio

$\text{CdS}$   $\text{CdSe}$



XV al XVII, España,  
Norte de Nigeria (Biddle,  
2011)

Minio

$\text{Pb}_3\text{O}_4$



XV al XVII, España,  
Grecia, Roma,  
Norte de Nigeria (Biddle,  
2011)

Lazurita/Azul Ultramar

$\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}$



XVI al XIX,  
Alemania, Grecia,  
Roma (Domínguez  
et al., 2007)

Azurita

$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$



XVI al XVIII  
Egipto,  
Europa, Grecia,  
Roma (Mounier et  
al., 2014)

Azul de Prusia

$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$



XVI al XX.  
Encontrado por  
Heinrich Diesbach,  
en 1704, Berlín,  
Alemania (Mounier,  
2014)

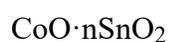
Lapislázuli



XVI, Europa Occidental. Piedra semi preciosa desde la antigüedad, extraídas de las minas de Afganistán y Rusia

(Doerner, 2001)

Azul cerúleo verdadero



Pigmento descubierto y usado a mediados del siglo XIX.

(Doerner, 2001)

Azul de Cobalto



Surge asociado a Fe, Ni, Bi, As



XVII al XVIII, Egipto, Grecia, Roma

(Negreira, 2015)

Azul Índigo



XVII, España, Roma (Andrés, 2010; Pedrola, 1998)

## 2.6 Metodos de análisis de la composición elemental

### 2.6.1 Espectrometría de Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos X (XRF) se utilizó desde el año 1970 como una técnica analítica aplicada en el patrimonio cultural para la obtención y detección de la composición química de los materiales. Con la implantación de los equipos portátiles, en muchos museos y laboratorios se están utilizando para la propia caracterización de objetos y colecciones metálicas (Ruivalcaba, 2023). El uso de “XRF” es una técnica con alta sensibilidad y realiza análisis semi cuantitativos.

La Fluorescencia de rayos X genera información basándose en la composición química elemental permitiendo la determinación cualitativa y semi cuantitativa de muestras líquidas y sólidas que pueden ser irradiadas con rayos X, Las energías de fluorescencia de Rayos X están establecidas y son propiedades atómicas del material (Mendoza, 2009).

Cada elemento químico tiene una distribución característica de electrones en capas y orbitales alrededor del núcleo, de manera que cada electrón tiene una energía característica propia. Cuando un átomo de la muestra se irradia con radiación electromagnética (rayos X) de alta energía, las partículas aceleradas que vendrían a ser los electrones, iones ligeros (Fig.13), son absorbidas por el átomo y pasan a un estado de mayor energía por la salida de los electrones; es decir, un electrón ubicado en las capas internas (K, L) se excita y deja un espacio vacío en la capa que ocupaba. Los estados excitados son muy inestables por lo que, el átomo vuelve a su estado principal, en este sentido se generan saltos de electrones, desde niveles exteriores a los más internos, en otras palabras, a este proceso le sigue la transición del segundo electrón ubicado en la capa más externa (N,M,L) que comienza a ocupar el espacio vacío liberando así la energía absorbida en forma de fotones (rayos X fluorescentes) con una frecuencia proporcional a la energía ( $E$ ) liberada según la

ecuación de Planck, mediante una constante denominada como la constante de Planck ( $h$ ) y su valor es  $6.6254 \times 10^{-34}$  Js. Esta energía liberada será detectada por el equipo (XRF) y nos posibilitará ver las diferentes formaciones de emisiones, como  $K\alpha$ ,  $K\beta$  (Adami et al., 2016).

**Ecuación:**  $E = h \cdot \nu$

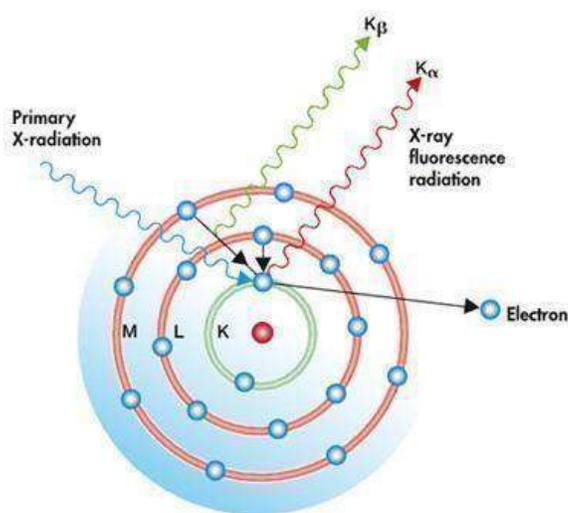
**Donde:**

$E$ : Energía

$\nu$ : Frecuencia

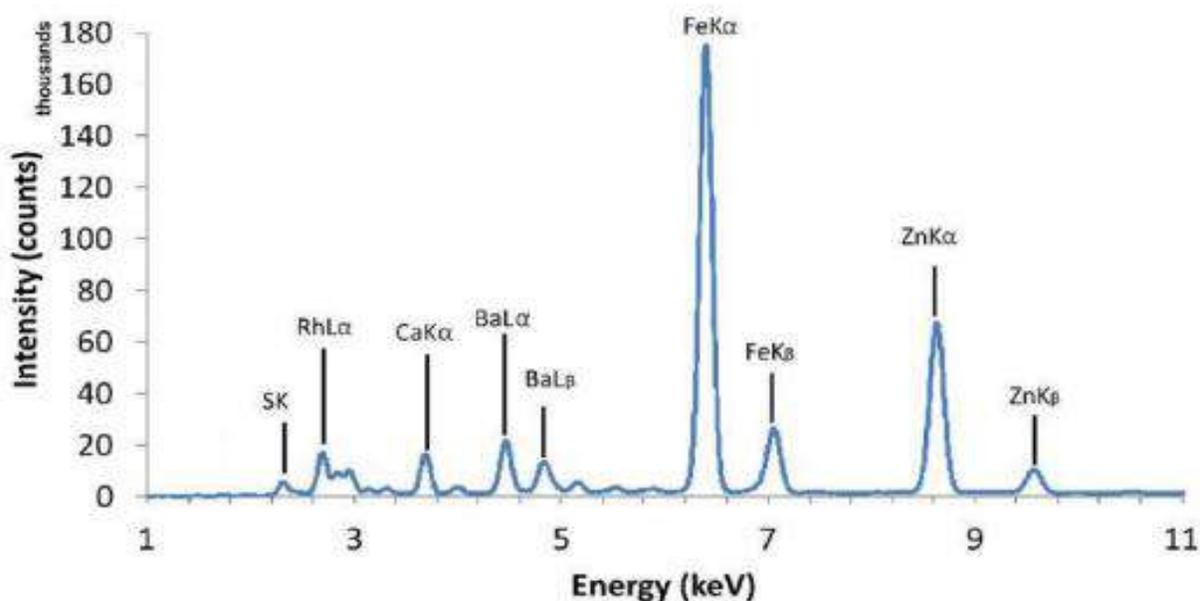
$h$ : Constante de Planck ( $6.6254 \times 10^{-34}$  Js)

Cada elemento químico tiene un conjunto de niveles de energías característicos, es decir, cada elemento tiene rayos X determinados que son únicos para cada uno de ellos.



**Figura 13:** Emisión de radiación  $K\alpha$  y  $K\beta$  en el análisis elemental de XRF (Mendoza, 2009; Prades, 2015; Zamorano, 2015).

El resultado de este tipo de análisis son espectros con picos característicos que corresponden a las emisiones XRF propias de un elemento (Fig.14). Midiendo las energías de los rayos X y sabiendo que las energías son características para cada elemento, podemos identificarlos en la muestra. La profundidad del análisis por XRF depende de la composición de la matriz o muestra, del tipo de excitación y de los parámetros del montaje experimental (López, 2021).



**Figura 14:** Espectro XRF de una pintura compuesta de pigmentos inorgánicos (López, 2021).

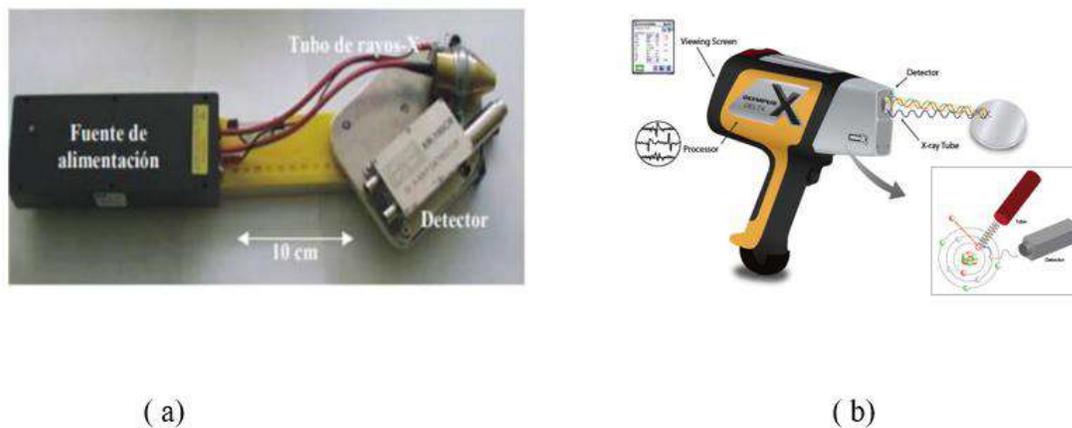
Esta técnica sólo es capaz de detectar la concentración de elementos que tienen un número atómico ( $Z$ ) entre 11-92. No es posible la determinación de elementos como el hidrógeno, oxígeno, carbono y nitrógeno porque tienen una baja energía de rayos X. La cantidad mínima que se detecta de cada elemento depende del equipo, del espectro de energía y de la intensidad del haz excitado (Karydas, 2007).

### 2.6.1.1.1 Instrumentación

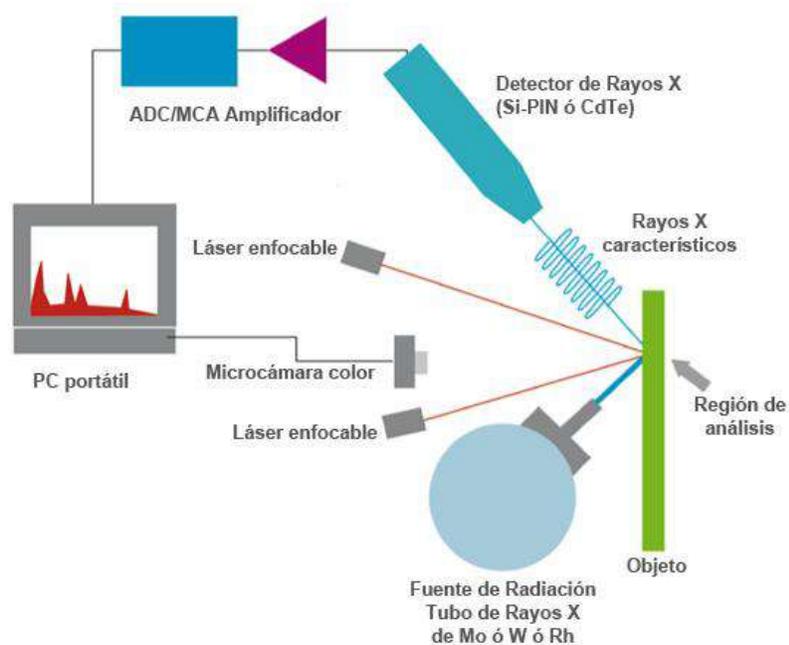
La instrumentación de laboratorio tiene un papel importante y para el XRF se requiere una pequeña muestra que mantenga el vacío, así como una superficie eléctricamente conductora, por ejemplo, secciones transversales de pinturas o distribuciones de elementos en superficies. Asimismo, la reflexión total de XRF es una herramienta definitiva para análisis de trazas, pero algunas veces requiere al menos micro muestreos. El método clásico de excitación de fotones en relación a su forma de análisis se permite en materias primas de casi cualquier tipo siempre que la muestra se ajuste en un porta muestras o se utilice un instrumento de haz abierto. Los modos de dispersión de energía y de dispersión de longitud de onda siempre se emplean, pero existe una diferencia importante entre estos dos y es la “intensidad radiactiva primaria” y debe tenerse en cuenta en el caso de materiales sensibles (Fig. 16) (López Montes et al., 2022; Mantler, 2000; Saurí Peris, 2007).

Existen dos tipos de espectrómetros de XRF: los espectrómetros por dispersión de longitud de onda (WD-XRF) y los espectrómetros por dispersión de energía (ED-XRF). No todos son portátiles, solo los del tipo ED-XRF, que constan de una fuente de excitación conocida como tubo de rayos X de baja potencia, un detector de la radiación para medir la energía y el analizador multicanal (MCA) observado en la Figura 15 (Berges Castanera & Anzano Lacarte, 2017). Existen dos tipos de detectores utilizados en ED-XRF, los detectores de Si y los detectores de Ge (HPGe) que aportan resoluciones energéticas de unos 140 eV, pero estos detectores de Si y HPGe requieren sistemas de refrigeración basados en nitrógeno líquido y esto dificulta la portabilidad. El otro tipo de detectores se trata de diodos Si-PIN (Positivo-Intrínseco-Negativo), que se refrigeran térmicamente y eléctricamente y que nos ofrece una resolución de un rango entre 200-300 KeV (Guerrero & Silva, 2023).

En esta investigación se utilizó el equipo portátil Fluorescencia de Rayos X Olympus Delta Premium con un rango de 0-40 KeV (Fig. 15b).



**Figura 15:** a) Espectrómetro EDXRF portátil con detector Si-Pin y b) Analizador XRF DELTA Premium (DP-50) (López, 2021).



**Figura 16:** Instrumentación de la espectroscopía de rayos X (Ruivalcaba, 2023).

La ventaja de la fluorescencia de rayos x, es que se considera portátil y no destructiva, es una técnica de identificación rápida de materiales, tiene alta sensibilidad para probar concentraciones bajas de elementos y el software puede ser fácil de usar. Actualmente, existen espectrómetros de rayos X portátiles capaces de detectar pigmentos en trabajos de obtención de imágenes *in situ*, debido a la alta sensibilidad y picos de separación alcanzados. Sin embargo, uno de sus principales inconvenientes u desventajas es que está limitado a los elementos que se pueden analizar en atmósfera normal o el efecto de pantalla relacionado con la presencia de recubrimientos como barniz o laca, rugosidades y partículas depositadas en la superficie, debido a la contaminación, afectan los resultados del análisis. Asimismo, los elementos encontrados pueden provenir de componentes de diferentes estratos del trabajo de imagen debido a la gran penetración de los rayos X, lo que produce excitación en las capas subyacentes, lo que puede causar confusión en los resultados del análisis. Por lo tanto, esta instrumentación debe aplicarse en el análisis de obras de arte en las que exista una capa de imagen recubriendo el soporte, de modo que las características de los rayos X examinados puedan identificar directamente los elementos que componen la capa de imagen exterior (Mantler, 2000; Peris, 2007).

## **2.6.2 Análisis estadístico de la data de XRF**

### **2.6.2.1 Prueba estadística F**

La prueba F es una prueba paramétrica que contribuye al investigador a sacar una conclusión basada en los datos obtenidos de una población en particular. Se señala paramétrica debido a la presencia de parámetros, estos son la media y la varianza. La moda de la prueba F es el valor que ocurre con mayor frecuencia en el conjunto de datos y siempre es menor que uno (Álvarez, 2001).

El propósito de esta prueba es determinar si las diferencias observadas en las medias grupales son estadísticamente significativas o si pueden ser simplemente el resultado de una variación aleatoria.

Para realizar la prueba F, se calcula el estadístico F, que es una relación de las variabilidades entre y dentro de los grupos. Luego, se compara este valor de F con un valor crítico obtenido de una tabla de distribución F o utilizando software estadístico (Álvarez, 2001).

La distribución F se puede utilizar de dos maneras. La primera es una prueba muy sencilla para determinar si dos muestras provienen de poblaciones con la misma varianza. El segundo método es el ANOVA, que utiliza la distribución F para probar si tres o más muestras provienen de poblaciones con la misma media (Álvarez, 2001).

### **2.6.2.2 Prueba estadística Anova y Tukey**

La prueba estadística ANOVA (Análisis de Varianza) es una técnica utilizada para analizar si existen diferencias significativas entre las medias aritméticas de tres o más grupos o poblaciones diferentes. Compara las varianzas entre los grupos y dentro de los grupos para determinar si las diferencias observadas en las medias son estadísticamente significativas (Rojas, 2021).

**Anova de un factor:** Se utiliza cuando se tiene un solo factor (variable independiente) que se divide en tres o más categorías o niveles y se desea determinar si existen diferencias significativas entre las medias de esas categorías. Por ejemplo, si se quiere saber si existen diferencias en el rendimiento académico de estudiantes de tres escuelas diferentes (Rojas, 2021).

Su objetivo principal es determinar si existe una diferencia estadísticamente significativa entre al menos dos grupos. Para ello, se calcula una estadística llamada valor F, que compara la variabilidad entre grupos con la variabilidad dentro de los grupos. Si el valor F es lo suficientemente grande y

supera un umbral crítico, se concluye que al menos dos grupos son significativamente diferentes entre sí (Rojas, 2021).

La prueba de Tukey, también conocida como el procedimiento de Tukey o el test de Tukey-Kramer, es una prueba estadística utilizada después de un análisis de varianza (ANOVA) cuando se han encontrado diferencias significativas entre las medias de tres o más grupos. La prueba de Tukey se utiliza específicamente para realizar comparaciones múltiples entre los grupos con el fin de identificar cuáles de ellos difieren significativamente entre sí (Rojas, 2021).

## **2.7 Análisis del color en documentos históricos**

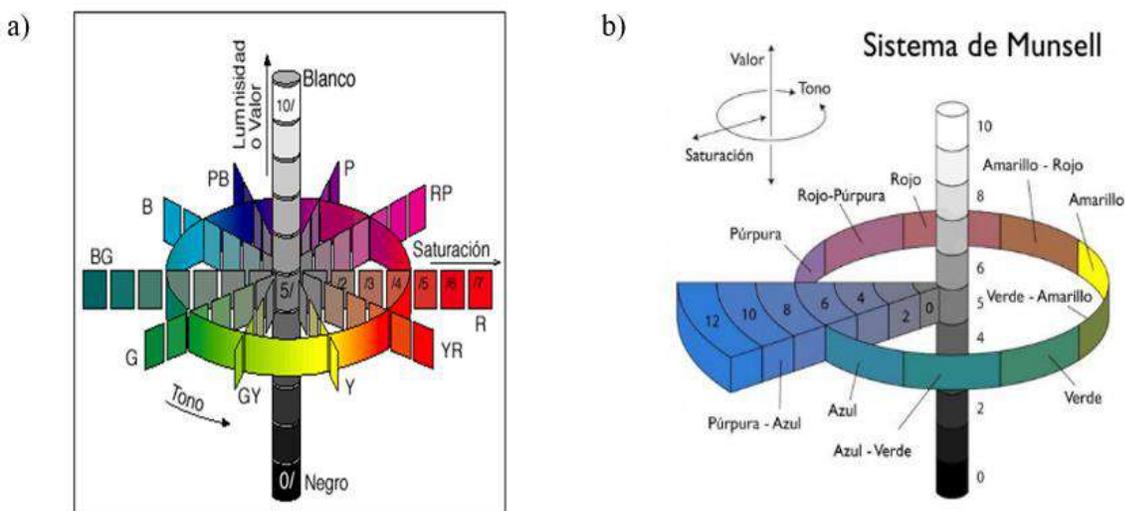
### **2.7.1 Escala de colores Munsell**

El sistema de Munsell es un sistema de notación del color, usado para codificar los colores de manera cuantitativa. Tiene tres dimensiones: tono o matiz, brillo o luminosidad y croma o saturación. Los tonos se asignan circularmente con los cinco colores principales paralelos entre sí (rojo, amarillo, verde, azul, violeta). Mientras tanto, los colores intermedios se ubican entre los colores principales y son el resultado de una mezcla de los colores principales en los extremos. La secuencia de colores de Munsell tiene como objetivo determinar los colores con precisión y así mostrar las relaciones que existen entre ellos (Barba, 1985; Domínguez et al., 2012).

La palabra valor se refiere a la luminosidad del color; es decir, claridad u oscuridad, el croma o saturación se refiere al grado de pureza o intensidad de un color, en esta escala el croma varía a medida que se acerca a la pureza o intensidad máxima de cada tinte (Fig.17).

Munsell creó una escala numérica para cada tono principal y tonos intermedios entre 1 y 10 que intenta indicar visualmente colores separados por un mismo espacio, con el objetivo de facilitar el

reconocimiento de los colores, ya que el ojo humano es sensible a los cambios en color o tono (Barba, 1985; Domínguez et al., 2012).



**Figura 17:** La imagen (a) representa el árbol de la escala de Munsell, (b) representa el grado de saturación (Domínguez et al., 2012; Serra, 2023).

### 2.7.2 Análisis multibanda de Imagen

Es un método de estudio de imagen digital con una variedad de aplicaciones, por lo que, una imagen multibanda representa la figura de un material según la longitud de onda que esté reflejando o emitiendo el material en cuestión. A través del tiempo las técnicas de captura y ensalce de imagen digital, por parte de los científicos, conservadores y restauradores, han logrado entender un poco más la caracterización de obras pictóricas, métodos que investigan los fenómenos de interacción entre la materia y radiación analizarlos, como la caracterización de pigmentos orgánicos e inorgánicos, presencia de barnices, dibujos preparatorios y entre otros (Cosentino, 2014).

Es utilizada en varios estudios de patrimonio cultural con el fin de mejorar la visualización de componentes u elementos que no se puedan distinguir en el rango visible o no se puedan encontrar a simple vista en una obra pictórica o documento (Cosentino, 2014).

La toma de imágenes se realiza en diferentes longitudes de onda de luz, partiendo del ultravioleta (UV), luz visible hasta la infrarroja (IR). También existen dos tipos de imágenes espectrales, las multispectrales e hiperspectrales, las imágenes multispectrales están formadas por relativamente pocas bandas y son bandas que no son necesariamente adyacentes entre sí, lo que significa que las bandas están representadas por un conjunto definido de longitudes de onda en la fracción del espectro. Por otro lado, las imágenes hiperspectrales suelen constar de una gran cantidad de bandas y estas bandas siempre están muy juntas, siendo el material expuesto a radiación a gran escala de longitudes de onda precisas a través de las fracciones UV, visible e IR (Cosentino, 2014).

El análisis multibanda de imagen también es empleado en análisis forenses, para comprobar la falsedad, autenticidad, alteración o restauración de documentos (Cosentino, 2014).

En la Figura. 18 Cosentino y Stout demostraron que en el documento “Mezcla de luminosidad de imagen VIS con IRR (por extenso) Verigris” se mostraron la combinación de luminosidad de la imagen VIS con IRR, el pigmento verde se caracterizó por su opacidad en el IR y el hecho de que se vuelva transparente en el IRR, también el color amarillo cambió a un color blanco bajo luz IR. Estas características se pueden utilizar para comprobar si se utilizaron otros pigmentos o mezclas verdes y amarillas en la obra de arte (Cosentino, 2014).



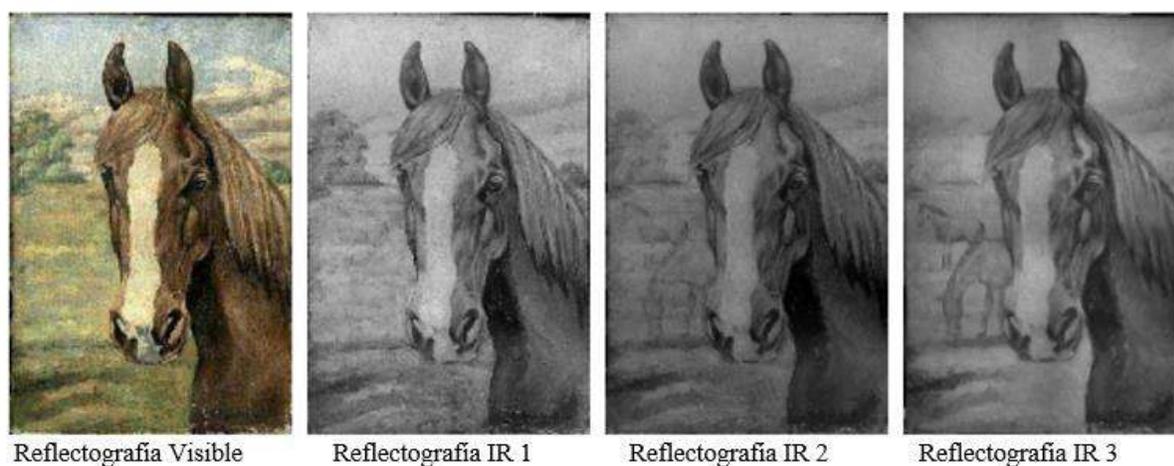
**Figura 18:** Análisis multibanda de imagen en un documento del año 2014 “Mezcla de luminosidad de imagen VIS con IRR (por extenso) Verigris” el pigmento verde se vuelve transparente en la imagen IRR (Cosentino, 2014).

En la Figura. 19 Cosentino & Stout señalaron que en el documento “Madonna y cuatro ángeles” se mostró el cambio de color del pigmento amarillo bajo luz UVF (Fluorescencia ultra violeta) a un color azul, también se vio la imagen desenfocada preservando los bordes del documento iluminado (Cosentino, 2014).



**Figura 19:** Análisis multibanda de imagen en un documento de Madonna y cuatro ángeles. VIS, UVF y la imagen fluorescencia ultra violeta (UVF) segmentada (Cosentino, 2014).

Obrutsky (2023) indicó que en el trabajo “Reflectografía infrarroja, una técnica de NDT para diagnóstico por imágenes” (Fig.20) se observó que en la reflectografía infrarroja de la banda espectral (IR1), los colores claros se tornaron transparentes, en la imagen no se llegaron a distinguir las nubes y el cielo en la IR2 y IR3 se destacan con más certeza las figuras de los caballos ocultas bajo la capa pictórica, asegurando que ellas fueron parte de la pintura original, también bajo luz IR el color amarillo cambió a un color blanco (Obrutsky, 2003).



**Figura 20:** Análisis multibanda de imagen en un documento del año 2003 (Obrutsky, 2003).

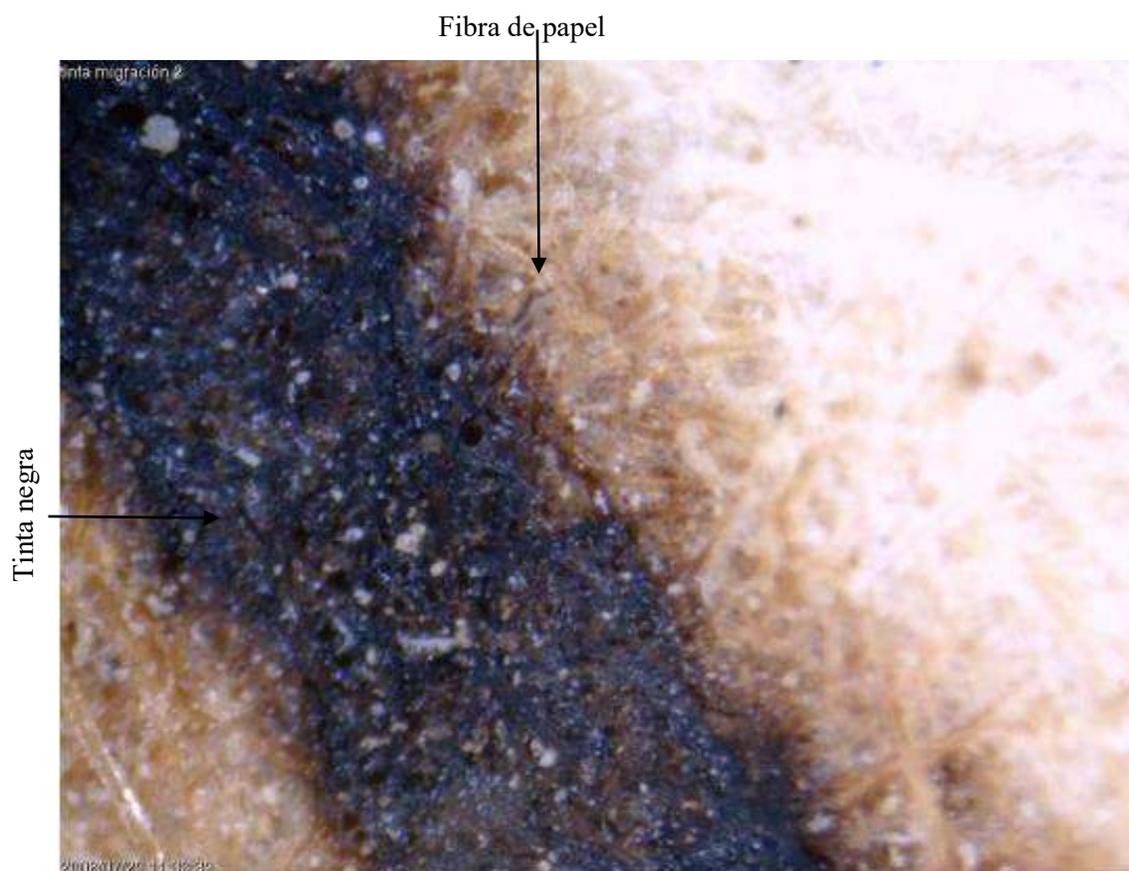
### 2.7.3 Microscopia Óptica

Un microscopio óptico es un sistema óptico de lentes convergentes que realizan la función de ampliar una imagen de un objeto, esta técnica se utiliza para determinar la estructura y morfología de las fibras y la tinta sobre las fibras del papel (Zamorano, 2015).

El microscopio digital Dino-Lite es una herramienta que permite, ampliar una imagen, visualizar directamente cuerpos muy pequeños para ser visibles a simple vista. Es adecuado para analizar tinta sobre fibras presentes en el papel, ya que mejora la imagen, también permite medir el ancho del trazo, la tinta y el diámetro de la fibra además de ser fácil de usar. Este microscopio consta de

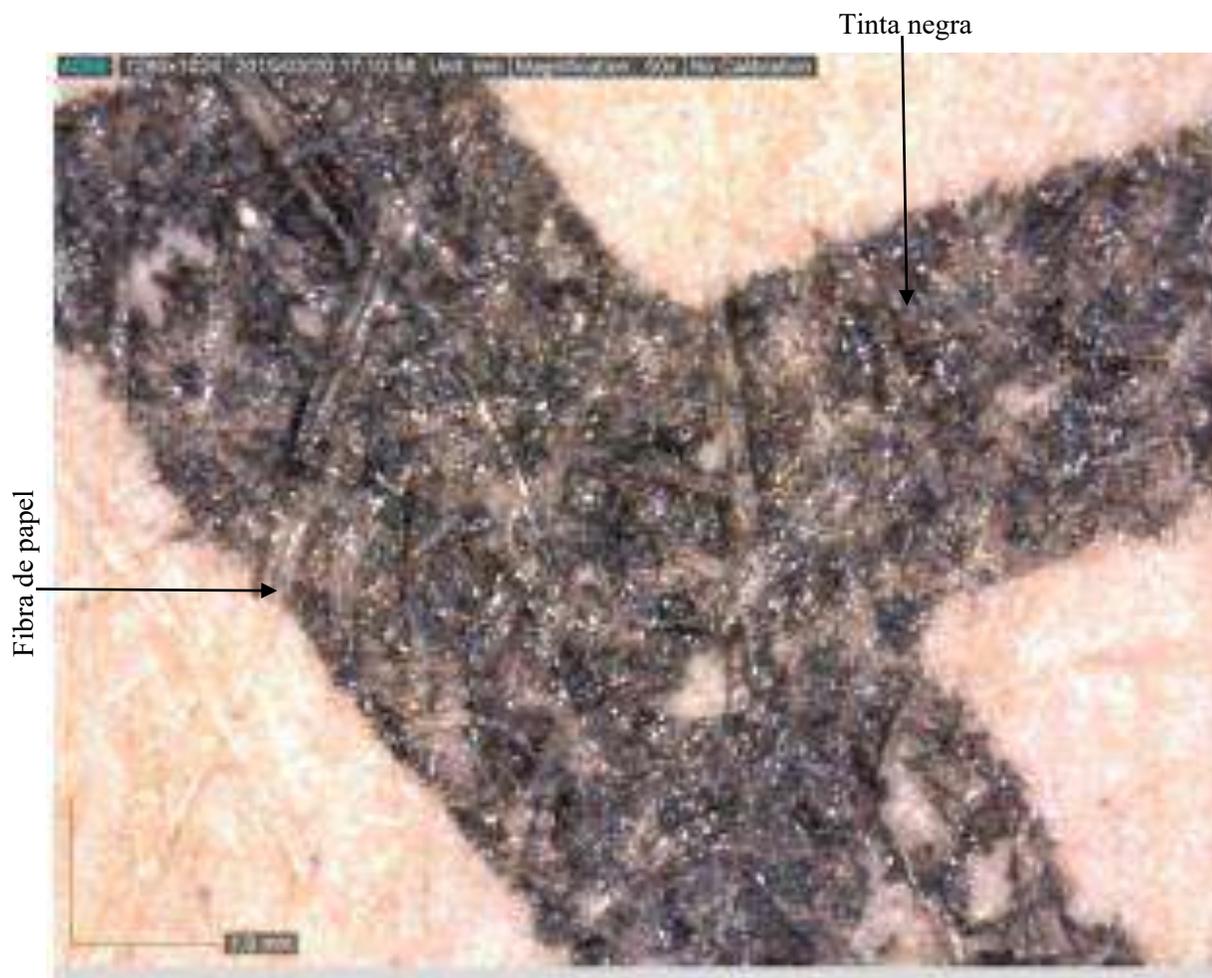
un LED que se puede cambiar mediante software y requiere la instalación del software Dino Capture en una PC o computadora portátil para funcionar, por lo que el dispositivo se alimenta a través de un cable USB conectado a la computadora (Zamorano, 2015).

En la Figura.21 se observó la imagen de una tinta negra que ha penetrado en el papel, entre las fibras tiñéndolas y no ha quedado en superficie, por lo que se trataba de una técnica en húmedo y no de tinta seca como el grafito. La fotografía fue realizada con un microscopio de superficie Dino-Lite, modelo AM-403 a 75x (Zamorano, 2015).



**Figura 21:** Trazo de tinta en el que se aprecia el nivel de penetración en las fibras de papel con el uso del microscopio óptico (Zamorano, 2015)

La Figura.22 del documento “Laminación manual” realizada con un microscopio de superficie Dino – Lite modelo AM-4013 a 75x, se pudo visualizar como la tinta negra ferrogálica ha penetrado en el papel, entre las fibras tiñéndolas de forma uniforme, gruesa y recta (Llevadias, 2015).



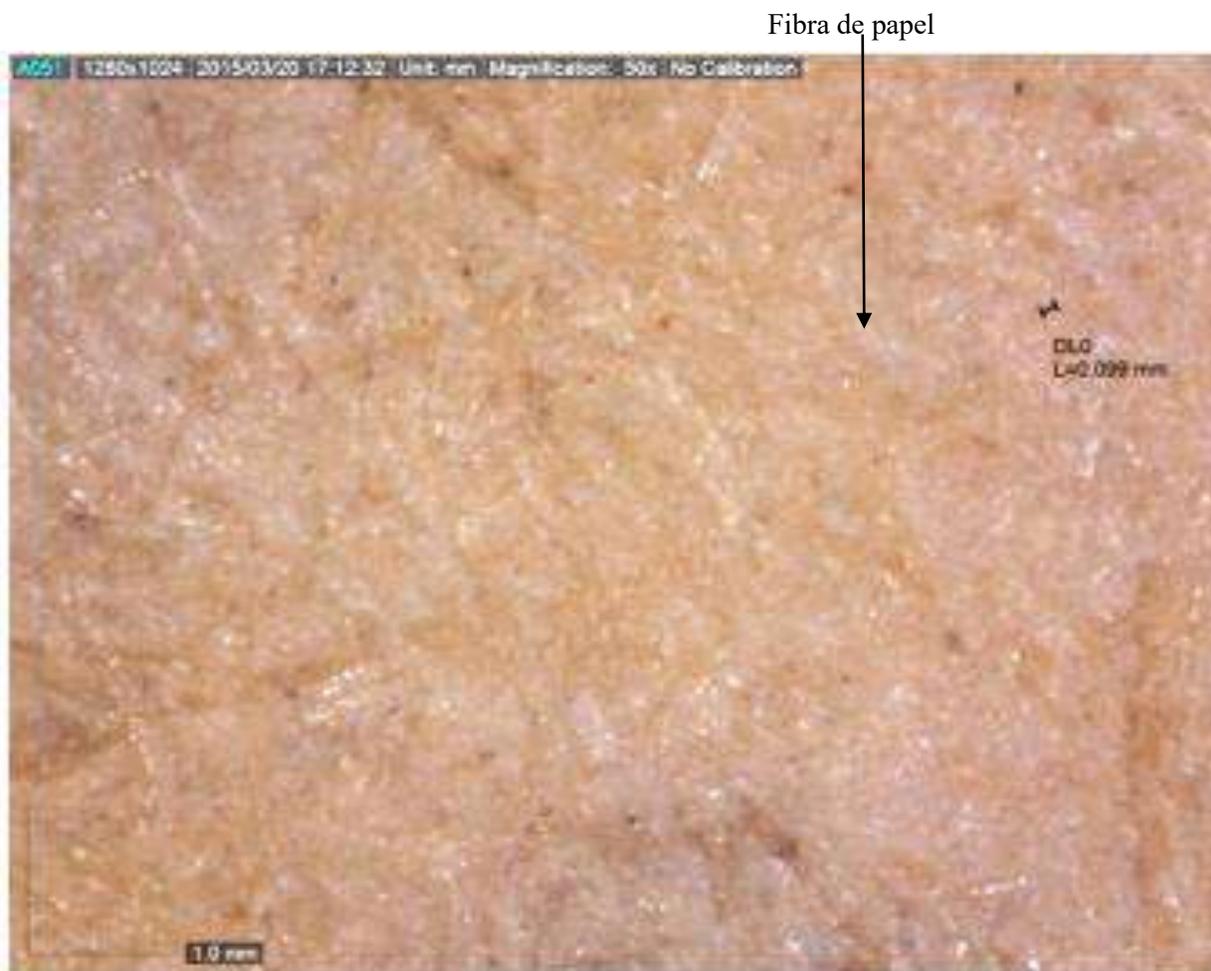
**Figura 22:** Visualización de la impregnación de la tinta en el soporte (papel) con un microscopio de superficie Dino-Lite modelo AM-4013 a 75x (Llevadias, 2015).

La Figura.23 del documento “Laminación Manual” mostró la identificación de fibras con un microscopio óptico de la marca Novex Holland con aumento 10/025, en el que se pudo observar una fibra conífera, identificable por la presencia de múltiples punteaduras (Llevadías, 2015).



**Figura 23:** Identificación de una fibra conífera reconocible por las múltiples punteaduras presentes y analizado por un microscopio óptico de la marca Novex Holland con aumento 10/025 (Llevadías, 2015).

En el trabajo “Laminación Manual” se pudo ver la fotografía de una zona central del documento, donde no se observó suciedad o migración de alguna tinta en la superficie. Esta imagen fue realizada con un microscopio de superficie Dinolite, modelo AM-4013 a 25x (Llevadias, 2015).



**Figura 24:** Zonas centrales del documento de (Llevadias, 2015) donde no se observa suciedad en la superficie, análisis realizado con un microscopio de superficie Dinolite modelo AM-4013 a 25x.

## 2.8 Trazo del artista

Analizar el trazo o estilo de un artista implica examinar las características distintivas de su obra, como la forma en que utiliza líneas, colores, texturas y composiciones para expresar su visión artística única (Hurst, 2005). A continuación, te proporciona un enfoque general para analizar el trazo o estilo de un artista:

### 2.8.1 Líneas y formas

**Tipos de líneas:** Observa si el artista utiliza líneas rectas, curvas, quebradas, etc. La variación en el tipo de líneas puede transmitir diferentes emociones o mensajes (Hurst, 2005).

**Contornos:** Examina cómo el artista define los contornos. ¿Son nítidos y definidos o difusos y difuminados?

### 2.8.2 Color

**Paleta de colores:** Analiza la elección de colores del artista. ¿Utiliza colores brillantes y vibrantes o prefiere tonos más apagados y sutiles?

**Contraste:** Observa cómo utiliza el artista el contraste entre colores. El contraste puede enfatizar elementos específicos en la obra (Hurst, 2005).

### 2.8.3 Texturas

**Superficies y texturas:** Fíjate en cómo el artista representa las texturas, ya sea mediante pinceladas sueltas, líneas finas o técnicas más detalladas (Hurst, 2005).

## 2.8.4 Composición

**Equilibrio:** Evalúa cómo distribuye el artista los elementos en la obra para lograr un equilibrio visual (Hurst, 2005).

**Punto focal:** Identifica si hay un punto focal claro o si el interés se distribuye de manera más uniforme (Hurst, 2005).

## 2.9 Hipótesis

### 2.9.1 Hipótesis general

Las tintas azul y amarilla de los tres escudos de armas contienen igual composición elemental.

### 2.9.2 Hipótesis específicas

- La tinta de color amarillo presenta principalmente los elementos As, S y Fe mientras que la tinta azul presenta S, Cu y Fe.
- Los pigmentos presentes limonita, oropimente, azul de Prusia y azurita no son los usados en los siglos XVI, sino en el siglo XVIII.
- La tinta azul, amarilla de los tres escudos de armas y patrones contemporáneos tienen similar composición química.
- El estilo del artista al aplicar las tintas de color azul y amarillo es diferente entre los tres escudos de armas.

## 2.10 Variables

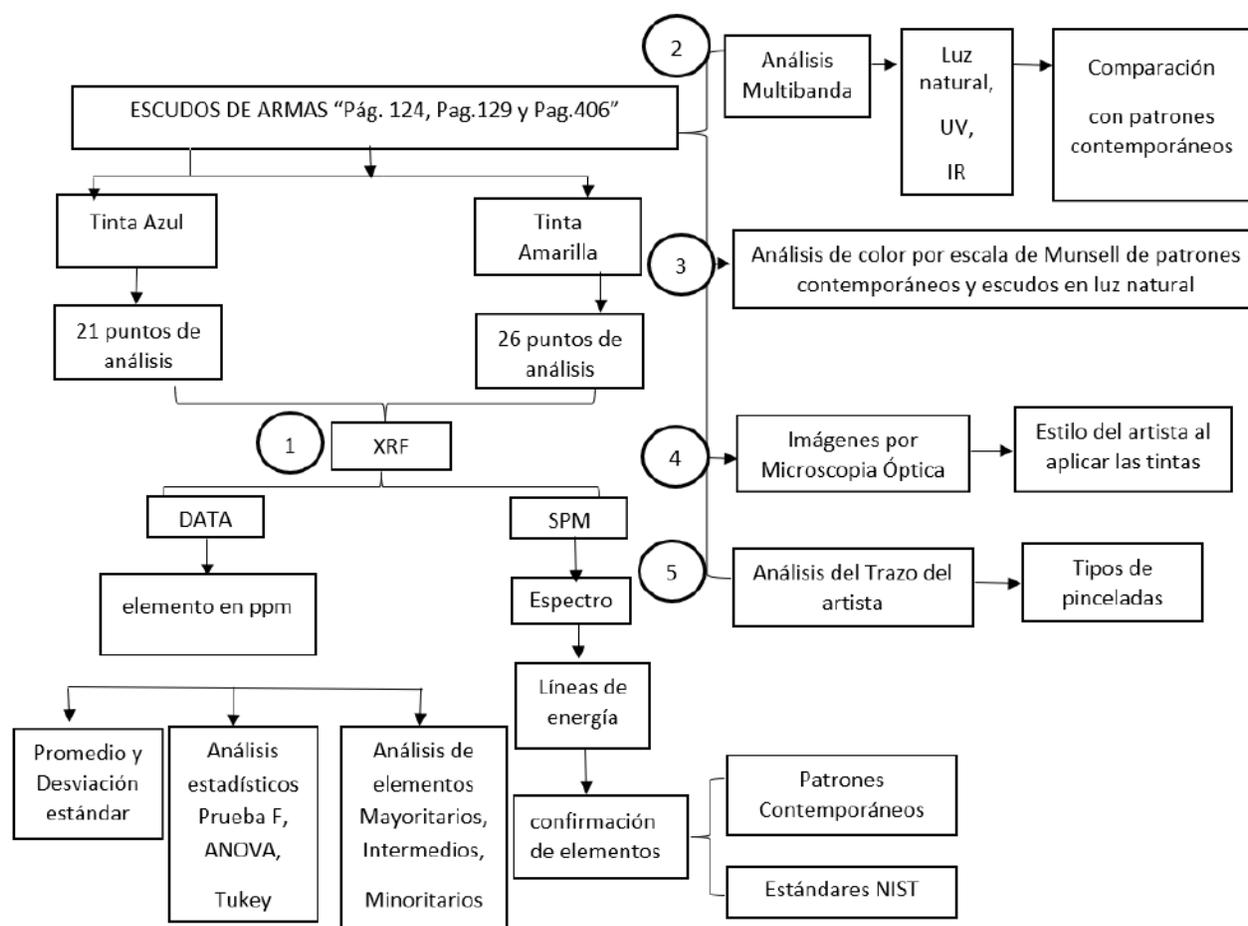
**Tabla 3:** Matriz de Operacionalización de variables

<b>Variables Independientes</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Método</b>	<b>Unidad de medida</b>
<b>Tintas históricas de los tres escudos de armas</b>	Libro “Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Tupac Amaru”	Muestreo por puntos de impacto con un total de 94 puntos de análisis de los tres escudos.	Nº Cuentas/ Energía en KeV
	Análisis multibanda, Análisis	Análisis por Fluorescencia de rayos X. Toma de imágenes bajo luz UV, IR	
<b>Tintas contemporáneas, azul y amarilla</b>	Tinta azul Tinta amarilla	Análisis por Fluorescencia de rayos X. Toma de Imágenes con luz UV e IR.	
<b>Variables Dependientes</b>	<b>Indicadores</b>	<b>Método</b>	<b>Unidades de medida</b>
<b>Espectros</b>	Tabla de energía de cada elemento	Intensidad de picos en el espectro.	Nº Cuentas/Energía en KeV
	Líneas de energía. Nº de espectros.	Fluorescencia de rayos X.	
<b>Composición elemental</b>	Nº elementos identificados.	Fluorescencia de rayos X	ppm
	Análisis por Microscopia Óptica.	Análisis Estadísticos	
	Análisis del trazo o estilo del artista	Intensidad del color en los puntos de análisis y estilo del artista. Estilo y tipos de trazos de tinta en las muestras.	

## CAPÍTULO III

### 3 METODOLOGIA

Las muestras de estudio se encuentran en el Archivo Regional del Cusco ubicado en la ciudad universitaria de Perayoc con dirección: Av. De la Cultura, Nro. 733 y de nombre “Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco” (UNSAAC). Son tres escudos ubicados en el Primer Libro de la colección “Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Túpac Amaru II”. Los análisis fueron realizados *in situ*, en el ambiente donde se encuentra el referido libro debido a que es considerado como un patrimonio de reserva y no se autoriza el retiro del local del Archivo Regional del Cusco. Los procesos seguidos se resume n en la Figura. 25.



**Figura 25:** Esquema de la parte Experimental.

### 3.1 Muestras

El muestreo que se utilizó fue de la prueba fija, delimitado, en el que se dividió la población. Estos tres escudos se seleccionaron en base a su valor histórico por la legitimación al Marquesado de Oropesa entre los Betancur y Tupac Amaru II, están ubicados en las páginas, 124, 129 y 406 del Primer Libro de la colección antes mencionado. Se seleccionaron los puntos de análisis en cada una de las tres páginas donde se encuentran los tres escudos.

El primer libro de la colección de los Betancur que incluye los tres escudos de armas mide 32cm de alto, 22cm de ancho y un fondo de 14.5cm, tiene un estilo colonial y un estado de conservación regular, consta de 800 folios y presenta decoraciones, está empastado con un lomo y tapa de cuero en el que se observó una sola cerradura de metal bronce (Anexo 66 y 67).

La toma de muestras se realizó durante el horario de trabajo de los Archiveros, para que pudieran estar presentes durante la manipulación del documento. Se usó un espacio grande dentro del local del Archivo Regional, con muebles de apoyo, como una mesa amplia para colocar el espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) y el libro. Al momento de manipular los documentos se usó un guardapolvo y guantes de algodón por debajo de los guantes de vinilo, luego de ello recién se usó el equipo portátil de Fluorescencia de rayos X de tal manera que no causaran daños a los documentos de estudio, cada día de análisis se realizó la calibración previa del equipo antes de empezar el análisis.

Es una investigación del tipo descriptivo experimental, porque se seleccionó la muestra y se observó cualitativamente. Además, es semi cuantitativa por la recopilación de datos haciendo uso del equipo de Fluorescencia de rayos X.

### **3.1.1 Escudo 1 (E1)**

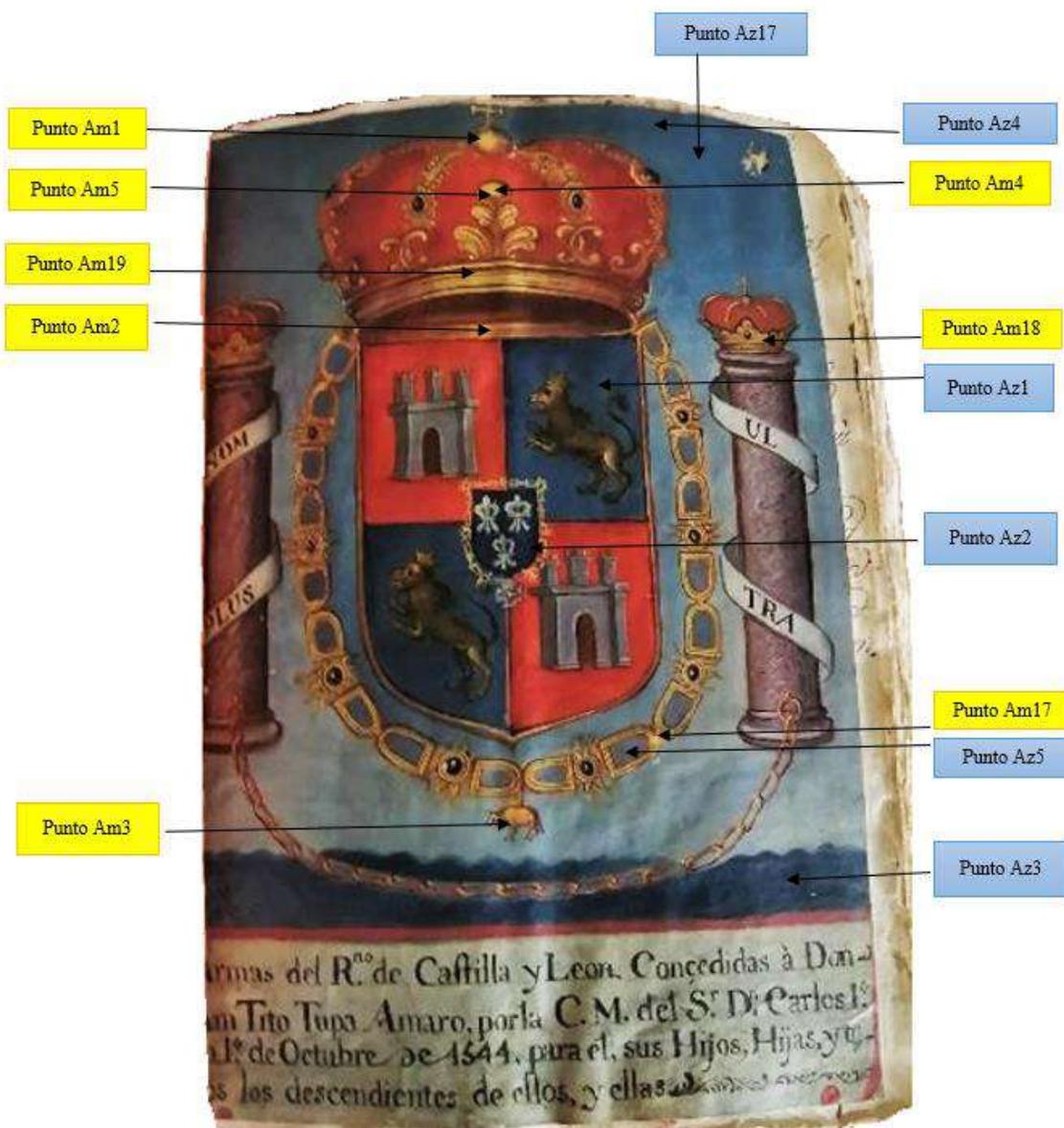
El primer Escudo de Armas, de 1544, muestra el diseño de blasones de una corona Real, tiene dos castillos, dos leones contornados con corona y como base de colores como el azul, rojo, amarillo, plomo y negro (Fig. 26).

### **3.1.2 Escudo 2 (E2)**

El segundo Escudo de Armas, de 1545 (Fig.27), contiene blasones de dos aves, un castillo y en la parte superior en medio de las dos aves la representación del sol tiene base de colores como el rojo, amarillo, verde, azul, y negro.

### **3.1.3 Escudo 3 (E3)**

El tercer Escudo que no presenta fecha en el texto del escudo, es atribuido a la casa de la familia de los Betancur, contiene blasones con tenantes, dos leones contornados, roleado y con armiños, los colores son el azul, rojo, amarillo, café, negro y verde (Fig.28).



**Figura 26:** Puntos de análisis del primer escudo (E1) de armas (1544) del libro “Genealogía de Diego Felipe Betancur y Tupac Amaru II”



**Figura 27:** Puntos de análisis del segundo escudo de armas (E2), muestra de estudio datado en 1545 del libro “Genealogía de Diego Felipe Betancur y Tupac Amaru II”.



**Figura 28:** Puntos de análisis del tercer escudo de armas (E3), sin fecha, del libro “Genealogía de Diego Felipe Betancur y Tupac Amaru II”.

### 3.1.3.1 Tamaño de muestra

En cada escudo se seleccionaron los puntos de análisis en los colores azules (Az) y amarillos (Am), y para cada color se seleccionaron al menos siete puntos de análisis o puntos de impacto (Tabla. 4).

**Tabla 4:** Puntos de análisis por color en cada escudo

N°	Escudo	Año	Página	Amarillo (Am)	Azul (Az)
1	E1	1544	124	Am1, Am2, Am3, Am4, Am5, Am17, Am18, Am19	Az1, Az2, Az3, Az4, Az5, Az17
2	E2	1545	129	Am6, Am7, Am8, Am9, Am10, Am20, Am21, Am22	Az6, Az7, Az8, Az9 y Az10, Az18, Az19
3	E3	Sin fecha	406	Am11, Am12, Am13, Am14, Am15, Am16, Am23, Am24, Am25, Am26.	Az11, Az12, Az13, Az14, Az15 y Az16, Az20, Az21.

En total, se seleccionaron 94 puntos de análisis entre la tinta amarilla y azul; 26 en la tinta amarilla, 21 en la tinta azul y sus correspondientes duplicados.

En las figuras (Fig.26, 27 y 28) se muestran la ubicación de los puntos de análisis en los tres escudos de armas.

## 3.2 Materiales, equipos, reactivos y patrones

### 3.2.1 Materiales

- Pinceles
- Brocha de cerdas suaves
- Guantes (vinilo y algodón)
- Barbijo
- Soporte universal
- Nueces
- Varillas de hierro (soporte para luces)
- Tela negra, 2 m (para cerrar el ingreso de luz)
- Plástico, 10 m (para cubrir la iluminación en el ambiente)
- Paleta lisa
- Paleta de hendiduras
- Trípode
- Papel (bond de 80 g/m<sup>2</sup> y canson 160 g/m<sup>2</sup>), adquiridos de las librerías en Cusco.
- Lámpara UV 256 nm
- Lámpara IR
- Moneda para calibración del espectrómetro XRF, Acero Inoxidable 360

### 3.2.2 Equipos

- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, XRF- Olympus Delta Premium
- Cámara fotográfica NIKON con filtros UV e IR
- Dino-Lite Digital Microscope

### 3.2.3 Software

- Software: Invox Delta 1.0, Excel 5.0

### 3.2.4 Reactivos

- Agua destilada (Tipo III)
- Etanol (96%)- Alkofarma ERL
- Resina Dammar

### 3.2.5 Patrones

- Pigmentos amarillos: amarillo aureoline jaune, cobalt; limonita, (marca Color- Rare)
- Pigmentos azules: azurita; azul de ploss; azul cendre bleu; azul de coeline zirkon de (marca Color – Rare)
- Acuarelas azules: azul real (Sennelier); azul indantreno (Rembrandt); azul índigo (Sennelier); azul ultramar (Rembrandt); azul de Prusia (Winsor & Newton); cobalt blue Deep (Schmincke)
- Material de Referencia NIST 2711a (Montana II soil), 2710a (Montana I Soil) y 1646a (Estuarine Sediment)

## CAPÍTULO IV

### 4 PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1 Análisis elemental por XRF

Se seleccionaron los puntos de impacto de los rayos X, para cada color, y se consideraron únicamente las hojas donde están los escudos del siglo XVI, páginas 124, 129 y 406, primero se realizó la calibración del espectrómetro portátil con la moneda acero inoxidable 360 para Fluorescencia de rayos X, luego se utilizó una plancha de Tecnopor, de aproximadamente 3 cm de grosor detrás de la hoja del documento a analizar, con el fin de hacer un buen disparo con la pistola del equipo, no coleccionar datos de las hojas subsiguientes y también para no dañar el libro al momento de los análisis. Seguidamente el modo de operación fue: Modo soil con una energía de 0-40 KeV, luego se realizó repeticiones de análisis para cada color en al menos 7 puntos de análisis codificados y con sus tres beans, el primer bean en un tiempo de 30 segundos (s), el segundo bean de 30s y el tercer bean de 20s. Se usó el espectrómetro XRF para la obtención de los datos SportSpm (canales vs conteos) y el archivo Data (elemento vs concentración), los cuales fueron exportados al Excel.

##### 4.1.1 Procesamiento de espectros

Esta etapa es muy importante pues si bien el espectrómetro portátil XRF muestra en la pantalla LED una lista de elementos encontrados con sus respectivas concentraciones, es necesario analizar cada uno de los espectros obtenidos, pues a veces las líneas de energía de los elementos reportados se encuentran superpuestos en líneas de energía que nos muestra el espectro del equipo, también algunos elementos reportados por el equipo son menores al límite de detección (< LOD), por lo

que fue necesario hacer uso de un software: Invox Delta 1.0, Excel 5.0 para el análisis de cada línea de energía en los espectros.

Por ello, fue necesario exportar los datos SportSpm al Excel y considerar el offset, slope y las variables (X y Y) para convertir los canales en escala de energía (KeV) en el eje X y graficar los espectros (conteos vs energía).

Se obtuvieron un total de 94 espectros los cuales fueron analizados individual y grupalmente haciendo uso de la tabla de energías para confirmar la presencia del elemento químico y atribuirlos a las líneas  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$  y  $L\beta$ .

Posteriormente, al igual que el análisis elemental de los escudos de armas, se utilizó el espectrómetro de fluorescencia de rayos X, para el análisis de los patrones de pigmentos contemporáneos iluminados sobre hoja bond y canson, obteniendo espectros que confirman la presencia del elemento como componente de los pigmentos (Fig.58 a la Fig.60), asimismo los materiales de referencia certificados NIST 2711 a (Montana II soil), 2710a (Montana I soil) y 1646a (Estuarine Sediment) los cuales fueron colocados en el Workstation del equipo, se analizaron bajo las mismas condiciones analíticas de los escudos: modo - soil, energía de 0-40 KeV, bean 1- 30 s, bean 2 – 30s y bean 3- 20s, pero con 4 repeticiones, los resultados se muestran en los anexos (Anexo 57, 58 y 59).

#### **4.1.2 Procesamiento de concentraciones ppm**

Del equipo de Fluorescencia de rayos X se exportó un archivo Data en el cual se observó la concentración de los elementos en unidades (ppm)

Para hallar un promedio y una desviación estándar de cada elemento presente en los puntos de análisis de cada escudo de armas se observó que no todos los puntos de análisis presentan una

similar concentración de un respectivo elemento, algunos presentan mayor diferencia con respecto a otros (Anexo 44 al Anexo 56) por lo que, para ver si podían ser incluidos en el cálculo sin alterar el promedio y confirmar la existencia de una variación de concentraciones, se hizo uso del análisis estadístico Prueba F, esta prueba estadística fue realizada únicamente con los elementos que componen los pigmentos en la tinta azul (Fe y Cu) en la tinta amarilla (Fe, S y As) de los tres escudos. Los elementos adicionales que se muestran en los espectros de la tinta azul y amarilla se encuentran en concentraciones (ppm) que están presentes en los siguientes anexos (Anexo 38 al Anexo 43).

La ecuación utilizada en el Microsoft Excel 365 fue la siguiente:

Ecuación 1	Ecuación 2
$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$	$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

**Figura 29:** Ecuación 1 (cálculo del promedio) y Ecuación 2 (cálculo de la desviación estándar)

Donde:

- $\bar{x}$  = media aritmética o promedio
- $X_1 + X_2 + X_3 \dots + X_n$  = suma datos
- $n$  = numero de datos
- $S$  = desviación estándar
- $X_i$  = diferencia del valor con respecto a la media aritmética o promedio

Se empleó la prueba estadística F, Anova y Tukey para validar los datos, y confirmar la diferencia de concentración (ppm) del elemento que se relaciona con la composición de un pigmento.

#### **4.1.2.1 Metodos de análisis estadísticos**

##### **4.1.2.1.1 Prueba F**

La composición elemental (ppm) de las tintas azul y amarilla presentaron diferentes concentraciones ppm de elementos presentes en los puntos de análisis de cada escudo, algunos con mayor concentración ppm y otros con menor concentración ppm, incluso en algunos se observó la ausencia de elementos característicos que componen los pigmentos de las tintas en estudio.

Por lo que, la prueba F ayudó a identificar aquellas concentraciones anómalas o aquellas que varían demasiado en concentración ppm de un elemento en cada escudo y que podrían afectar en la exactitud y precisión de los valores de concentración para el cálculo de promedio.

Entonces para verificar si se podía incluir en un promedio a aquellos elementos que varían en concentración ó que son irregulares, se empleó el análisis estadístico Prueba F, planteando dos hipótesis.

**La hipótesis nula ( $H_0$ )** afirma que el modelo sin variables independientes se ajusta a los datos tan bien como su modelo (se acepta cuando el valor F es menor al valor crítico y se considera que no existe diferencia en la variación de los resultados).

**La hipótesis alternativa ( $H_1$ )** dice que su modelo se ajusta a los datos mejor que el modelo de sólo intercepción, (se acepta cuando el valor F es mayor al valor crítico y se considera que, si existe diferencia en la variación de los resultados).

Donde:

**F:** Valor de F

**F<sub>c</sub>:** Valor de F crítico

De esta manera se evaluaron las concentraciones de elementos que componen las tintas en algunos puntos de análisis (Tabla.7 a la Tabla.12), para confirmar si estas son aceptadas o rechazadas en el promedio del elemento.

Es decir, si son aceptadas no alterarían el promedio, pero si son rechazadas es porque alterarían el promedio.

#### **4.1.2.1.2 Anova y Tukey**

El análisis de varianza (ANOVA) permitió el estudio del promedio de elementos ppm presentes en los tres escudos de armas, los cuales se pueden observar del (Anexo 60 al Anexo 64).

Para este análisis la prueba ANOVA facilita un nivel de confianza de 95% y para realizar nuestro análisis estadístico se planteó la siguiente pregunta:

¿Existe diferencia estadísticamente significativa en el promedio del elemento en los tres escudos de armas?

Entonces para saber si existe diferencia significativa en el promedio del elemento de los tres escudos de armas, primero se identificó y seleccionó el elemento con la misma cantidad de valores (concentraciones ppm) de los tres escudos, luego se hizo el análisis de varianza de un solo factor, planteando las siguientes hipótesis:

**Hipótesis nula (H<sub>0</sub>)** = El promedio de la concentración del elemento químico en los tres escudos es igual, con 95 % de confiabilidad.

**Hipótesis alterna ( $H_1$ )** = En al menos un escudo el promedio de la concentración del elemento es distinto, con 95 % de confiabilidad.

Entonces realizando el análisis de varianza, como resultado se tuvo un valor de P (probabilidad) el cual al ser menor al nivel de significancia de 0.05 se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna, lo que indica que al menos uno de los escudos hace la diferencia.

Para identificar que escudo o cuales de los escudos hacen la diferencia se realizó el análisis estadístico Tukey.

Para el análisis estadístico Tukey, se utilizó la tabla de valores de los grados de libertad (Sánchez, 2023) (Anexo 65) que sería el valor multiplicador en Tukey, el cuadrado del error medio (Mse) y el tamaño de muestra de cada uno de los grupos (n) para hallar el valor de la diferencia honestamente significativa (HSD) (Anexo 60 al Anexo 64).

Para la comparación de los tres escudos se calculó las medias aritméticas (promedios aritméticos) de las concentraciones ppm del elemento en cada escudo, con la finalidad de realizar una resta con los promedios resultantes de los escudos, es decir E1- E2, E1- E3 y E2- E3.

A partir de esta resta se tuvo los valores resultantes significativos (Tabla.13 a la Tabla.15) los cuales se compararon con el valor hallado de HSD, el cual indica lo siguiente:

Si el valor resultante de la resta de dos escudos de armas es menor al de HSD, no existe diferencia,

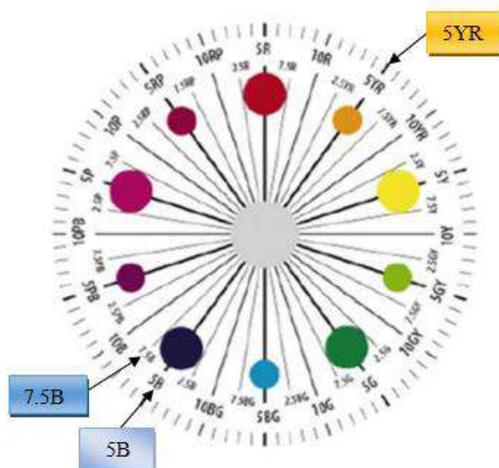
Pero si el valor resultante de la resta de dos escudos de armas es mayor al valor de HSD si existe diferencia (Navarro, 2017).

Por último, para observar la diferencia de concentraciones ppm de los elementos, se realizó gráficos de barras para cada escudo en base a elementos mayoritarios, intermedios y minoritarios (Pág. 117 y Pág. 119).

#### 4.2 Proceso de análisis del color por escala Munsell

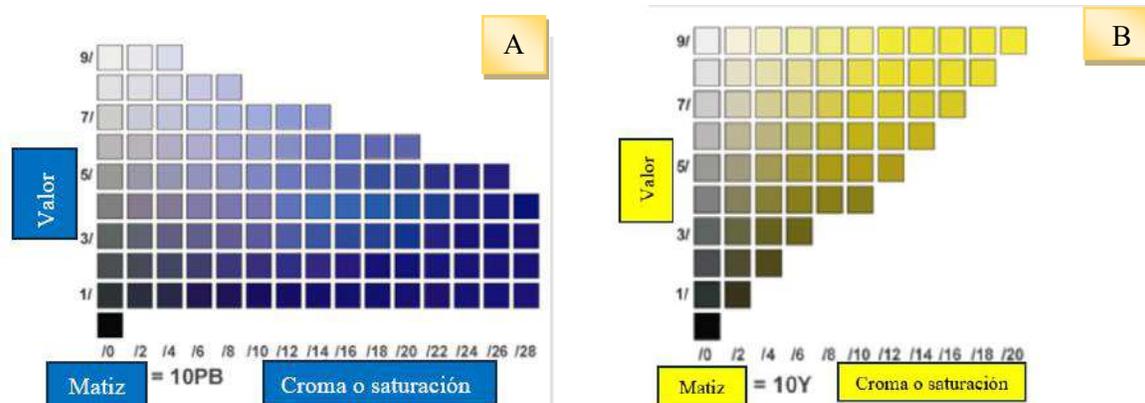
Para este análisis se utilizaron los pigmentos contemporáneos iluminados sobre hoja canson y los escudos de armas encontrados en las páginas 124,129 y 406.

El análisis por escala Munsell ayudó a identificar, la familia tonal a las cuales pertenecen los pigmentos, en base al valor (brillo o luminosidad), tono o matiz y saturación del color, los resultados se observan en la (Tabla. 17).



**Figura 30:** Círculo cromático de Munsell, (Méndez, 2018)

En la Figura.30 se observaron las tonalidades 5B y 7.5B los cuales representaron a los colores azules y el tono 5YR al color amarillo en los patrones pigmentos contemporáneos y los escudos de armas.



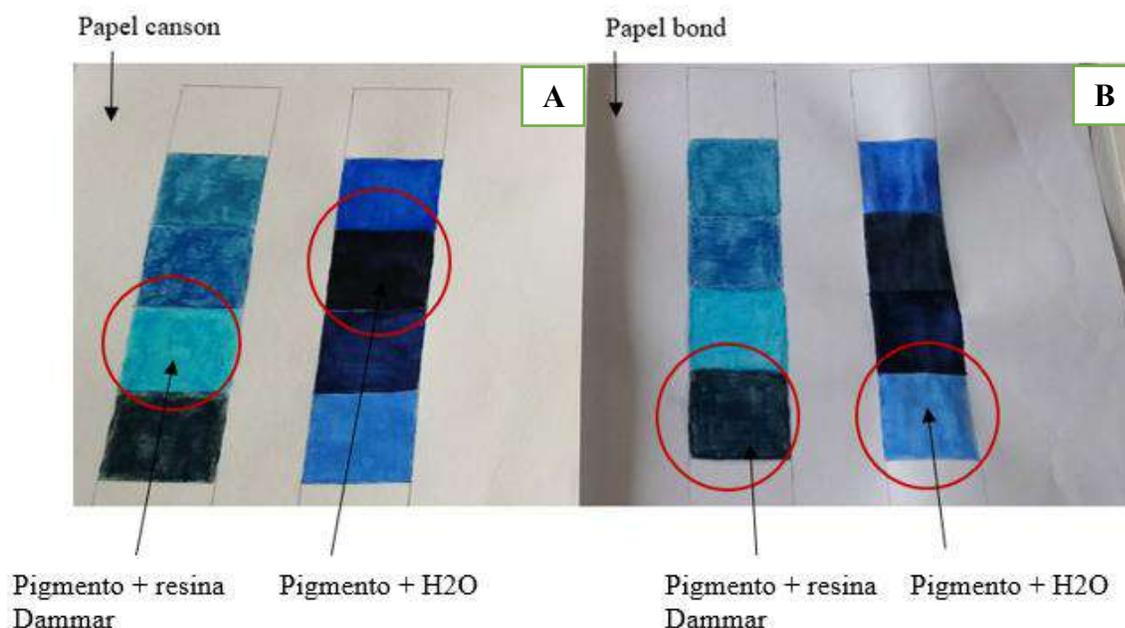
**Figura 31:** Las Figuras (A y B), representan al conjunto de los colores azules y amarillos (Méndez, 2018).

La Figura.31 A y B mostraron el valor, la matiz y saturación de los colores azules y amarillos, los cuales generaron una codificación a los pigmentos de los patrones y los tres escudos de armas en estudio (Pag.140).

### 4.3 Proceso de análisis Multibanda de imagen

Se prepararon y elaboraron láminas iluminadas (pintadas) con los patrones azules y amarillos de pigmentos y acuarelas respectivamente codificados (Anexo 36 y 37) sobre el material de soporte: papel bond y canson. Para los pigmentos azules contemporáneos, se aplicó el color a partir de una mezcla del pigmento con resina Dammar (1:1) y para las acuarelas por disolución directa del pigmento en agua, después se dejaron secar en una caja oscura, a temperatura ambiente, por quince días. Una vez secos, se realizó la toma fotográfica bajo luz natural, UV e IR para observar la apariencia de los pigmentos.

Finalmente, se compararon las imágenes de los patrones azules (Pág. 134) y amarillos (Pág. 135) con las imágenes de los tres escudos, para identificar por similitud la presencia del pigmento usado.



**Figura 32:** Proceso de elaboración de láminas de pigmentos patrones contemporáneos sobre: A) papel canson y B) papel bond.

#### 4.4 Proceso de análisis de Microscopia Óptica

Las condiciones de análisis del microscopio óptico Dino capture versión 2.0 fueron: calibrado en modo automático y un acercamiento de 90x.

La toma de imágenes con el microscopio óptico de las tintas azul y amarilla de los tres escudos de armas fue realizada in situ.

Se obtuvieron imágenes por microscopia óptica de cada punto de análisis presentes en los escudos de armas (Anexo 20 al Anexo 35).

Esta toma de imagen permitió la visualización del estilo del artista al momento de aplicar la tinta sobre el papel, también se pudo observar a detalle el estado de conservación del documento, así como la impregnación y presencia de las tintas en las fibras del documento.

#### **4.5 Proceso de análisis del trazo del artista**

Los autores de obras artísticas en manuscritos iluminados, se caracterizan por tener un estilo propio al momento de realizar las pinceladas de su obra de arte (Crespo & Pillacela-Chin, 2020).

En los tres escudos de armas se pudieron observar diferentes tipos de trazos aplicados en el fondo azul de la imagen como una pincelada de la parte externa de los escudos de armas, en la (Pág. 143, Fig. 67) se muestran los diferentes tipos de trazos.

## CAPITULO V

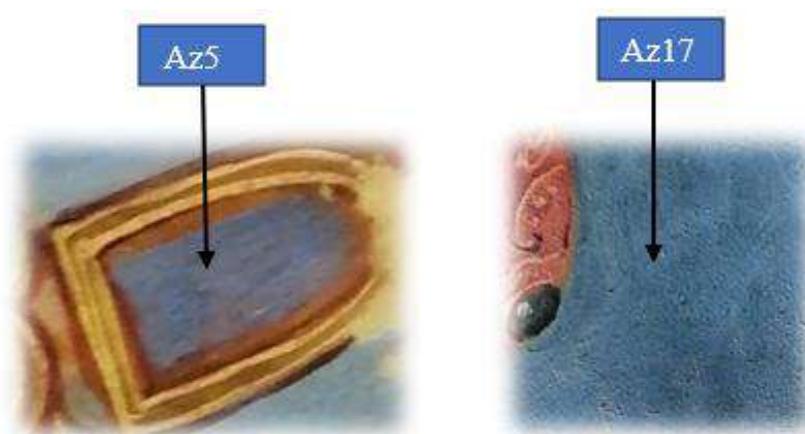
### 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 Análisis elemental

##### 5.1.1 Escudo 1 (E1) - tinta azul

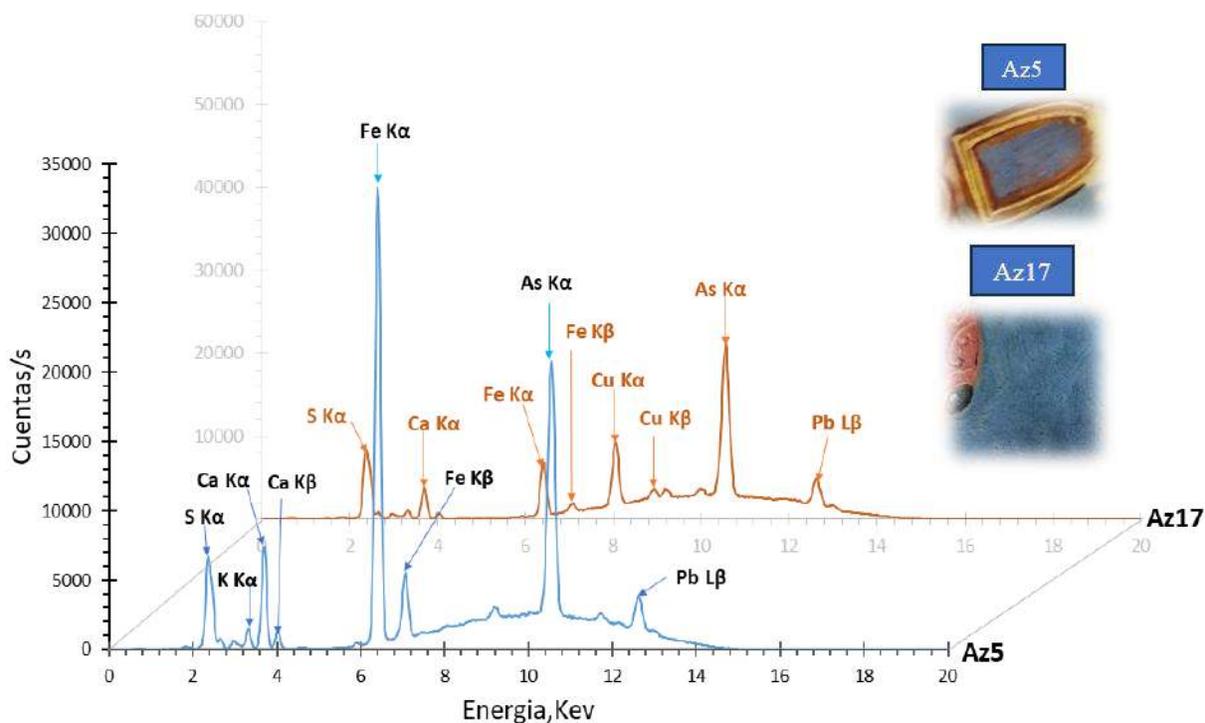
En los puntos de análisis Az1, Az2, Az3, Az4, Az5 y Az17 de la tinta azul, se evaluaron los espectros de fluorescencia de rayos X, identificándose los elementos: S, Fe, Cu, Pb, As, Ca y K.

En la Figura.33 se muestran las áreas del color azul analizadas, que presentan dicha composición en el escudo 1 (E1).



**Figura 33:** Escudo 1: Punto de análisis Az5, pigmento azul. El cual pertenece al centro del adorno amarillo, y Az17 que pertenece al azul del soporte del escudo superior derecho.

Los espectros de fluorescencia de rayos X de los azules Az5 y Az17 (Fig. 34) muestran las líneas más intensas de emisión de rayos X de los elementos que se han encontrado.



**Figura 34:** Escudo 1, espectro XRF del pigmento azul en Az5 y Az17, disparo D3-B3.

En los espectros de los puntos de la tinta azul como en Az5, disparo 3 – bean 3, se identificaron las energías de emisión del S con  $K\alpha$  (2.309 KeV);  $K\alpha$  (3.692 KeV) y  $K\beta$  (4.013) del Ca;  $K\alpha$  (6.405 KeV) y  $K\beta$  (7.059 KeV) del Fe;  $K\alpha$  (10.543 KeV) del As;  $L\beta$  (12.614 KeV) del Pb. También, para Az17 se observan  $K\alpha$  (2.309 KeV) del S;  $K\alpha$  (3.692 KeV) y  $K\beta$  (4.013) del Ca;  $K\alpha$  (6.405 KeV) y  $K\beta$  (7.059 KeV) del Fe, pero además se identificaron las líneas de  $K\alpha$  (8.046 KeV) y  $K\beta$  (8.904) del Cu;  $K\alpha$  (10.543 KeV) del As;  $L\beta$  (12.614 KeV) de Pb. Además, sin considerar al arsénico, se observa que el pico más intenso en Az5 es del Fe  $K\alpha$  (33000 cuentas/s), mientras que para Az17 lo es el Cu  $K\alpha$  (9900 cuentas/s).

Los pigmentos azules que se emplearon bastante como tintas en manuscritos artísticos durante el siglo XVIII (Mounier, 2014) presentaban en su composición elementos como el Fe, relacionado con el azul de Prusia  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  que fue inventado alrededor de 1701 y Cu relacionado con la

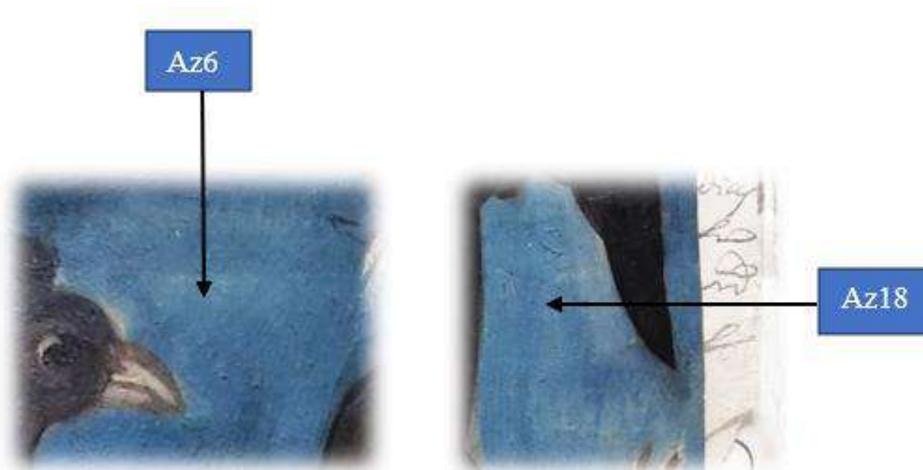
azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , por lo que, estos resultados son indicios del uso de dichos pigmentos en el escudo de armas (E1), indicando que es poco probable que haya sido elaborado en 1544, como indica el texto presente al pie del escudo. La presencia del arsénico se explicaría por la cercanía del pigmento amarillo oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) que es otro pigmento usado en el siglo XVIII (Anexo 20) el cual contornea la zona azul de Az5 (Fig. 33). Mientras que el Pb relacionado con el blanco de plomo ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) solía aplicarse como capa de imprimación en el papel (Andrés, 2010a) y el Ca relacionado con el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) probablemente como pigmento de carga (Anexo 34).

### 5.1.2 Escudo 2 (E2) – tinta azul

En la tinta azul del escudo 2 (E2) los puntos analizados mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X fueron: Az6, Az7, Az8, Az9, Az10, Az18 y Az19 en los que, se identificaron los mismos elementos que en el primer escudo: S, Fe, Cu, Pb, As, Ca y K.

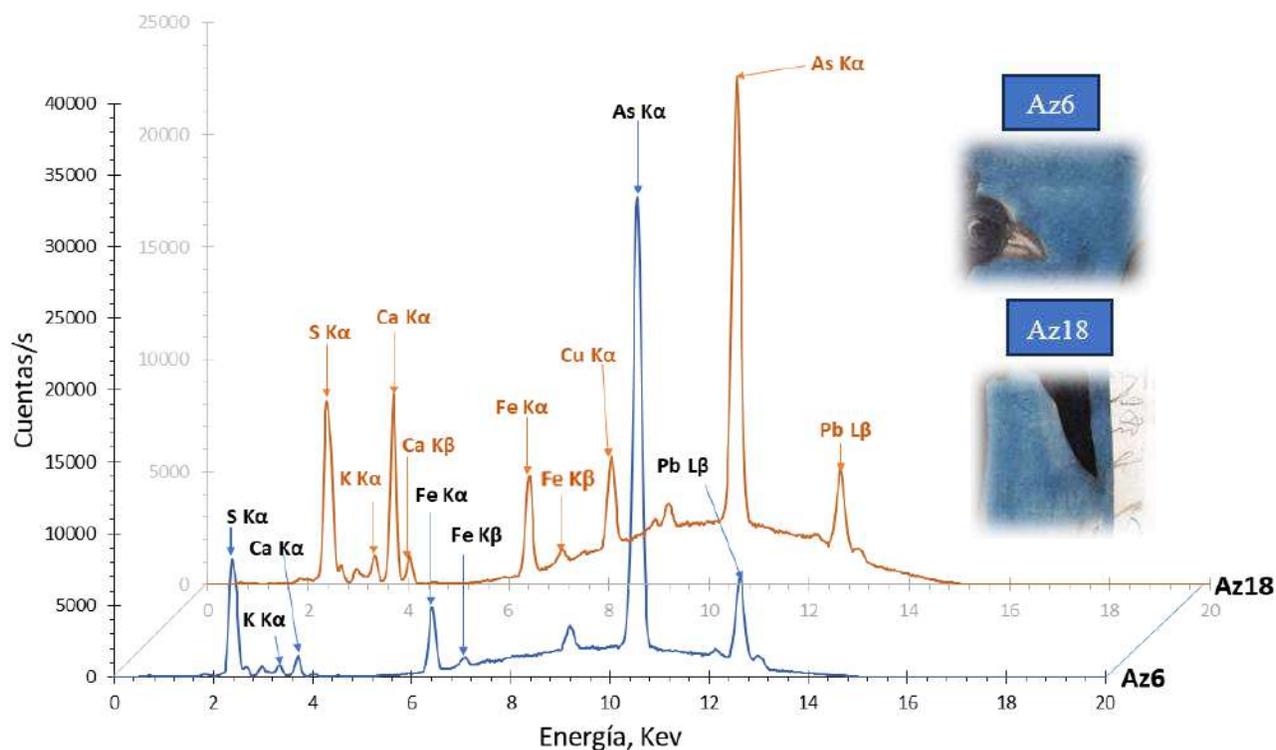
De manera similar al primer escudo del año 1544, en el segundo escudo (1545) y en base a los resultados, también estos elementos podrían pertenecer a la azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , y/o azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ . Según la referencia bibliográfica el pigmento azul de Prusia era el más utilizado en el siglo XVIII y XIX (Doménech-Carbó et al., 2006), por otro lado, otros pigmentos azules fabricados y usados a partir del siglo XVI eran, azul ultramar  $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12})\text{S}$ , y índigo ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ ) que no se consideraron en la tinta azul de los escudos por ausencia de los elementos Al, Si y en el caso del índigo por ser de origen vegetal. Sin embargo, el uso de la azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , y el azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  también forma parte del siglo XVI, aunque con mayor frecuencia en el siglo XVIII.

En la Figura. 35 se muestran dos áreas de análisis del color azul que reflejan dicha composición. y claramente se observa que este color fue aplicado sobre el material de soporte del escudo, lo que es similar a lo encontrado en diferentes zonas evaluadas del escudo.



**Figura 35:** Puntos de análisis en el escudo 2 (E2): Az6 pigmento azul, punto ubicado en la parte superior derecha y Az18 ubicado en la parte media derecha.

Tanto Az6 como Az18, del escudo 2, tienen la misma tonalidad de color y sus espectros se muestran en la (Fig. 36).

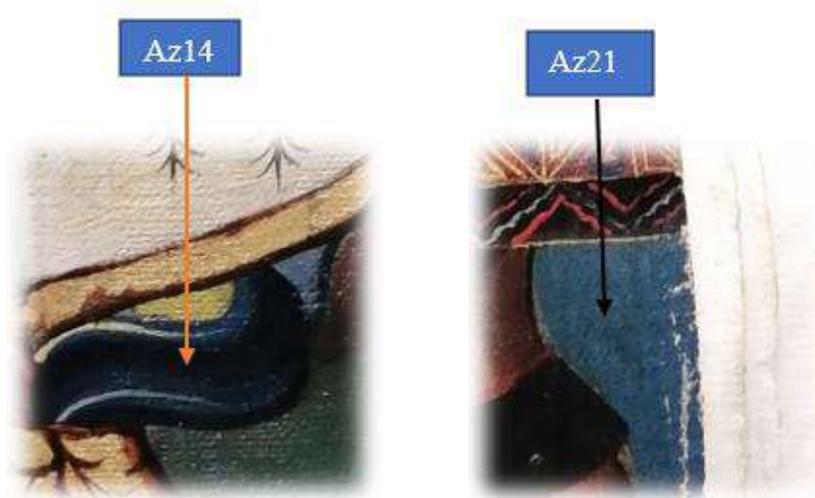


**Figura 36:** Escudo 2, espectro XRF del pigmento azul en Az6 y Az18 en el disparo D3-B3

En el espectro del punto de análisis Az6, disparo 3 - bean 3 (Fig. 36), se identificaron las energías de emisión correspondientes al  $K\alpha$  (2.309 KeV) del S;  $K\alpha$  (3.314 KeV) del K;  $K\alpha$  (3.692 KeV) del Ca;  $K\alpha$  (6.405 KeV) y  $K\beta$  (7.059) del Fe;  $K\alpha$  (10.543 KeV) del As;  $L\beta$  (12.614 Kev) del Pb. En el punto Az18 se identificaron los mismos elementos y adicionalmente la línea  $K\alpha$  (8.046 KeV) del Cu. En Az18 se observa que el  $K\alpha$  del Fe tiene la misma intensidad de pico que en Az6 (5000 cuentas/s, 5000 cuentas/s respectivamente); sin embargo, Az18 tiene 6000 cuentas/s de Cu  $K\alpha$ , mientras que Az6 no presenta este elemento. Del mismo modo que en E1, en este escudo se observa la presencia del As ( $K\alpha$ ) y S ( $K\alpha$ ) que pertenecerían al pigmento amarillo oropimente (Anexo 23) y Ca ( $K\alpha$ ), Pb ( $L\beta$ ) que podrían corresponder al pigmento blanco de plomo ( $2PbCO_3$ ,  $Pb(OH)_2$ ) como capa de imprimación en el papel y el carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) como relleno en la tinta.

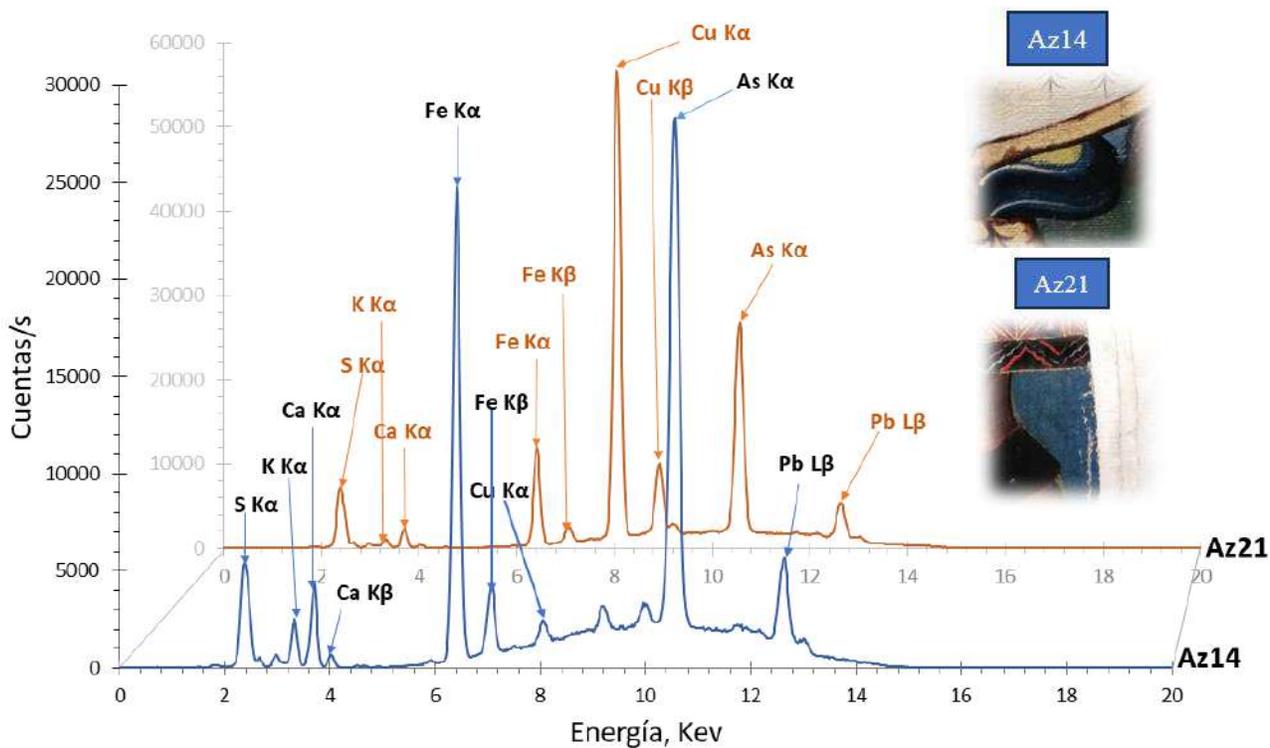
### 5.1.3 Escudo 3 (E3)- tinta azul

En el tercer escudo (E3) usando la espectroscopía de fluorescencia de rayos X se analizaron los puntos Az11, Az12, Az13, Az14, Az15, Az16 y Az20, Az21, en cuya tinta azul también se identificó presencia de S, Fe, Cu, Pb, As, Ca y K. Estos elementos al igual que el escudo 1 y el escudo 2 podrían corresponder a una azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (Doménech-Carbó et al., 2006). En la figura 37, se muestran las áreas de análisis del color azul que reflejan dicha composición, pero Az14 y Az21 presentan diferente tonalidad.



**Figura 37:** Escudo 3 - punto de análisis Az14 del pigmento azul, el mismo que se ubica en la parte central inferior del adorno del escudo y Az21 que está ubicado en el lado derecho inferior del escudo.

En la Figura. 38 se muestran a los espectros XRF de Az14 y Az21, teniendo el primero más intensidad de azul que el segundo.



**Figura 38:** Escudo 3, espectro XRF del pigmento azul en Az14, Az21 en el disparo (D3) y tercer bean (B3)

Al igual que en los escudos E1 y E2, en el tercer escudo, los espectros de los puntos de análisis Az14 y Az21, disparo 3 – bean 3, se identificaron las mismas líneas de emisión (Fig. 38). Por ejemplo, en Az14 se identificaron el  $K\alpha$  (2.309 KeV) del S;  $K\alpha$  (3.314 KeV) del K;  $K\alpha$  (3.692 KeV) y  $K\beta$  (4.013 KeV) del Ca,  $K\alpha$  (6.4 KeV) y  $K\beta$  (7.059 KeV) del Fe;  $K\alpha$  (8.046 KeV) del Cu;  $K\alpha$  (10.543 KeV) del As y  $L\beta$  (12.614 KeV) del Pb. Adicionalmente, en Az14 los picos son más intensos en las líneas del K (3000 cuentas/s), Ca (4000 cuentas/s), Fe (25000 cuentas/s), As (28000 cuentas/s) y Pb (6000 cuentas/s) que los picos de Az21 como el K  $K\alpha$  (1000 cuentas/s), Ca  $K\alpha$  (2000 cuentas/s), Fe  $K\alpha$  (12000 cuentas/s), As  $K\alpha$  (28000 cuentas/s) y Pb  $L\beta$  (6000 cuentas/s). De igual manera, en el tercer escudo se tiene al As y S del pigmento amarillo vecino (Anexo 25) y al

Pb y Ca que podrían relacionarse con un pigmento blanco como el hidroxicarbonato de plomo ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) usado como imprimante en el papel y al carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como relleno para atenuar la intensidad del tono azul.

Por otro lado, la presencia del K ( $\text{K}\alpha$ ) que se observa en los tres escudos, provendría del material de soporte del documento (papel) o los aditivos utilizados en su elaboración.

### **5.1.3.1 Comparación de elementos químicos encontrados en la tinta azul del E1, E2 y E3 con las tintas de la literatura**

Investigaciones realizadas sobre la materia en estudio indican que, la obtención del color azul se realizaba mediante la mezcla de dos o más pigmentos. En el siglo XVIII los más utilizados fueron el azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , índigo  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  de origen vegetal y la azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Los resultados mostrados en las páginas anteriores demuestran que el color azul del escudo 1 (1544), escudo 2 (1545) y el escudo 3 (sin fecha, pero perteneciente a la familia Betancur) tendrían mezcla de al menos dos pigmentos: azul de Prusia y azurita aplicados en diferentes proporciones por el o los autores. La presencia del azul de Prusia en los tres escudos, indicaría que las tintas habrían sido elaboradas después de 1701, fecha aproximada del inicio de uso más frecuente de este pigmento en Europa.

Los otros elementos identificados (Tabla.5) y correspondientes a estos dos pigmentos se visualizan en los espectros de los puntos de análisis correspondientes (Figuras 34, 36 y 38) y prácticamente son los mismos, indicando similitud en el uso de materiales, aunque en diferentes proporciones para otorgar la tonalidad deseada por cada artista.

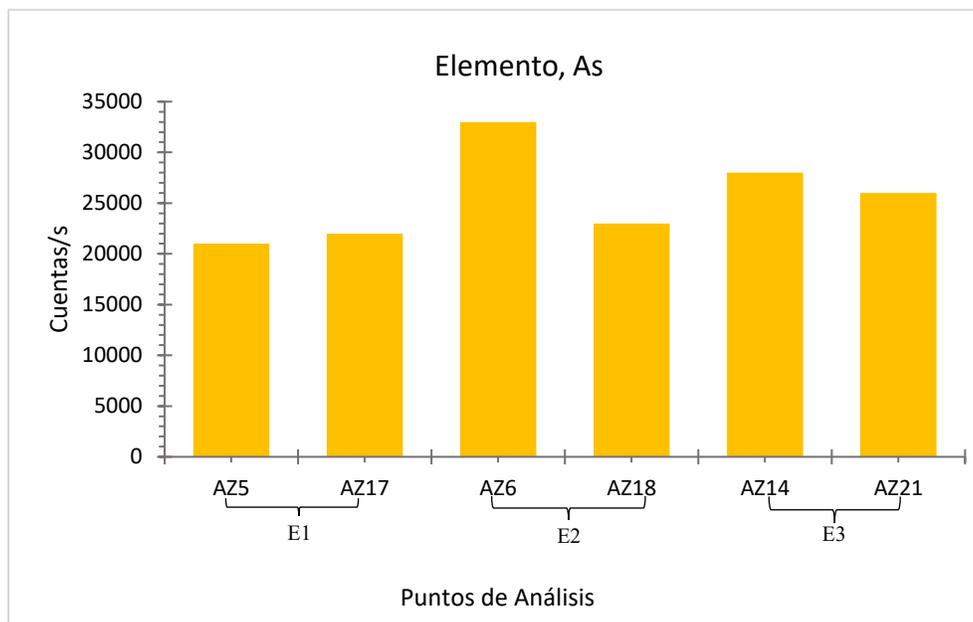
Igualmente, en los tres escudos, está la presencia del As en la tinta azul (Fig. 39), que se puede originar en la migración del pigmento vecino amarillo oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ); es decir, una técnica

artística semejante en E1, E2 y E3. Otra explicación, sería que, el artista(s) hiciera uso de un solo pincel para la aplicación al menos ambos pigmentos en su paleta (Mounier, 2014).

**Tabla 5:** Elementos identificados en la tinta azul de los tres escudos

Color	Escudo		Elementos Identificados	Pigmento		
	N°	Fecha		Nombre	Formula	Periodo
Azul	E1	1544	S, K, Ca, Fe, Cu, As, Pb	Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	XVII al XVIII
				Azul de Prusia	$\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$	XVIII al XX
	E2	1545	S, K, Ca, Fe, Cu, As y Pb	Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	XVII al XVIII
				Azul de Prusia	$\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$	XVIII al XX
	E3	Sin fecha	S, K, Ca, Fe, Cu, As, Pb	Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	XVII al XVIII
				Azul de Prusia	$\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$	XVIII al XX

En la Figura. 39 se puede ver la comparación del As (cuentas/s del As) en los seis puntos de análisis de la tinta azul pertenecientes a los tres escudos de armas.



**Figura 399:** Diagrama de barras de la presencia del As en la tinta azul en los siguientes puntos de análisis, (**E1** = Az5, Az17); (**E2** = Az6, Az18); (**E3** =Az14, Az21).

En el escudo 1 los puntos de análisis Az5 y Az17 (21000 cuentas/s y 22000 cuentas/s de As respectivamente) presentan As proveniente de la tinta amarilla, aplicada debajo de la tinta azul (Anexo 20), estas áreas amarillas también se pueden observar como partículas esparcidas en el color azul (Anexo 21).

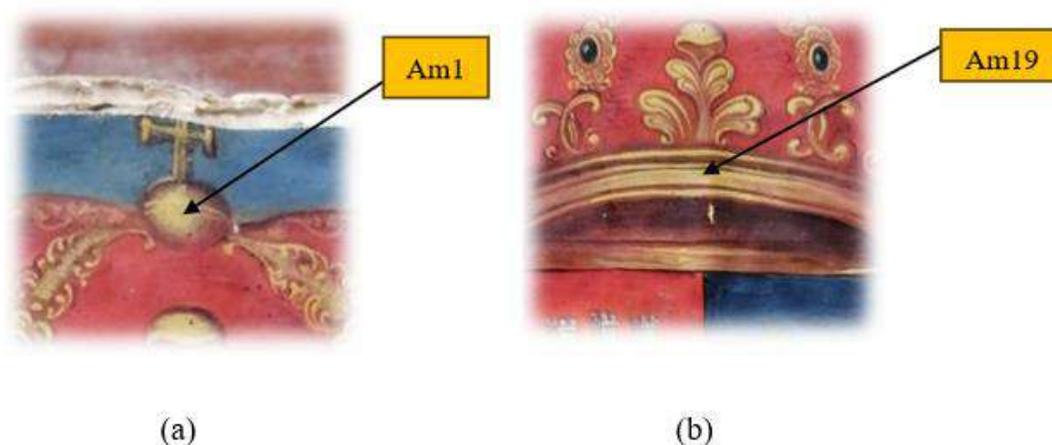
En el escudo 2, Az6 y Az18 (33000 cuentas/s y 23000 cuentas/s de As respectivamente) presentan al As como componente del pigmento oropimente ( $As_2S_3$ ) de la tinta amarilla iluminado sobre la fibra del papel mostrando partículas de dicho pigmento sobre la tinta azul (Anexos 22 y Anexo 23).

Al igual que en los escudos E1 y E2, en el tercer escudo (E3) el As está presente en los puntos de análisis Az14 y Az21 (26000 cuentas/s y 28000 cuentas/s de As respectivamente). La forma de aplicación del oropimente  $As_2S_3$  es alrededor de la tinta azul (Anexo 24). Estas similitudes

indicarían que se usó una técnica artística similar, por lo que se podría suponer que fueron elaborados por uno o más artistas de la misma escuela.

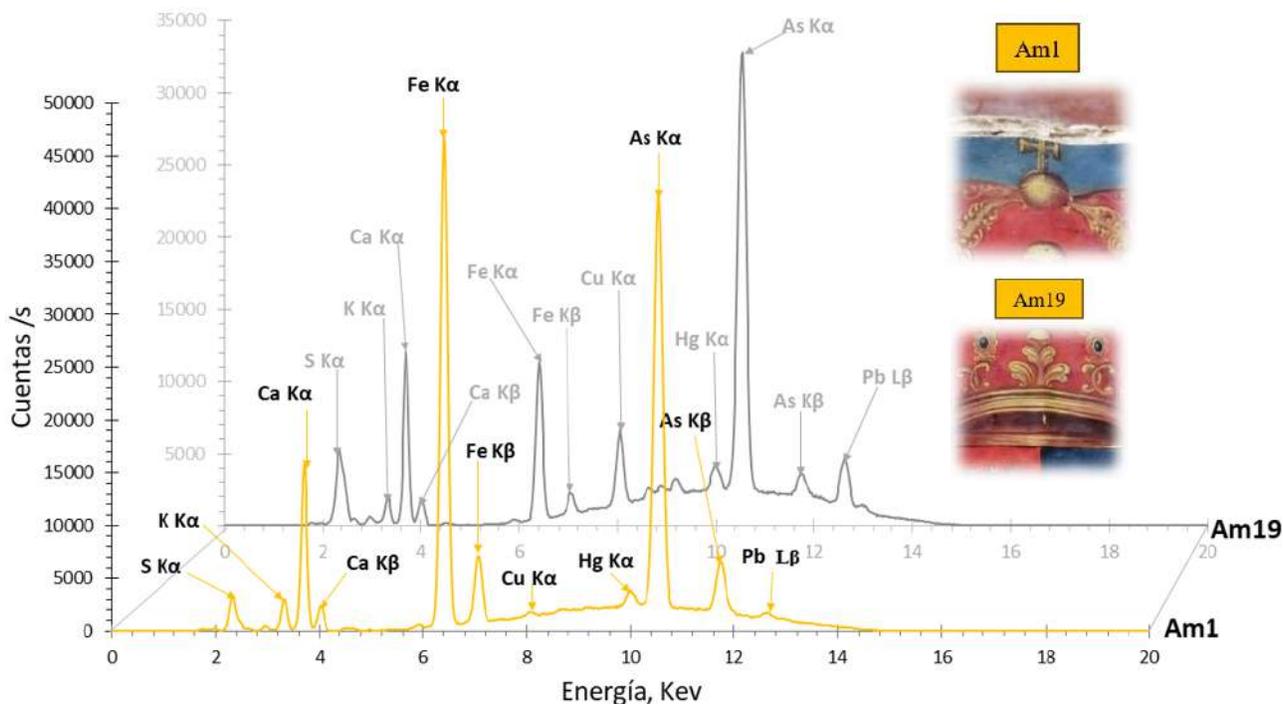
#### 5.1.4 Escudo 1 (E1) – tinta amarilla

Los puntos de color amarillo Am1, Am2, Am3, Am4, Am5, Am17, Am18 y Am19 del escudo 1 se analizaron por espectroscopía de fluorescencia de rayos X. En ellos se identificaron los elementos S, Fe, Cu, Pb, As, Hg, Ca y K en concentraciones desde 800 ppm a 60000 ppm.



**Figura 40:** Escudo 1 (a) amarillo Am1, corona en la parte superior central (b) pigmento del color amarillo en el punto de análisis Am19 en la base de la corona.

La Figura 41a y b muestran las áreas donde se ubican los puntos de análisis Am1 y Am19 que tienen tonalidad semejante y sus espectros se presentan en la Figura. 42.



**Figura 41:** Escudo 1, espectro XRF del pigmento amarillo Am1 y Am19, en el disparo 3 (D3) y bean 3(B3)

En el punto de análisis Am1, disparo 3 bean 3, del escudo 1, se identificaron las energías de emisión correspondientes a  $K\alpha$  (2.309 KeV) del S;  $K\alpha$  (3.314 KeV) del potasio;  $K\alpha$  (3.692 KeV) y  $K\beta$  (4.013 KeV) del Ca;  $K\alpha$  (6.405 KeV),  $K\beta$  (7.059) del Fe;  $K\alpha$  (8.046 KeV) del Cu;  $K\alpha$  (9.989 KeV) del Hg;  $K\alpha$  (10.543 KeV),  $K\beta$  (11.726 KeV) del As y  $L\beta$  (12.614) del Pb. En el punto Am19 se encontraron los mismos elementos. Adicionalmente, en Am1 las líneas más intensas son del Fe  $K\alpha$  (47000 cuentas/s), As  $K\alpha$  (42000 cuentas/s) y Cu  $K\alpha$  en (1000 cuentas/s); sin embargo, en Am19 el Fe presenta  $K\alpha$  (13000 cuentas/s), As  $K\alpha$  (33000 cuentas/s) y el Cu  $K\alpha$  (7000 cuentas/s).

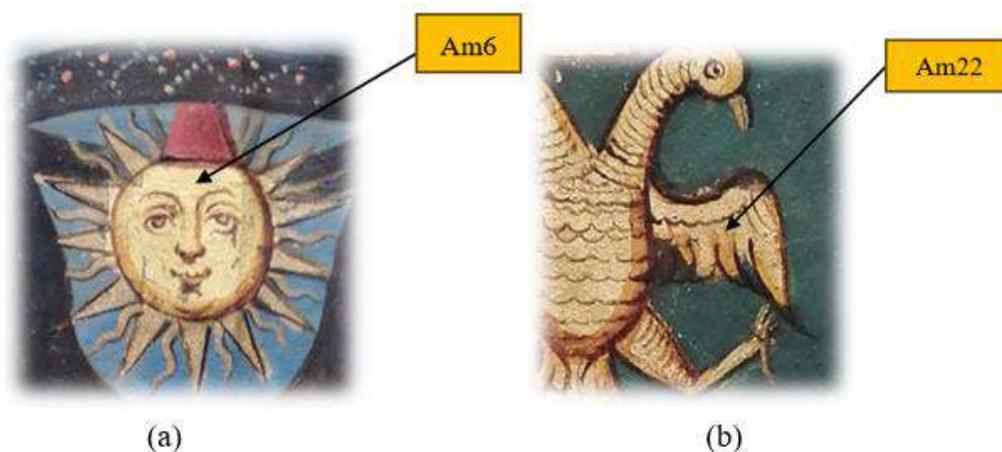
Los pigmentos amarillos fabricados en Europa alrededor del año 1545 fueron: amarillo de plomo y estaño Tipo II  $PbSnO_3$ , amarillo de plomo y estaño Tipo I  $Pb_2SnO_4$ , amarillo de Nápoles  $Pb_2Sb_2O_7$ , Oropimente ( $As_2S_3$ ) y limonita  $FeO(OH) \cdot nH_2O$ ; El amarillo de cromo  $PbCrO_4$  y amarillo de cadmio  $CdS$  se utilizaron a partir del siglo XIX, sin embargo, no se han encontrado los

elementos Cr, Sn, Cd y Sb que indiquen su presencia en los pigmentos. Contrariamente, los pigmentos amarillos usados en el siglo XVIII, se basaban en oropimente  $As_2S_3$  y limonita  $FeO(OH) \cdot nH_2O$ , este último también podría ser parte de la carga durante la aplicación del pigmento. El Ca  $K\alpha$  podría estar relacionado con el uso de carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) como relleno para atenuar la intensidad del color amarillo y el K se relacionaría con la fabricación del papel como se indicó anteriormente.

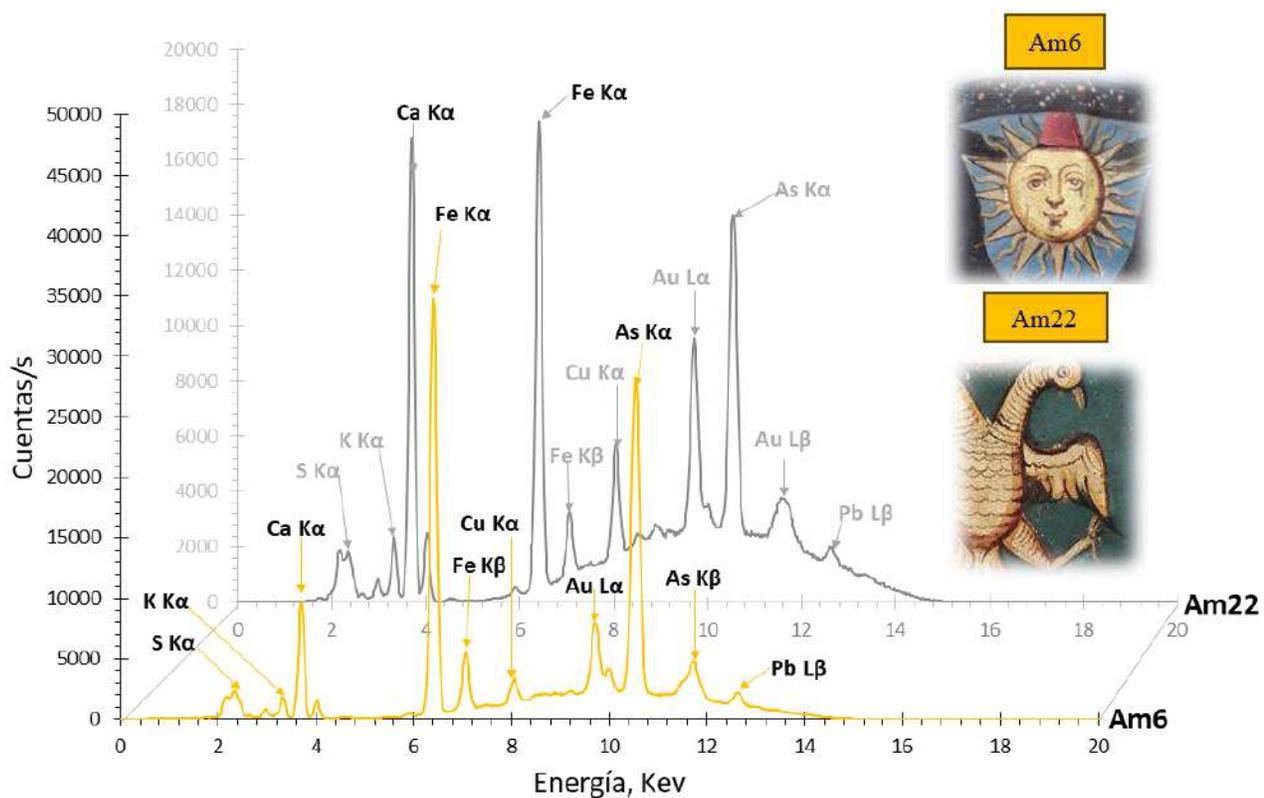
Por otro lado, la presencia de Hg y Cu sería por la proximidad o presencia del pigmento rojo probablemente bermellón ( $HgS$ ) (Anexo 27) y del Cu proveniente de la azurita  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ , observado en el (Anexo 28, 29, 30).

### 5.1.5 Escudo 2 (E2) - tinta amarilla

En el escudo 2 (E2) mediante el análisis por espectroscopía de fluorescencia de rayos X en los puntos amarillos Am6, Am7, Am8, Am9, Am10, Am20, Am21 y Am22 se identificaron los elementos S, Fe, Cu, Pb, As, Au, Ca y K (Figura 44). Estos resultados, exceptuando el oro, son similares a los obtenidos en E1.



**Figura 42:** Escudo 2 (a) el sol en la parte superior con el pigmento amarillo Am6 (b) ave central con el pigmento amarillo, Am22. Los puntos de análisis Am6 y Am22, presentan la misma tonalidad amarilla. En la figura 44, se muestran espectros y los elementos identificados.



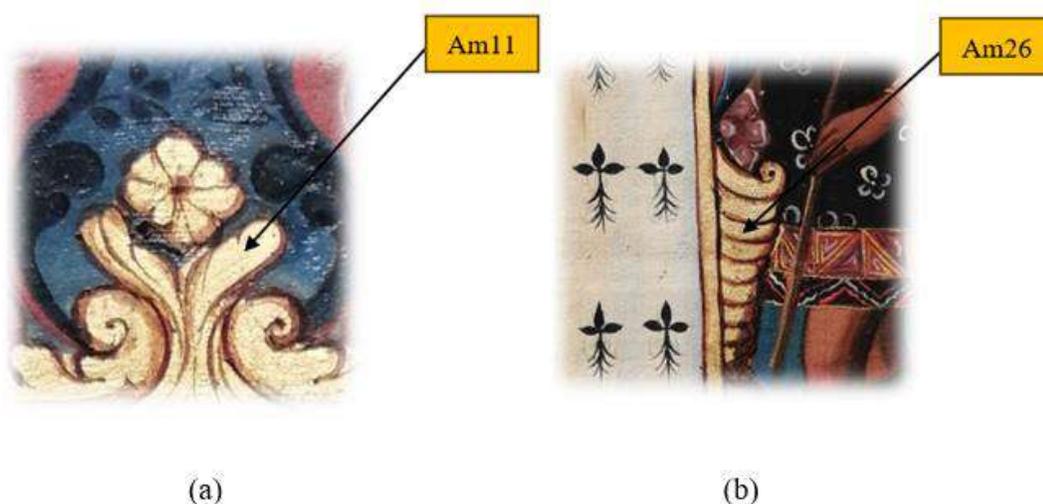
**Figura 43:** Espectro XRF del escudo 2 del pigmento amarillo Am6 y Am22 en el disparo 3 (D3) y tercer bean (B3)

En el escudo 2, en el punto de análisis Am6, disparo 3 - bean 3, se identificaron las energías de emisión correspondientes al K $\alpha$  (2.309 KeV) del S; K $\alpha$  (3.314 KeV) del potasio; K $\alpha$  (3.692 KeV) del Ca; K $\alpha$  (6.405 KeV) y K $\beta$  (7.059 KeV) del Fe; K $\alpha$  (8.046 KeV) del Cu; L $\alpha$  (9.713 KeV) del Au; K $\alpha$  (10.543 KeV) y K $\beta$  (11.726 KeV) del As; L $\beta$  (12.614) del Pb (Fig. 44). En el punto Am22 se identificaron los mismos elementos (Fig. 43). En Am6 se observan las líneas intensas del S K $\alpha$  (3000 cuentas/s), K K $\alpha$  (2000 cuentas/s), Ca K $\alpha$  (9000 cuentas/s), Fe K $\alpha$  (34000 cuentas/s), Cu K $\alpha$  (3000 cuentas/s), Au L $\alpha$  (8000 cuentas/s), As K $\alpha$  (28000 cuentas/s) y Pb L $\beta$  (2000 cuentas/s); mientras que, en Am22 las líneas más intensas son del Ca K $\alpha$  (17000 cuentas/s), Cu K $\alpha$  (6000 cuentas/s) y Au L $\alpha$  (10000 cuentas/s). El artista también habría utilizado la aplicación decorativa

de la molienda de láminas de Au en el escudo 2 (Fig. 65) la presencia del Cu también indicaría la existencia del pigmento azurita (Anexo 32), el Pb y Ca estarían presentes debido al uso de blanco de plomo ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) como capa de imprimación en el papel y adicionalmente el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como carga.

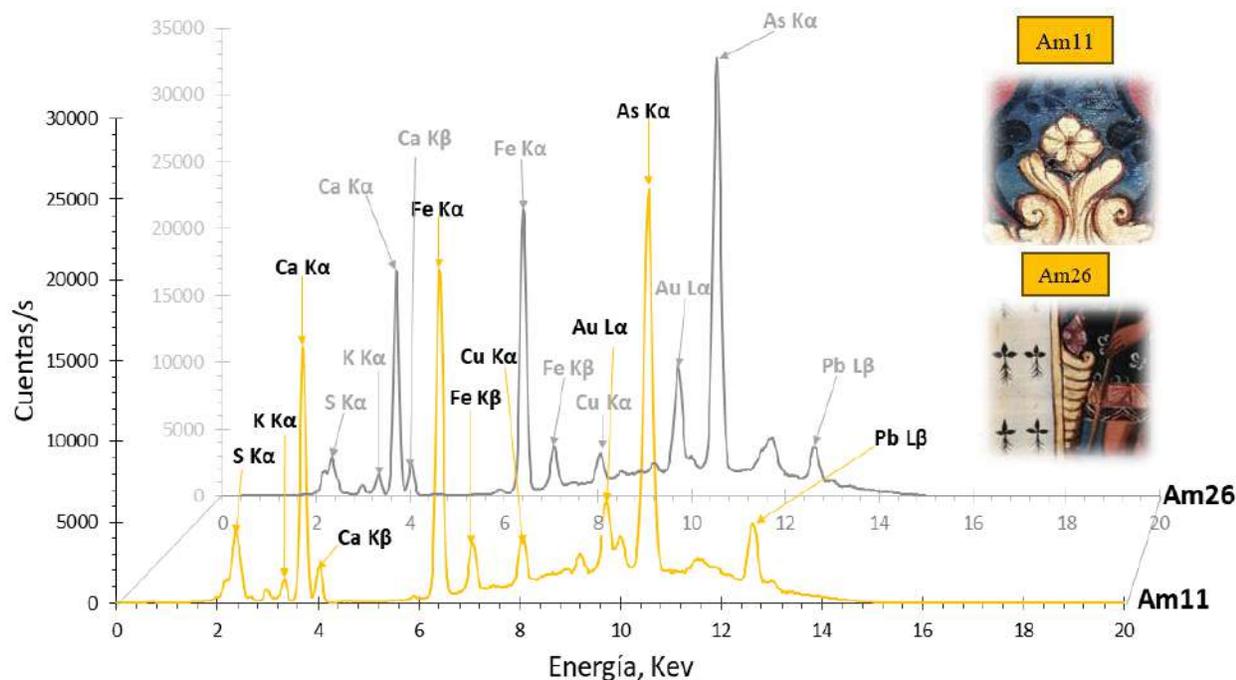
### 5.1.6 Escudo 3 (E3) – tinta amarilla

En el análisis por espectroscopía de fluorescencia de rayos X del escudo 3, se evaluaron los puntos de color amarillo Am11, Am12, Am13, Am14, Am15, Am16, Am23, Am24, Am25 y Am26, donde se identificaron los elementos como el S, Fe, Cu, Pb, As, Au, Ca, K.



**Figura 44:** Escudo 3 (a) pigmento amarillo Am11, pétalo de la flor ubicado en la parte superior central (b) pigmento amarillo Am26 del adorno en la parte derecha central.

La Figura. 44 a y b se presentan como ejemplo del pigmento amarillo con los puntos de análisis Am11 y Am26, del escudo 3. En la Figura. 45 se muestran los respectivos espectros y los elementos identificados.



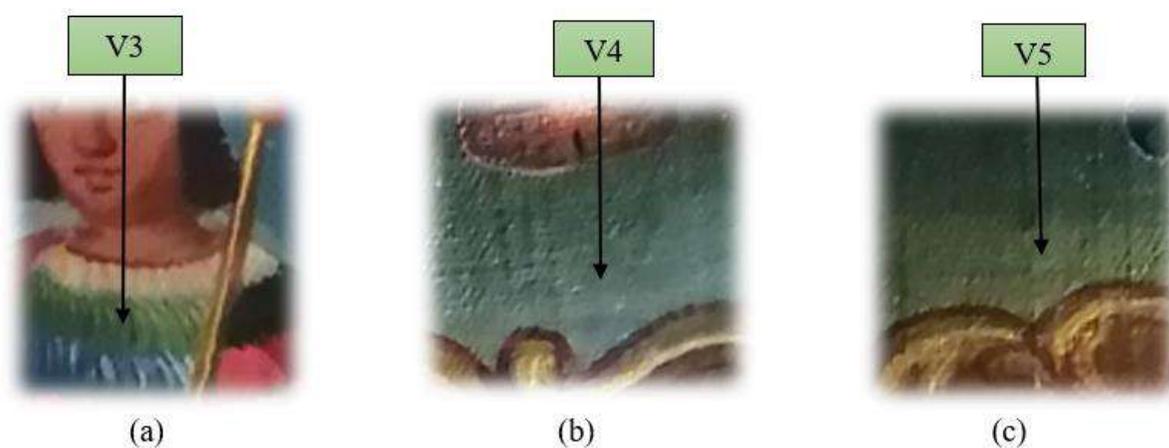
**Figura 45:** Escudo 3. Espectro XRF del pigmento amarillo de los puntos de análisis Am11 y Am26 en el disparo 3 (D3) y tercer bean (B3).

Los resultados obtenidos son similares a los de los escudos E1 y E2. Por ejemplo, en el punto de análisis Am11 (Fig. 45) se identificaron las líneas espectrales correspondientes al  $K\alpha$  (2.309 KeV) del S;  $K\alpha$  (3.314 KeV) del K;  $K\alpha$  (3.692 KeV) y  $K\beta$  (4.013) del Ca;  $K\alpha$  (6.405 KeV) y  $K\beta$  (7.059 KeV) del Fe;  $K\alpha$  (8.046 KeV) del Cu;  $L\alpha$  (9.7 KeV) del Au;  $K\alpha$  (10.543 KeV) del As y  $L\beta$  (12.614) del Pb. En Am26, también se identificaron las mismas energías de emisión. Donde el Fe  $K\alpha$  está en 21000 cuentas/s y el As  $K\alpha$  en 26000 cuentas/S para el punto de análisis Am11. En cuanto a Am26, el Fe y el As presentan 23000 cuentas/s y 33000 cuentas/s respectivamente. Al igual que, en los anteriores espectros de E1 y E2, el Ca y Pb estarían relacionados con el blanco de plomo ( $2PbCO_3$ ,  $Pb(OH)_2$ ) y el carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ). Además, al igual que el escudo E2 la presencia de Au indicaría el uso del mismo a partir de la molienda de láminas de oro aplicadas

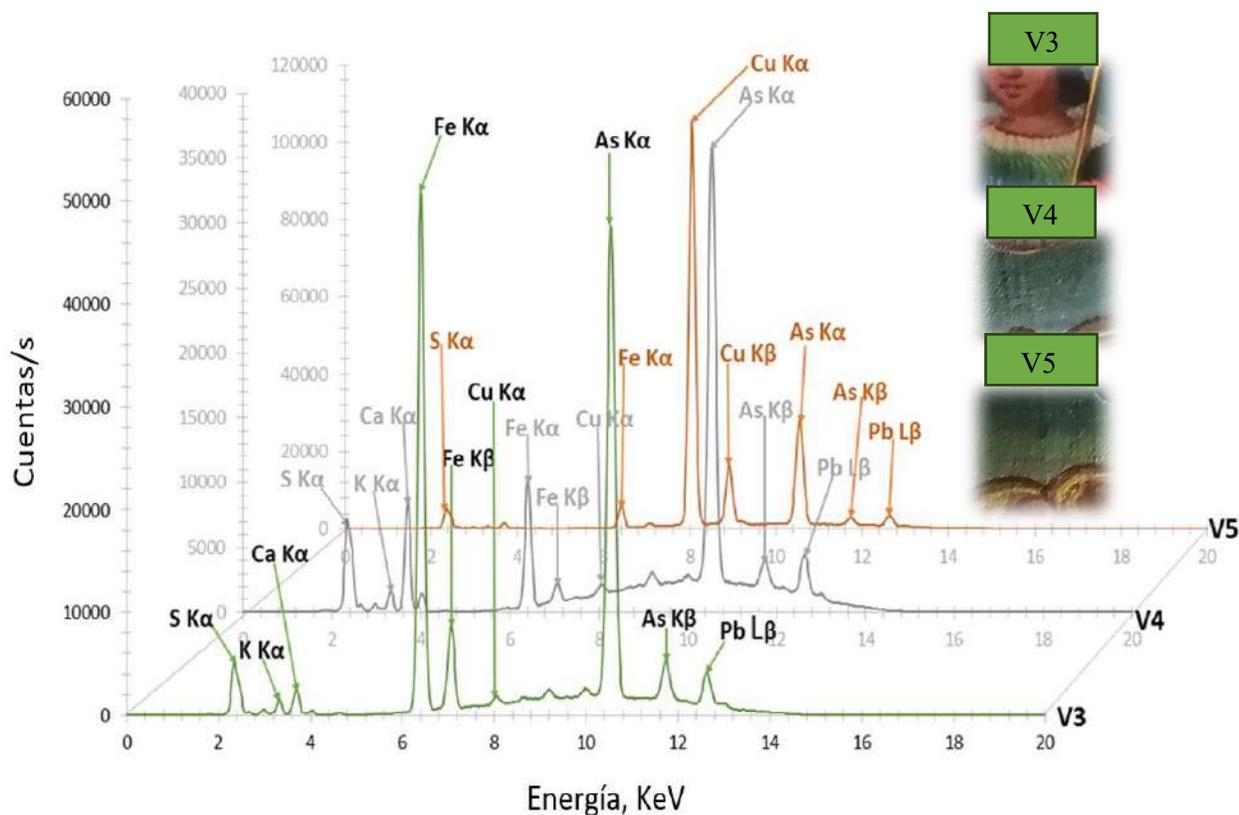
como decoración por su brillo resaltante (Fig. 65). El Cu también parece estar relacionado con la presencia de la azurita (Anexo 33) y el K con la fabricación del material de soporte del documento.

### 5.1.7 Escudo 3 (E3) – tinta verde

Una vez que, en E3 se ha confirmado la presencia de los elementos As  $K\alpha$  (10.543 KeV) y Cu  $K\alpha$  (8.046 KeV). Existe la posibilidad de que el As provenga del verde de Schele o arsenito de cobre  $CuHAsO_3$  sintetizado por primera vez en el año 1775 (A. J. Cruz, 2009; Suito, 2012). Por ello, se analizó en el pigmento verde (V) los puntos V3, V4 y V5 (Figura 46), cuyos espectros se muestran en la Figura. 47.



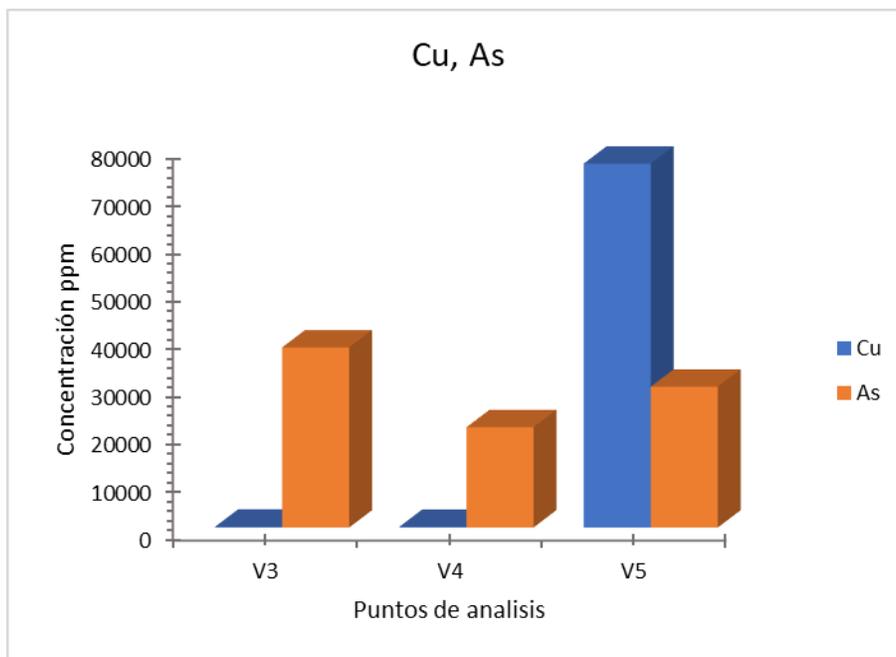
**Figura 46:** Escudo 3 (a) pigmento verde V3, vestimenta ubicada en la parte superior derecha (b) pigmento verde V4 ubicado en la parte inferior izquierda c) pigmento verde V5 situado en el parte inferior derecho.



**Figura 47:** Escudo 3. Espectro XRF del pigmento verde de los puntos de análisis de código V3, V4 y V5 en el disparo 3 (D3) y tercer bean (B3).

Los resultados obtenidos del pigmento verde en el punto de análisis V3, V4 y V5 son similares. En V3 se identificaron las líneas de emisión (Fig.47) correspondientes al  $K\alpha$  (2.309 KeV) del S;  $K\alpha$  (3.314 KeV) del K;  $K\alpha$  (3.692 KeV) del Ca;  $K\alpha$  (6.405 KeV) y  $K\beta$  (7.059 KeV) del Fe;  $K\alpha$  (8.046 KeV) del Cu;  $K\alpha$  (10.543 KeV) y  $K\beta$  (11.726 KeV) del As y  $L\beta$  (12.614) del Pb. En V4 y V5 (Fig. 47) también se identificaron los mismos elementos con sus diferentes energías de emisión. En el punto de análisis V5, los  $K\alpha$  del Cu y del As presentan 114000 cuentas/s y 28000 cuentas/s respectivamente. En cuanto a V4, el Cu y el As presentan 2000 cuentas/s y 100000 cuentas/s, respecto a V3 el Cu y el As presentan 1000 cuentas/s y 48000 cuentas/s.

Por otro lado, el Ca y Pb presentes en el pigmento verde, también estarían relacionados con el blanco de plomo ( $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ) como imprimante y el carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) como pigmento de carga, el K probablemente también por la fabricación del papel.



**Figura 48:** Concentración ppm de los elementos, Cu y As presentes en los puntos de análisis del escudo 3.

En el punto de análisis V3 del E3 (Fig.48) se observó al Cu con una concentración (166ppm) y al As (37756ppm), en V4 al Cu (165ppm) y al As (21018ppm) y en el punto de análisis V5 al Cu (76272 ppm) y al As (29520).

En comparación con el As del escudo 3, el cual presenta una concentración (76100ppm) y es considerado elemento mayoritario de la tinta amarilla (Fig. 57), el As presente en el color verde probablemente del pigmento Schele, presenta una menor concentración (37756 ppm).

Por lo que habría mayor contenido de As del pigmento amarillo ( $As_2S_3$ ) en el escudo 3.

### 5.1.7.1 Comparación de elementos encontrados en la tinta amarilla del E1, E2 y E3 con las tintas reportadas en la literatura

Como se demostró antes, los resultados obtenidos mediante fluorescencia de Rayos X indican la presencia de los elementos S, Fe, As y el Au, por lo que se considera que en los tres escudos están presentes los siguientes pigmentos.

**Oropimente** ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ): Se tiene todos los indicios de que uno de los componentes del color amarillo usado en los tres escudos fue el oropimente por la presencia de As y S. Este pigmento fue usado por los egipcios (aproximadamente 3600 años a.C.) y era apreciado por su color amarillo y fue usado en el siglo XVIII.

**Limonita**  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : La limonita sería el segundo componente del color amarillo en los tres escudos. Es uno de los óxidos más antiguos usados en arte y aun hoy es bastante utilizado como pigmento. La presencia del Fe en los tres escudos permite suponer que este pigmento también fue aplicado en las áreas amarillas de los tres escudos de armas.

**Oro (Au)**: La presencia de líneas de energías de emisión del Au en los escudos E2 y E3 se relacionan con las áreas que presentan el color dorado de oro brillante y luminoso. Este metal fue usado en Europa en la decoración de diferentes obras artísticas como: lienzos y manuscritos desde la edad media y el renacimiento (siglo XVI) (*Letona, 2004, s. f.*).

En los siglos XVII y XVIII fue utilizado en la escuela cusqueña para decoraciones en el arte barroco de la época, también se aplicaban a esculturas y pinturas para darles un aspecto lujoso y celestial (Gutiérrez Samanez, 2004)

Otros pigmentos fabricados a partir del siglo XIV al XVII fueron: amarillo de plomo y estaño Tipo II ( $\text{PbSnO}_3$ ), amarillo de plomo y estaño Tipo I ( $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ ) y amarillo de Nápoles ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ),

no obstante, no se encontraron los elementos Sn, Sb componentes de estos pigmentos en los tres escudos, por lo que las tintas de los escudos habrían sido elaboradas con fecha posterior al año 1700 (Tabla 6).

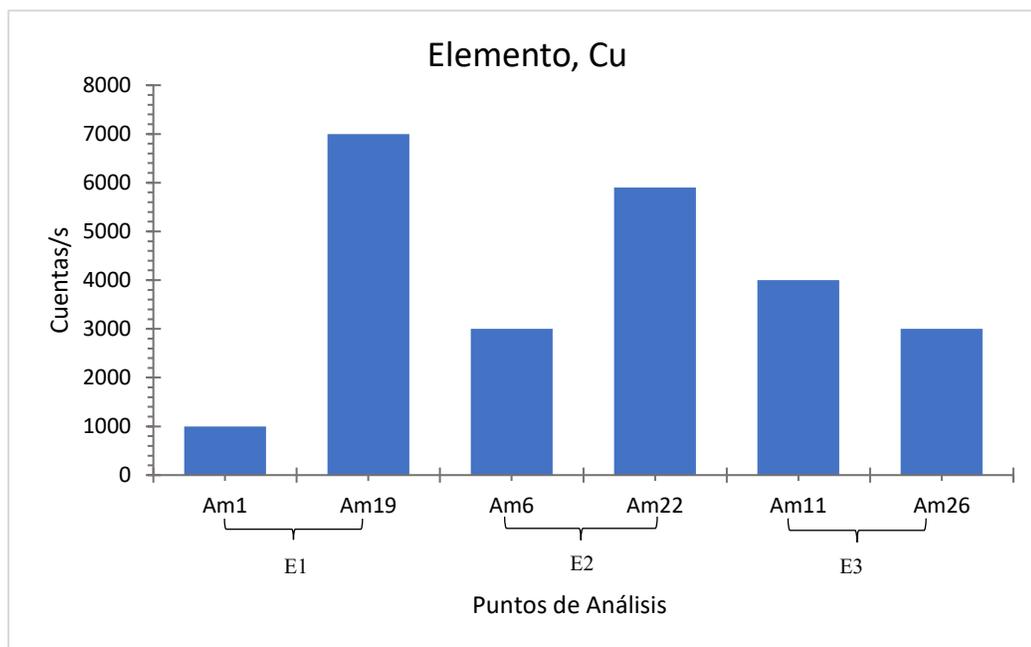
El amarillo de cadmio (CdS) y amarillo de cromo (PbCrO<sub>4</sub>) fueron usados en los siglos XVIII y XIX, sin embargo, el o los artistas no habrían utilizado estos pigmentos en los escudos de armas, ya que las líneas de energía del Cd y Cr no fueron detectadas por el espectrómetro de XRF.

En la Tabla. 6 se resumen los elementos y pigmentos encontrados en cada escudo de la tinta amarilla, así como el periodo al que corresponden.

**Tabla 6:** Elementos identificados en la tinta amarilla de los tres escudos

Color	Escudo		Elementos Identificados		Pigmento	
	N°	Fecha			Nombre	Fórmula
Amarillo	E1	1544	S, Fe, Cu, Pb,	Oropimente	(As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	XV al XIX
			As, Hg, Ca y K	Limonita	FeO (OH). nH <sub>2</sub> O	
	E2	1545	S, Fe, Cu, Pb,	Oropimente	(As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	XV al XIX
			As, Au, Ca y K	Limonita	FeO (OH). nH <sub>2</sub> O	
E3	Sin fecha	S, Fe, Cu, Pb,	Oropimente	(As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	XV al XIX	
		As, Au, Ca, K	Limonita	FeO (OH). nH <sub>2</sub> O		

Adicionalmente, en las áreas amarillas evaluadas se identificó la presencia de Cu, la cual al parecer no proviene de otro pigmento adicionado a la tinta amarilla, sino de impurezas. En la Figura.48 se muestra la comparación del número de cuentas/s del Cu, en la tinta amarilla de los tres escudos de armas.



**Figura 49:** Diagrama del número de cuentas/s del Cu presente en la tinta amarilla y en los siguientes puntos de análisis, (E1= Am1, Am19); (E2= Am6, Am22); (E3 = Am11, Am26).

En el escudo 1, Am1 (1000 cuentas/s) y Am19 (7000 cuentas/s) muestran el contenido de Cu del pigmento azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  perteneciente a la tinta azul, este se presenta como partículas pequeñas esparcidas sobre el color amarillo (Anexo 28). También en Am1 y Am19 del escudo 1(E1), se aprecian partículas del pigmento rojo, probablemente del bermellón ( $\text{HgS}$ ) que se relacionan con la presencia de Hg (4000 cuentas/s), los cuales parecen estar encima de la tinta amarilla (Anexo 30). Lo que indicaría que el estilo del artista

En el escudo 2, los puntos de análisis Am6 (3000 cuentas/s) y Am22 (5900 cuentas/s) muestran al Cu como componente del pigmento azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y perteneciente a la tinta azul con la

mezcla del azul de Prusia  $\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$ , impregnado sobre las fibras del documento en la zona de análisis de la tinta amarilla o dorada (Anexo 31 y 32). Seguidamente, en este escudo, también se puede apreciar el amarillo brillante y luminoso característico del dorado de Au.

En el escudo 3, Am11 (4000 cuentas/s) y Am26 (3000 cuentas/s) se evidencia partículas del pigmento azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  (Anexo 34) el mismo que presenta en su composición al elemento Cu, en el (Anexo 33) también se observa a la tinta azul (azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y azul de Prusia  $\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$ ) entre las grietas del dorado (Anexo 33).

## **5.2 Composición elemental (ppm) de los pigmentos azul y amarillo en los tres escudos de armas empleando la prueba F y Tukey**

Del Anexo 38 al Anexo 43 se muestran las concentraciones (ppm) de los mismos elementos encontrados en los puntos de análisis para el color azul y amarillo en los tres escudos de armas, su promedio y desviación estándar.

Pero para los elementos Fe y Cu que conforman los pigmentos azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y azul de Prusia  $\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$  en la tinta azul, así como el As, S y Fe de los pigmentos oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) y limonita  $\text{FeO} (\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  para la tinta amarilla, se realizó una prueba estadística F debido a una gran variación en sus concentraciones (ppm) y también por ausencia de uno de estos elementos en algunos puntos de análisis. La Prueba F permitió identificar aquellas concentraciones (ppm) anómalas ó con mayor variación de un elemento, el cual desviaba el valor promedio e influía en su exactitud y precisión.

Para el escudo 1, tinta azul (Tabla 7) se observan los puntos de análisis AZ1, AZ2, AZ3, AZ4, AZ5 y AZ17, de los cuales se seleccionó AZ5 para el hierro (Az5, Fe) y AZ17 para el cobre (Az17, Cu) con otro promedio y desviación estándar.

**Tabla 7:** Concentración (ppm) de los elementos identificados en el color azul del escudo 1.

<b>PUNTOS DE ANÁLISIS</b>	<b>Hierro (ppm)</b>	<b>PUNTOS DE ANÁLISIS</b>	<b>Cobre (ppm)</b>
AZ2	6859	AZ2	126
AZ2	6686	AZ1	125
AZ3	4724	AZ2	122
AZ3	4633	AZ1	117
AZ1	3800	AZ4	nd
AZ1	3728	AZ4	nd
AZ4	3472	AZ5	nd
AZ4	3417	AZ5	nd
AZ17	2780	AZ3	98
AZ17	3352	AZ3	96
<b>PROMEDIO</b>	4345	<b>PROMEDIO</b>	114
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	1405	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	14
<b>PUNTO DE ANALISIS</b>	<b>Hierro (ppm)</b>	<b>PUNTO DE ANALISIS</b>	<b>Cobre (ppm)</b>
AZ5	15093	AZ17	2556
AZ5	14805	AZ17	2317
<b>PROMEDIO</b>	14949	<b>PROMEDIO</b>	2437
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	204	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	169

Para corroborar la inclusión o exclusión de AZ5 y AZ17 en el cálculo del promedio de Fe y Cu respectivamente del escudo 1 se realizó el análisis estadístico “Prueba F” debido a que ambos puntos de análisis presentaron gran variación de concentración (ppm) respecto a los otros puntos analizados (Anexo 44 y 45). Lo que condujo a la no inclusión de los mismos en el cálculo del promedio y la desviación de la concentración de Fe y Cu.

Hierro			A	Cobre			B
AZ5				AZ17			
	14805	5750			2556	128	
	15093	2940			2317	100	
Prueba F para varianzas de dos muestras				Prueba F para varianzas de dos muestras			
	AZ5			A17			
Media	14949	4345.1		Media	2436.5	114	
Varianza	41472	3947414		Varianza	28560.5	367.2	
Observaciones	2	2		Observaciones	2	2	
Grados de libertad	1	1		Grados de libertad	1	1	
F	0.01051			F	77.7791394		
P(F<=f) una cola	0.06503			P(F<=f) una cola	0.07187827		
Valor crítico para F (una cola)	0.00619			Valor crítico para F (una cola)	161.447639		

**Figura 50:** Prueba F para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AZ5, Fe; **B)** AZ17, Cu.

En la Prueba estadística F (Fig. 50A) correspondiente al elemento Fe, el valor de F ( $F = 0.010$ ) es mayor al valor crítico para F ( $F_c = 0.006$ ) lo que significa que, los valores 14805 ppm y 15093 ppm del punto de análisis (AZ5, Fe) no se deben incluir en el cálculo del promedio del Fe.

En cambio, en la Figura. 50B para el elemento Cu se puede observar que F (77.779) es menor a  $F_c$  (161.447), lo que quiere decir que los valores 2556 ppm y 2317 ppm en el punto (AZ17, Cu) si se aceptan para ser incluidos en el cálculo del promedio del Cu.

Para el escudo 2, tinta azul (Tabla. 8) se analizaron los puntos AZ6, AZ7, AZ8, AZ9, AZ10, AZ18 y AZ19, sin embargo, para el cálculo del promedio del Fe se consideraron únicamente Az6, Az7, Az10, debido a la variación de concentración que presentan (Anexo 46). Para realizar esta exclusión, previamente también se realizó la Prueba F.

**Tabla 8:** Concentración (ppm) del Fe identificado en el color azul del escudo 2.

<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Hierro (ppm)</b>
AZ9	2666
AZ9	2649
AZ19	2538
AZ8	2418
AZ8	2344
AZ18	1921
AZ18	1852
AZ19	2250
<b>PROMEDIO</b>	2330
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	309
<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Hierro (ppm)</b>
AZ6	4603
AZ6	4472
AZ7	4251
AZ7	4170
AZ10	7123
AZ10	6931
<b>PROMEDIO</b>	5258
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	1380

En la Figura. 51 se puede observar a los puntos de análisis AZ6, AZ7 y AZ10, sometidos al análisis estadístico prueba F, para confirmar su exclusión del promedio.

Hierro

**A**

AZ6	
4472	2639
4603	2021

Prueba F para varianzas de dos muestras

		AZ6	
Media		4537.5	2329.75
Varianza		8580.5	190864.4286
Observaciones		2	2
Grados de libertad		1	1
F		0.04495599	
P(F<=f) una cola		0.13301152	
Valor crítico para F (una cola)		0.00619396	

Hierro

**B**

AZ7	
4170	2639
4251	2021

Prueba F para varianzas de dos muestras

		AZ7	
Media		4210.5	2329.75
Varianza		3280.5	190864.429
Observaciones		2	2
Grados de libertad		1	1
F		0.01718759	
P(F<=f) una cola		0.08298848	
Valor crítico para F (una cola)		0.00619396	

Hierro

**C**

AZ10	
6931	2639
7123	2021

Prueba F para varianzas de dos muestras

		AZ10	
Media		7027	2329.75
Varianza		18432	190864.429
Observaciones		2	2
Grados de libertad		1	1
F		0.09657116	
P(F<=f) una cola		0.19181226	
Valor crítico para F (una cola)		0.00619396	

**Figura 51:** Análisis estadístico Prueba F, para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AZ6, Fe; **B)** AZ7, Fe; **C)** AZ10, Fe

Realizando la Prueba F, en la Figura. 51A para el elemento Fe se observa que F (0.045) es mayor a Fc (0.00619396) por lo que los valores 4472 ppm, 4603 ppm de AZ6 no se aceptan en el cálculo del promedio de Fe. En la Figura. 51B, F (0.017) es mayor a Fc (0.006) por esta razón los valores de AZ7: 4170 ppm y 4251 ppm, no se aceptan en el cálculo del promedio del Fe. En la Figura 51C, F (0.097) es mayor a Fc (0.006), por esta razón los valores de AZ10: 6931 ppm y 7123 ppm, no se aceptan en el cálculo del promedio del Fe.

Para el escudo 3, tinta azul (Tabla. 9) se visualizan los puntos de análisis AZ11, AZ12, AZ13, AZ14, AZ15, AZ16, AZ20 y AZ21. Para el hierro se eligieron Az13, Az21, Az11 y para el cobre se consideraron Az20 y Az21 por presentar un promedio y una desviación estándar muy diferente.

**Tabla 9:** Concentración (ppm) del Fe y Cu encontrados en el color azul del escudo 3.

<b>PUNTOS DE ANÁLISIS</b>	<b>Hierro (ppm)</b>	<b>PUNTOS DE ANÁLISIS</b>	<b>Cobre (ppm)</b>
AZ15	24851	AZ12	410
AZ15	23242	AZ12	388
AZ16	20906	AZ14	319
AZ16	19451	AZ14	316
AZ14	16305	AZ11	283
AZ14	15834	AZ11	267
AZ20	15507	AZ13	189
AZ20	15362	AZ15	161
AZ12	13574	AZ13	151
AZ12	13166	AZ15	123
<b>PROMEDIO</b>	17820	AZ16	
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	4060	AZ16	
<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Hierro (ppm)</b>	<b>PROMEDIO</b>	261
AZ13	9113	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	101
AZ13	9094	<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Cobre (ppm)</b>
AZ21	8749	AZ20	9858
AZ21	8466	AZ20	9578
AZ11	5186	AZ21	29100
AZ11	5180	AZ21	28769
<b>PROMEDIO</b>	7631	<b>PROMEDIO</b>	19326
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	1912	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	11096

A los puntos de análisis AZ11, AZ13, AZ20 AZ21 y AZ11 se les analizó estadísticamente con la “Prueba F” debido a que, AZ11, AZ13 y AZ21 presentaron baja concentración (ppm) del elemento Fe (Anexo 47). Además, AZ20 y AZ21 presentaron elevada concentración (ppm) en Cu (Anexo 48). Entonces, la prueba F verificó la adición o exclusión del Fe en AZ13, AZ21, AZ11 y del Cu en AZ20 y AZ21.

Hierro

A

AZ11		
	5186	21880
	5180	13760

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AZ11	
Media	5183	17819.8
Varianza	18	32963552.8
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	5.4606E-07	
P(F<=f) una cola	0.00047043	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

Hierro

B

AZ13		
	9094	21880
	9113	13760

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AZ13	
Media	9103.5	17819.8
Varianza	180.5	32963552.8
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	5.4757E-06	
P(F<=f) una cola	0.00148971	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

Hierro

C

AZ21		
	8466	21880
	8749	13760

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AZ21	
Media	8607.5	17819.8
Varianza	40044.5	32963552.8
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.00121481	
P(F<=f) una cola	0.02217986	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

Cobre

D

AZ20		
	9578	362
	9858	160

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AZ20	
Media	9718	260.7
Varianza	39200	20348.0222
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	1.92647716	
P(F<=f) una cola	0.39746393	
Valor crítico para F (una cola)	161.447639	

Cobre		E
AZ21	29100	362
	28769	160

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AZ21	
Media	28934.5	260.7
Varianza	54780.5	20348.0222
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	2.69217811	
P(F<=f) una cola	0.3484534	
Valor crítico para F (una cola)	161.447639	

**Figura 52:** Prueba F para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AZ11, Fe; **B)** AZ13, Fe; **C)** AZ21, Fe; **D)** AZ20, Cu; **E)** AZ21, Cu.

Los resultados de la Prueba F (Fig. 52A) del Fe muestran que  $F (0.00000054)$  es menor a  $F_c (0.006)$  lo que indica que los valores 5186 (ppm) y 5180 (ppm) de AZ11 se aceptan en el cálculo del promedio de concentración del Fe. En la Figura. 52B,  $F (0.0000054)$  es menor a  $F_c (0.006)$  por lo que los valores 9094 (ppm) y 9113 (ppm) de Fe en AZ13 se aceptan en el cálculo del promedio. La Figura. 52C, muestra a  $F (0.001)$  menor a  $F_c (0.006)$ , entonces los valores 8466 (ppm) y 8749 (ppm) de Fe en AZ21 se aceptan en el cálculo del promedio del Fe. La Figura. 52D, evidencia que  $F (1.926)$  es menor a  $F_c (161.447)$  lo que indica que 9578 (ppm) y 9858 (ppm) de Cu en AZ20 se aceptan en el cálculo del promedio del Cu. En la Figuras 52E y 52F, se observa que  $F (2.692)$  es menor que  $F_c (161.447)$ , los cuales señalan que los valores de E) 29100 (ppm), 28769 (ppm) de AZ21, se aceptan en el cálculo del promedio del Cu.

En el Escudo E1, tinta amarilla (Tabla 10) se analizaron los puntos AM1, AM2, AM3, AM4, AM5, AM17, AM18 y AM19 de los que, se seleccionaron para evaluar estadísticamente en el Fe: Am18 y Am3; para el S: Am17 y Am18, así como para el As: Am3 por presentar promedios y desviación estándar muy diferente al resto de puntos analizados.

**Tabla 10:** Concentración (ppm) de los elementos Fe, S y As identificados en el color amarillo del escudo 1.

<b>PUNTOS DE ANÁLISIS</b>	<b>Hierro (ppm)</b>	<b>PUNTOS DE ANÁLISIS</b>	<b>Azufre (ppm)</b>	<b>PUNTOS DE ANÁLISIS</b>	<b>Arsénico (ppm)</b>
AM1	19735	AM3	420932	AM18	19606
AM19	19586	AM3	411031	AM18	19591
AM19	19394	AM5	270922	AM1	19100
AM1	18808	AM5	262430	AM1	18971
AM4	16002	AM2	229661	AM4	13908
AM4	15861	AM2	229185	AM4	13811
AM17	14980	AM1	226143	AM5	13464
AM17	13686	AM4	216806	AM5	13164
AM2	13240	AM4	215689	AM2	12797
AM2	12660	AM1	215580	AM19	9516
AM5	12424	AM19	162303	AM17	12488
AM5	11948	AM19	162111	AM2	12444
<b>PROMEDIO</b>	15694	<b>PROMEDIO</b>	251899	AM17	12332
<b>DESVIACION ESTANDAR</b>	3007	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	83117	AM19	9995
<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Hierro (ppm)</b>	<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Azufre (ppm)</b>	<b>PROMEDIO</b>	14317
AM18	5255	AM17	452492	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	3482
AM18	5180	AM17	415951	<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Arsénico (ppm)</b>
AM3	3306	AM18	425138	AM3	29967
AM3	3302	AM18	424326	AM3	29697
<b>PROMEDIO</b>	4261	AM3	420932	<b>PROMEDIO</b>	29832
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	1105	AM3	411031	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	191
		<b>PROMEDIO</b>	424978		
		<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	14490		

Los puntos de análisis Am18 y Am3 muestran baja concentración ppm de Fe (Anexo 49), los puntos Am17, Am18 y Am3 presentan elevada concentración ppm de S (Anexo 50) al igual que Am3 en As, lo que se puede observar en el (Anexo 51). Por ello, se realizó la Prueba F para comprobar la inclusión o exclusión del Fe en AM18 y AM3, del S en AM17, AM18, AM3 y del As en AM3.

Hierro

A

AM3		
	3306	19777
	3302	11611

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM3	
Media	3304	15693.7
Varianza	8	3.3E+07
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	2.4E-07	
P(F<=f) una cola	0.000312	
Valor crítico para F (una cola)	0.006194	

Hierro

B

AM18		
	5255	19777
	5180	11611

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM18	
Media	5217.5	15693.67
Varianza	2812.5	33344237
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	8.4E-05	
P(F<=f) una cola	0.00585	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619	

Azufre

C

AM17		
	415951	254562
	452492	183604

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM17	
Media	434222	219083
Varianza	6.7E+08	2.518E+09
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.26519	
P(F<=f) una cola	0.30274	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619	

Azufre

D

AM18		
	424326	254562
	425138	183604

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM18	
Media	424732	219083
Varianza	329672	2.52E+09
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.00013	
P(F<=f) una cola	0.00728	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619	

Arsénico		E	
AM3			
	29967	17852	
	29697	10889	
Prueba F para varianzas de dos muestras			
	AM3		
Media	29832	14370.5	
Varianza	36450	2.4E+07	
Observaciones	2	2	
Grados de libertad	1	1	
F	0.001503		
P(F<=f) una cola	0.024671		
Valor crítico para F (una cola)	0.006194		

**Figura 53:** Análisis estadístico Prueba F para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AM3, Fe; **B)** AM18, Fe; **C)** AM17, S; **D)** AM18, S; **E)** AM3, As.

Desarrollando el análisis estadístico Prueba F (Fig.53A) para las concentraciones de Fe, se encontró que F (0.00000024) es menor a Fc (0.006) lo que significa que los valores (Figura 53A) 3306 ppm y 3302 ppm de AM3 se aceptan en el cálculo del promedio del Fe. En la Figura.53B, se encontró que F (0.000084) es menor a Fc (0.006) de manera que los valores 5255 ppm 5180 ppm de AM18 se aceptan para el promedio del Fe. La Figura. 53C muestra que F (0.265) es mayor que Fc (0.006), por ello los valores de 415951 ppm y 452492 ppm de AM17 no se aceptan en el cálculo del promedio del S. En la Figura. 53D, se evidencia que F (0.00013) es menor que Fc (0.006), en consecuencia, los valores 424326 ppm y 425138 ppm de AM18 se aceptan en el promedio del S. De manera similar, en la Figura. 53E el valor de F (0.001) es menor que Fc (0.006) de tal modo que los valores 29967 ppm y 29697 ppm de AM3 se aceptan en el cálculo del promedio del As.

En el escudo 2, tinta amarilla (Tabla. 11) se pueden ver los puntos de análisis AM6, AM7, AM8, AM9, AM10, AM20, AM21 y AM22 de los cuales se separaron a los puntos Am6: Fe y tanto Am10 como Am21 para el As, por presentar promedios y desviación estándar muy distintos.

**Tabla 11:** Concentración (ppm) del As y Fe de la tinta amarilla del escudo 2.

<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Arsénico</b>	<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Hierro</b>
AM6	18094	AM9	8452
AM6	16261	AM9	8291
AM7	4536	AM22	6092
AM7	4290	AM22	5946
AM9	11460	AM20	5929
AM9	11230	AM20	5886
AM20	7309	AM7	4217
AM20	7299	AM7	3684
AM22	5727	AM10	3177
AM22	5578	AM10	3172
AM8	5108	AM8	3156
AM8	5086	AM8	3118
<b>PROMEDIO</b>	8498	AM21	2484
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	4711	AM21	2394
<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Arsénico</b>	<b>PROMEDIO</b>	4714
AM10	20349	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	2046
AM10	19882	<b>PUNTO DE ANALISIS</b>	<b>Hierro</b>
AM21	13597	AM6	19717
AM21	13392	AM6	16926
<b>PROMEDIO</b>	16805	<b>PROMEDIO</b>	18322
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	3828	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	1974

Los puntos de análisis (Am10, Am21; As) no presentan Au (Anexo 52) y (Am6, Fe) evidencia una elevada concentración (ppm) del Fe (Anexo 53) por lo que, se hizo el análisis estadístico, Prueba F para la incorporación o rechazo del As en AM10, AM21 y el Fe en AM6.

## Arsénico

A

AM10		
	20349	13210
	19882	3787

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM10	
Media	20115.5	8498.16667
Varianza	109044.5	44396248.7
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.00245616	
P(F<=f) una cola	0.0315249	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

## Arsénico

B

AM21		
	13597	13210
	13392	3787

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM21	
Media	13494.5	8498.16667
Varianza	21012.5	44396248.7
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.00047329	
P(F<=f) una cola	0.01384769	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

## Hierro

C

AM6		
	16926	6760
	19717	2668

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM6	
Media	18321.5	4714.14286
Varianza	3894840.5	8371078.73
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.46527343	
P(F<=f) una cola	0.38109191	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

**Figura 54:** Prueba F para las concentraciones (ppm) en los puntos de análisis **A)** AM10, As; **B)** AM21, As; **C)** AM6, Fe.

Realizando la Prueba F, en la Figura A del As,  $F (0.002)$  es menor a  $F_c (0.031)$  lo que da a entender que los valores A) 20349 (ppm), 19882 (ppm) del AM10 se aceptan en el promedio del As.

En la fig. B,  $F (0.00047)$  es menor a  $F_c (0.006)$  por lo que los valores B) 13597 (ppm), 13392 (ppm) del AM21 se aceptan en el promedio del As.

La fig. C muestra a  $F (0.465)$  mayor a  $F_c (0.006)$  de tal modo que los valores C) 16926 (ppm), 19717 (ppm) del AM6 no se aceptan en el promedio del Fe.

En la Tabla.12 se visualiza los puntos de análisis AM11, AM12, AM13, AM14, AM15, AM16, AM23, AM24, AM25 y AM26 de la tinta amarilla del escudo 3, se seleccionaron (Am15, Am16; S), (Am14, Am25, Am15; Fe) y (Am15, As) con otro promedio y desviación estándar.

**Tabla 12:** Concentración (ppm) del S, Fe y As encontrados en el color amarillo del escudo 3

<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Azufre</b>	<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Hierro</b>	<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Arsénico</b>
AM23	627863	AM11	12941	AM16	59455
AM23	611598	AM11	12767	AM23	59129
AM12	610252	AM26	12316	AM23	58797
AM25	585724	AM26	12021	AM13	47268
AM25	581880	AM24	11415	AM13	46616
AM14	573577	AM24	11149	AM16	45392
AM14	569264	AM12	10789	AM14	44178
AM12	495759	AM12	10434	AM14	43982
AM13	453674	AM16	9967	AM25	40739
AM13	449805	AM16	7297	AM25	40266
AM11	402633	AM23	9760	AM12	31783
AM11	400345	AM23	8211	AM12	28532
AM24	310582	AM13	5854	AM24	24208
AM24	307802	AM13	4739	AM24	23381
AM26	258328	<b>PROMEDIO</b>	9976	AM26	23054
AM26	249463	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	2562	AM26	22805
<b>PROMEDIO</b>	468034	<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Hierro</b>	AM11	20181
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	133407	AM14	31312	AM11	19051
<b>PUNTOS DE ANALISIS</b>	<b>Azufre</b>	AM14	31034	<b>PROMEDIO</b>	37712
AM15	1031446	AM25	31240	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	13937
AM15	1023223	AM25	30598	<b>PUNTO DE ANALISIS</b>	<b>Arsénico</b>
AM16	852588	AM15	1435	AM15	76402
AM16	615905	AM15	1424	AM15	75797
<b>PROMEDIO</b>	880791	<b>PROMEDIO</b>	21174	<b>PROMEDIO</b>	76100
<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	194888	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	15296	<b>DESVIACIÓN ESTANDAR</b>	428

Los puntos de análisis (Am15, Am16; S) presentan una elevada concentración ppm (Anexo 54) al igual que (Am14, Am25; Fe) el cual se puede observar en el (Anexo 55), por otro lado, el punto de análisis (Am15, Fe) presenta una baja concentración ppm y (Am15, As) una elevada concentración ppm (Anexo 56) y es por esta razón que, se realizó el análisis estadístico Prueba F, para confirmar la inclusión o exclusión del S en AM15, AM16, del Fe en AM14, AM25, AM15 y del As en AM15.7

Azufre

A

AM15		
	1031446	601441
	1023223	334627

Azufre

B

AM16		
	615905	601441
	852588	334627

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM15	
Media	1027334.5	468034.313
Varianza	33808864.5	3.5595E+10
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.00094982	
P(F<=f) una cola	0.01961389	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM16	
Media	734246.5	468034.313
Varianza	2.8009E+10	3.5595E+10
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.786893	
P(F<=f) una cola	0.46194741	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

Hierro

C

AM14		
	31034	12537
	31312	5688

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM14	
Media	31173	9112.75561
Varianza	38642	23456981.2
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.00164736	
P(F<=f) una cola	0.02582472	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

Hierro

D

AM25		
	30598	12537
	31240	5688

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM25	
Media	30919	10442.5
Varianza	206082	16177054.3
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.01273915	
P(F<=f) una cola	0.07155111	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

Hierro

E

AM15		
	1031446	601441
	1023223	334627

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM15	
Media	1027334.5	468034.313
Varianza	33808864.5	3.5595E+10
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.00094982	
P(F<=f) una cola	0.01961389	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

Arsénico

F

AM15		
	76402	51649
	75797	23775

Prueba F para varianzas de dos muestras

	AM15	
Media	76099.5	37712.0556
Varianza	183012.5	388496133
Observaciones	2	2
Grados de libertad	1	1
F	0.00047108	
P(F<=f) una cola	0.01381526	
Valor crítico para F (una cola)	0.00619396	

**Figura 55:** Prueba F para las concentraciones (ppm) de los puntos de análisis **A)** AM15, S; **B)** AM16, S; **C)** AM14, Fe; **D)** AM25, Fe; **E)** AM15, Fe; **F)** AM15, As.

Desarrollando la Prueba F, la Figura. A del S presenta a F (0.00094) menor a Fc (0.006) lo que indica que los valores A) 1031446 (ppm), 1023223 (ppm) de AM15 se aceptan en el promedio del S.

En la Fig. B, F (0.786) es mayor a Fc (0.006) por lo tanto los valores B) 615905 (ppm), 852588 (ppm) de AM16 no se aceptan en el promedio del S.

La Fig. C, muestra a F (0.001) menor a Fc (0.006) lo que significa que los valores C) 31034 (ppm), 31312 (ppm) de AM14 se aceptan en el promedio del Fe.

En la Figura.D, F (0.012) es mayor Fc (0.006) de tal manera que los valores D) 30598 (ppm), 31240 (ppm) de AM25 no se aceptan en el promedio del Fe.

Para la Fig. E, F (0.00094) es menor a Fc (0.006) por ello los valores E) 1435 (ppm), 1424 (ppm) de AM15 se aceptan en el promedio del Fe.

En la Figura. F, se puede ver a F (0.00047) menor a Fc (0.006), por tal razón los valores F) 76402 (ppm), 75797 (ppm) de AM15 se aceptan en el promedio del As.

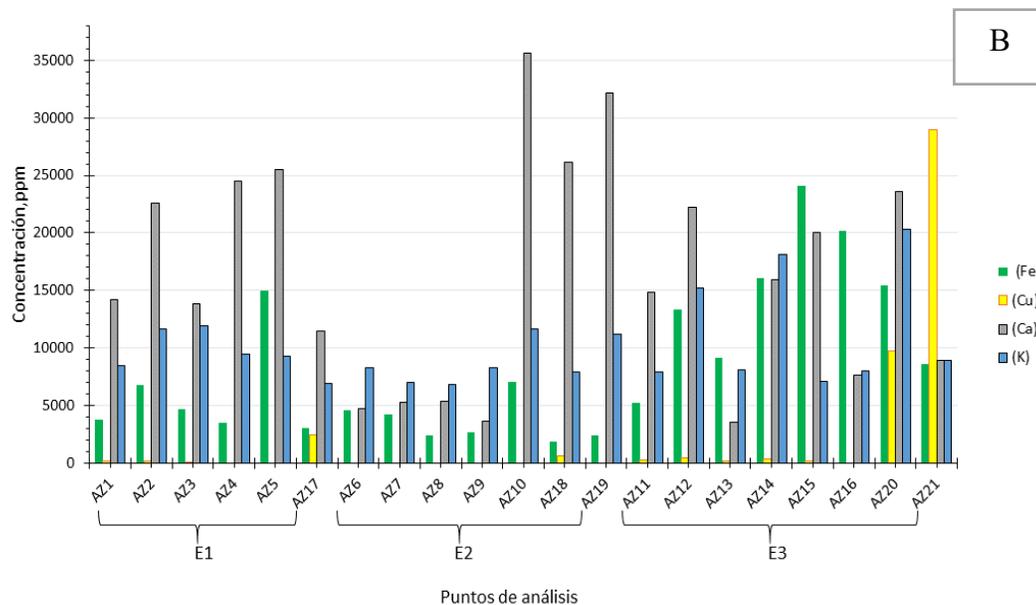
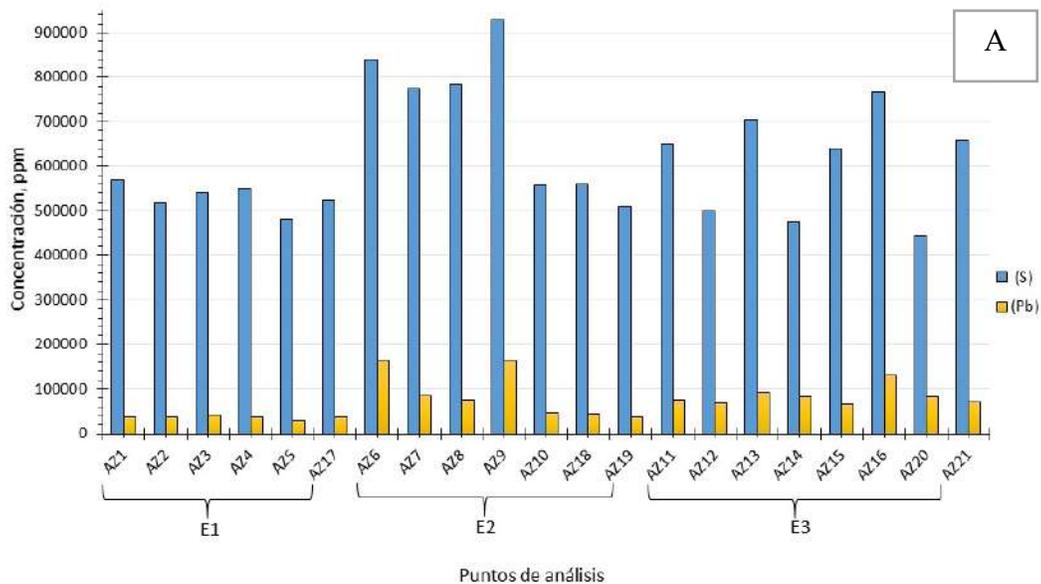
### **5.2.1 Concentración (ppm) de los elementos mayoritarios a minoritarios**

En la Figura. 56 y 57 se muestran los correspondientes diagramas de elementos identificados mediante XRF de los azules y amarillos con sus diferentes concentraciones (ppm).

Viendo la Figura.56 A y B de los tres escudos (E1, E2, E3) y como se indicó anteriormente, los componentes del pigmento azul serian el  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y el  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . En la Figura. 56A, comparando el contenido de S en los tres escudos se observa que en el escudo 1 el S presenta una concentración ppm, desde (481208 ppm a 570171 ppm) el cual está considerado como elemento minoritario, en el escudo 2 el S esta de (508782 ppm a 927840 ppm) y está como elemento

mayoritario, en el escudo 3 se tiene al S de (445051 ppm a 766228 ppm) y es un elemento intermedio. Al igual que el S, el Pb esta de (31144 ppm a 43027 ppm) en el E1 y es minoritario, en E2 el Pb (37923 ppm a 164524ppm) mayoritario, en el E3 se puede observar al Pb de (66549 ppm a 130539 ppm) y está en los intermedios. El S está presente en el azul, probablemente por la migración del pigmento amarillo oropimente ( $As_2S_3$ ) y el Pb utilizado como ( $PbCO_3$ ) pigmento blanco, o conocido también como albayalde.

En la Figura.56B el Fe tiene una concentración desde (3066 ppm a 14949 ppm) en E1 y está como elemento intermedio, en E2 el Fe (1887 ppm a 7027 ppm) minoritario, en E3 el Fe (5183 ppm a 24047 ppm) mayoritario, para el caso del Cu en E1, se tiene una concentración desde (97 ppm a 2437 ppm) intermedio, en el E2 el Cu está en (644 ppm) minoritario, en E3 se puede ver al Cu desde (142 ppm a 28935 ppm) mayoritario. El Ca en E1 está de (11445 ppm a 25524 ppm) intermedio, en E2 el Ca (3610 ppm a 35590 ppm) mayoritario y en E3 el Ca de (3502 ppm a 23628 ppm) minoritario, por otra parte, el K en E1 está de (6933 ppm a 11898 ppm) intermedio, en E2 el K de (6843 ppm a 11616 ppm) minoritario y en E3 se puede visualizar al K desde (7127 ppm a 20351 ppm) mayoritario. El Fe y Cu son elementos que pertenecen a los pigmentos de la tinta azul, el azul de Prusia  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  y la azurita  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ , mientras que el Ca y el K estarían relacionados con el papel que es el soporte del documento.

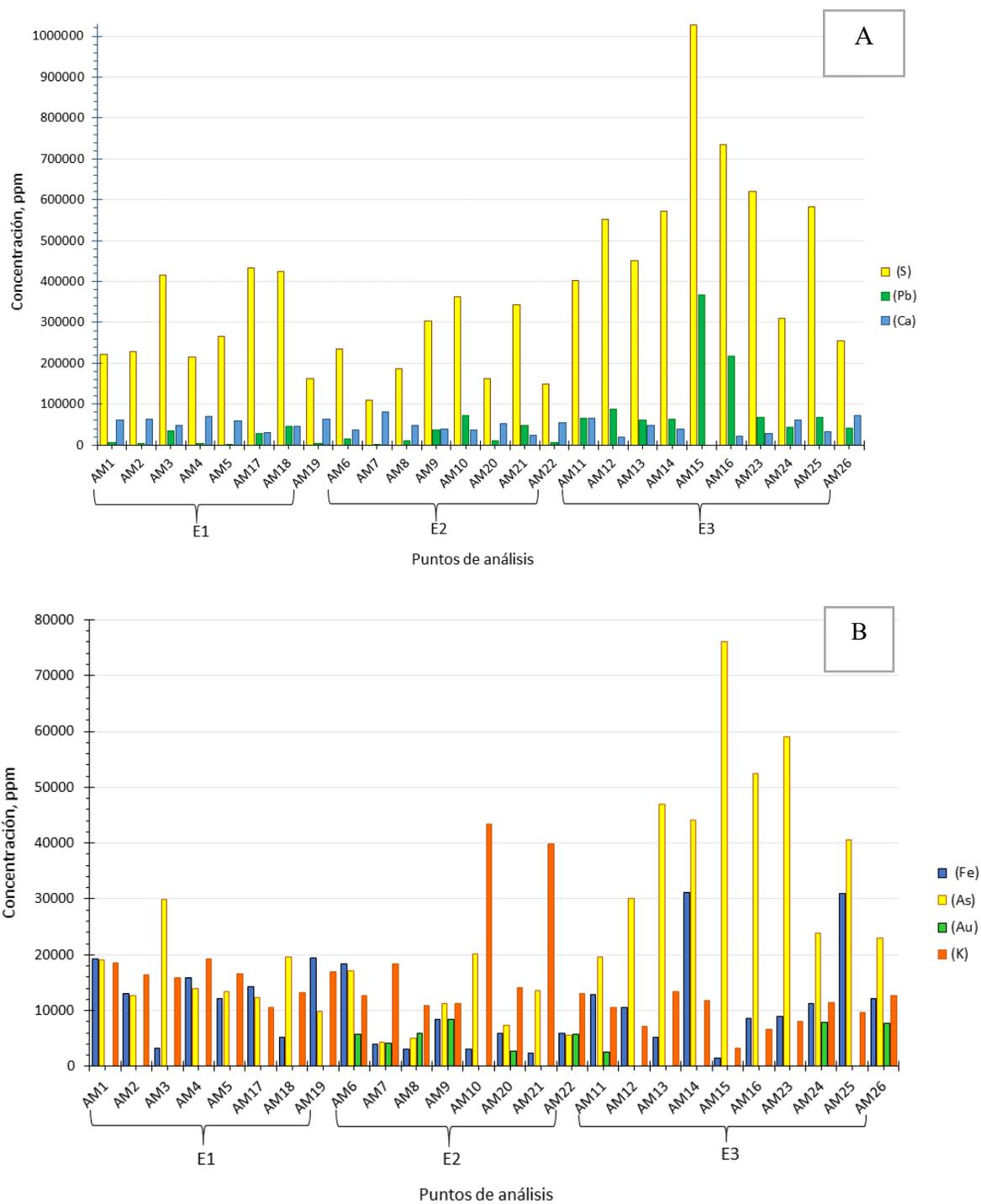


**Figura 56:** Comparación de la concentración (ppm) de los elementos en la tinta azul de los tres escudos **A)** (E1=1544, S, Pb; E2=1545, S, Pb; E3= sin fecha, S, Pb) **B)** (E1=1544, Fe, Cu, Ca, K; E2= 1545, Fe, Cu, Ca, K; E3= sin fecha, Fe, Cu, Ca, K)

Al igual que la tinta azul, la Figura. 57 A, B de los tres escudos de armas, muestran componentes de la tinta amarilla, como los siguientes pigmentos: oropimente  $As_2S_3$  y limonita  $FeO(OH) \cdot nH_2O$ .

Realizando una comparación del S, Pb y Ca (Fig.57A) en los tres escudos se puede observar que, en el E1, el S tiene concentración ppm desde (162000 ppm a 434000 ppm) y es un elemento intermedio, el Pb de (2432 ppm a 45399 ppm) y es minoritario, el Ca esta desde (29918 ppm a 69213 ppm) y también es minoritario, en el E2 el S esta de (110187 ppm a 361714 ppm) y es minoritario, el Pb de (2295 ppm a 71388 ppm) es intermedio, el Ca de (23746 ppm a 81777 ppm) es mayoritario, por otro lado en el E3, el S esta desde (253896 ppm a 1027335 ppm) y es un elemento mayoritario, el Pb de (41461 ppm a 366197 ppm) también es mayoritario y el Ca de (19665 ppm a 71862 ppm) es un elemento intermedio.

La Figura. 57 B se puede observar al Fe, As, Au y K en los tres escudos de armas de la tinta amarilla, en el escudo 1 (E1) el Fe se encuentra desde (3304 ppm a 19490 ppm) y es un elemento intermedio, el As esta de (9756 ppm a 29832 ppm) y también es un elemento intermedio, en E1 no hay presencia de Au, el K esta desde (10504 ppm a 19194 ppm) y está en los intermedios, en el E2 el Fe esta de (2439 ppm a 18322 ppm) y es minoritario, el As de (4413 ppm a 20116 ppm) y también es minoritario, el Au de (2705 ppm a 8428 ppm) y esta es considerado como elemento intermedio, el K de (10837 ppm a 43490 ppm) y es mayoritario, en el E3 el Fe tiene de (1430 ppm a 31173 ppm) y es un elemento mayoritario, el As de (19616 ppm a 76100 ppm) y es mayoritario, el Au de (2468 ppm a 7830 ppm) y está en los intermedios, el K de (3322 ppm a 13303 ppm) y es un elemento minoritario.



**Figura 57:** Comparación de la concentración (ppm) de los elementos en la tinta amarilla de los tres escudos  
**A)** E1=1544, S, Pb, Ca; E2=1545, S, Pb, Ca; E3= sin fecha, S, Pb, Ca **B)** E1=1544, Fe, As, Au, K; E2= 1545, Fe, As, Au, K; E3= sin fecha, Fe, As, Au, K

### 5.2.1.1 Comparación de los promedios de la composición elemental de los tres escudos de armas

La prueba de ANOVA se usó para verificar si existen diferencias significativas entre las medias de la composición elemental de los tres escudos.

Se consideró la presencia de los siguientes pigmentos:

En el color azul al azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

En el color amarillo al oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y la limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

#### **Similitud del Fe (ppm) como componente del azul de Prusia**

Se comparó el promedio del contenido de Fe, que representa al  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  en los tres escudos.

Para ello, en la prueba ANOVA se plantearon dos hipótesis:

$H_0$  = No existen diferencias significativas entre los promedios de las concentraciones (ppm) de Fe en los tres escudos con 95% de confiabilidad.

$H_1$  = Al menos uno de los escudos es diferente a los otros respecto al promedio de las concentraciones (ppm) de Fe en el pigmento azul con 95% de confiabilidad.

El valor P (0.000003) es menor al valor de significancia (0.05) observado en el (Anexo 60) por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta que al menos uno de los escudos es diferente en cuanto a la concentración del  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

Para identificar cuál de los escudos es el diferente, se realizó la prueba de Tukey o prueba de diferencia honestamente significativa (DSH), considerando las mismas hipótesis planteadas para la prueba de ANOVA.

**Tabla 13:** Diferencia de promedios por la prueba Tukey para el elemento Fe, tinta azul presente en los tres escudos de armas.

Hierro (Fe)			
HSD= 4600.55			
	E1	E2	E3
E1		27949.00	-102553.00
E2			-130502.00
E3			

La comparación del estadístico de Tukey ó DSH = 4600.55 (Tabla.13) con los promedios correspondientes de las concentraciones ppm del Fe (medias aritméticas) en los tres escudos, fueron realizándose la resta del promedio de Fe en el escudo 1 ( $E1 = 73\ 349.0$ ) menos el promedio de Fe en el escudo 2 ( $E2 = 45400.0$ ), lográndose confirmar que, si existe diferencia entre los dos escudos, ya que el valor resultante de la resta (27949.00) es mayor al valor de HSD (4600.55).

Para la resta del promedio del  $E1 = 73\ 349.0$  menos el promedio del  $E3 = 175902.0$  se confirmó que también existe diferencia significativa entre los dos escudos de armas, porque el valor resultante de la resta (102553.00) es mayor al valor de HSD (4600.55).

Finalmente, para la resta del promedio del  $E2 = 45400.0$  menos el promedio del  $E3 = 175902.0$  también se corroboró que, si existen diferencias significativas, dado que el valor resultante (130502.00) es mayor al valor de HSD (4600.55), el cual se puede observar en el (Anexo 60).

Es decir que la concentración de Fe utilizado, es diferente en los tres escudos,  $E1 \neq E2$ ,  $E1 \neq E3$ ;  $E2 \neq E3$

### **Similitud del Cu (ppm) como componente de la azurita**

Para el Cu no se realizó el análisis estadístico Tukey por la ausencia de concentraciones (ppm) de este elemento en el segundo escudo de armas y en algunos puntos del escudo 1 y 3 (Anexo 61), también porque en su mayoría el Cu se encuentra como elemento minoritario en concentración (ppm), lo que nos indicaría directamente la diferencia de este elemento en los tres escudos de armas.

Es decir,  $E1 \neq E2$ ,  $E1 \neq E3$  y  $E2 \neq E3$ .

### **Similitud del As (ppm) y S (ppm) como componentes del oropimente**

Al igual que la similitud del azul de Prusia en la tinta azul, el As y S que representan al  $As_2S_3$  en la tinta amarilla de los tres escudos de armas, se les realizó la prueba estadística ANOVA, planteando las dos hipótesis mencionadas anteriormente,  $H_0$  y  $H_1$ .

**$H_0$**  = No existen diferencias significativas entre los promedios de las concentraciones (ppm) del As y S en los tres escudos con 95% de confiabilidad.

**$H_1$**  = Al menos uno de los escudos es diferente a los otros respecto al promedio de las concentraciones (ppm) de As y S en el pigmento amarillo con 95% de confiabilidad.

El valor de P (0.00000000015) para el As y el valor de P (0.000000117) para el S, es menor al valor de significancia (0.05) por lo que no se acepta la hipótesis nula y se reconoce la hipótesis alterna la que nos señala que al menos uno de los escudos es distinto en cuanto al uso del  $As_2S_3$  (Anexo 63 y 64).

Se realizó la prueba de diferencia honestamente significativa (HSD), para identificar cuál de los escudos de armas es diferente teniendo en cuenta las hipótesis del análisis estadístico ANOVA.

**Tabla 14:** Desemejanza de promedios usando la prueba Tukey para los elementos As y S, tinta amarilla presente en los tres escudos de armas.

Arsénico (As)			Azufre (S)		
HSD = 9801.77			HSD = 130180.21		
E1	E2	E3	E1	E2	E3
E1	5728.31	-27706.31	E1	64855.06	-287226.00
E2		-33434.63	E2		-352081.06
E3			E3		

La comparación del análisis estadístico Tukey (HSD) del As = 9801.77 y (HSD) del S = 130180.21 (Tabla.14) con los promedios de las concentraciones (ppm) del As y S en los tres escudos de armas se llevaron a cabo realizando la resta del promedio de As en E1 = 16303.19 menos el promedio del As en E2 = 10574.88 en el que se confirmó que no existe diferencia significativa entre los dos escudos ya que el valor resultante de la resta (5728.31) es menor al valor de HSD (9801.77). De la misma manera la resta del promedio de S en el E1= 296293.8 menos el promedio de S en el E2= 231438.688 confirmo que no existe diferencia significativa de los escudos porque el valor resultante (64855.06) es menor al valor de HSD (130180.21).

En la resta del promedio de As en el E1 = 16303.19 menos el promedio de As en el E3= 44009.5 se corroboró que, si existe diferencia significativa en los escudos, ya que el valor resultante de la resta (27706.31) es mayor al valor de HSD (9801.77).

La resta del promedio de S en el E1= 296293.8 menos el promedio de S en el E3 = 583519.75 también ratificó que existe diferencia significativa de los porque el valor resultante de la resta (287226.00) es mayor al valor de HSD (130180.21).

Por último, la resta del promedio de As en el E2 =10574.88 menos el promedio del As en el E3 = 44009 reafirmó que existe diferencia significativa en los escudos, puesto que el valor resultante de la resta (33434.63) es mayor al valor de HSD (9801.77). Para la resta del promedio de S en el E2= 231438.688 menos el promedio de S en el E3= 583519.75 confirmó que, existel diferencia significativa en los dos escudos debido a que el valor resultante (352081) es mayor al valor de HSD (130180.21).

Lo que quiere decir que la concentración de As y S utilizado es igual en E1 = E2 y diferente en E1  $\neq$  E3 y E2  $\neq$  E3.

### **Similitud del Fe (ppm) como componente de la Limonita**

De la misma manera que en el azul de Prusia y el oropimente, el Fe representa al FeO (OH) en la tinta amarilla de los tres escudos y también se desarrolló la prueba ANOVA con sus respectivas hipótesis, H0 y H1.

**H0** = No existen diferencias significativas entre los promedios de las concentraciones (ppm) del Fe en los tres escudos con 95% de confiabilidad.

**H1** = Al menos uno de los escudos es diferente a los otros respecto al promedio de las concentraciones (ppm) de Fe en el pigmento amarillo con 95% de confiabilidad.

El valor de P (0.015) es menor al valor de significancia (0.05) en consecuencia, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna (Anexo 62).

Del mismo modo también se hizo el análisis estadístico Tukey para reconocer cuál de los tres escudos de armas, era diferente considerando las hipótesis de ANOVA.

**Tabla 15:** Diferencia de promedios aplicando la prueba Tukey para el Fe, tinta amarilla presente en los tres escudos de armas

Hierro (Fe)			
HSD = 5563.22			
	E1	E2	E3
E1		6420.38	1552.44
E2			-4867.94
E3			

Realizando la comparación de la prueba  $HSD = 5563.22$  (tabla 15) con los promedios de las concentraciones ppm del Fe (promedio de las medias aritméticas) en los tres escudos, se desarrollaron realizando la resta del promedio de Fe en el E1 = 12835.4 menos el promedio de Fe en E2= 6415.1 confirmando que, existe diferencia significativa en los dos escudos a causa de que el valor resultante de la resta (6420.38) es mayor al valor de HSD (5563.22).

Para la resta del promedio de Fe en el E1= 12835.4 menos el promedio de Fe en el E3= 11283.0 se corroboró que, no existe diferencia significativa, ya que el valor resultante de la resta (1552.44) es menor al valor de HSD (5563.22).

Finalmente, la resta del promedio de Fe en el escudo 2 = 6415.1 menos el promedio de Fe del escudo 3= 11283.0 también confirmo que, no existen diferencias significativas en los escudos puesto que el valor resultante de la resta (4867.94) es menor al valor de HSD (5563.22).

Es decir que la concentración de Fe utilizado es diferente en  $E1 \neq E2$  y es igual en  $E1 = E3$  y  $E2 = E3$ .

**Tabla 16:** Comparación de los pigmentos azules y amarillos presentes en los tres escudos de armas y validados con la prueba Tukey.

Pigmentos	Iguals	Diferentes
Azul de Prusia		Escudo 1 $\neq$ Escudo 2
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$		Escudo 1 $\neq$ Escudo 3 Escudo 2 $\neq$ Escudo 3
Azurita		Escudo 1 $\neq$ Escudo 2
$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$		Escudo 1 $\neq$ Escudo 3 Escudo 2 $\neq$ Escudo 3
Oropimente	Escudo 1 = Escudo 2	Escudo 1 $\neq$ Escudo 3
$As_2S_3$		Escudo 2 $\neq$ Escudo 3
Limonita	Escudo 1 = Escudo 3	Escudo 1 $\neq$ Escudo 2
$FeO(OH)$	Escudo 2 = Escudo 3	

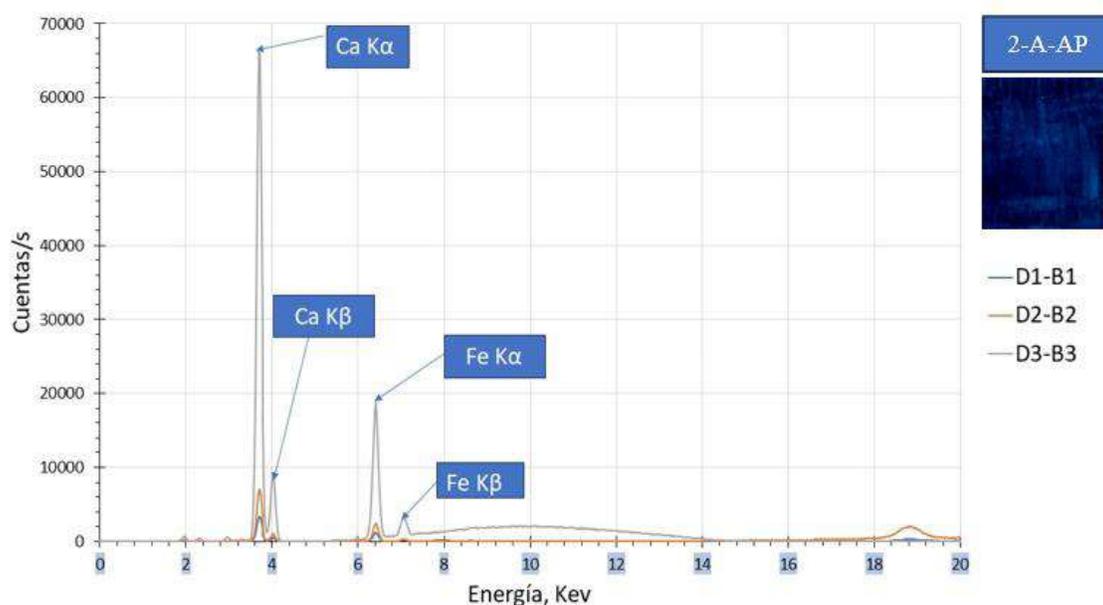
Realizando la prueba estadística Anova y Tukey, la Tabla.16 indica que los tres escudos de armas son diferentes, por lo que en el uso de materiales; los pigmentos de la tinta azul y amarilla si son semejantes en todos los escudos, pero la aplicación de estas tintas sobre el soporte en cada escudo fue realizada con diferente proporción de los mismos materiales.

### 5.3 Análisis de patrones contemporáneos

#### 5.3.1.1 Composición de la tinta azul de Prusia contemporánea

El pigmento azul de Prusia contemporáneo se analizó bajo las mismas condiciones que los escudos históricos.

El espectro XRF del 2-A-AP (Fig. 58) demuestra que.



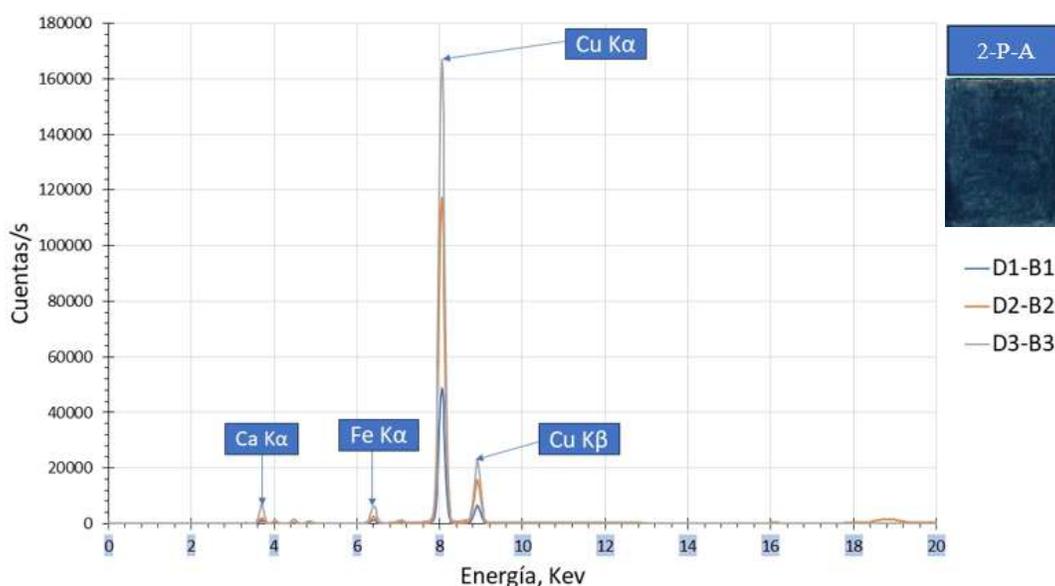
**Figura 58:** Espectro XRF del patrón azul de Prusia (2-A-AP) con sus tres disparos D1-B1, D2-B3, D3-B3

Se encontraron los siguientes elementos Fe ( $K\alpha$  6.4 KeV) con (19000 cuentas/s) y ( $K\beta$  7.0 KeV) con (4000 cuentas/s), al Ca ( $K\alpha$  8.0 KeV), (66000 cuentas/s) y ( $K\beta$  4.0 KeV), (6000 cuentas/s). Las líneas más intensas del Ca, se pueden deber al material de soporte (papel canson) ya que el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) se adiciona en el proceso de elaboración del papel, como agente carga o blanqueador. Se enfatiza que, al comparar los espectros de pigmentos azules de los escudos de

armas (Fig.34, 36 y 38) con el patrón contemporáneo (Fig.58), se obtuvieron resultados similares, mismos elementos, pero con diferentes cuentas/s.

### 5.3.1.2 Composición de la tinta azul azurita contemporánea

La azurita contemporánea utilizada fue de la marca Color - Rare (Fig. 59), los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X, confirman la presencia de Ca, Fe y Cu.



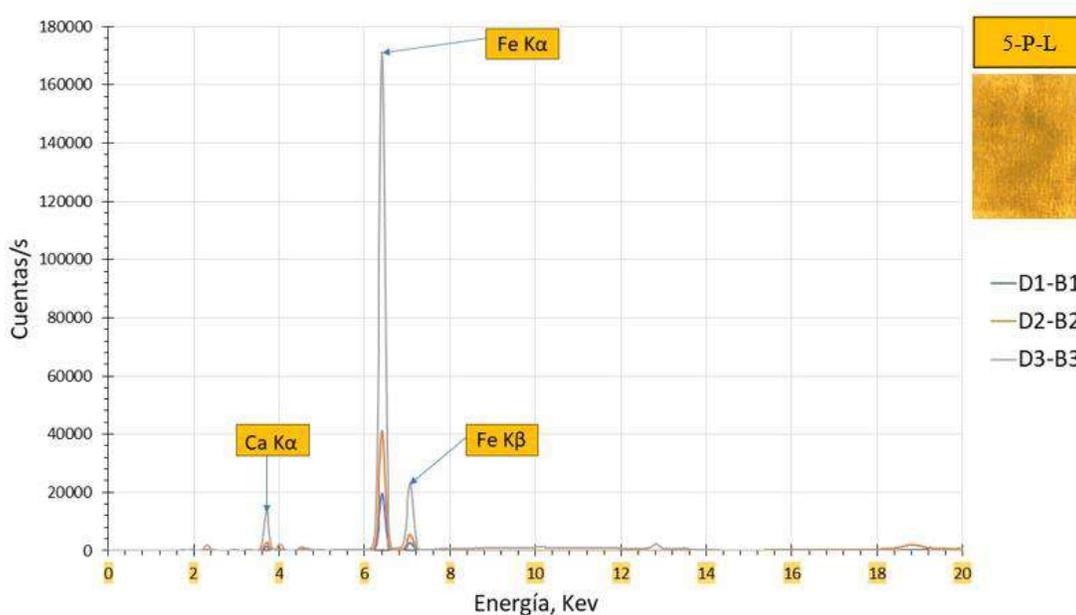
**Figura 59:** Espectro XRF del patrón azurita (2-A-AP) con sus tres disparos D1-B1, D2-B3, D3-B3.

En el pigmento azurita contemporáneo se encontraron Ca ( $K\alpha$  8.0 KeV), (4000 cuentas/S); Fe ( $K\alpha$  6.4 KeV), (4000 cuentas/s) y Cu ( $K\alpha$  8.0 KeV) con (160000 cuentas/s) y ( $K\beta$  8.9 KeV), (20000 cuentas/s). Se ve que las líneas más intensas (160000 cuentas/s) corresponden al Cu, elemento esencial que representa al pigmento azurita  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ , lo que nos confirma la identidad del patrón azurita contemporáneo. También se realiza que al comparar los espectros de los pigmentos azules de los escudos de armas (Fig.34, 36 y 38) con el patrón azurita contemporáneo (Fig.59) son semejantes en base a los elementos encontrados, pero con diferentes intensidades de líneas de energía.

Según Mounier (2014) se indica que los elementos identificados en el pigmento azul de Prusia histórico puro consideran como elemento principal al Fe y según los análisis realizados a los tres escudos de armas, los colores azules y amarillos serian una mezcla de dos pigmentos: azurita y azul de Prusia.

### 5.3.1.3 Composición de la tinta amarilla limonita contemporánea

En la Figura.60 se muestra el espectro XRF de la limonita contemporánea (Color – Rare) con punto de análisis 5-P-L



**Figura 60:** Espectro XRF del patrón limonita (5-P-L) con sus tres disparos D1-B1, D2-B3, D3-B3.

En el pigmento limonita  $\text{FeO}(\text{OH})$  se encontraron los elementos Ca ( $\text{K}\alpha$  8.0 KeV), Fe ( $\text{K}\alpha$  6.4 KeV), ( $\text{K}\beta$  7.0 KeV) y Cu ( $\text{K}\alpha$  8.0 KeV) y ( $\text{K}\beta$  8.9 KeV). El Fe presenta 170000 cuentas/s lo que confirma su identidad como patrón limonita contemporáneo (Fig.60). Estos resultados son similares a los elementos reportados en las tintas del árbol genealógico de Tupac Amaru II (Quispe,2021) y los escudos analizados en esta tesis (Fig.41, Fig.43, Fig.45).

En el caso de los pigmentos amarillos (Boschín, 2002) señalan que el Fe es componente fundamental de la limonita, al igual que el As lo es para el oropimente. Esto significaría que no se usó un solo pigmento puro, sino que en la elaboración de los escudos se usó una mezcla de dos pigmentos, para la tinta amarilla de tal modo que, también se habría disminuido el costo en la elaboración para el artista.

#### **5.4 Análisis del material de referencia NIST 2711A (Montana II soil), 2710A (Montana I soil ) Y 1646A (Estuarine sediment)**

Al comparar las concentraciones de los elementos obtenidos en esta tesis con los valores certificados para los materiales de referencia NIST 2711a, NIST 2710a y NIST 1646a, se observó que algunos elementos tuvieron mejor exactitud y precisión que los de la literatura, por ejemplo, en el estándar NIST 2711a el contenido de Fe ( $24000 \pm 125$ ) ppm, Pb ( $1315 \pm 9$ ) ppm, K ( $27486 \pm 217$ ) ppm y Ca ( $26903 \pm 194$ ) ppm obtenidos en esta tesis fueron más exactos que el del certificado Fe ( $28200 \pm 400$ ) ppm, Pb ( $1400 \pm 10$ ) ppm, K ( $25300 \pm 1000$ ) ppm, Ca ( $24200 \pm 600$ ) ppm.

Por otro lado, el Cu ( $124 \pm 4$ ) ppm, As ( $121 \pm 6$ ) ppm adquiridos en esta tesis, fueron menos exactos que el del certificado Cu ( $140 \pm 2$ ) ppm, As ( $107 \pm 5$ ) ppm (Anexo 57).

Para el error relativo de los elementos en el estándar NIST 2711a, el Pb (-6%) y K (9%) tuvieron mayor precisión que Fe (-15%), Cu (-12%), As (13%) y Ca (11%) (Anexo 57).

En el estándar NIST 2710a el contenido de Fe ( $48609 \pm 262$ ) ppm, Cu ( $3416 \pm 25$ ) ppm, As ( $1787 \pm 18$ ) ppm, K ( $26621 \pm 246$ ) ppm, Ca ( $5289 \pm 102$ ) ppm conseguidos en la parte experimental de esta tesis, fueron más exactos que el del certificado Fe ( $43200 \pm 800$ ) ppm, Cu ( $3420 \pm 50$ ) ppm, As ( $1540 \pm 100$ ) ppm, K ( $21700 \pm 1300$ ) ppm, Ca ( $9640 \pm 450$ ) ppm.

El Pb ( $5260 \pm 30$ ) ppm obtenido en esta investigación tuvo la misma exactitud con la del certificado Pb ( $5520 \pm 30$ ) ppm (Anexo 58).

Para el error relativo de los elementos en el estándar NIST 2710a, el Cu (0%), Pb (-5%) tuvieron mayor precisión que el Fe (13%), As (16 %), K (23%), Ca (-45%) (Anexo 58).

En el estándar NIST 1646a el Fe ( $15834 \pm 83$ ) ppm, K ( $8144 \pm 93$ ) ppm, Ca ( $3779 \pm 58$ ) ppm obtenidos, más exactos que el del certificado Fe ( $20080 \pm 390$ ) ppm, K ( $9 \pm 160$ ) ppm, Ca ( $5 \pm 200$ ) ppm.

El Pb ( $12 \pm 1$ ) ppm adquirido en la parte experimental tuvo la misma exactitud comparada con la del certificado Pb ( $12 \pm 1$ ) ppm.

Sin embargo, el Cu ( $12 \pm 2$ ) ppm, As ( $7 \pm 1$ ) ppm conseguidos fueron menos exactos que el del certificado Cu ( $10 \pm 0$ ) ppm, As ( $6 \pm 0$ ) ppm (Anexo 59)

Para el error relativo de los elementos en estándar NIST1646a el Pb (0%), K (-6%) tuvieron mayor precisión que el Fe (-21%), Cu (18%), As (11%), Ca (-27%) (Anexo 59).

## **5.5 Análisis de color por comparación con la escala Munsell**

Los colores azul y amarillo de los tres escudos, se compararon respecto a sus características de valor (luminosidad) matiz y saturación, con la Escala Munsell. Lo mismo se realizó con las aplicaciones sobre papel canson de los pigmentos contemporáneos. En ambos casos se identificaron similares colores con sus respectivas codificaciones (Tabla. 17).

Para el escudo 1, el color azul, punto de análisis Az14 se le atribuyó el código 7.5 B 4/28, el cual coincide con el código asignado al pigmento contemporáneo azul de Prusia.

Para el escudo 2, el color azul, punto de análisis Az18 se le atribuyó el código 5B 5/22, que coincide con el código Munsell asignado al pigmento contemporáneo azurita.

Para el escudo 3, el color amarillo, punto de análisis Am22 se le atribuyo el código 5YR 8/18 que coincide con el código Munsell asignado al pigmento contemporáneo limonita.

**Tabla 17:** Asignación de códigos a los colores de los escudos en base a la Escala Munsell.

Pigmentos	Escudo	Punto de análisis	Color	Código Munsell	
Azul de Prusia contemporáneo	1	Az14	Azul	7.5 B 4/28	
				Tono	7.5 B
				Luminosidad	4 (4 de valor)
Azurita contemporáneo	2	Az18	Azul	5 B 5/22	
				Tono	5B
				Luminosidad	5 (5 de valor)
Limonita contemporánea	3	Am22	Amarillo	5 YR 8/18	
				Tono	5YR
				Luminosidad	8 (8 de valor)
				Saturación	18 (18 de croma)

## 5.6 Análisis Multibanda de imagen

Como se indicó en la metodología, los pigmentos contemporáneos se aplicaron sobre papel canson, obteniéndose dos laminas, una para el color azul (Anexo 36) y la otra para el color amarillo (Anexo 37). Posterior a ello se obtuvieron imágenes fotografías bajo luz natural (visible), UV e IR.

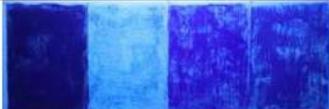
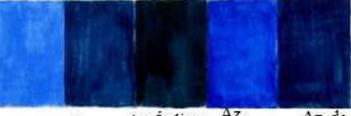
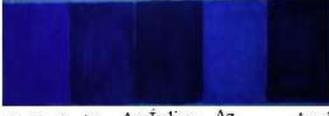
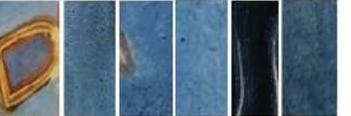
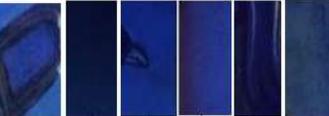
Regiones del color azul y amarillo de cada escudo también fueron fotografiadas bajo las mismas condiciones, y en seguida se compararon ambos sets de imágenes.

Para el color azul (Fig. 61) los pigmentos patrones contemporáneos como la azurita, el azul de Prusia se compararon con el color azul de los puntos de análisis presentes en los tres escudos de armas.

En el escudo 1, el punto de análisis Az17 se asemeja bajo luz UV e IR al pigmento azurita y azul de Prusia.

Para el escudo 2, el punto de análisis Az6 se parece bajo luz UV al pigmento azurita, aunque la intensidad de color es baja, probablemente sea por el tipo de aplicación que hizo el artista, bajo luz IR se asemeja a la azurita y al azul de Prusia.

En el escudo 3 el Az14 se asemeja bajo luz UV e IR a la azurita y azul de Prusia.

TIPOS DE ILUMINACIÓN			
Patrones	Visible	UV	IR
Pigmentos Patrón <b>1</b>	 Azurita    Az. de Ploss    Az. Cendre Bleu    Az. Coeline Zirkon	 Azurita    Az. de Ploss    Az. Cendre Bleu    Az. Coeline Zirkon	 Azurita    Az. de Ploss    Az. Cendre Bleu    Az. Coeline Zirkon
Acuarelas Patrón <b>2</b>	 Az. Real    Az. Indantreno    Az. Índigo    Az. Ultramar    Az. de Prusia	 Az. Real    Az. Indantreno    Az. Índigo    Az. Ultramar    Az. de Prusia	 Az. Real    Az. Indantreno    Az. Índigo    Az. Ultrama    Az. de Prusia
Azules del documento de Diego Betancur y Tupac Amaru <b>3</b>	 Az5    Az17    Az6    Az18    Az14    Az21 E1            E2            E3	 Az5    Az17    Az6    Az18    Az14    Az21 E1            E2            E3	 Az5    Az17    Az6    Az18    Az14    Az21 E1            E2            E3

**Figura 61:** Comparación de imágenes de los tres escudos de armas con los pigmentos contemporáneos de color azul bajo luz natural, UV e IR.

Para el color amarillo (Fig. 62) el pigmento patrón contemporáneo limonita se comparó con el color amarillo de los puntos de análisis en los tres escudos de armas

Para el escudo 1 el punto de análisis Am1 se asemeja bajo luz UV e IR a la limonita.

Para el escudo 2 el Am6 se parece bajo luz UV a la limonita, bajo luz IR el Am22 se asemeja a dicho pigmento.

En el escudo 3 el punto de análisis Am26 se asemeja bajo luz UV e IR a la limonita, aunque presentan baja intensidad de color.

TIPOS DE ILUMINACIÓN			
Patrones	Visible	UV	IR
Pigmentos Patrón 	 A. Oxyde Fer Rouge Synthetique R. Cadmium Rouge Moyen A. Aureoline Jaune Cobalt Limonita N. Oxyde Fer Noir	 A. Oxyde Fer Rouge Synthetique R. Cadmium Rouge Moyen A. Aureoline Jaune Cobalt Limonita N. Oxyde Fer Noir	 A. Oxyde Fer Rouge Synthetique R. Cadmium Rouge Moyen A. Aureoline Jaune Cobalt Limonita N. Oxyde Fer Noir
Amarillos del documento de Diego Betancur y Tupac Amaru 	 Am1 Am19 Am6 Am22 Am11 Am26 E1 E2 E3	 Am1 Am19 Am6 Am22 Am11 Am26 E1 E2 E3	 Am1 Am19 Am6 Am22 Am11 Am26 E1 E2 E3

**Figura 62:** Comparación de imágenes de los tres escudos de armas con el pigmento contemporáneo de color amarillo bajo luz natural, UV e IR.

Al comparar toda la imagen de cada escudo (Fig. 62) bajo luz UV e IR se observa que:

En el escudo 1, el color azul (Az1) cambia a otro tono azul bajo luz UV y cambia a negro bajo luz IR. El color amarillo bajo luz natural (Am1) no cambia al azul bajo luz UV, debido a la mezcla de un pigmento rojo, probablemente bermellón (HgS) que no genera un cambio de color, mientras que bajo luz IR cambia a blanco.

Para el escudo 2, el color azul (Az6) también cambia a otro tono azul bajo luz UV y cambia al color negro bajo luz IR. El color amarillo en este escudo bajo luz natural (Am6) cambia a un color azul bajo luz UV y cambia a blanco bajo luz IR.

En el escudo 3, el color azul (Az12) cambia a otro tono azul bajo luz UV y también cambia a negro bajo luz IR. El color amarillo (Am11) cambia a un azul bajo luz UV y cambia al color blanco bajo luz IR.

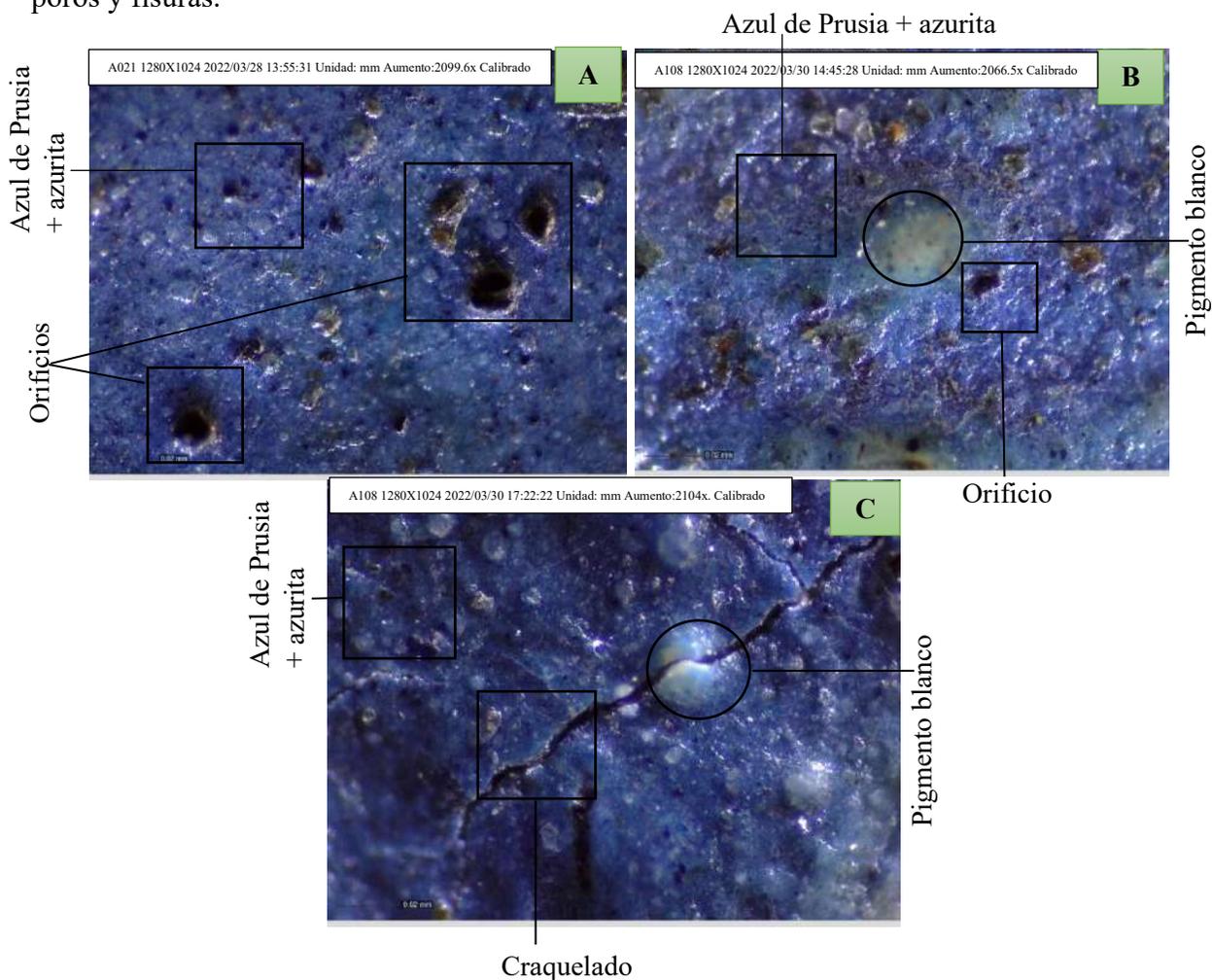


**Figura 63:** Variación del color azul y amarillo bajo luz UV e IR en el escudo 1 (Az1, Am1); escudo 2 (Az6, Am6); escudo 3 (Az12, Am11).

Entonces se puede concluir que el comportamiento del pigmento azul y amarillo, frente a la luz UV e IR es igual a la de los patrones, azul de Prusia, azurita y limonita. Por lo que, estos pigmentos, serían los principales que el artista habría usado por lo que coincide con el análisis elemental de fluorescencia de rayos X.

## 5.7 Análisis por Microscopía Óptica

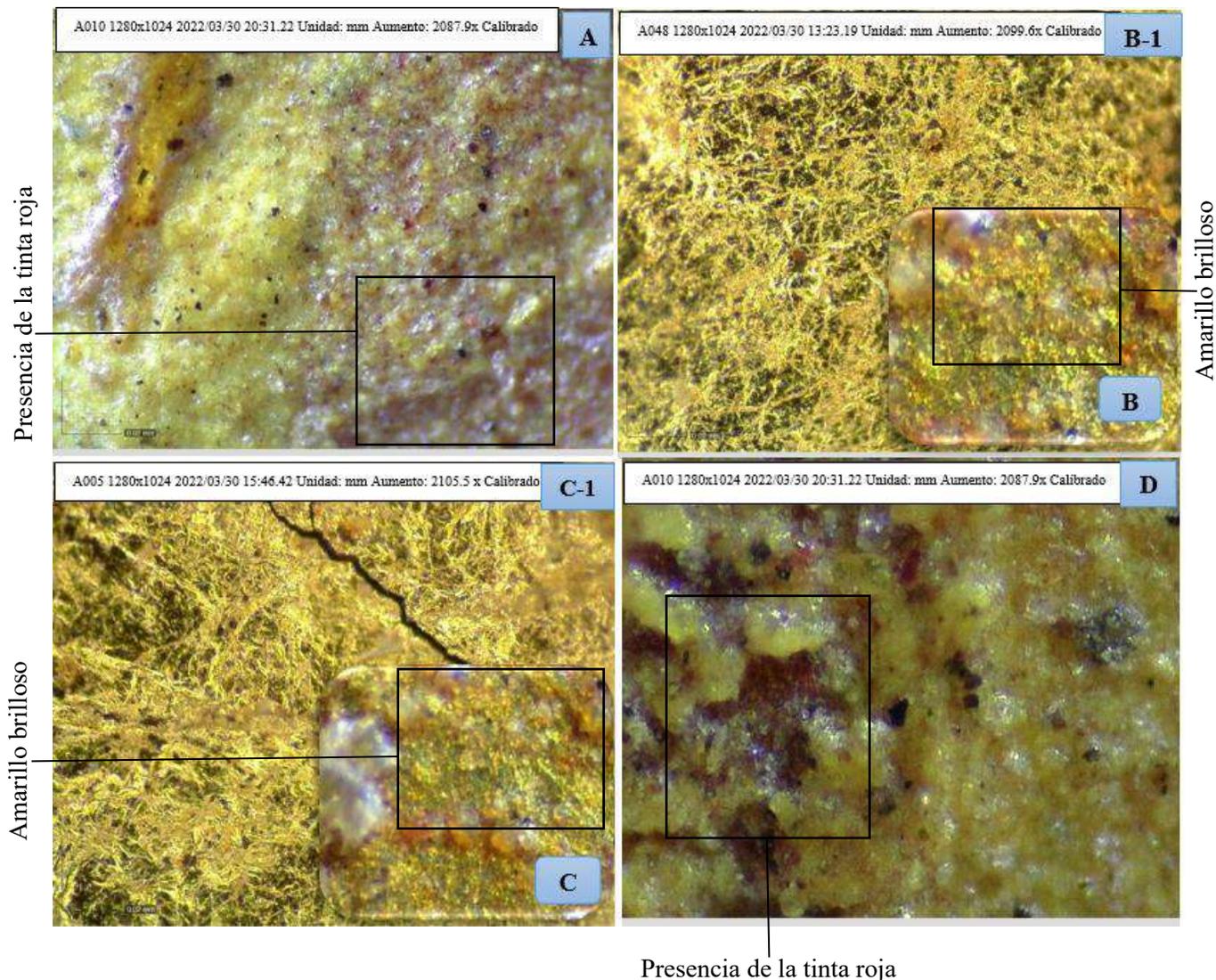
Para los azules el análisis con el Microscopio digital Dino-Lite nos mostró la misma coloración azul en los tres escudos, la mezcla de los dos pigmentos, azul de Prusia y azurita, en la Figura. 64, podemos apreciar a la tinta sobre el soporte del papel con algunas características como: orificios, poros y fisuras.



**Figura 64:** Microscopía óptica del color azul, imagen (A) del escudo 1 con código Az1, imagen (B) del escudo 2 con código Az6, imagen (C) escudo 3 con punto de análisis Az12.

En la Figura.64 la imagen (A) que pertenece a la tinta azul del punto de análisis Az1 de (E1) se observó la aplicación de un color azul intenso a diferencia de la imagen (B) del punto de análisis Az6 de E2 y la imagen (C) correspondiente a Az12 de (E3), ya que ambos contienen carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) el cual actúa como carga o relleno en la tinta azul. Es decir, se observó un azul en los tres escudos, pero en diferentes tonos o intensidades. La imagen realizada por Microscopia Óptica también evidenció orificios, craquelados (Figura. 64) y la presencia de partículas de otros pigmentos en las zonas de análisis de la tinta azul, las cuales se pueden observar del (Anexo 20 al Anexo 26).

Para la tinta amarilla, el estudio por microscopia óptica presentó la coloración amarilla en los tres escudos, mezclas de los pigmentos limonita y probablemente oropimente, por la presencia de Fe As y S en los espectros de los tres escudos (Fig.41, fig. 43 y figura 45).



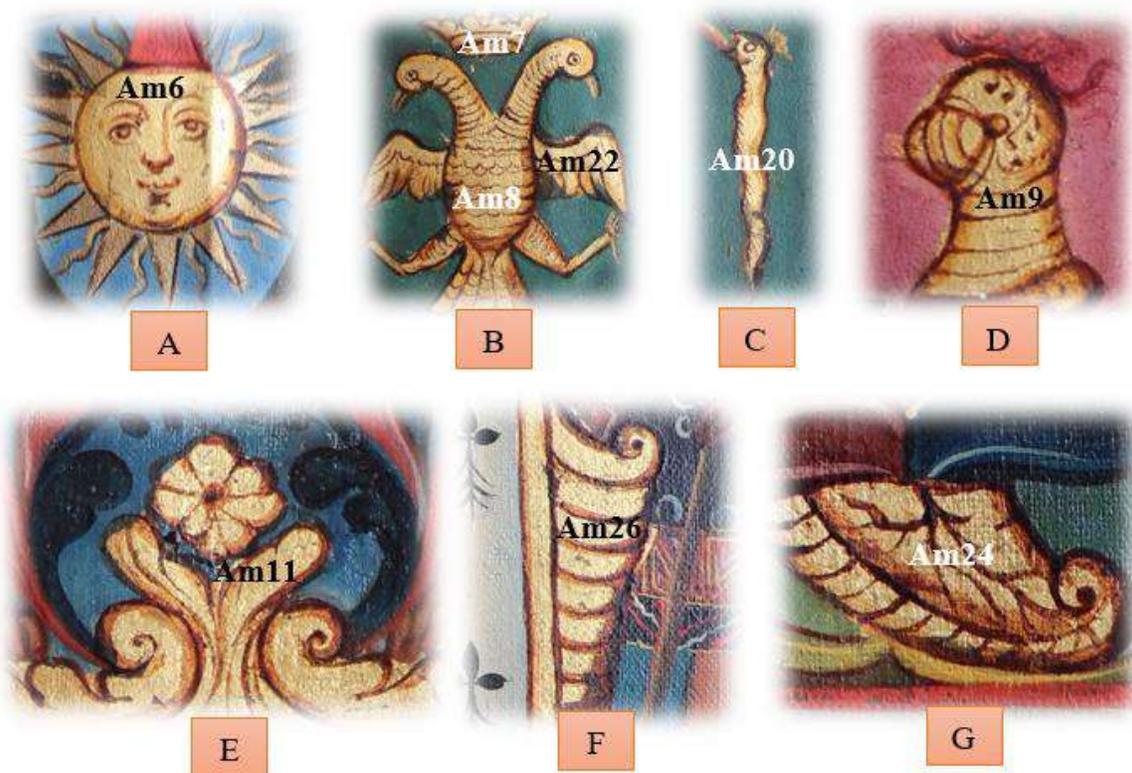
**Figura 65:** Microscopia óptica del color amarillo, imagen (A y D) del escudo 1 con código Am1, imagen (B) del escudo 2 con código Am6, imagen (C) escudo 3 con punto de análisis Am11.

En la Figura. 65 se observa que las imágenes (B y C) que corresponden a los puntos de análisis Am6 del escudo 2 y Am11 del escudo 3 presentan un color amarillo brillante tipo escarchado.

Por otro lado, en las imágenes (A y D) que pertenecen al punto de análisis AM1 del escudo 1, se puede observar la mezcla de la tinta amarilla con el rojo, la cual dificultaba el cambio de coloración

hacia el azul en el análisis multibanda de imagen bajo luz UV, ya que el pigmento rojo no realizaba un cambio de color bajo luz UV (Fig. 63).

Es necesario recalcar que la Microscopia óptica también posibilita el estudio del estilo del artista al momento de colorear los escudos, en el (Anexo 23 y 35) se puede observar la presencia de un pigmento blanco relacionado con el carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  el cual actúa como carga en la tinta también se pueden observar partículas del pigmento amarillo oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) en la tinta azul (Anexo 21) y partículas del pigmento azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y probablemente rojo bermellón ( $\text{HgS}$ ) en la tinta amarilla.



**Figura 66:** Imágenes (A, B, C, D) del escudo 2 y (E, F, G) pertenecientes al escudo 3 con la presencia de Au en la tinta amarilla.

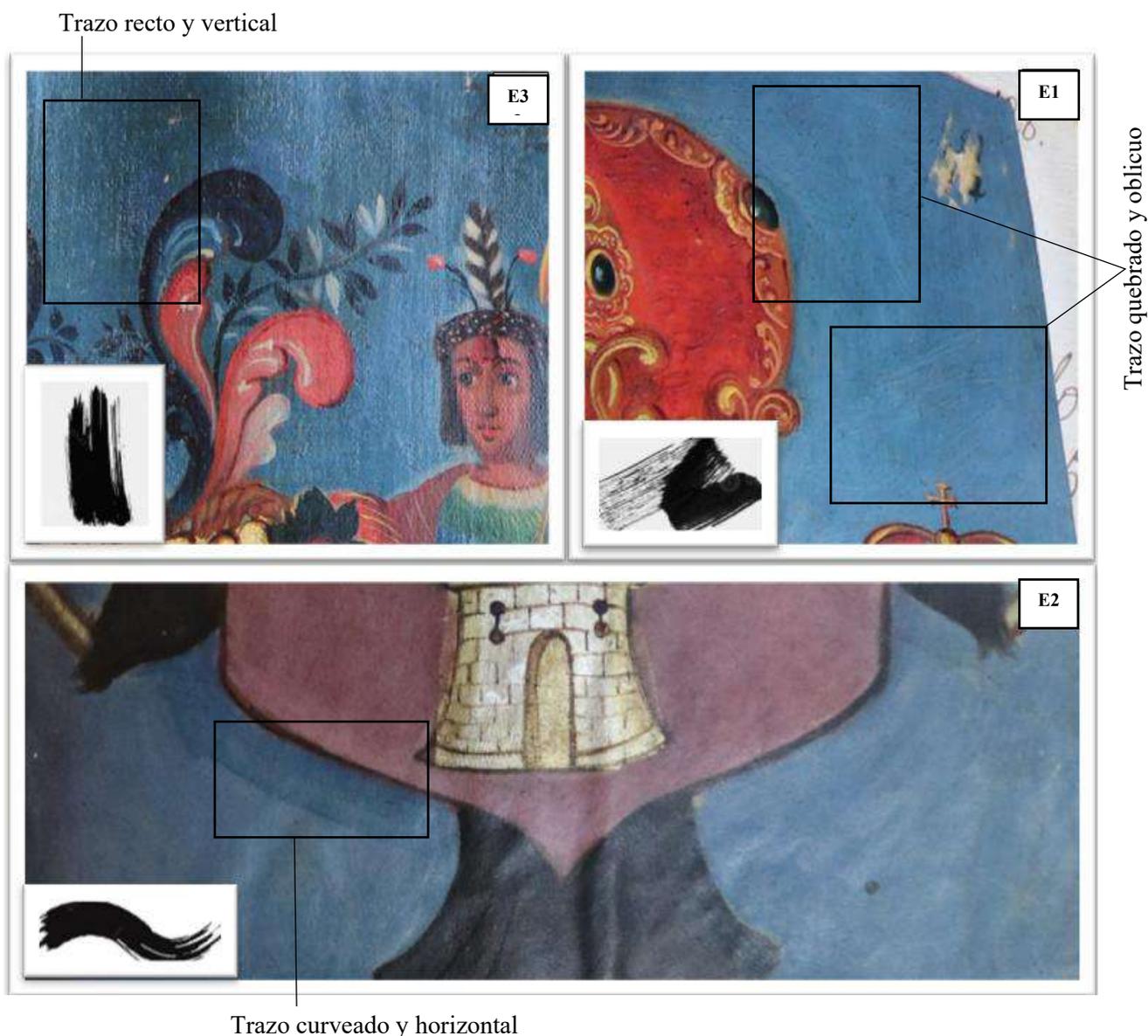
En la Figura.66, los puntos de análisis (Am6, Am7, Am8, Am9, Am20, Am22) del escudo 2 y (Am11, Am24, Am26) del escudo 3 presentan un dorado de oro característico brillante y luminoso observado en la Figura. 65 y los anexos (Anexo 32 y 33) por medio de la toma de imágenes de la Microscopia Óptica.

Como se mencionó anteriormente este dorado de polvo se obtenía de la molienda de láminas de oro y la preparación con agua y goma arábiga, se usaba como decoración en pequeños detalles representativos de obras artísticas, como en lienzos, telas y el papel. Los escudos de armas estudiados también presentan elementos heráldicos importantes como figuras que representan el linaje de una persona o su casa (Letona, 2004, Zamora, 2007).

Uno de los artistas del siglo XVIII que utilizó el dorado de oro fue Thomas Gainsborouhgh.

## 5.8 Análisis de trazo del artista

En la pintura con tinta, los artistas utilizan una variedad de trazos o pinceladas para lograr diferentes efectos y expresiones en sus obras; por lo que cada uno se caracteriza y diferencia por su propio estilo de trazo. En la Figura. 67 se observan los diferentes tipos de trazos (Marmanillo Morales, 2019) al aplicar el color azul en el fondo de cada escudo.



**Figura 67:** Análisis del trazo o estilo (1) escudo 1, (2) escudo 2 y (3) escudo 3 del libro “Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Tupac Amaru II”

La Figura.67 mostró el fondo azul de los tres escudos de armas con diferentes tipos de trazos. En la imagen (E1) se observa un tipo de trazo quebrado y oblicuo en el fondo azul superior, en la imagen (E2) el trazo es de forma curveada y horizontal en parte inferior y en la imagen (E3) el tipo de trazo es recto y vertical en la parte superior. Esto permite afirmar que los escudos fueron probablemente elaborados por diferentes artistas o por más de un solo autor.

## 5.9 Resumen del análisis global de los tres escudos de armas

Considerando todos los aspectos analizados de los tres escudos, se puede resumir indicando que la composición elemental del color azul reflejó la composición química de dos diferentes pigmentos en los tres escudos de armas. El escudo 1 es rico en azul de Prusia, sin embargo, también presenta azurita en muy pocas cantidades, el escudo 2 también contiene azul de Prusia, aunque en cantidad menor comparado al escudo 1, en este escudo también se puede apreciar la azurita en muy poca cantidad y el escudo 3 en comparación del escudo 1 y 2, es el que presenta mayor contenido de azul de Prusia y también un mayor contenido de azurita.

Respecto a la composición elemental del amarillo la composición química también nos indicó la presencia de dos diferentes pigmentos presentes en los escudos. El escudo 1 es rico en contenido de limonita y oropimente, el escudo 2 es rico en contenido de oropimente al igual que el escudo 1, sin embargo, el contenido de limonita es poco, el escudo 3 presenta mayor contenido de oropimente y limonita en comparación con el escudo 1 y 2, adicionalmente, el escudo 2 (1545) y el escudo 3 (sin fecha en el escudo, pero perteneciente a la casa Betancur) contienen oro. En el diagrama de elementos mayoritarios, intermedios y minoritarios se observó la diferencia de concentraciones ppm, por otro lado el análisis estadístico “Prueba F” confirmó que las concentraciones (ppm) de los elementos que componen los pigmentos de la tinta azul (Fe, Cu) y amarilla (As, S, Fe) son diferentes en cada punto de análisis y en cada escudo, algunos varían más de concentración en comparación con otros, es por ello que algunos puntos de análisis fueron aceptados por la Prueba F y otros rechazados en el promedio de cada elemento analizado. ANOVA y Tukey también reafirmaron la diferencia de los tres escudos de armas en base al uso de las concentraciones ppm (promedio) de los elementos que conforman los pigmentos de la tinta azul (Fe, Cu) y la tinta amarilla (As, S, Fe), concluyendo también que no todos los escudos son iguales

en cuanto a la utilización de los materiales. El análisis del color por escala Munsell identificó que el tono, luminosidad y saturación de los pigmentos de patrones contemporáneos son semejantes a los pigmentos de los escudos de armas. El análisis multibanda bajo luz UV e IR corroboró la semejanza entre los patrones contemporáneos y los escudos de armas y el análisis por Microscopia Óptica mostró la presencia de un amarillo brillante relacionado con el oro en el escudo 2 y el escudo 3, así como también demostró el estilo del artista al aplicar las tintas y la presencia de partículas de pigmentos en la tinta azul y amarilla en algunos puntos de análisis. En el análisis del trazo o estilo del artista mostró que el trazo en cada escudo es diferente, por lo que se presumiría, que los escudos fueron hechos por más de un solo autor.

## Conclusiones

1. Los resultados cualitativos y semicuantitativos de la espectrometría de fluorescencia de rayos X de los tres escudos de armas del Libro “Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Tupac Amaru II”, mostraron cualitativamente que las líneas de energía de cada elemento confirmaron la presencia de: S, Fe, Cu, Pb, As, Ca, K en la tinta azul y S, Fe, Cu, Pb, As, Hg, Ca, Au y K en la tinta amarilla. El análisis semicuantitativo evidenció que las concentraciones de los elementos en ambas tintas son diferentes, la tinta azul del escudo 1 (E1) solo presentó elementos intermedios (Fe, Cu, Ca, K) y minoritarios (S y Pb), el escudo 2 (E2) mostró elementos mayoritarios (S, Pb, Ca) y minoritarios (Fe, Cu, K), el escudo 3 (E3), mayoritarios (Fe, Cu, K), intermedios (S, Pb) y minoritario al (Ca).

Con respecto a los elementos presentes en la tinta amarilla el (E1) solo mostró elementos intermedios (S, Fe, As, K) y minoritarios (Pb, Ca), el (E2) mayoritarios (Ca, K) intermedios (Pb, Au) y minoritarios (S, Fe, As), el E3 mayoritarios (S, Pb, Fe, As) intermedios (Ca, Au) y minoritario al (K).

Por otro lado, las pruebas estadísticas F, ANOVA y Tukey demostraron que, si existe diferencia significativa al 95% de confianza en las concentraciones de las tintas azul y amarilla, en cada escudo y también entre los tres escudos de armas.

2. Los espectros de fluorescencia de rayos X, obtenidos *in situ* de la tinta azul y amarilla de los tres escudos permitieron deducir que los tres escudos de armas contienen tinta azul a partir de la combinación de dos pigmentos: azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ; mientras que la tinta amarilla es una mezcla de dos pigmentos: el oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) y limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; sin embargo, en el escudo 2 y escudo 3 existe aplicaciones doradas

que contienen oro. Adicionalmente, la tinta verde en el escudo 3 estaría relacionado con el pigmento verde Schele ( $\text{CuHAsO}_3$ ).

La precisión y exactitud del análisis fue verificada al analizar los estándares NIST 2711a, NIST 2710a y NIST 1646a, encontrándose los valores más exactos para Fe ( $24200 \pm 125$ ) ppm y Ca ( $26903 \pm 194$ ) ppm en el NIST 2711a y para el Fe ( $48609 \pm 262$ ) ppm, Cu ( $3416 \pm 25$ ) ppm, As ( $1787 \pm 18$ ) ppm y Ca ( $5289 \pm 102$ ) ppm en el NIST2710a, por último, para el Fe ( $15834 \pm 83$ ) ppm y Ca ( $3779 \pm 58$ ) ppm en el NIST 1646a.

Entre los tres estándares NIST, la mayor precisión fue para el Cu (0%).

3. Al comparar la composición química obtenida por XRF, de las tintas azul y amarilla de los tres escudos de armas, se encontró que estas se asemejan a los patrones contemporáneos evaluados. Además, el análisis Multibanda de imagen bajo luz UV e IR también corroboró la presencia de los mismos pigmentos azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y limonita  $\text{FeO}(\text{OH})$  en los patrones contemporáneos y los escudos de armas.
4. A través del análisis del color con la escala Munsell en base al tono, luminosidad y saturación se atribuyó una codificación a los patrones de pigmentos contemporáneos y los escudos de armas. El pigmento azul de Prusia contemporáneo y el color azul Az14 del escudo 1 corresponden a la codificación 7.5 B 4/28; el pigmento azurita contemporáneo y el color azul Az18 del escudo 2 al código 5B 5/22. Finalmente, el pigmento limonita contemporáneo y el color amarillo Am11 al código 5YR 8/18. Asimismo, las imágenes de Microscopía Óptica enseñaron un color amarillo brillante característico del Au en el escudo 2 de Am6, Am7, Am8, Am9, Am20, Am22 y en el escudo 3 de Am11, Am24, Am26 también se observaron partículas rojas y azules sobre la tinta amarilla no brillante, en Am1 y Am19 del escudo 1

partículas de azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y probablemente rojo bermellón (HgS) relacionadas con el estilo del artista al aplicar las tintas. En el color azul, en Az5 del escudo 1 y en Az6, Az18 del escudo 2 se observó la mezcla de la tinta azul con un pigmento blanco probablemente el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que actúa como carga o relleno para atenuar el color. De igual modo, se visualizó la presencia de partículas amarillas sobre la tinta azul. En Az17 del escudo 1, Az18 del escudo 2 y Az14 del escudo 3 se vieron partículas de oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). El trazo del color azul en el fondo de imagen de los tres escudos de armas es diferente, así en el escudo 1 es quebrado y oblicuo en la parte superior, el escudo 2 es curvado y horizontal en la parte inferior y por último en el escudo 3 es recto y vertical en la parte superior. Lo que demuestra, diferencia en el manejo y dominio del pincel al preparar y aplicar las tintas. Finalmente, las tintas azul y amarilla de los tres escudos de armas habrían sido elaborados con los pigmentos usados con frecuencia en el año 1700 siglo (XVIII) que es el caso del pigmento verde Schele (1775) y no pertenecerían a los años 1544 y 1545 (siglo XVI) como se indica en el texto de los escudos. También se tiene indicios de que fueron elaborados por más de un solo autor ya que el estilo y trazo del artista al aplicar las tintas es diferente en los tres escudos, por lo que se confirma que estos escudos fueron mandados a ser elaborados en el periodo del litigio entre Tupac Amaru II y la familia de Betancur en 1779, sin embargo el escudo 1 y 2 habrían sido hechos unos años antes en el tiempo de Manuela Tupac Amaru Arce alrededor de 1688 para tener pruebas de su derecho a la sucesión del Marquesado de Oropesa, porque también poseen la composición química que los relacionan.

### **Recomendaciones**

1. Se recomienda el uso del espectrómetro de fluorescencia de rayos X portátil para el estudio de manuscritos históricos, ya que este equipo es portátil, y facilita el transporte donde la muestra se ubique, es adecuado para este tipo de estudios por ser poco invasivo.
2. Es recomendable hacer uso de análisis estadísticos como Prueba F, ANOVA y Tukey para examinar, comprender y corroborar los resultados de datos como concentraciones ppm de diferentes elementos a estudiar.
3. Otra técnica espectroscópica que también se recomienda utilizar es la Espectroscopía Raman que es particularmente útil para analizar la composición química de materiales, incluidos pigmentos, sin dañar la muestra.
4. Se recomienda realizar una selección de documentos iluminados que por naturalidad se desprenden algunos retazos de la misma por estar almacenados mucho tiempo, sugerir continuar investigaciones empleando técnicas de estudio más avanzadas, haciendo uso de equipos como FTIR, LIBS, UV, técnicas de análisis como cromatografía de gases y espectroscopía de masas.

## Referencias bibliográficas

- Lopez Acevedo. (2022). Mineralogical and geochemical identification of ferruginous mud used in obtaining “black dye”, coming from Mexico, Peru, Chile and Mali. *Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural*, 116, 139-151. <https://doi.org/10.29077/bol.2022.116.lopezacevedo>.
- Adami, G., Gorassini, A., Prenesti, E., Crosera, M., Baracchini, E., & Giacomello, A. (2016). Micro-XRF and FT-IR/ATR analyses of an optically degraded ancient document of the Trieste (Italy) cadastral system (1893): A novel and surprising iron gall ink protective action. *Microchemical Journal*, 124, 96-103. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.07.020>.
- Asunción, Josep. (2022). *Artes & Oficios. El papel: Técnicas y métodos tradicionales de elaboración*. Parramón Paidotribo, pag.1-16.
- Anderson, D. R., Sweeney, D. J., Williams, T. A., Roa, M. D. C. H., & Álvarez, T. L. (2001). *Estadística para administración y economía* (No. 311 A54Y). International Thomson.
- Moya, Margarita San Andrés, & Sancho, N. (2010). Alquimia: Pigmentos y colorantes históricos. *Anales de Química de la RSEQ*, (1), 58-65.
- Arizmendi, L. G. (2019). Modulación del fenómeno de resistencia a múltiples fármacos, por la acción de los compuestos fenólicos, galato de etilo y ácido tánico en células de carcinoma hepatocelular. <http://riaa.uaem.mx/xmlui/handle/20.500.12055/426>
- Barat, Blanca Ramírez, Gómez, Sonia Santos, Moya, Margarita San Andres, & Báez, M. Isabel. (2002). Identificación del tipo de amarillo de plomo y estaño utilizado en muestras pictóricas de la escuela española primeros resultados. In *Conservación del Patrimonio, evolución y nuevas perspectivas: actas del I Congreso del GEIIC Valencia, España 25, 26 y 27 de noviembre de 2002* (pp. 344-348). EL Grupo Español del IIC (International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works).
- Barba, Luis. (1985). Sugerencias para el mejor empleo de los datos de color Munsell. *Antropológicas*, 3, 98-107.
- Barrow, W. (1948). Black Writing Ink of the Colonial Period. *The American Archivist*, 11(4), 291-307. <https://doi.org/10.17723/aarc.11.4.903256p5lp2g3354>.

- Belda Lido. (2014). La técnica de la brocatería en las pinturas de la escuela cuzqueña. <https://riunet.upv.es/handle/10251/39559>, 54- 56.
- Beneyto Lozano, A. I. (2011). Los manuscritos ilustrados de la Biblioteca de la Junta. *Sharq Al-Andalus*, 19. <https://doi.org/10.14198/ShAnd.2008-2010.19.07>, 8-12.
- Berges Castanera, J., & Anzano Lacarte, J. M. (2017). Cuantificación de lantánidos en compuestos de coordinación y matrices porosas mediante técnicas láser. Universidad de Zaragoza. <https://zaguan.unizar.es/record/64249>.
- Biddle, M. (2011). Inks in the Islamic Manuscripts of Northern Nigeria Old Recipes, Modern Analysis and Medicine. *Journal of Islamic Manuscripts*, 2(1), 1-35. <https://doi.org/10.1163/187846411X566869>.
- Boschín, María Teresa, Seldes, Alicia Marta, Maier, Marta, & M. Casamiquela, R. (2013). Análisis de las fracciones inorgánica y orgánica de pinturas rupestres y pastas de sitios arqueológicos de la Patagonia Septentrional argentina. *Zephyrus*, 55, 183–198. Recuperado a partir de <https://revistas.usal.es/uno/index.php/0514-7336/article/view/9753>.
- Cahill, David P. (2003). Primus inter pares. La búsqueda del Marquesado de Oropesa camino a la Gran Rebelión (1741-1780). *Revista andina*, 37, 9-52.
- Calleja García, Javier. (2014). Recubrimiento de acero mediante derivados del ácido tánico. <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/27882>.
- Wright Carr, D. C. (2011). La tinta negra, la pintura de colores: Los difrasismos metafóricos translingüísticos y sus implicaciones para la interpretación de los manuscritos centromexicanos de tradición indígena. *Estudios de cultura náhuatl*, 42, 285-298.
- Cosentino, A., & Stout, S. (2014). Photoshop and multispectral imaging for art documentation. *e-Preservation Science*, 11, 91-98.
- Crespo, & Pillacela-Chin, L. (2020). Dibujos y pinturas de Hokusai. 263-267. 2016, X Congreso online sobre Turismo y Desarrollo / VI simposio virtual Internacional Valor y Sugestión del Patrimonio Artístico y Cultural. Universidad de Málaga, Grupo Eumed.net.

- Criado Vega, T. (2015). Una receta de tinta de escritura procedente del archivo de la Casa de Alba. *Historia. Instituciones. Documentos*, 42, 111-128. <https://doi.org/10.12795/hid.2015.i42.04>.
- Cruz, Antonio J. (2009). Entre a tradição e a modernidade: Os pigmentos ao dispor dos artistas e o conhecimento sobre esses materiais em Portugal no início do século XX. *Estudos de Conservação e Restauro*, 1, Article 1. <https://doi.org/10.34618/ecr.1.3168>.
- Cruz, O. L., Sánchez-Navas, A., & Velilla, N. (2018). Mineralogía de pigmentos históricos. Técnicas de estudio de materiales pictóricos inorgánicos. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 26(3), 315-315.
- Cuevas, Ariadna Mendoza, Jiménez, M. C., & Portal, A. Q. (2009). Identificación de tintas metalogálicas en manuscritos históricos mediante análisis no destructivo combinado de espectrometría fluorescencia de rayos xy ultravioleta-visible. *Revista Cubana de Química*, 21(1), 38-45.
- Derkacheva, O. Yu. (2015). Determination of Cellulose Fiber Structure Using IR Reflectance Spectroscopy of Paper. *Journal of Applied Spectroscopy*, 81(6), 1037-1043. <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0047-6>.
- Díaz Hidalgo, Rafael Javier. (2020). Experimentación arqueológica de recetas científico técnicas de la Península Ibérica (siglos XIV-XVI). <http://helvia.uco.es/xmlui/handle/10396/20413>. 36-40.
- Doerner, Max & Reverte, P. (1965). Los materiales de pintura y su empleo en el arte.85-90.
- Doménech-Carbó, M.-T., Doménech-Carbó, A., Osete-Cortina, L., & Saurí-Peris, M.-C. (2006). A Study on Corrosion Processes of Archaeological Glass from the Valencian Region (Spain) and its Consolidation Treatment. *Microchimica Acta*, 154(1), 123-142. <https://doi.org/10.1007/s00604-005-0472-y>.
- Domínguez Soto, J. M., Román Gutiérrez, A. D., Prieto García, F., & Acevedo Sandoval, O. (2012). Sistema de Notación Munsell y CIELab como herramienta para evaluación de color en suelos. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, 3(1), 141-155.
- Durán Domínguez, Guadalupe, Arjonilla-Álvarez, María, Ruiz-Conde, Antonio, & Sánchez Soto, Pedro J. (2007). La interdisciplinariedad en la conservación de los bienes culturales: Análisis de muestras de pigmentos afectados de cambios degenerativos. *La conservación infalible: De la teoría a la realidad*,

2007, ISBN 84-611-9943-X, págs. 387-396, 387-396.

<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3098888>.

Esquivel, P. J. G., & Paola Johanna Gallegos. (2016). Cambios de color sobre dientes, al ser sumergidos en café, té y vino tinto después de un aclaramiento dental en diferentes concentraciones.

Gatti, Romina. (2020). Estudios iconográficos y materiales para la restauración del Cristo de la Paciencia de la Iglesia San Ignacio de Loyola. <http://ri.unsam.edu.ar/handle/123456789/1855>.

Gómez López, M. del C. (2021). Instrumentación portátil en el estudio del Patrimonio Histórico-Artístico. <http://crea.ujaen.es/jspui/handle/10953.1/14574>.

Guacho Pachacama. (2022). Repositorio Digital: Caracterización de los materiales constitutivos y de la tecnología de producción de las iluminaciones y pergamino en libros corales, mediante el uso combinado de técnicas analíticas exploratorias FRX, AM y semidestructivas MEB-EDX, FTIR-ATR, CG-FID. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/26672>.

Guerrero, Alba, & Silva, Juana. (2023). Caracterización de materiales en fotografías a la albúmina del álbum de memorias de Calouste Sarkis Gulbenkian. *Conservar Património*, 43, 8-24. <https://doi.org/10.14568/cp26220>.

Gutiérrez Samanez, J. A. (2004). El arte popular Cusqueño.

<http://documentacion.cidap.gob.ec:8080/handle/cidap/1503>.

Hurst, H. (2005). San Bartolo, Petén: técnicas de pintura mural del Preclásico Tardío. In *\*XVIII Simposio de Investigaciones Arqueológicas en Guatemala\** (pp. 639-646). Ciudad de Guatemala: Museo Nacional de Arqueología y Etnología, Ministerio de Cultura y Deporte, Instituto de Antropología e Historia y Asociación Tikal.

Karydas, A. G. (2007). Application of a Portable XRF Spectrometer for the Non-Invasive analysis of Museum Metal Artefacts. *Annali Di Chimica*, 97(7), 419-432. <https://doi.org/10.1002/adic.200790028>.

Letona, A. C. L. (2004). Preparaciones, Dorado y policromía de los retablos en madera. *Retablos: Técnicas, materiales y procedimientos*, pag.8-12.

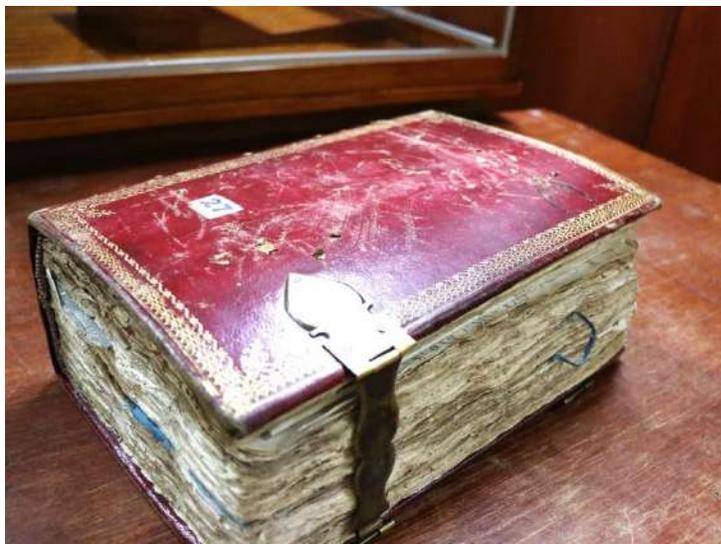
- Llevadias Alòs, Anna. (2015). Laminación manual. Análisis de resultados de pruebas en papel prensa. <https://diposit.ub.edu/dspace/handle/2445/100066>.
- López Montes, Ana, Reyes Pérez, A., Blanc García, M. del R., Espejo Arias, T., Calero Castillo, A. I., Martínez Domingo, M. Á., & Valero Benito, E. M. (2022). Evolución en la identificación de materiales en documentos gráficos y su interpretación desde el análisis puntual al metadato. *Boletín de la ANABAD*, 72(3), 109-128.
- López Jácome, L. E., Hernández-Durán, M., Colín-Castro, C. A., Ortega-Peña, S., Cerón-González, G., & Franco-Cendejas, R. (2014). Las tinciones básicas en el laboratorio de microbiología.
- Mantler. (2000). X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology—Mantler—2000—X-Ray Spectrometry—Wiley Online Library. [https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/\(SICI\)1097-4539\(200001/02\)29:1%3C3::AID-XRS398%3E3.0.CO;2-O](https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/(SICI)1097-4539(200001/02)29:1%3C3::AID-XRS398%3E3.0.CO;2-O).
- Marmanillo Morales, Trilce. (2019). Representación de la Arquitectura Barroco-Andina de Cajamarca en una Obra Pictórica de Tendencia Impresionista. Superintendencia Nacional de Educación Superior Universitaria SUNEDU. <https://renati.sunedu.gob.pe/handle/sunedu/724546>
- Mayer, Ralph. (2005). *Materiales y técnicas del arte* (Vol. 28). Ediciones Akal. [books.google.com](https://books.google.com)
- Méndez. (2018). (PDF) Tabla Munsell: Teoría Y Practica. [https://www.researchgate.net/publication/328429023\\_Tabla\\_Munsell\\_Teoria\\_y\\_Practica](https://www.researchgate.net/publication/328429023_Tabla_Munsell_Teoria_y_Practica).
- Mendoza Cuevas, Ariadna, & Nazco Torres, J. (2009). Exámenes para atribución de «porcelanas Sevres» por fluorescencia de rayos X en museos habaneros. *Nucleus*, 46, 11-20.
- Mounier, Aupetit. (2014). Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of medieval miniatures materials *Heritage Science*. <https://link.springer.com/article/10.1186/s40494-014-0024-z>.
- Moya, Margarita San Andrés, & Roja, José Manuel de la Roja (2009). El color y su significado en los documentos cartográficos del Cuerpo de Ingenieros Militares del siglo XVIII. *Ge-conservacion*, 141-146. <https://doi.org/10.37558/gec.v0i0.67>.

- Navarro. (2017). Pruebas estadísticas utilizadas en revistas odontológicas de la red SciELO. [https://scielo.isciii.es/scielo.php?pid=S0213-12852017000100004&script=sci\\_arttext](https://scielo.isciii.es/scielo.php?pid=S0213-12852017000100004&script=sci_arttext).
- Negreira, Eugenia Verónica (2015). El color en la imagen: Una relación del pasado - presente y futuro. Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos, 54, 177-194.
- Obrutsky, AE y Acosta, D. (junio de 2003). Reflectografía infrarroja, una técnica de END para el diagnóstico de imágenes. En 3ra Conferencia Panamericana de Ensayos No Destructivos-PANNDT, Río de Janeiro, Brasil.
- Pedrola, Roma. (1998). Materiales\_procedimientos y técnicas pictóricas 2as\_2 2019.indd.
- Peiro Prades, Sara. (2015). Metodología de análisis de las tintas ferrogálicas.
- Quinga Suntaxi, Magaly Lorena, (2018). Caracterización y determinación de la estabilidad del fijador de tintas ferrogálicas (Dop-Poliestireno) [bachelorThesis, Quito: UCE]. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/15157>.
- Quispe Moscoso, Miriam (2021). Análisis elemental de las tintas roja, azul y amarilla usadas en el manuscrito del árbol genealógico de Túpac Amaru II, siglo XVIII.
- Rodríguez Simón, L. R. (1999). Exámen técnico-científico de una obra del pintor granadino del siglo XVII Juan de Sevilla: «Jesucristo dicta las Reglas a San Francisco». revista PH, 76. <https://doi.org/10.33349/1999.27.805>.
- Rowe, John Howland (1982). Genealogía y rebelión en el siglo XVIII. *Histórica*, 6(1), 65-85. <https://doi.org/10.18800/historica.198201.004>.
- Ruivalcaba. (2023). Andrea. [https://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas\\_equipos/xrf.html](https://www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/xrf.html)
- Sánchez, 2023; Tabla VI- Valores criticos para la prueba Tukey.
- Sandalinas, Carmen (2004). Lead–Tin–Antimony Yellow—Historical Manufacture, Molecular Characterization and Identification in Seventeenth-Century Italian Paintings: Studies in Conservation: Vol 49, No 1. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/sic.2004.49.1.41>.
- Saurí Peris. (2007). Desarrollo de métodos voltamperométricos para la identificación de pigmentos en objetos artísticos y arqueológicos. <https://roderic.uv.es/handle/10550/14976>.

- Serra. (2023). Cómo describir un color en notación Munsell y NCS (Natural Color System)—PDF Descargar libre. <https://docplayer.es/174427619-Como-describir-un-color-en-notacion-munsell-y-ncs-natural-color-system.html>.
- Simón. (1999). Exámen técnico-científico de una obra del pintor granadino del siglo XVII Juan de Sevilla: «Jesucristo dicta las Reglas a San Francisco» revista PH. <https://www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/805>.
- Suito, Rodrigo Beltran. (2012). Sorprendentemente verdes: El cobre y sus pigmentos. *Revista de Química*, 26(1-2), 13-15.
- Vázquez Cristina, Albornoz Ana, Hajduk Adán, María Ana, & Boeykens Susana. (2010). Patrimonio rupestre en el alero El Maqui, Valle Encantado, Patagonia: Caracterización química inorgánica de pigmentos (pp. 225-232).
- Vicent, Vicente de Cadenas. y. (1994). *Fundamentos de heráldica: (Ciencia del blasón)*. Ediciones Hidalguia.
- Zamora. (2007). Materiales y técnicas de dorado a través de las antiguas fuentes documentales revista PH. <https://www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/2316>.
- Zamorano, Gemma María, Contreras. (2015). La tinta de escritura en los manuscritos de archivo valencianos, 1250-1600. Análisis, identificación de componentes y valoración de su estado de conservación [Http://purl.org/dc/dcmitype/Text, Universidad de València]. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=74105>.
- Zuñiga Arque, Kelly. (2018). Estudio de la Composición química de la tinta de partituras del siglo XVI, Libro "Canto coral"- Archivo arzobispal del cusco, pag 24-32.

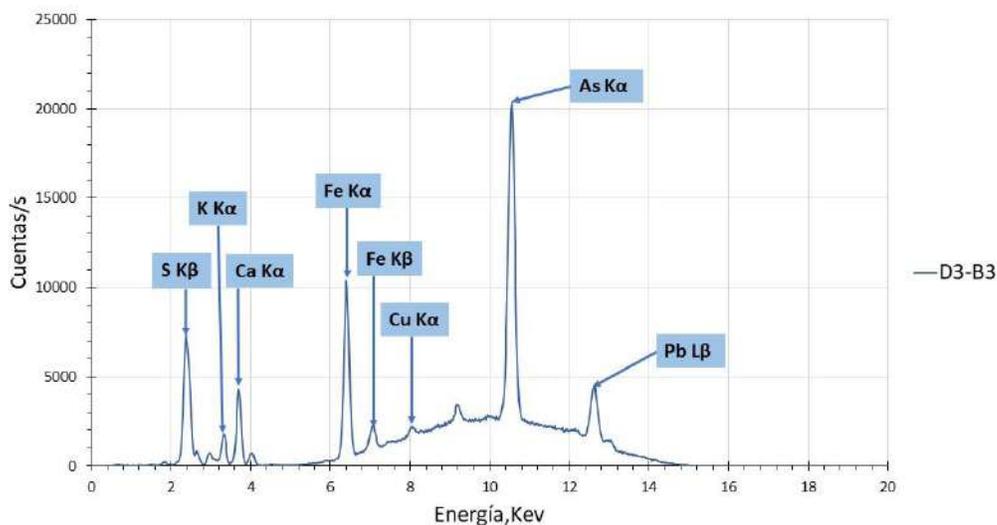
## Anexos

### Anexo 1: Primer Libro de la Colección de Diego Felipe de Betancur y Tupac Amaru I



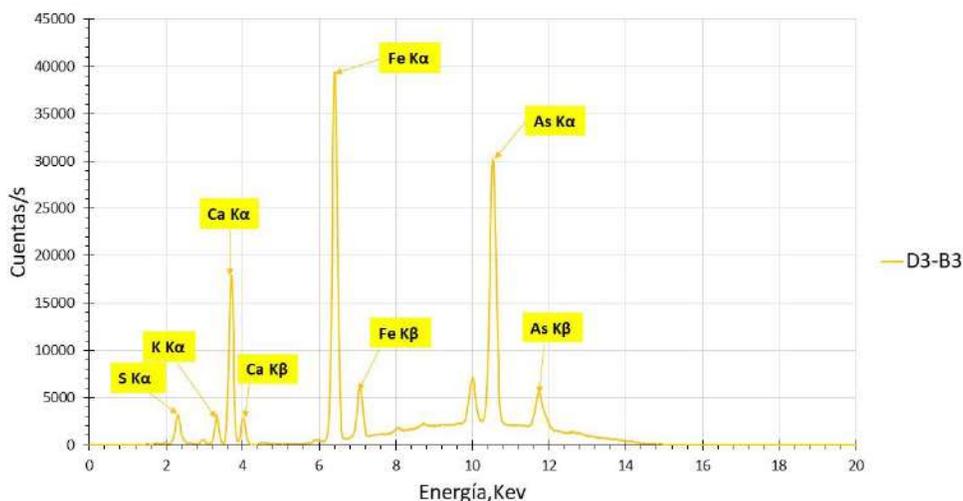
**Nota:** Libro de la colección Betancur en imagen frontal con una sola cerradura de metal bronce.

**Anexo 2:** Espectro de la tinta azul (Az3) del escudo 1, bean 3 y los respectivos elementos importantes encontrados.



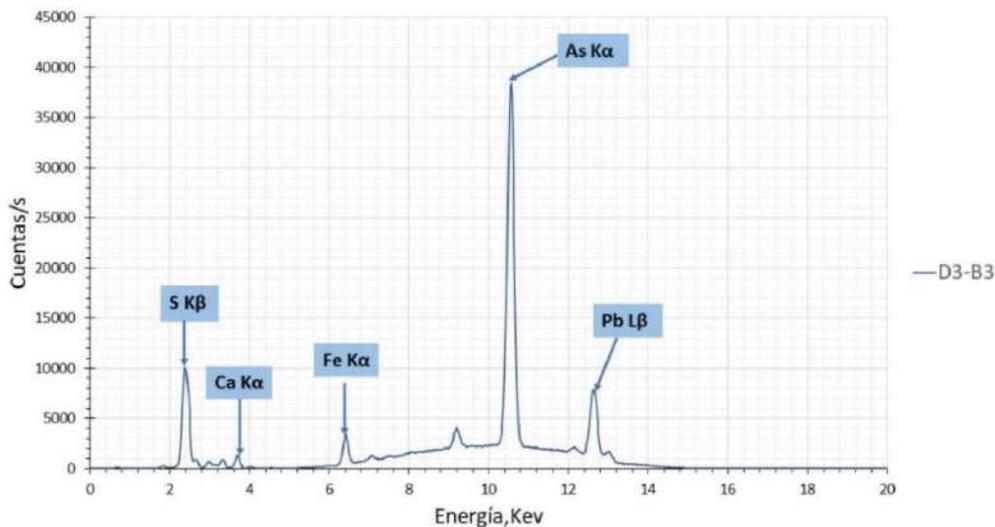
En el espectro del punto de análisis Az3 disparo 3 bean 3 se identificaron las líneas espectrales con un Kβ (2.3 KeV) del S; Kα (3.3 KeV) del K; Kα (3.6 KeV) del Ca; Kα (6.4 KeV) y Kβ (7.0 KeV) del Fe; Kα (8.0 KeV) del Cu; Kα (10.5 KeV) del As; Lβ (12.6 KeV) del Pb.

**Anexo 3:** Espectro de la tinta amarilla (Am4) del escudo 1, bean 3 con los diferentes elementos importantes encontrados.



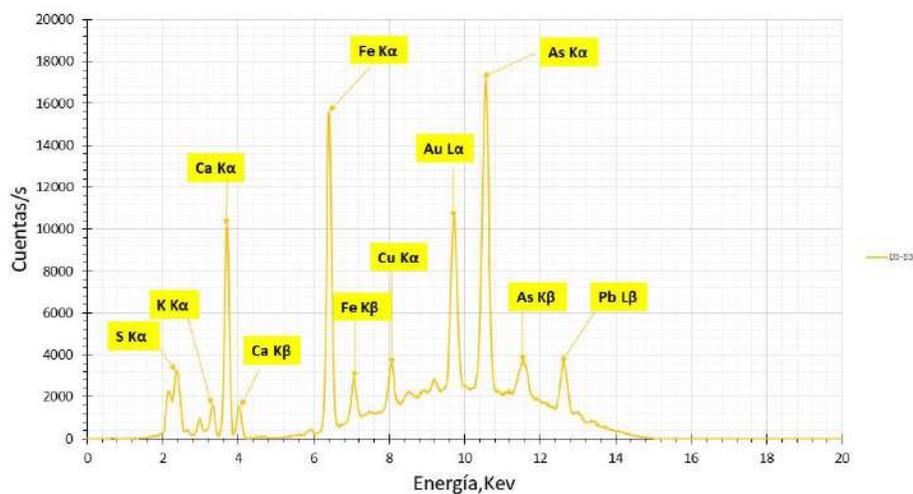
En el espectro del punto de análisis Am4 disparo 3 bean 3 se identificaron las líneas espectrales con un  $K\alpha$  (2.3 KeV) del S;  $K\alpha$  (3.3 KeV) del K;  $K\alpha$  (3.6 KeV) del Ca;  $K\alpha$  (6.4 KeV) y  $K\beta$  (7.1 KeV) del Fe;  $K\alpha$  (10.5 KeV) del As;  $L\beta$  (12.6) del plomo.

**Anexo 4:** Espectro de la tinta azul (Az9) del escudo 2, bean 3 y sus elementos importantes encontrados.



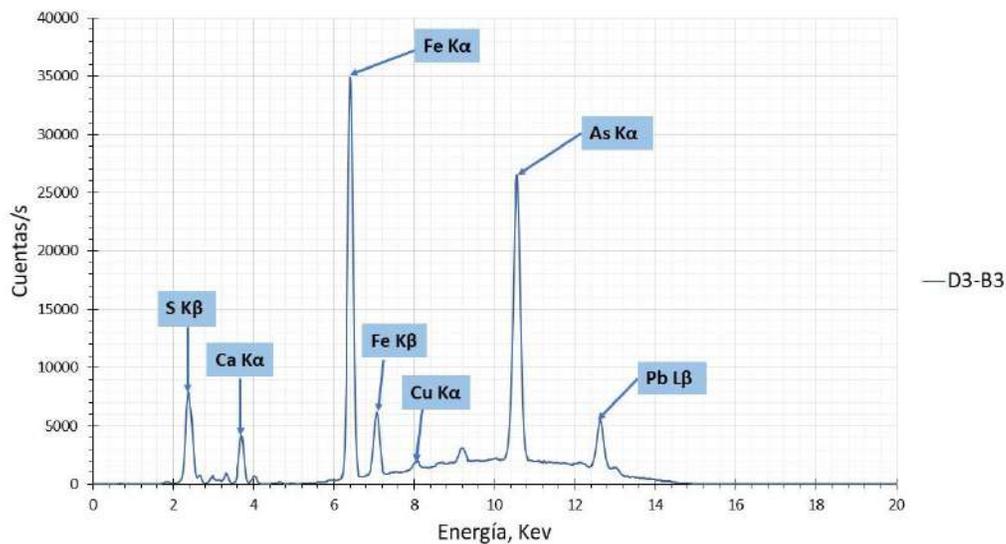
En el espectro del punto de análisis Az9 disparo 3 bean 3 se identificaron las líneas espectrales con un  $K\beta$  (2.3 KeV) del S;  $K\alpha$  (3.3 KeV) del K;  $K\alpha$  (3.6 KeV) del Ca;  $K\alpha$  (6.4 KeV) y  $K\beta$  (7.0 KeV) del Fe;  $K\alpha$  (8.0 KeV) del Cu;  $K\alpha$  (10.5 KeV) del As;  $L\beta$  (12.6 KeV) del Pb.

**Anexo 5:** Espectro de la tinta amarilla (Am9) del escudo 2, bean 3 con los diferentes elementos importantes encontrados.



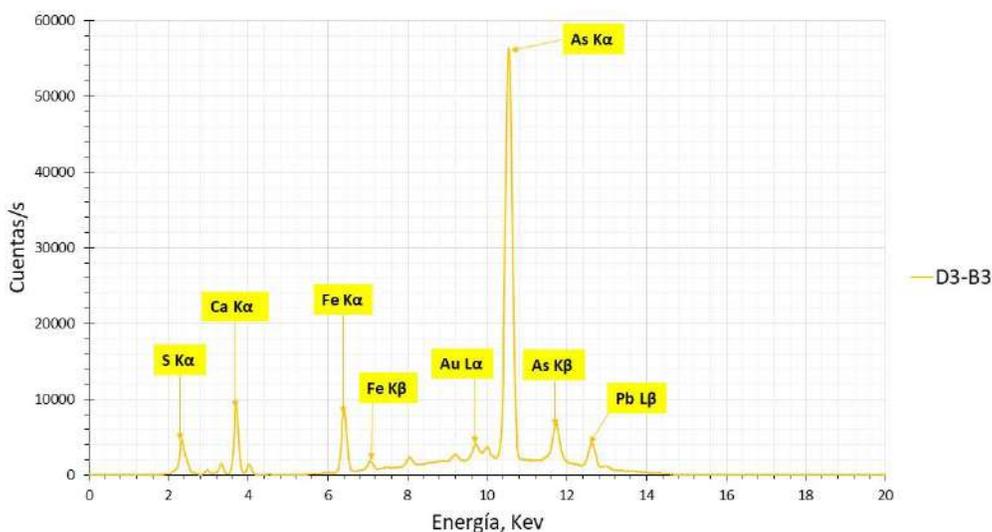
En el espectro del punto de análisis Am9 disparo 3 bean 3 se identificaron las líneas espectrales con un Kα (2.3 KeV) del S; Kα (3.3 KeV) del potasio; Kα (3.6 KeV) del Ca; Kα (6.4 KeV) y Kβ (7.1 KeV) del Fe; Kα (8.0 KeV) del Cu; Lα (9.7 KeV) del Au; Kα (10.5 KeV) y Kβ (11.7 KeV) del As; Lβ (12.6) del plomo.

**Anexo 6:** Espectro de la tinta azul (Az15) del escudo 3, bean 3 y sus elementos importantes encontrados.



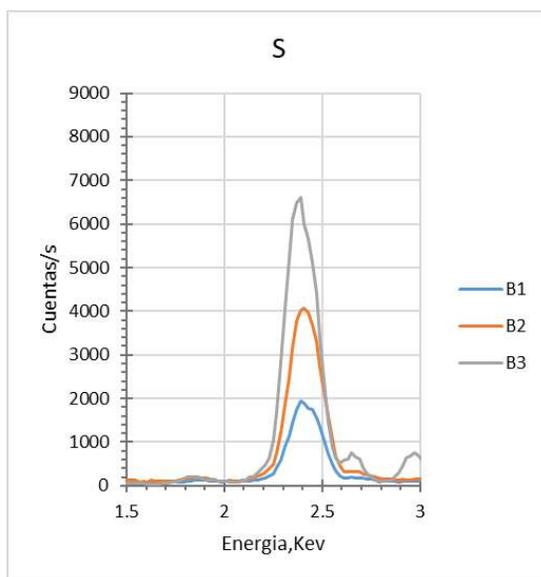
En el espectro del punto de análisis Az15 disparo 3 bean 3 se identificaron las líneas espectrales con un Kβ (2.3 KeV) del S; Kα (3.6 KeV) del Ca; Kα (6.4 KeV) y Kβ (7.0 KeV) del Fe; Kα (8.0 KeV) del Cu; Kα (10.5 KeV) del As; Lβ (12.6 Kev) del Pb.

**Anexo 7:** Espectro de la tinta amarilla (Am13) del escudo 3, bean 3 y sus elementos importantes encontrados.



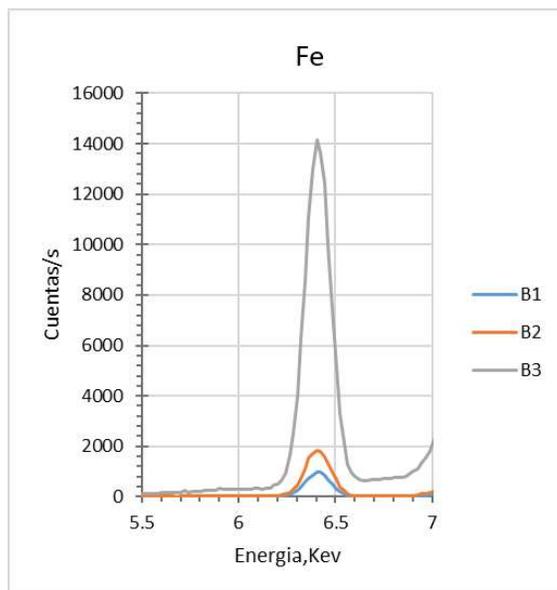
En el espectro del punto de análisis Am13 disparo 3 bean 3 se identificaron las líneas espectrales con un  $K\alpha$  (2.3 KeV) del S;  $K\alpha$  (3.6 KeV) del Ca;  $K\alpha$  (6.4 KeV) y  $K\beta$  (7.1 KeV) del Fe;  $L\alpha$  (9.7 KeV) del Au;  $K\alpha$  (10.5 KeV) y  $K\beta$  (11.7 KeV) del As;  $L\beta$  (12.6) del plomo.

**Anexo 8:** Espectro de la tinta azul (Az2), elemento azufre del escudo 1 con sus tres disparos (B1, B2, B3)



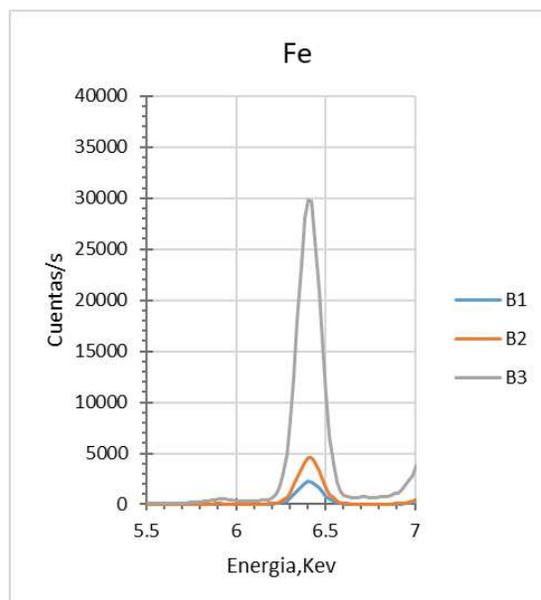
En el espectro de Az2 se identificó la lineal espectral  $K\alpha$  (2.3 KeV) del S.

**Anexo 9:** Espectro de la tinta azul (Az2), elemento hierro del escudo 1, bean 1, bean 2, bean 3.



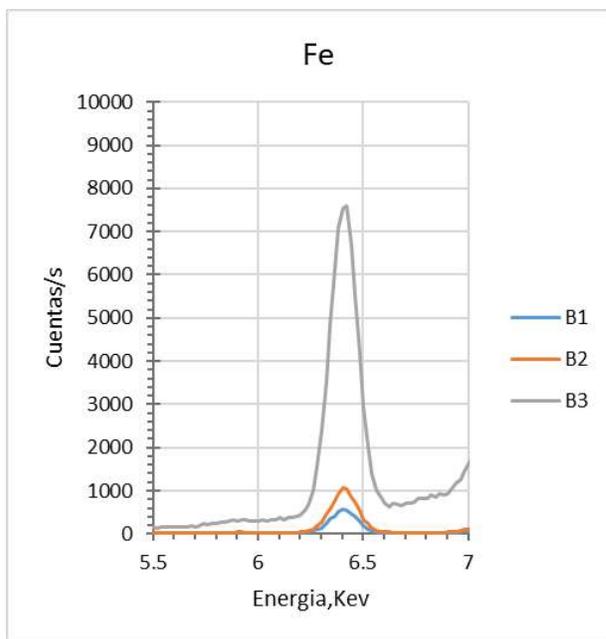
En el espectro de Az2 se identificó la línea espectral  $K\alpha$  (6.4 KeV) del Fe.

**Anexo 10:** Espectro de la tinta amarilla (Am5), elemento hierro del escudo 1 y sus tres beans.



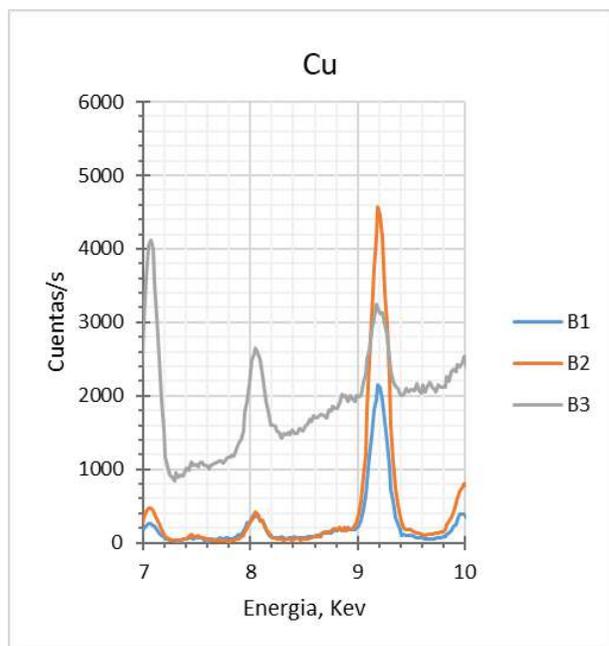
En el espectro de Am5 se identificó la línea espectral  $K\alpha$  (6.4 KeV) del Fe.

**Anexo 11:** Espectro de la tinta azul (Az4), elemento hierro del escudo 1 y sus tres beans.



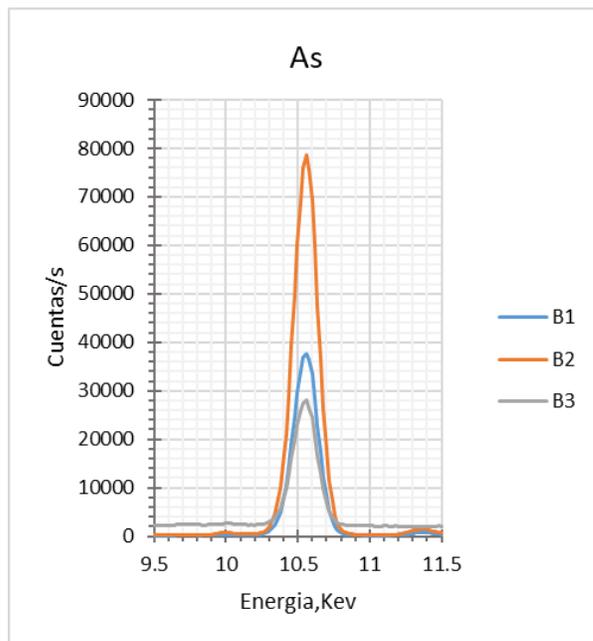
En el espectro de Az4 se identificó la línea espectral  $K\alpha$  (6.4 KeV) del Fe.

**Anexo 12:** Espectro de la tinta azul (Az12), elemento cobre del escudo 3 con sus tres beans.



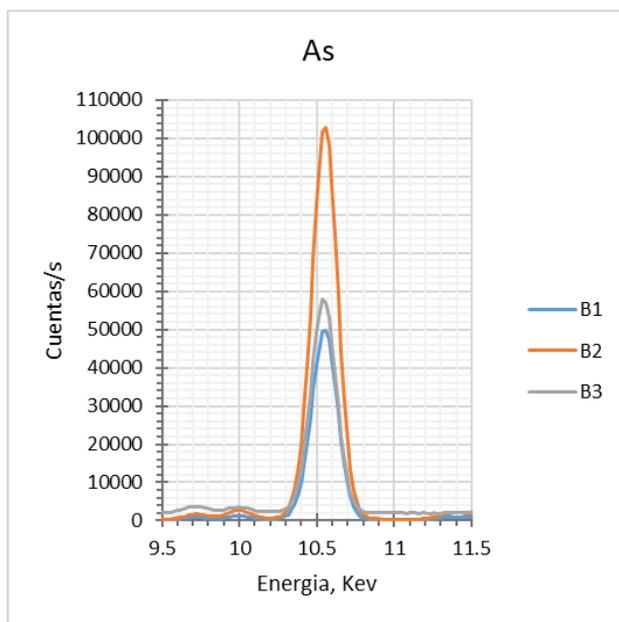
En el espectro de Az12 se identificó la línea espectral  $K\alpha$  (8.0 KeV) del Cu.

**Anexo 13:** Espectro de la tinta amarilla (Am10), elemento cobre del escudo 2, bean 1, bean 2, bean 3.



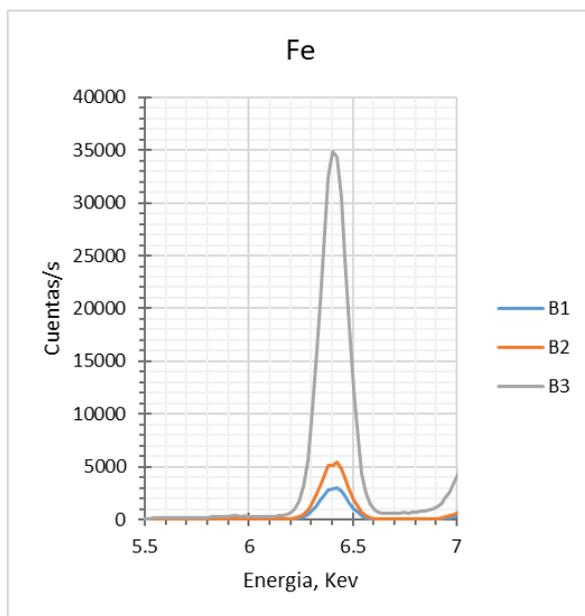
En el espectro de Am10 se identificó la línea espectral  $K\alpha$  (10.5 KeV) del As.

**Anexo 14:** Espectro de la tinta amarilla (Am13), elemento arsénico del escudo 3, bean 1, bean 2, bean 3.



En el espectro de Am13 se identificó la línea espectral  $K\alpha$  (10.5 KeV) del As.

**Anexo 15:** Espectro de la tinta azul (Az15), elemento hierro del escudo 3, con sus tres beans.



En el espectro de Az15 se identificó la línea espectral  $K\alpha$  (6.4 KeV) del Fe.

**Anexo 16:** Materiales de pigmentos y acuarelas para la elaboración de los patrones azules y amarillos en láminas de papel bond y canson.



**A:** Tableta de colores, pigmentos resina Dammar, acuarelas y pinceles.



**B:** Pigmentos azules: Azurita, Cendre bleu, Azul de coeline zirkon, Azul de ploss, marca (Color Rare).



**C:** Acuarelas: azul real (Sennelier); azul indantreno (Rembrandt); azul índigo (Sennelier); azul ultramar (Rembrandt); azul de Prusia (Winsor & Newton); cobalt blue Deep (Schmincke).



**D:** Pigmentos amarillos: Aureoline Jaune cobalt, Limonite, marca (Color Rare).

**Anexo 17:** Estándares NIST2711a, NIST 2710a y NIST 4646a utilizadas en el análisis de XRF.



**Nota:** Materiales de Referencia NIST, analizados en el Workstation del equipo de Fluorescencia de rayos X, en el laboratorio LEOnoD – UNSAAC.

**Anexo 18:** Fotografías con luz normal de los escudos de armas tomadas con la Cámara fotográfica NIKON.



**A:** Fotografía de toma de imagen del escudo 3.



**B:** Toma de Imagen del escudo 3 en el recinto del archivo Regional del Cusco.

**Anexo 19:** Fotografías del Análisis Espectral de imagen de patrones contemporáneos con lampara UV e IR.

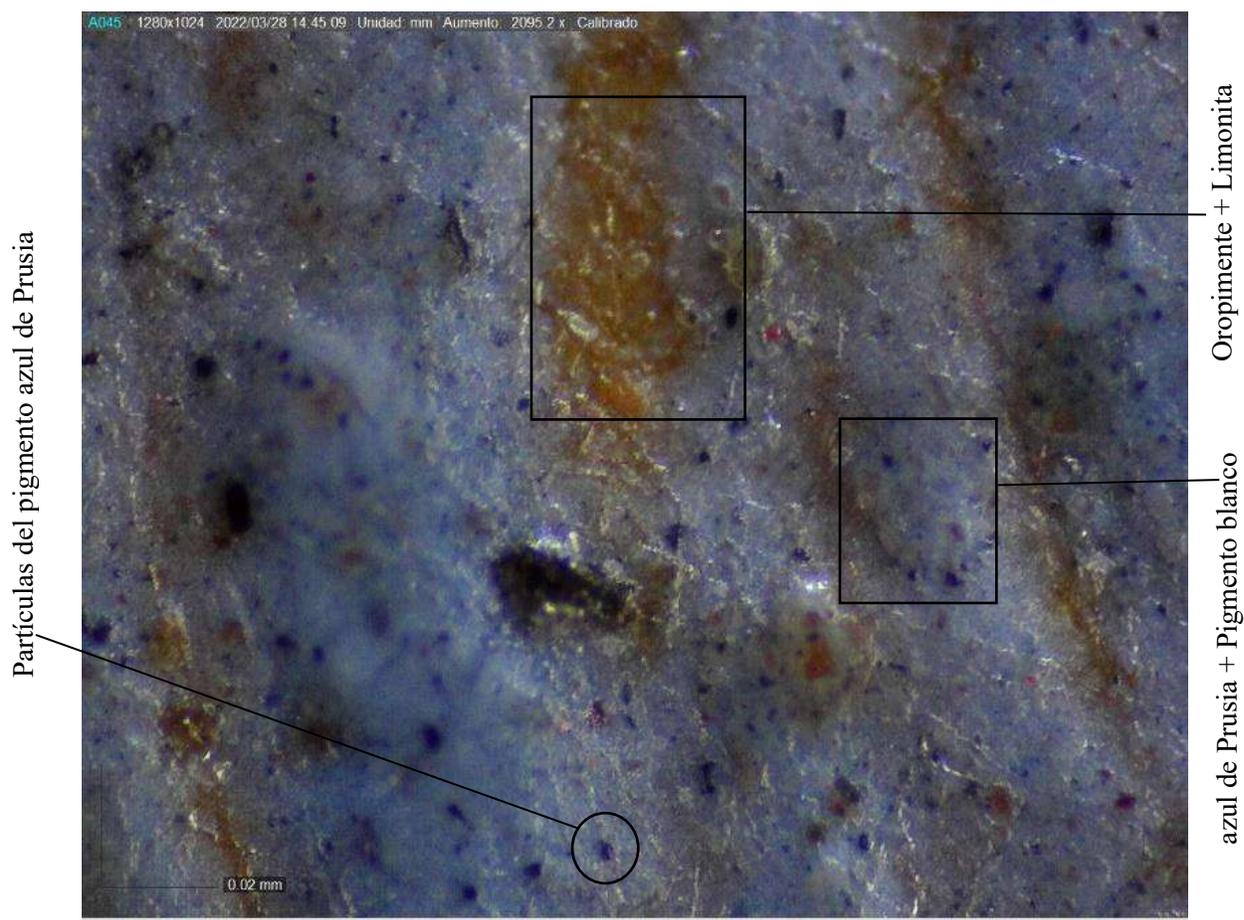


**A:** Análisis Espectral de imagen de los patrones azules con lampara IR.

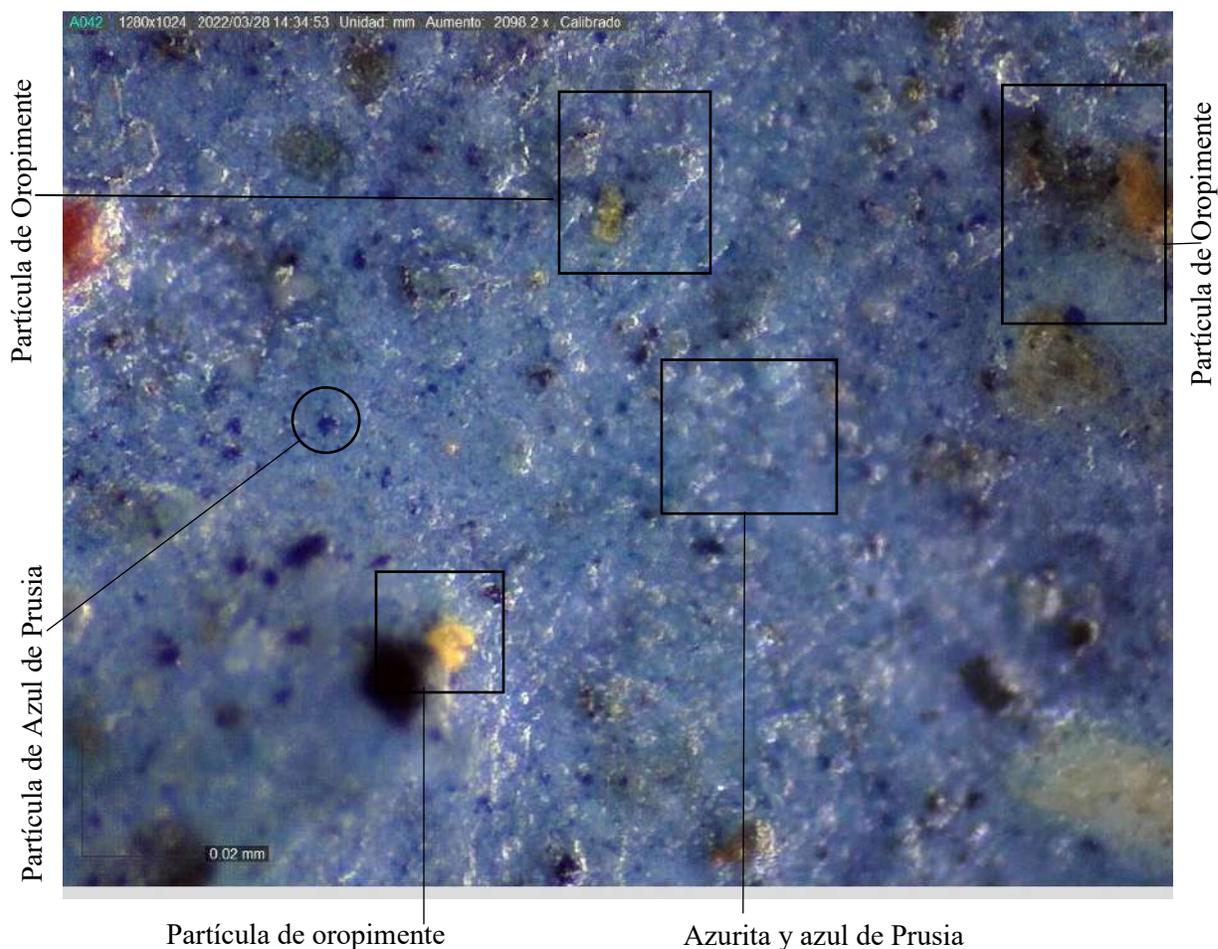


**B:** Fotografía del análisis multibanda de imagen de los patrones amarillos con lampara IR en el ambiente del laboratorio de Espectroscopia Óptica no Destructiva – LEOnoD.

**Anexo 20:** Imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Az5 de la tinta azul, escudo 1

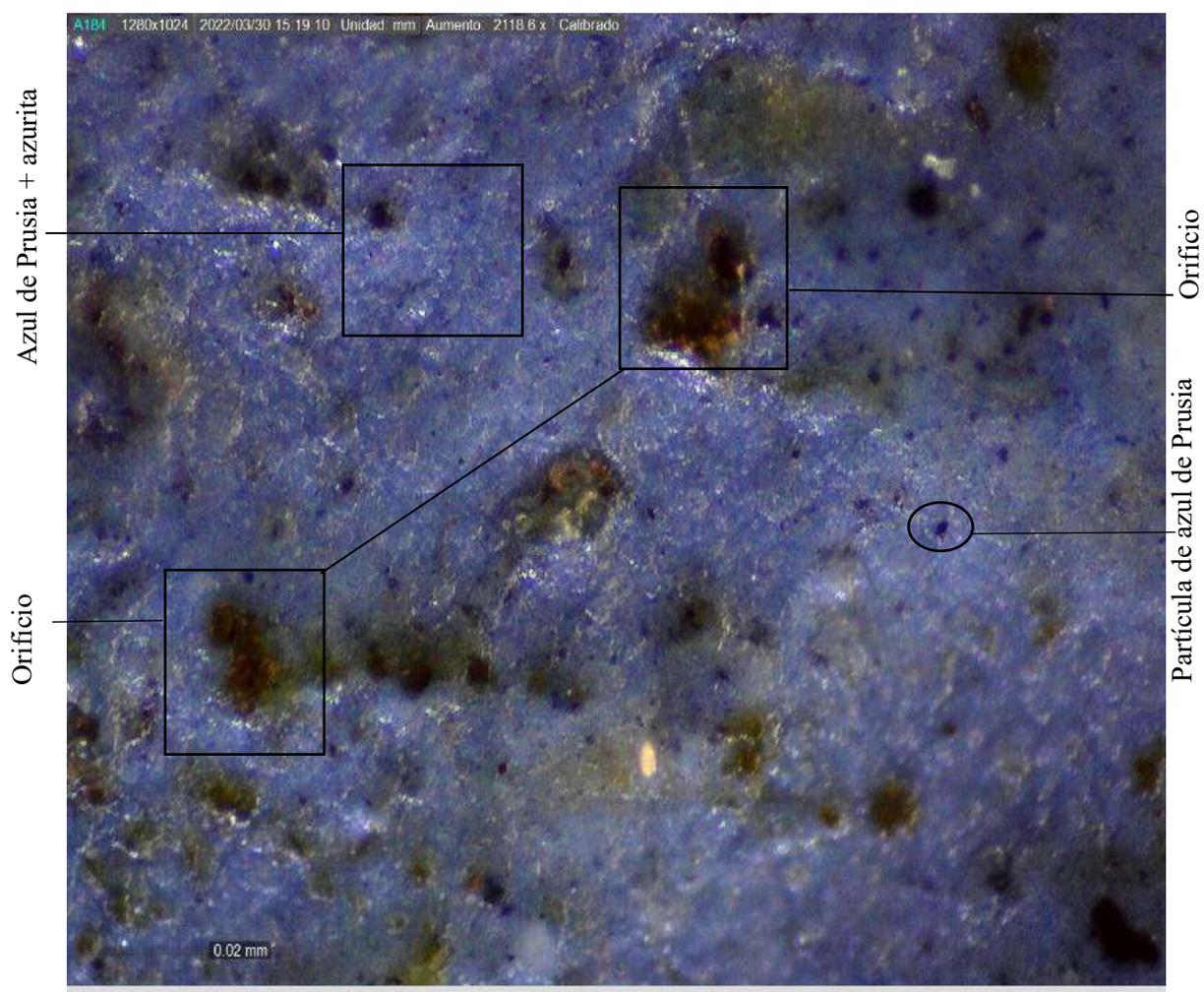


**Nota:** En Az5 se observó la mezcla del azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  también se vio la presencia de la tinta amarilla oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) + limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  debajo de la capa pictórica del azul mezclada con probablemente el carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  que actúa como un pigmento de carga al aplicar la tinta. También se observó pequeñas partículas del pigmento azul  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

**Anexo 21:** Microscopia Óptica del punto de análisis Az17 de la tinta azul, escudo 1

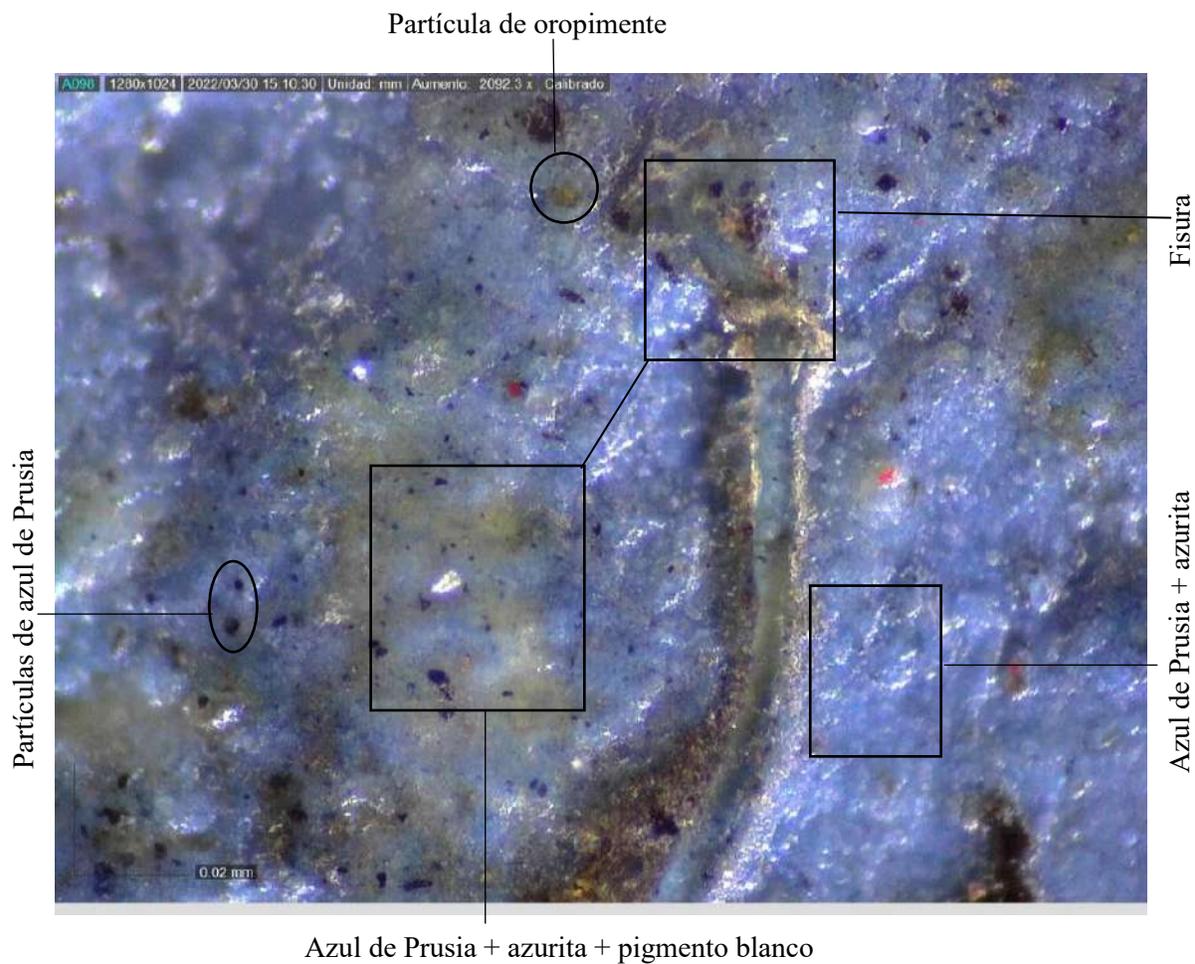
**Nota:** En Az17 se evidenció un azul de azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  con mayor intensidad de aplicación en intensidad de color, también se visualizó la presencia de partículas del pigmento amarillo Oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) y Partículas de pigmento azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

**Anexo 22:** Primera toma de imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Az6 del escudo 2, tinta azul



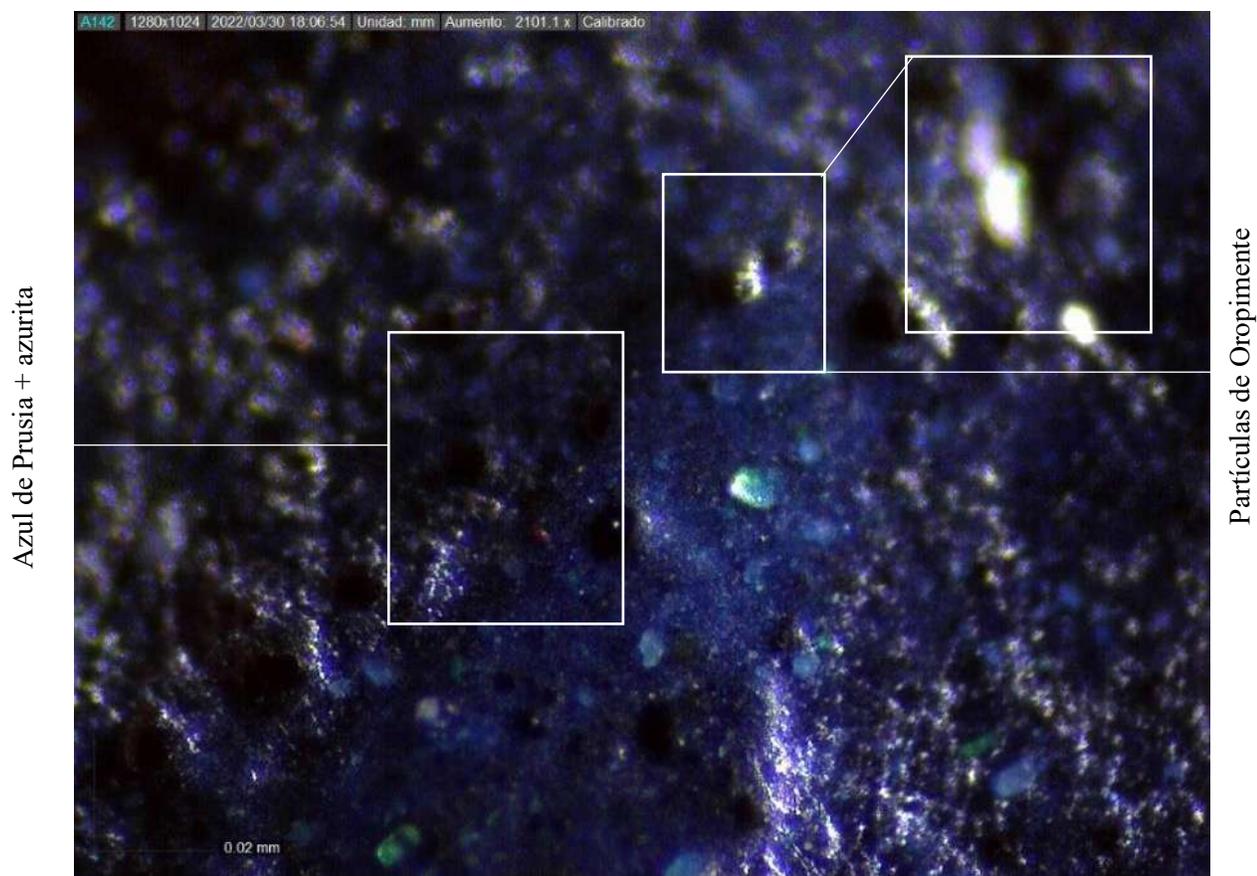
**Nota:** En Az6 se observó un azul intenso de la mezcla de azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  con muchos orificios en los que se vio algo de coloración amarilla, aunque no se distingue bien, también se observó pequeñas partículas del pigmento azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

**Anexo 23:** Fotografía por Microscopia Óptica del punto de análisis Az18, escudo 2, tinta azul



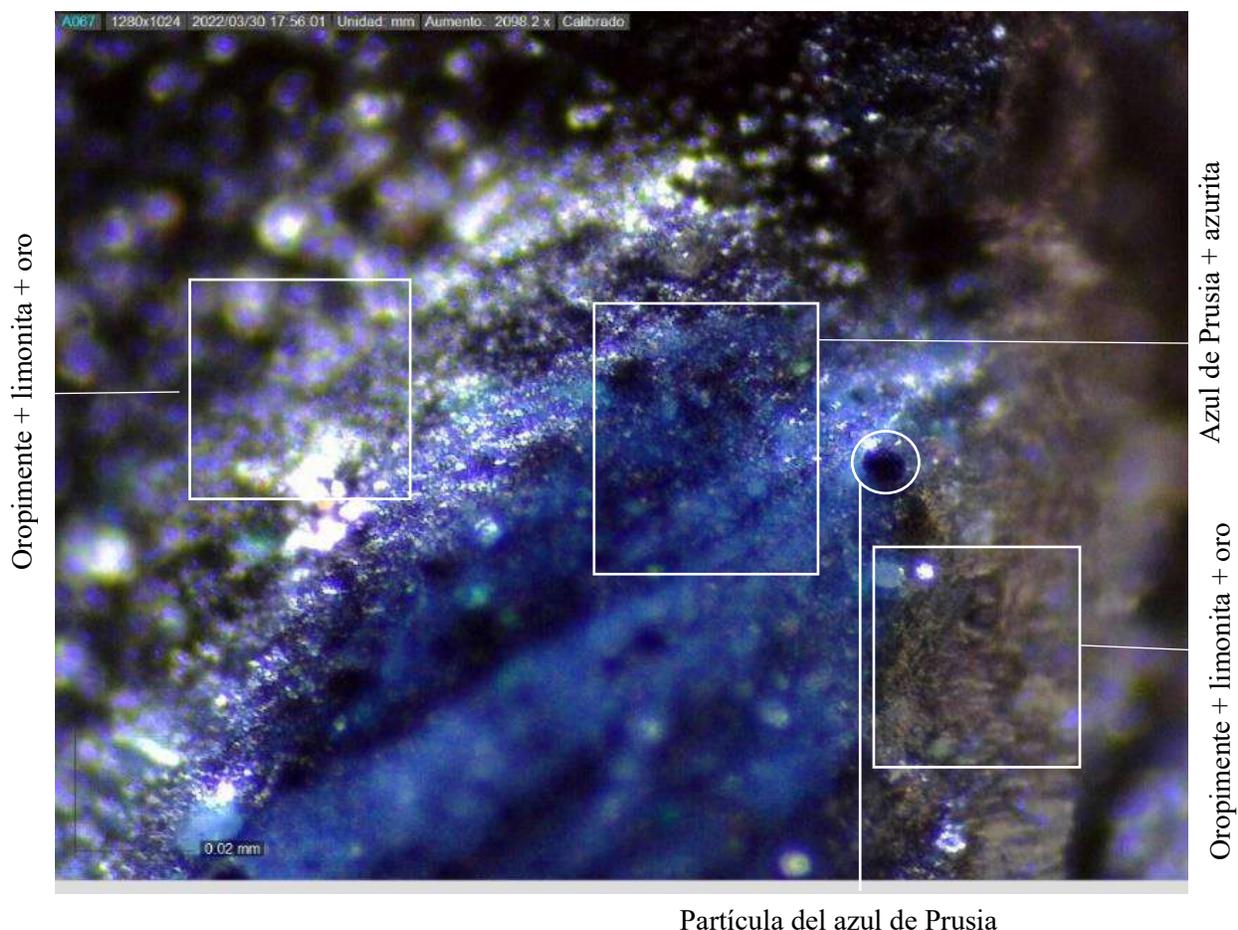
**Nota:** En Az18 se vio la mezcla del azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  menor intensidad en la tinta azul por la presencia probablemente del carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$  que actúa como carga en la tinta, también se mostró fisuras y partículas del pigmento azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y partícula del pigmento Oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

**Anexo 24:** Primera fotografía por Microscopia Óptica del punto de análisis Az14, escudo 3, tinta azul



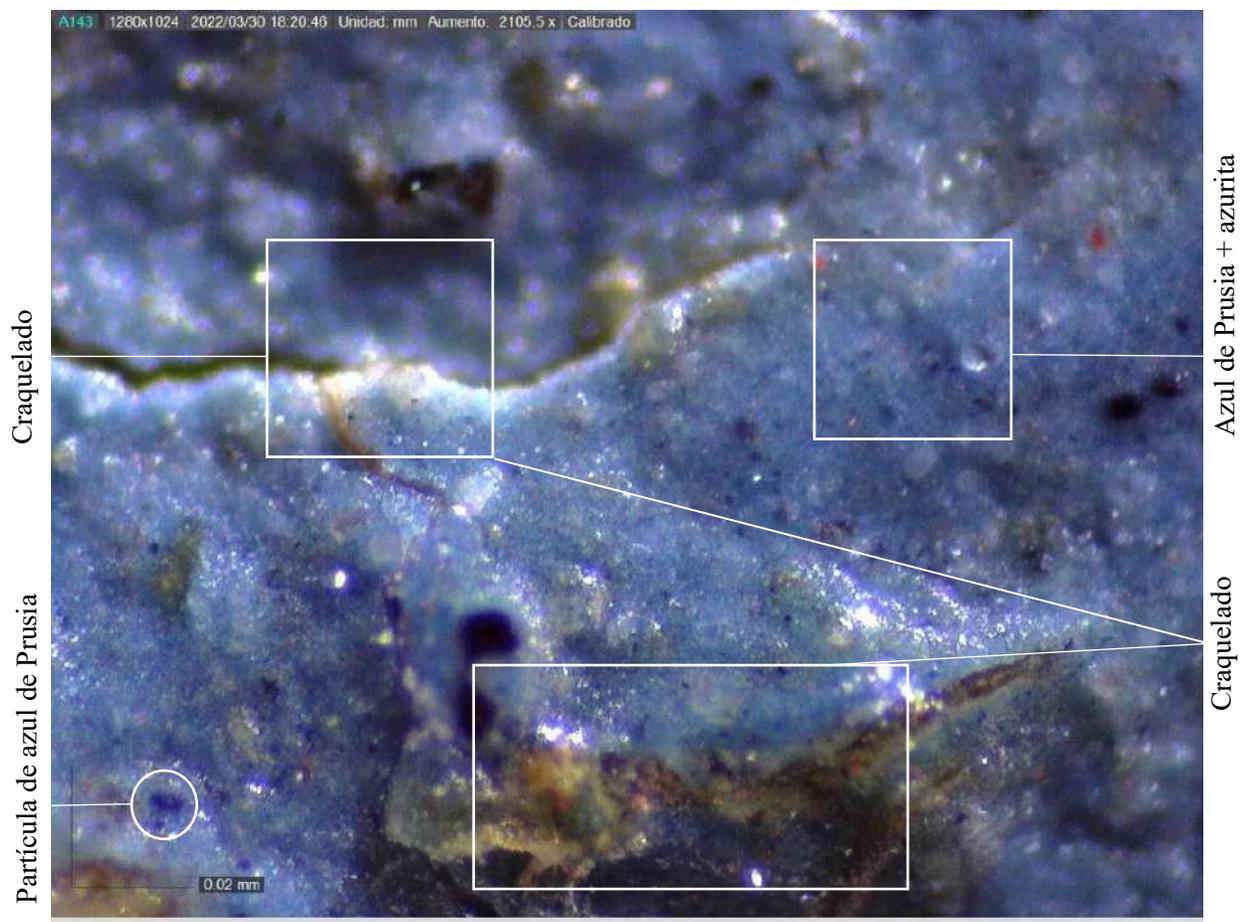
**Nota:** En el punto de análisis Az17, se evidenció bastante intensidad del color azul (azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , también se observó la presencia de partículas del pigmento amarillo Oropimente ( $\text{As}_2\text{S}$ ).

**Anexo 25:** Segunda fotografía por Microscopía Óptica del punto de análisis Az14, escudo 3, tinta azul



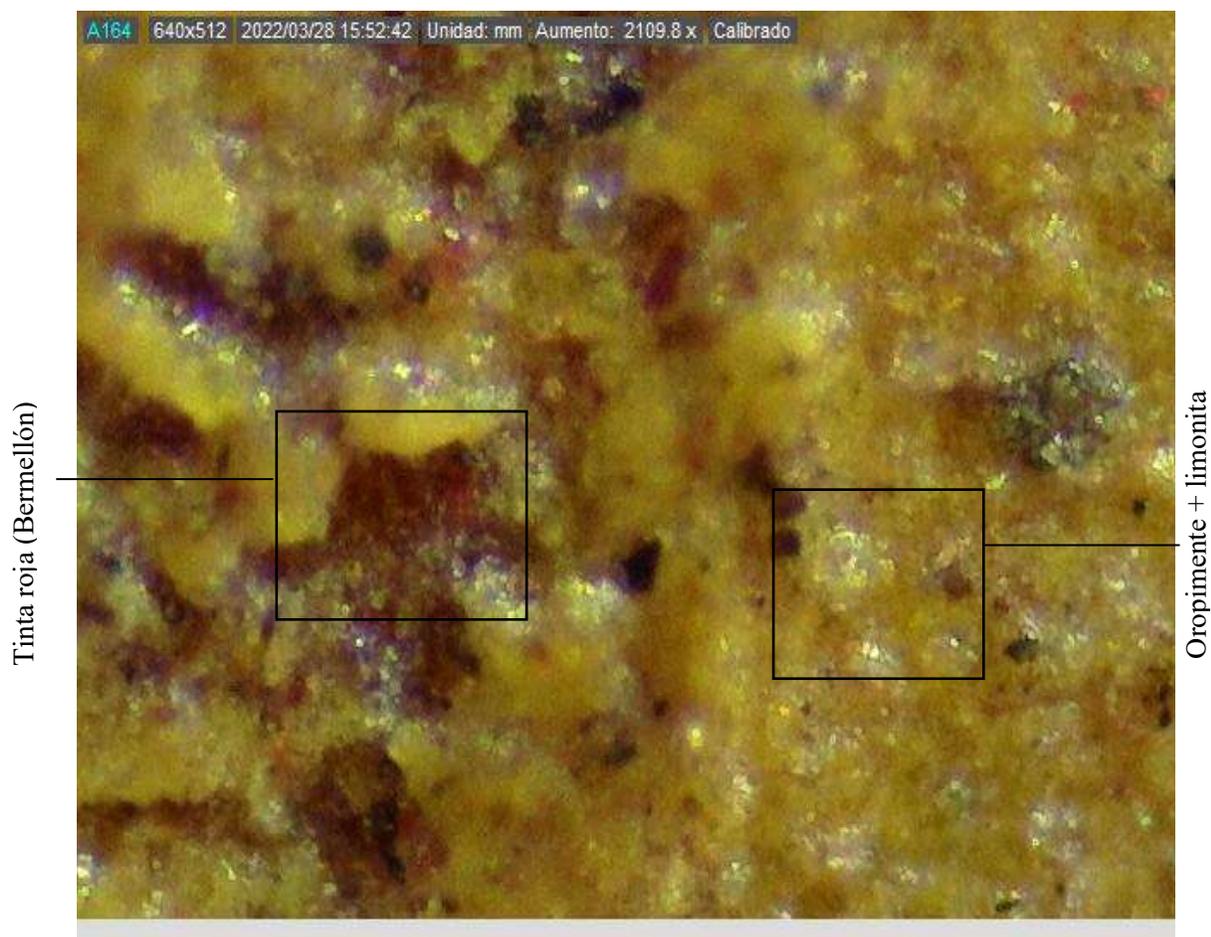
**Nota:** En la segunda imagen de Az14 se observó la presencia de partículas de azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , también se observó la cercanía de los bordes de la tinta amarilla (Oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) en la zona de análisis de la tinta azul con mayor presencia del oropimente, la cual según la composición elemental también contiene oro (Au), aunque en esta fotografía por Microscopía Óptica no se logra visualizar bien la aplicación de tinta amarilla.

**Anexo 26:** Imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Az21, escudo 3, tinta azul



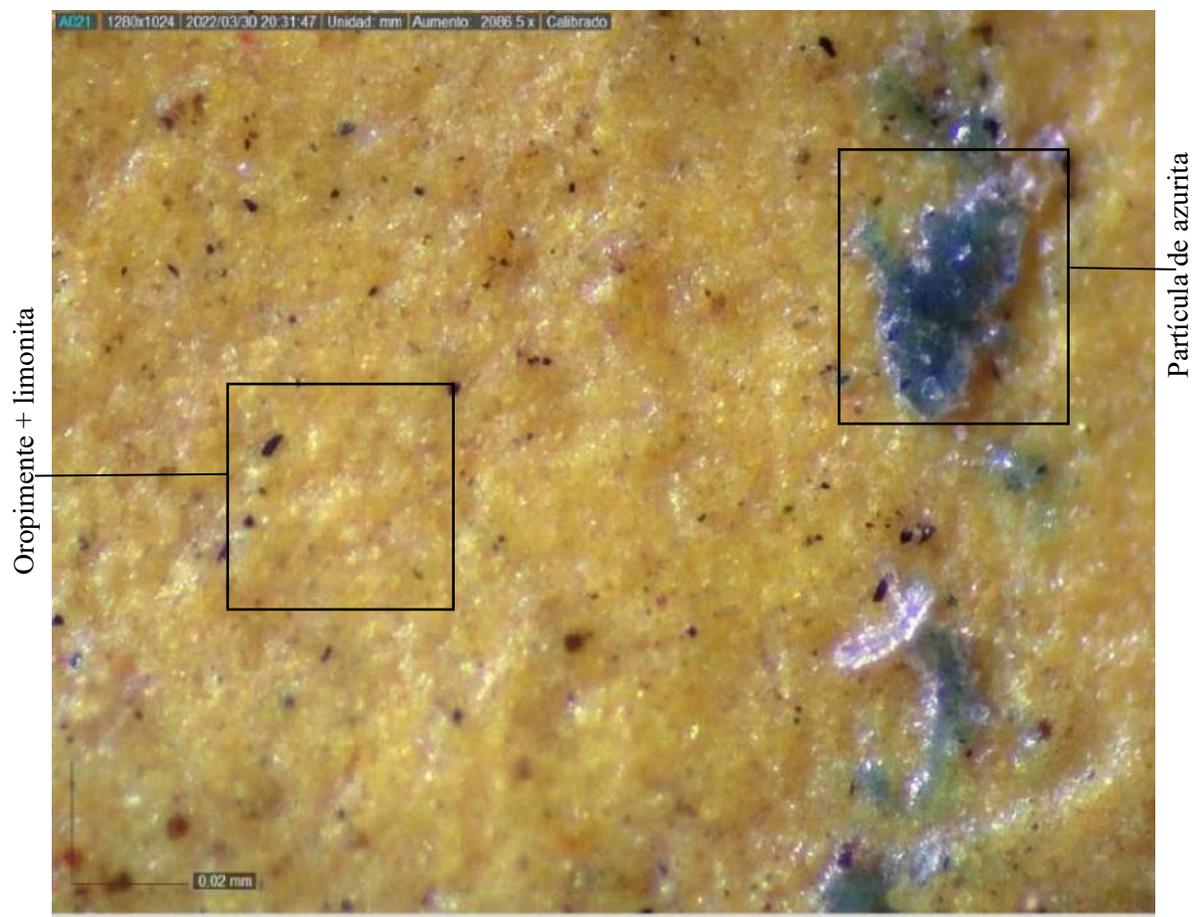
**Nota:** En Az14 se mostró la zona del azul (azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) craquelado y en las grietas se pudo observar las capas pictóricas de color amarillo que está debajo de la tinta azul, lo que indicaría la presencia del pigmento oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), también se vio presencia de partículas de azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .

**Anexo 27:** Primera imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Am1 de la tinta amarilla, escudo 1

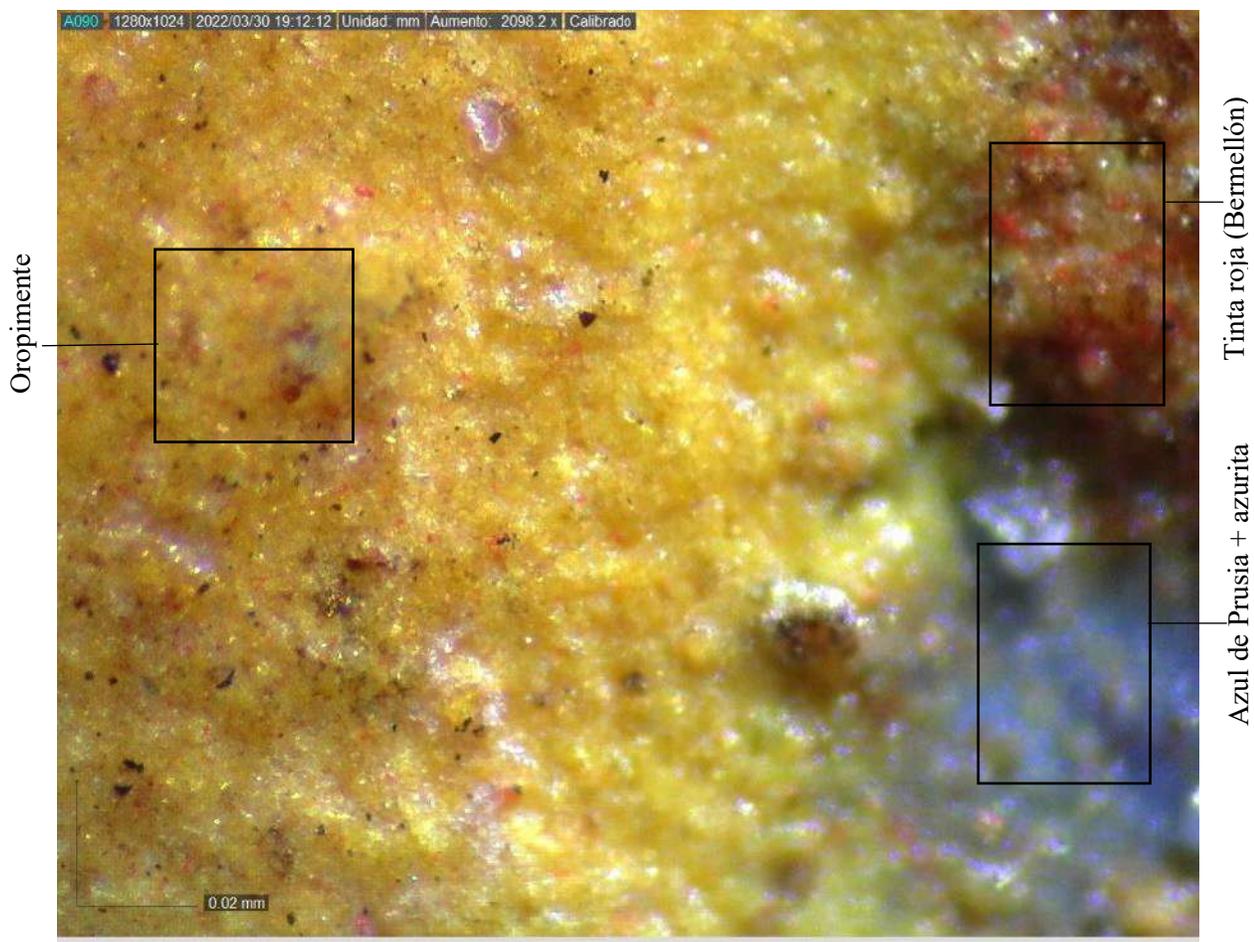


**Nota:** En la tinta amarilla (Oropimente  $As_2S_3$  y limonita  $FeO(OH) \cdot nH_2O$ ) del escudo 1 (Am1) por la toma de imagen de la Microscopia Óptica se observó la presencia de la tinta roja probablemente rojo bermellón ( $HgS$ ).

**Anexo 28:** Segunda imagen por Microscopía Óptica del punto de análisis Am1 de la tinta amarilla, escudo 1

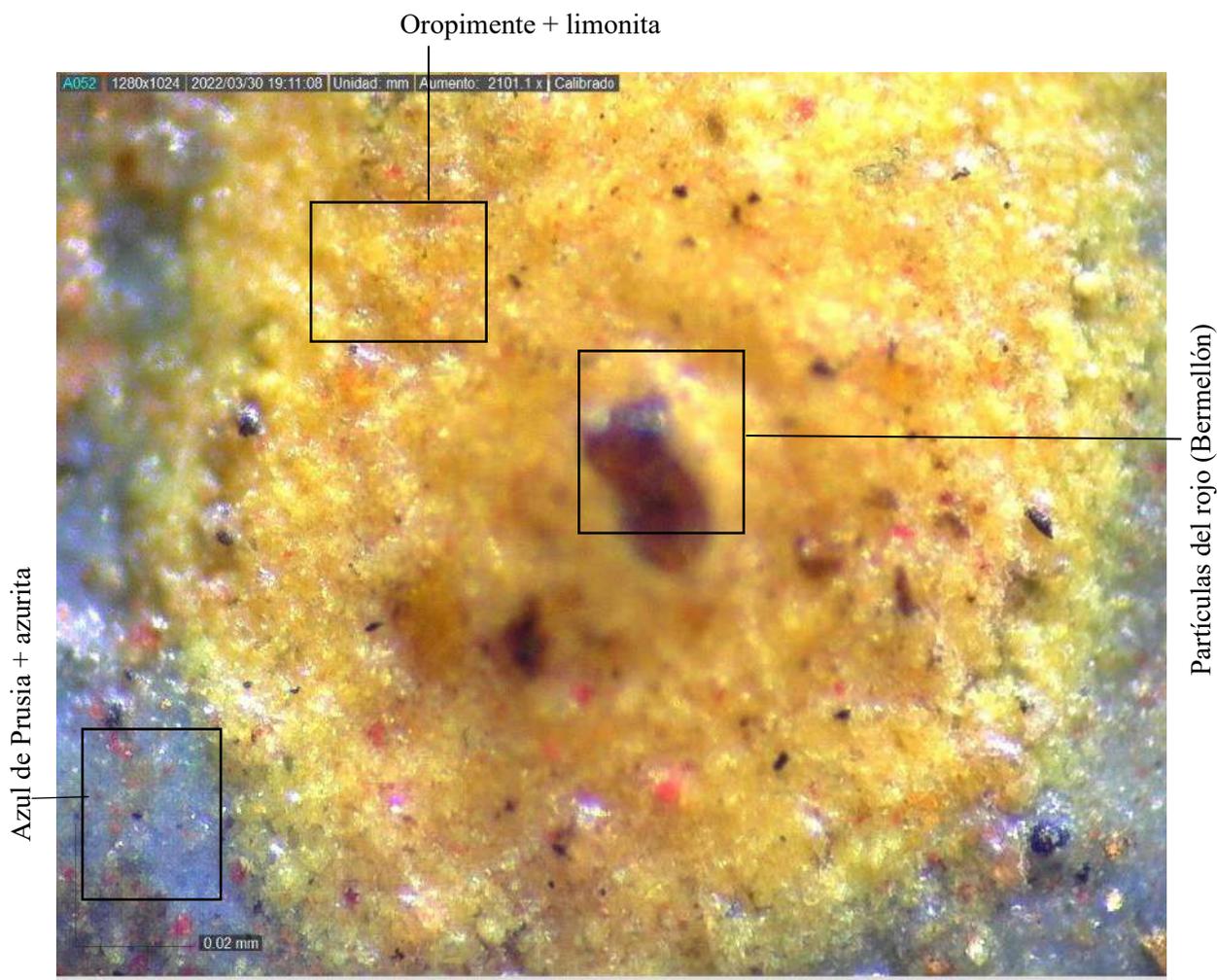


**Nota:** En la segunda imagen del amarillo (Oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (Am1) también se observó la presencia de la partícula del pigmento azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ .

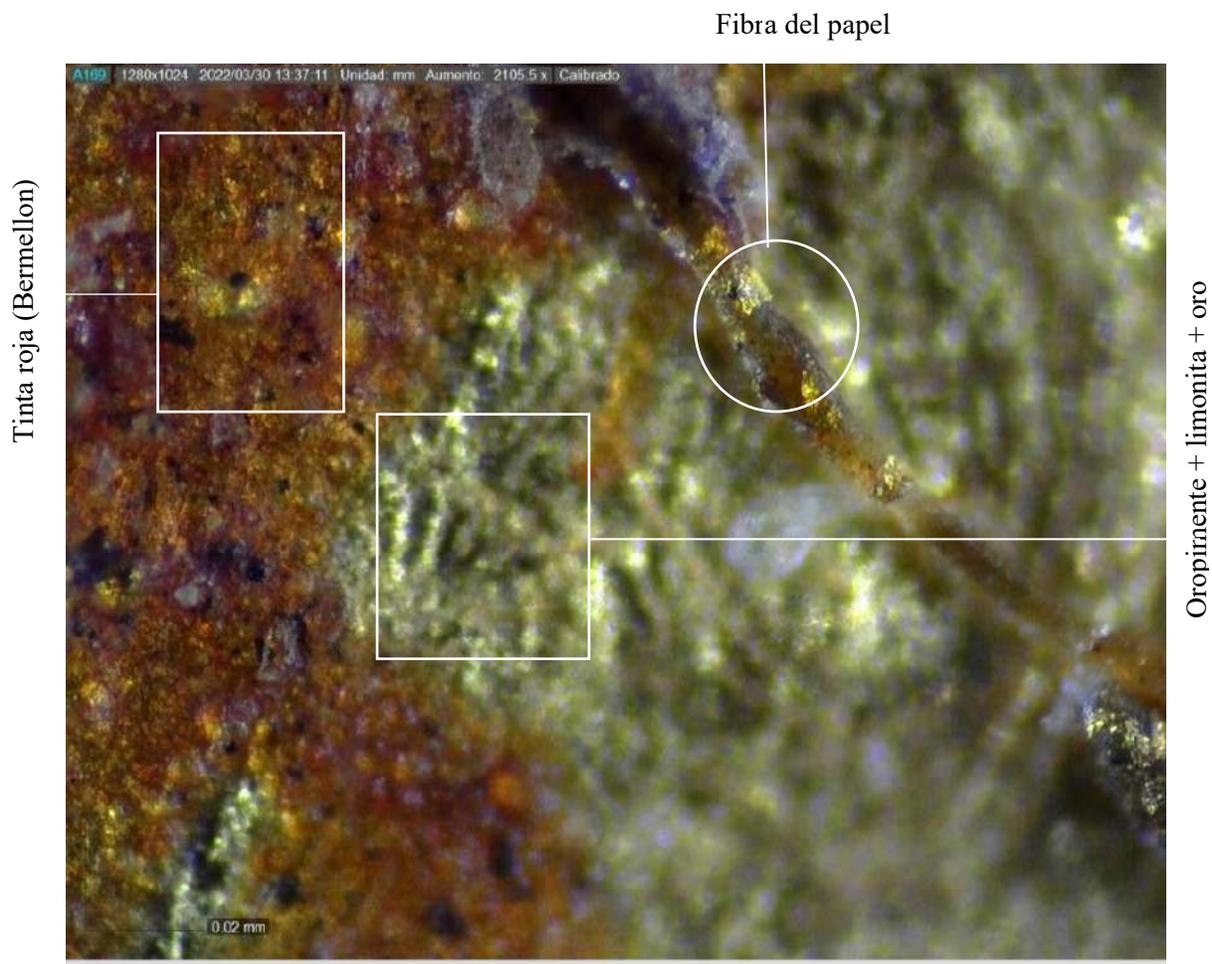
**Anexo 29:** Microscopía Óptica del punto de análisis Am19 de la tinta amarilla, escudo 1

**Nota:** En la tinta amarilla (Oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) del punto de análisis Am19 se observó la presencia de las tintas azul (azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) y tinta roja probablemente rojo bermellón ( $\text{HgS}$ ).

**Anexo 30:** Segunda imagen por Microscopía Óptica del punto de análisis Am19 de la tinta amarilla, escudo 1

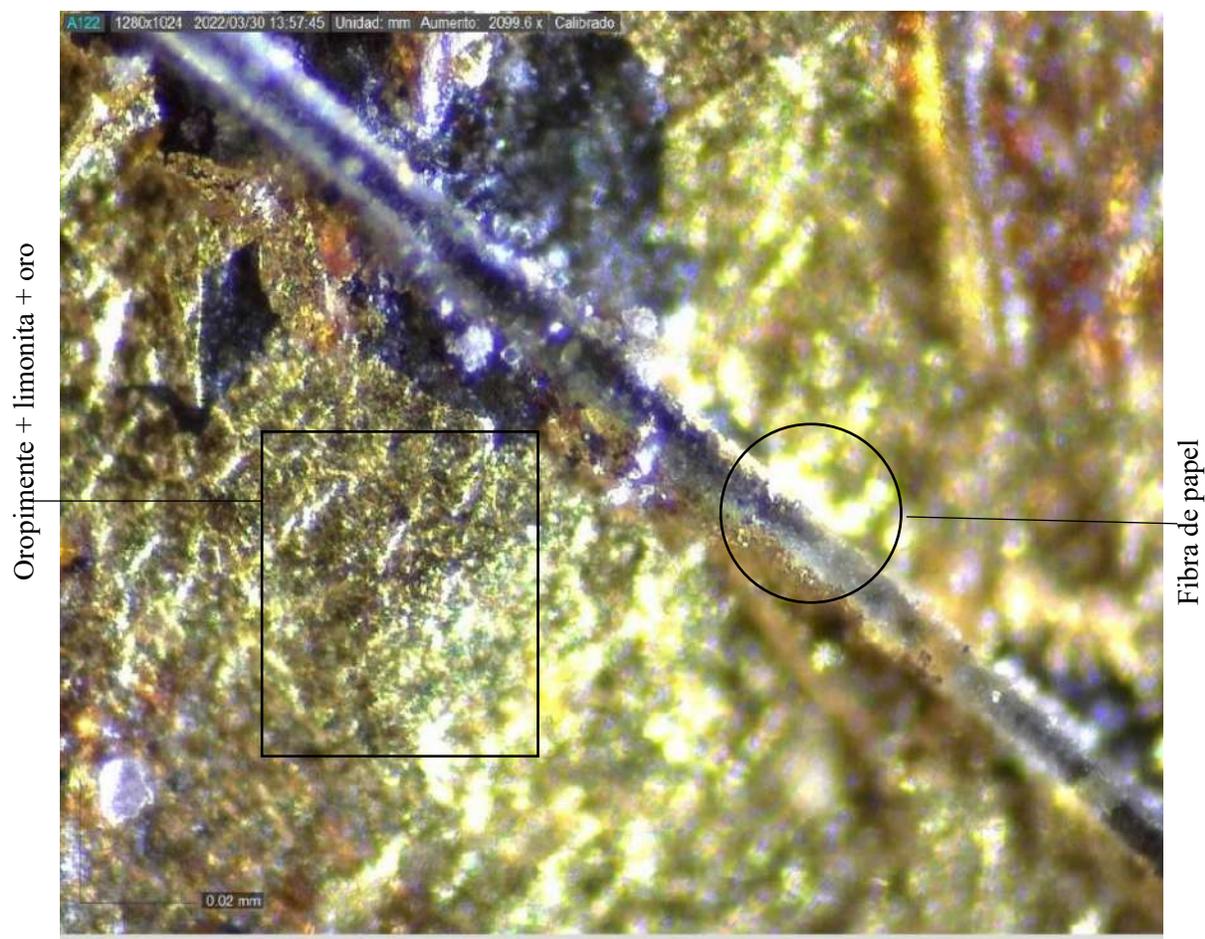


**Nota:** En la tinta amarilla (Oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) del punto de análisis Am19 se observó la presencia de la tinta azul (azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), también se observó partículas de la tinta roja (HgS).

**Anexo 31:** Microscopia Óptica del punto de análisis Am6 de la tinta amarilla, escudo 2

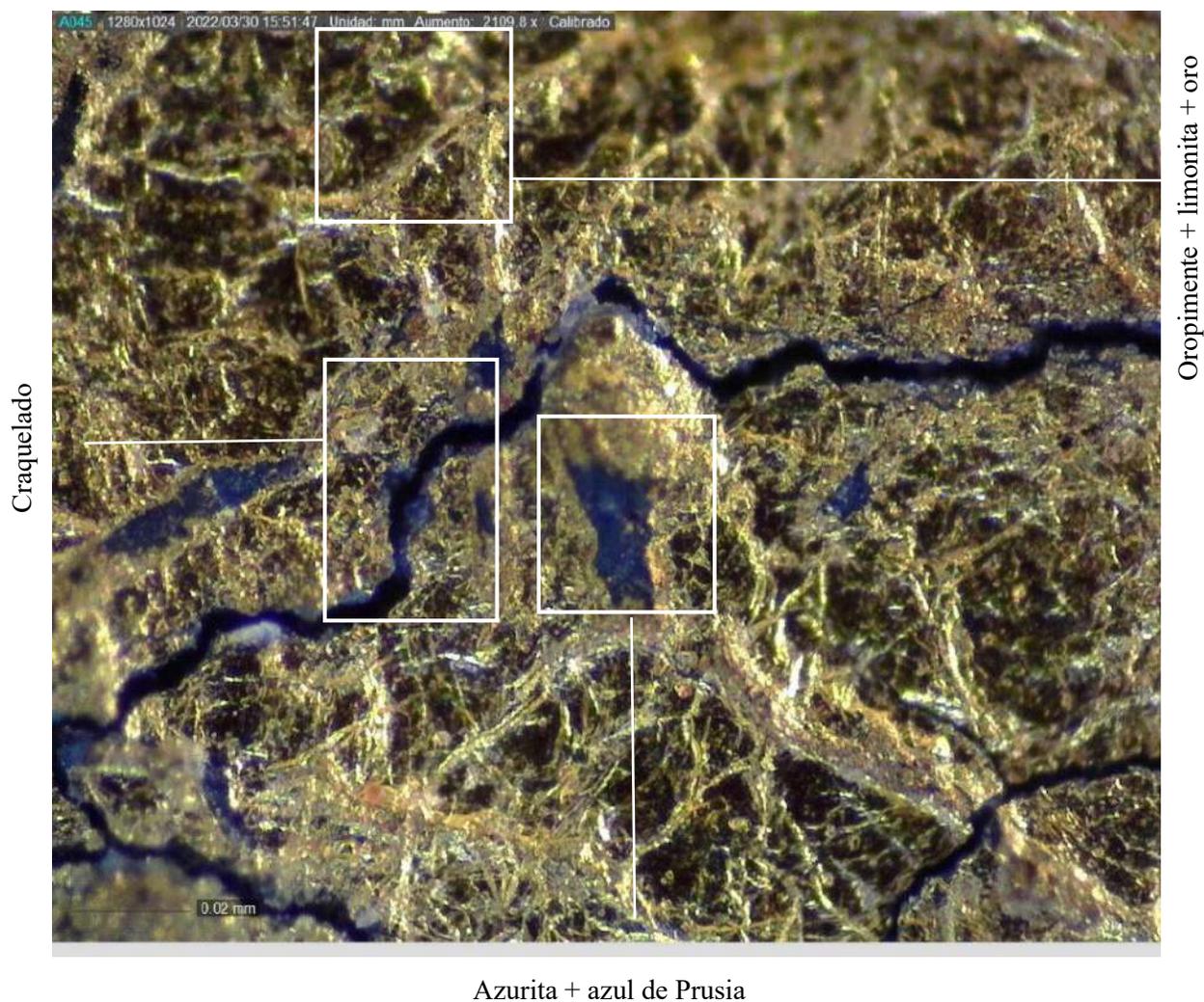
**Nota:** En la tinta amarilla (limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) de Am6 se mostró la presencia de la tinta rojo probablemente Bermellón ( $\text{HgS}$ ) así como también se pudo visualizar una fibra de papel iluminado con la tinta amarilla.

**Anexo 32:** Fotografía por Microscopía Óptica del punto de análisis Am22 de la tinta amarilla, escudo 2



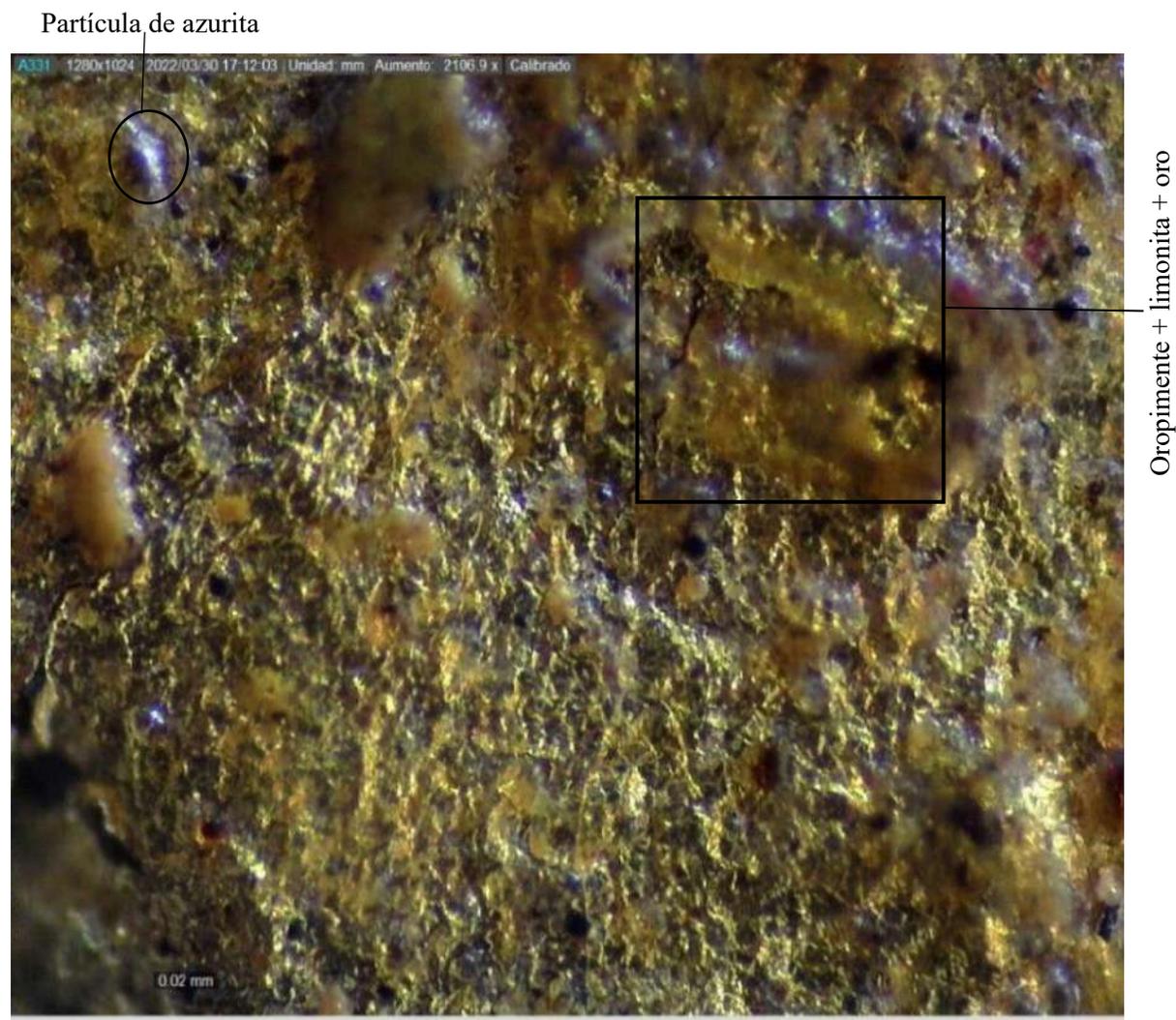
**Nota:** En la tinta amarilla (Oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) de Am22 se evidenció la presencia de una fibra de papel iluminada con tinta azul (azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  y azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ), también se pudo observar un amarillo brillante la cual se trataría de la aplicación decorativa de oro (Au).

**Anexo 33:** Microscopía Óptica del punto de análisis Am11 de la tinta amarilla, escudo 3



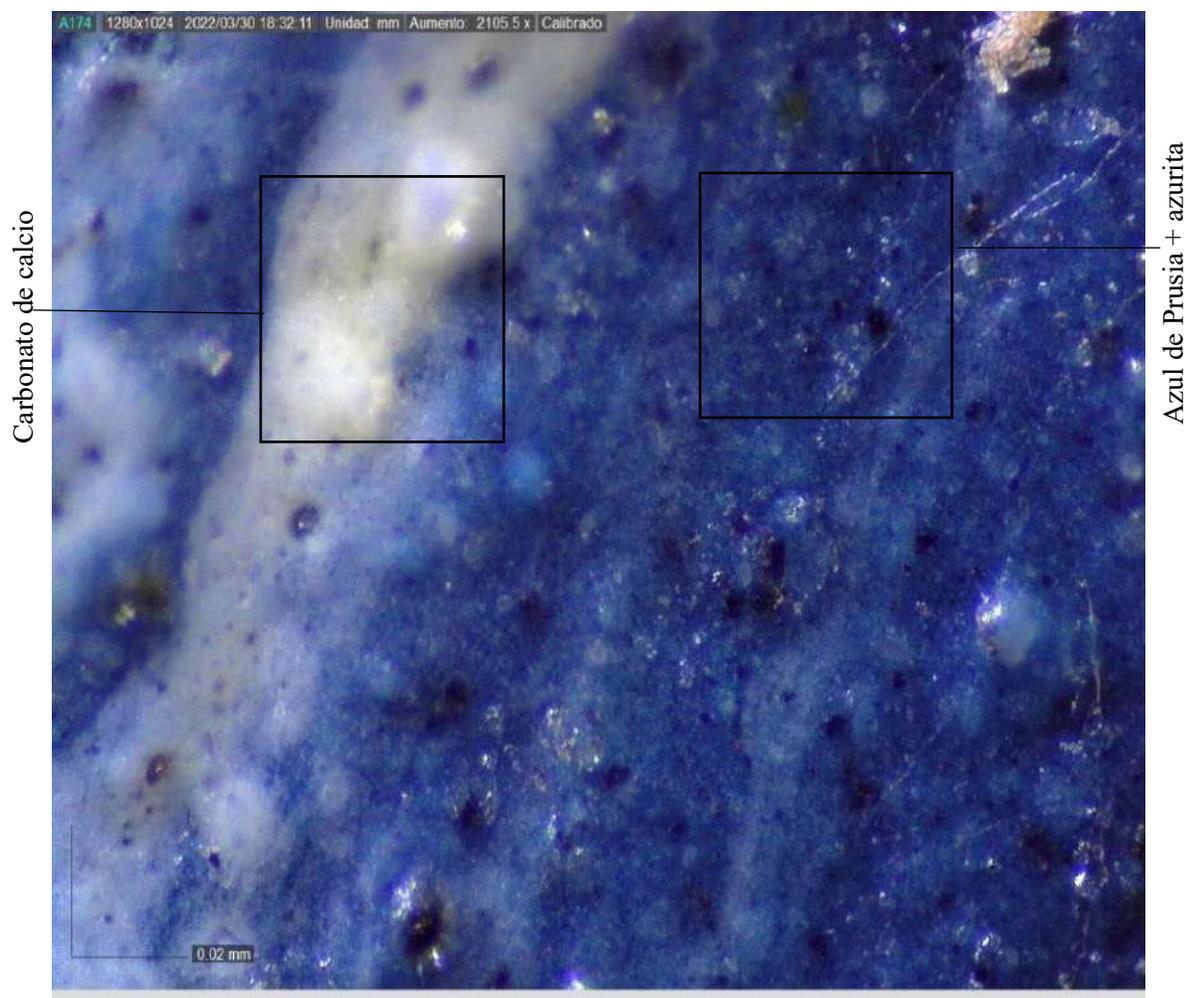
**Nota:** En la tinta amarilla (limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$ ) de Am11 se mostró un color amarillo intenso brillante del oro (Au), también se vio el craquelado en la zona del punto de análisis y entre las grietas se pudo observar la presencia de la tinta azul (azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ).

**Anexo 34:** Imagen por Microscopia Óptica del punto de análisis Am26 de la tinta amarilla, escudo 3



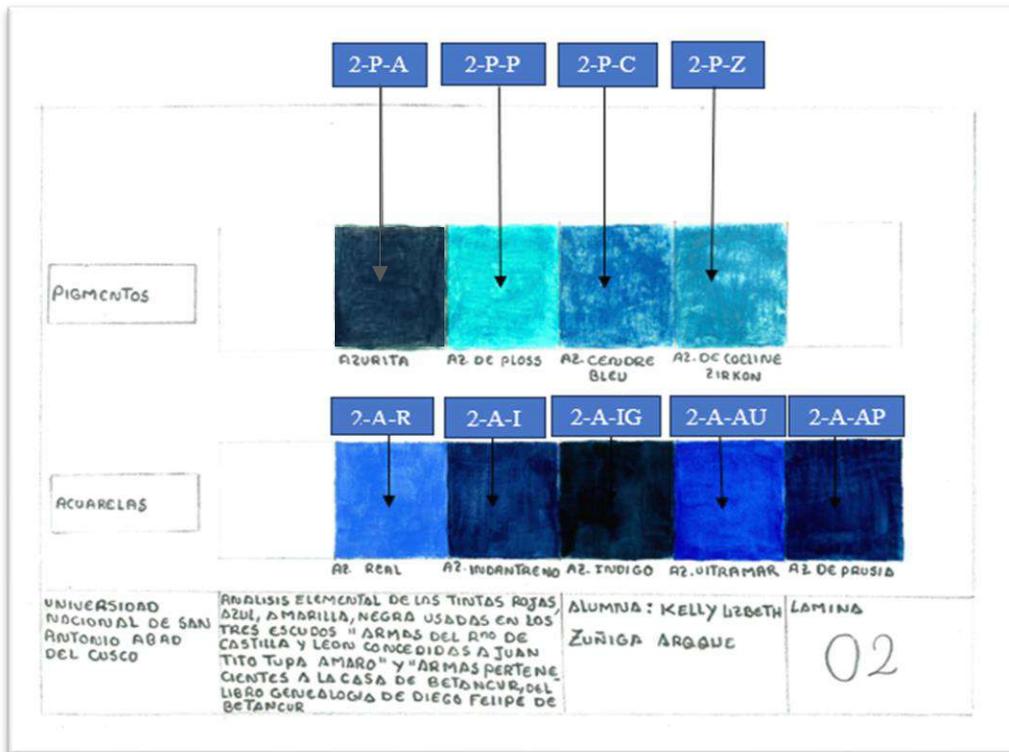
**Nota:** En Am22 se mostró un color amarillo (oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  y limonita  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) brillante intenso, también se vio partículas del pigmento azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ .

**Anexo 35:** Imagen del punto de análisis Az6 por el análisis de Microscopia Óptica muestra orificios y poros.

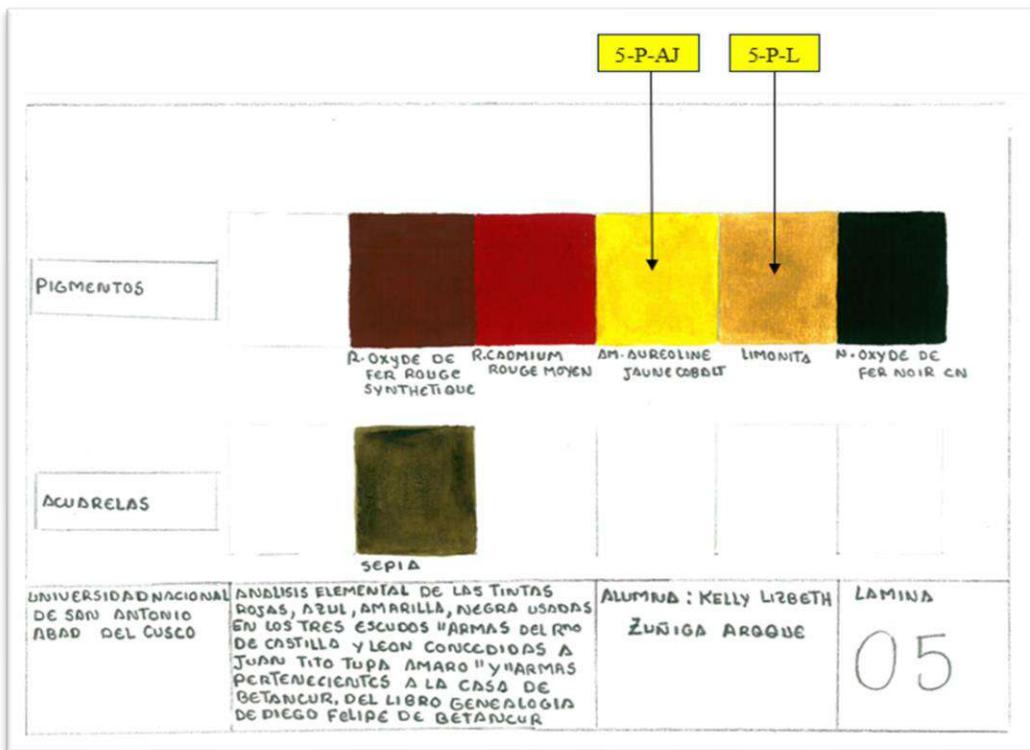


**Nota:** En la tinta azul (azul de Prusia  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  y azurita  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  del punto de análisis Az6 se evidenció la mezcla de la tinta azul con un pigmento blanco de carga o relleno probablemente el carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$

Anexo 36: Lámina de diferentes patrones contemporáneos de pigmentos azules bajo luz visible.



Anexo 37: Patrones contemporáneos de pigmentos amarillos con otros colores bajo luz visible.



**Anexo 38:** Elementos encontrados en el color azul del escudo 1, tabla de concentración (ppm).

ELEMENTOS	Azufre (S)	Plomo (Pb)	Arsénico (As)	Calcio (Ca)	Potasio (K)
AZ1	574785	38811	11547	14606	8714
AZ1	565557	38054	11194	13870	8253
AZ2	515794	37407	10706	22488	11742
AZ2	522441	38172	10999	22625	11576
AZ3	536022	42776	12090	13968	11766
AZ3	543462	43278	12263	13763	12030
AZ4	552651	36090	10530	24656	9457
AZ4	550616	36435	10534	24346	9465
AZ5	481469	30767	11146	25483	9270
AZ5	480946	31521	11660	25565	9374
AZ17	522153	36551	10079	10946	6675
AZ17	525226	37170	10386	11944	7191
PROMEDIO	530927	37253	11095	18688	9626
DESVIACION ESTANDAR	29419	3670	689	5900	1815

**Nota:** Composición elemental ppm de S, Pb, As, Hg, Ca, K del escudo 1.

**Anexo 39:** Concentración (ppm) de los elementos encontrados en el color azul del escudo 2.

ELEMENTOS	Azufre (S)	Cobre (Cu)	Plomo (Pb)	Arsénico (As)	Calcio (Ca)	Potasio (K)
AZ6	840037		163320	39145	4773	8313
AZ6	837541		164923	39756	4739	8241
AZ7	770902		85522	22841	5428	7022
AZ7	776004		86473	22968	5121	6988
AZ8	778024		75922	20596	5357	6810
AZ8	788952		77234	21214	5430	6875
AZ9	933166		166733	40480	3674	8310
AZ9	922514		162314	39527	3546	8225
AZ10	563338		47415	13512	35481	11666
AZ10	553752		44872	12718	35699	11565
AZ18	567106	483	44706	12641	23743	7701
AZ18	551921	805	42585	12238	28578	8037
AZ19	512000		38009	10606	31956	11184
AZ19	505563		37837	10679	32316	11212
PROMEDIO	707201	644	88419	22780	16132	8725
DESVIACIÓN ESTANDAR	156718	228	52652	11938	13926	1846

**Nota:** Composición elemental ppm de S, Pb, As, Hg, Ca, K del escudo 2.

**Anexo 40:** Elementos en concentración (ppm) encontrados en el color azul del escudo 3.

ELEMENTOS	Azufre (S)	Plomo (Pb)	Arsénico (As)	Mercurio (Hg)	Calcio (Ca)	Potasio (K)
AZ11	644269	75511	19180		15002	7933
AZ11	655269	75315	19060		14707	7945
AZ13	700374	94008	24115	451	3492	8049
AZ13	710729	93690	24369	297	3511	8100
AZ15	661976	66640	18315		14643	6876
AZ15	616779	66458	18036		25405	7377
AZ12	495452	68175	17371	199	22432	15181
AZ12	502052	70967	17891	202	21989	15310
AZ14	470526	81595	21369	3673	16023	18218
AZ14	481690	83780	21299	3647	15830	18007
AZ16	778181	132045	35966	10496	7233	8001
AZ16	754275	129033	36297	10170	7955	8496
AZ20	444829	83127	19070	189	23756	20267
AZ20	445273	84919	19732	176	23500	20434
AZ21	651433	70522	19648		8678	8836
AZ21	666548	71237	19979		9122	8967
PROMEDIO	604978	84189	21981	2950	14580	11750
DESVIACIÓN ESTANDAR	113432	20097	5876	4134	7345	5120

**Nota:** Composición elemental ppm de S, Pb, As, Hg, Ca, K del escudo 3

**Anexo 41:** Concentración (ppm) de los elementos encontrados en el color amarillo del escudo 1.

ELEMENTOS	Cobre (Cu)	Plomo (Pb)	Mercurio (Hg)	Calcio (Ca)	Potasio (K)
AM1	115	5352	3710	61559	18622
AM1	116	6275	3400	59700	18317
AM2	412	3721	13602	63877	16560
AM2	412	3759	15012	62986	16224
AM4	123	2778	10720	69438	19405
AM4	115	2829	11294	68987	18983
AM5	44	2452	22059	58988	16828
AM5	52	2411	22498	57876	16427
AM18	1680	45533	3752	46449	13216
AM18	1700	45265	3756	46615	13119
AM19	339	2959	2063	61335	16832
AM19	348	3002	2058	63149	17192
AM3		33815	8246	48940	16133
AM3		33559	8124	48240	15753
AM17		26239	168	31428	11049
AM17		29064	122	28407	9958
PROMEDIO	455	15563	8162	54873	15914
DESVIACIÓN ESTANDAR	593	16715	7192	12195	2746

**Nota:** Composición elemental ppm de Cu, Pb, Hg, Ca del escudo 1.

**Anexo 42:** Elementos encontrados en el color amarillo del escudo 2 y sus concentraciones en (ppm)

ELEMENTOS	Azufre (S)	Cobre (Cu)	Plomo (Pb)	Oro (Au)	Mercurio (Hg)	Calcio (Ca)	Potasio (K)
AM6	233817	552	15121	5449	4855	38377	12760
AM6	238314	442	16194	5997	2664	36972	12599
AM7	108003	834	2489	4387		78951	17232
AM7	112370	781	2100	4049		84603	19400
AM8	184647	1472	9418	5939	1517	48301	10854
AM8	186737	1481	9360	5915	1488	48446	10819
AM9	303341	340	35566	8337		38208	11280
AM20	162785	526	9517	2676		51138	14176
AM20	163092	527	9515	2734		51472	14062
AM22	146935	851	6852	5701	659	54795	12951
AM22	149554	833	6943	5710	597	55057	12998
AM10	360572	1643	71861		123	37443	43590
AM10	362856	1627	70914		153	35850	43390
AM21	342048	500	47222			23818	40172
AM21	343407	513	46561			23673	39516
PROMEDIO	226565	861	23976	5172	1507	47140	21053
DESVIACIÓN ESTANDAR	92742	461	24183	1629	1597	17218	13098

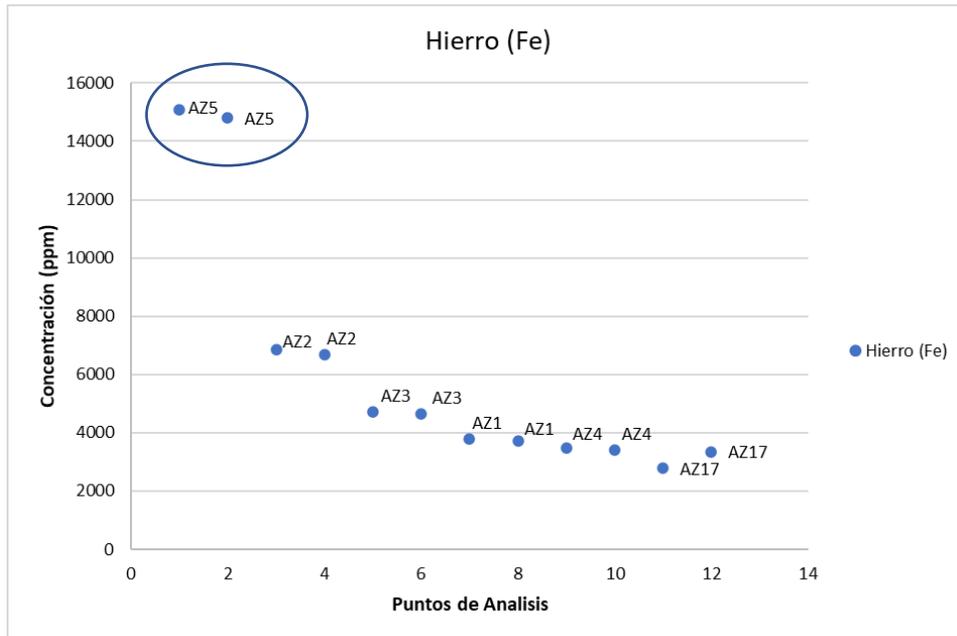
**Nota:** Composición elemental ppm de S, Cu, Pb, Au, Hg, Ca del escudo 2.

**Anexo 43:** Concentración (ppm) de los elementos encontrados en el color amarillo del escudo 3.

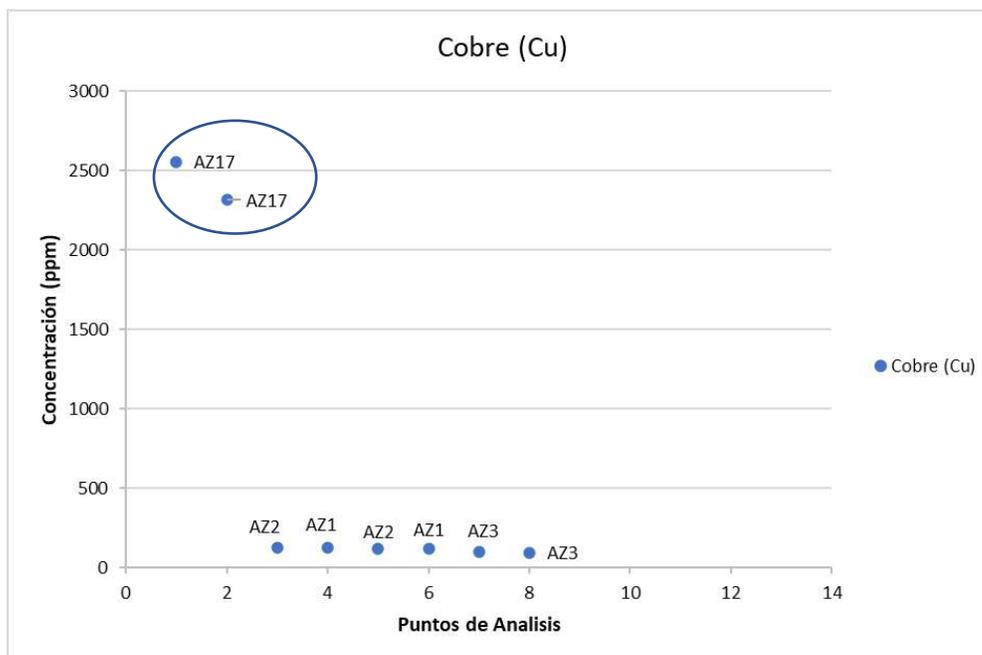
ELEMENTOS	Cobre (Cu)	Plomo (Pb)	Oro (Au)	Mercurio (Hg)	Calcio (Ca)	Potasio (K)
AM11	868	67363	2670	6024	66076	10165
AM11	923	64903	2266	4095	66360	10825
AM12	428	82896		15012	21519	6773
AM12	407	91182		7465	17811	7557
AM13	262	61194		3174	50572	13734
AM13	248	62028		3961	44983	12872
AM14	88	60876		1688	39474	11825
AM14	87	63467		1643	39450	11651
AM16		167693		4809	29848	8255
AM16		267319		1897	12686	5050
AM23	288	65243		7134	26793	8596
AM23	330	70713		9384	28225	7626
AM24	582	42855	7757	130996	61432	11575
AM24	806	42760	7902	135975	59924	11246
AM25		67279		7277	32075	9757
AM25		69021		7786	31930	9547
AM26	326	41254	7598	813	72097	12732
AM26	347	41667	7743	809	71627	12776
AM15		368843				3405
AM15		363550				3238
PROMEDIO	428	108105	5989	19441	42938	9460
DESVIACIÓN ESTANDAR	269	102334	2732	41651	19353	3106

**Nota:** Composición elemental ppm de Cu, Pb, Au, Hg, Ca, K del escudo 3.

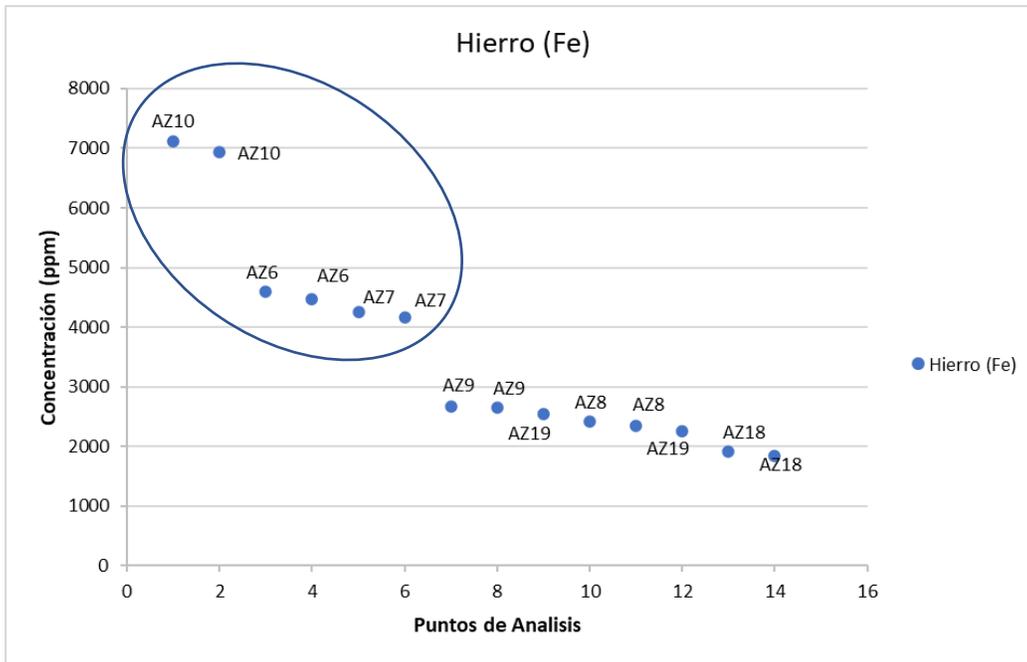
**Anexo 44:** Elevada concentración (ppm) del Fe en el punto de análisis Az5 de la tinta azul, escudo 1



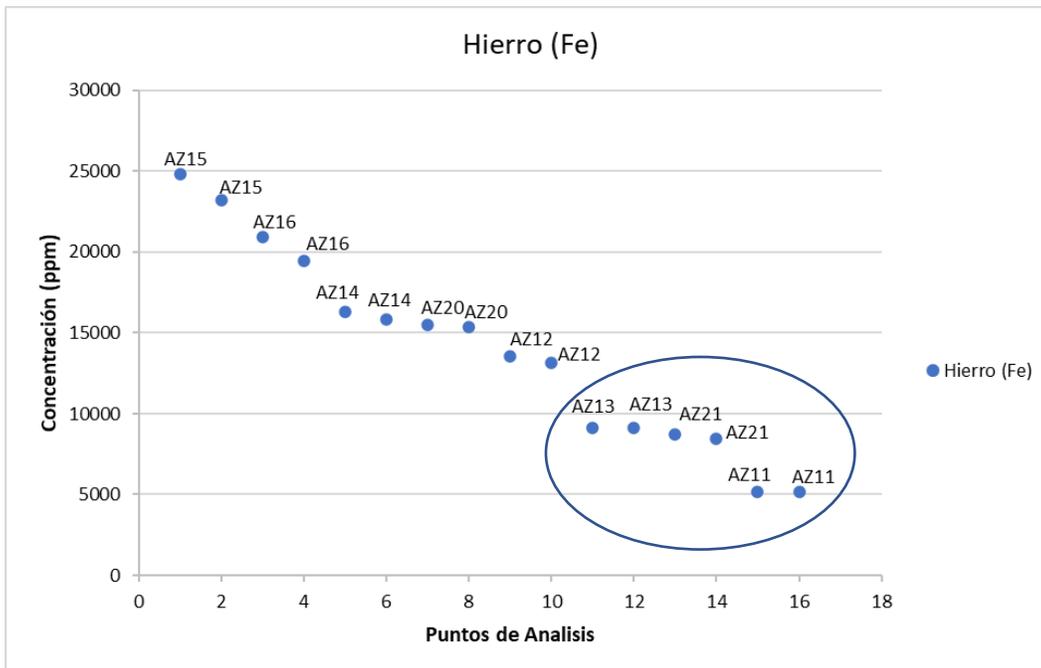
**Anexo 45:** Elevada concentración (ppm) del Cu en el punto de análisis Az17 de la tinta azul, escudo 1



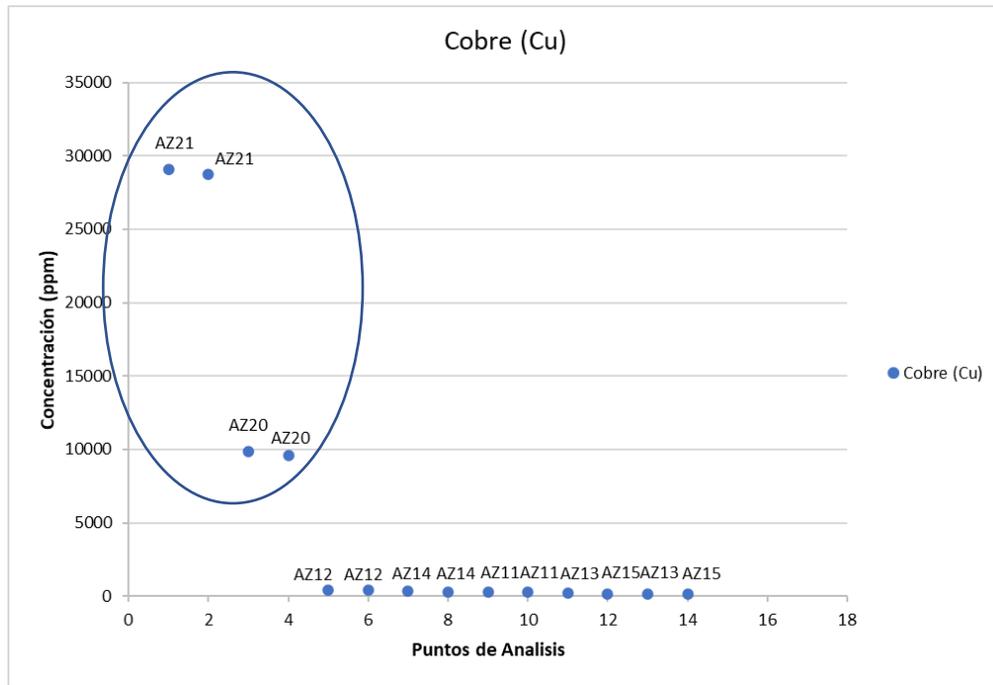
**Anexo 46:** Mayor concentración (ppm) del Fe en los puntos de análisis Az6, Az7, Az10 de la tinta azul, escudo 2



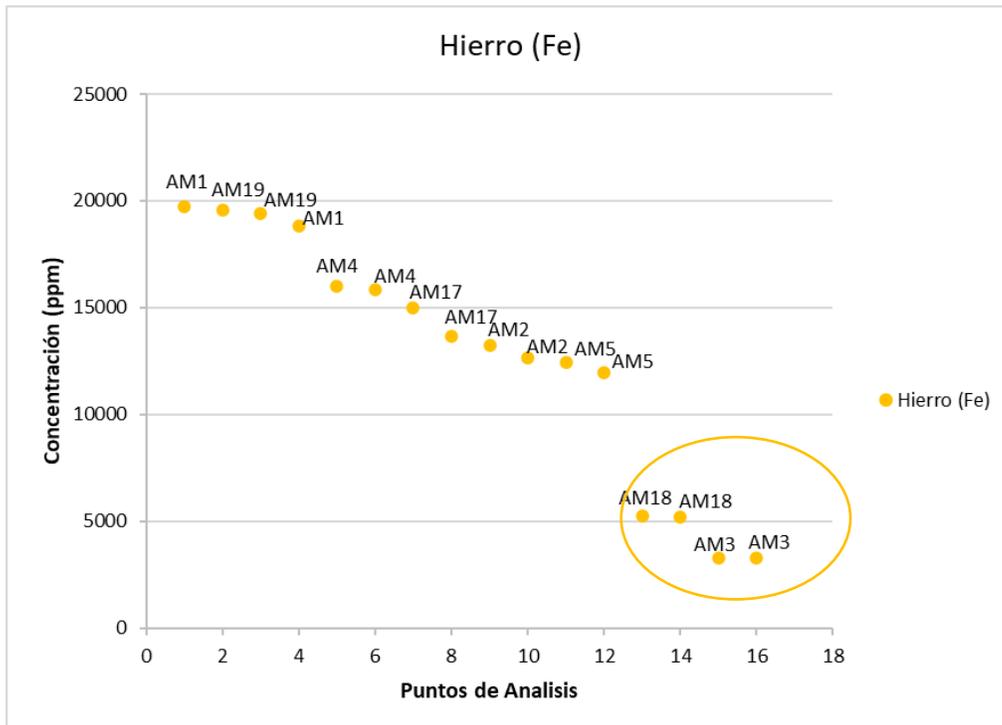
**Anexo 47:** Menor concentración (ppm) del Fe los puntos de análisis Az13, Az21 y Az11 de la tinta azul, escudo 3



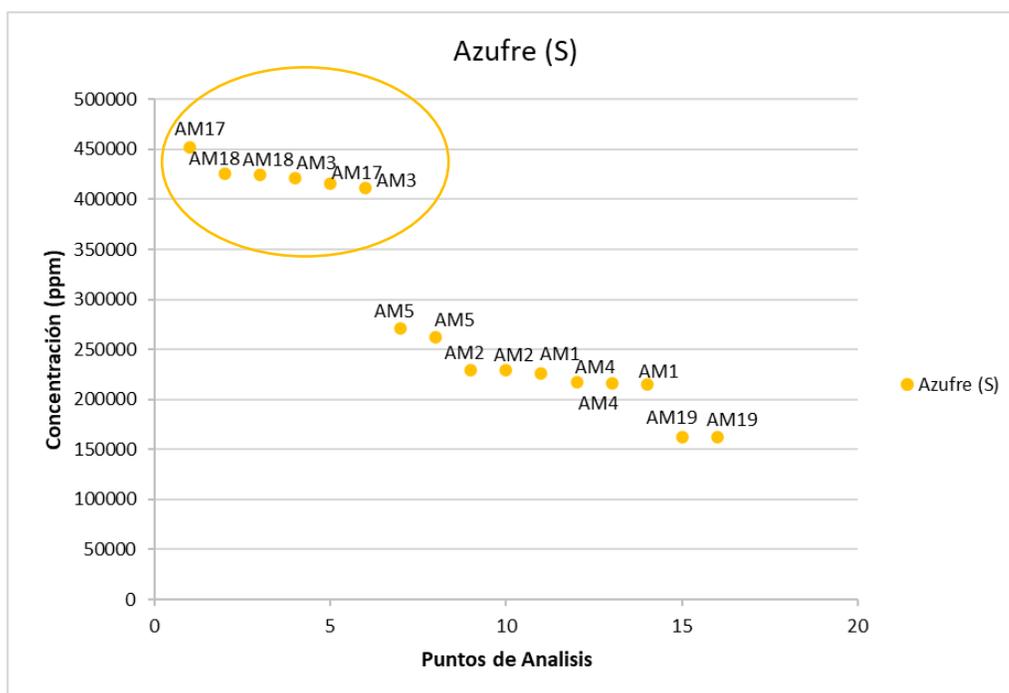
**Anexo 48:** Elevada concentración (ppm) del Cu en los puntos de análisis Az20 y Az21 de la tinta azul, escudo 3



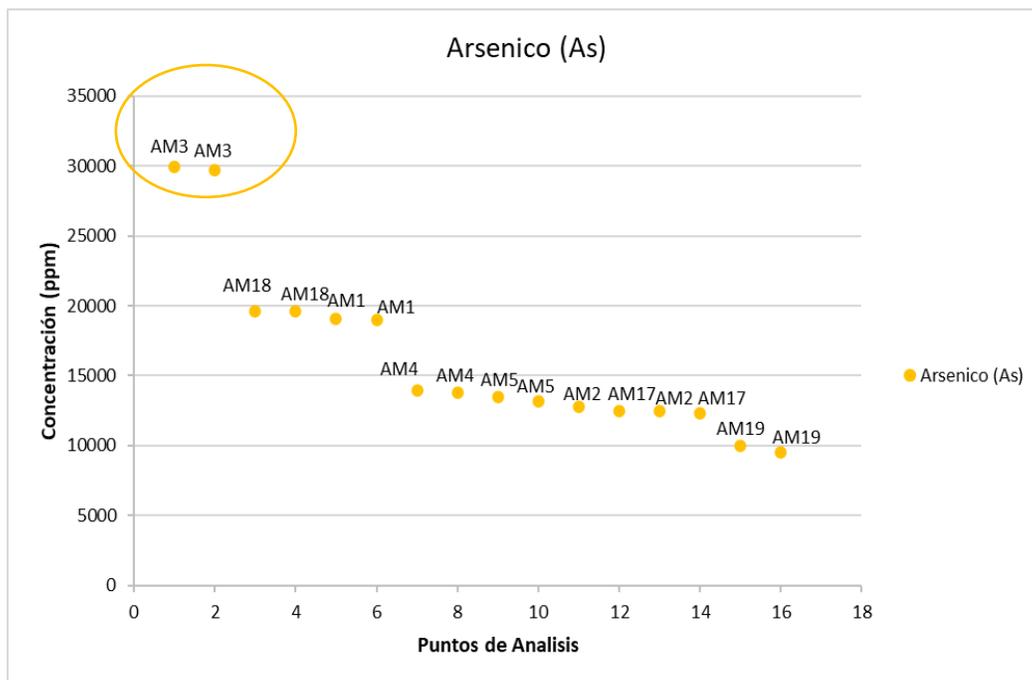
**Anexo 49:** Menor concentración (ppm) del Fe en los puntos de análisis Am18 y Am3 de la tinta amarilla, escudo 1



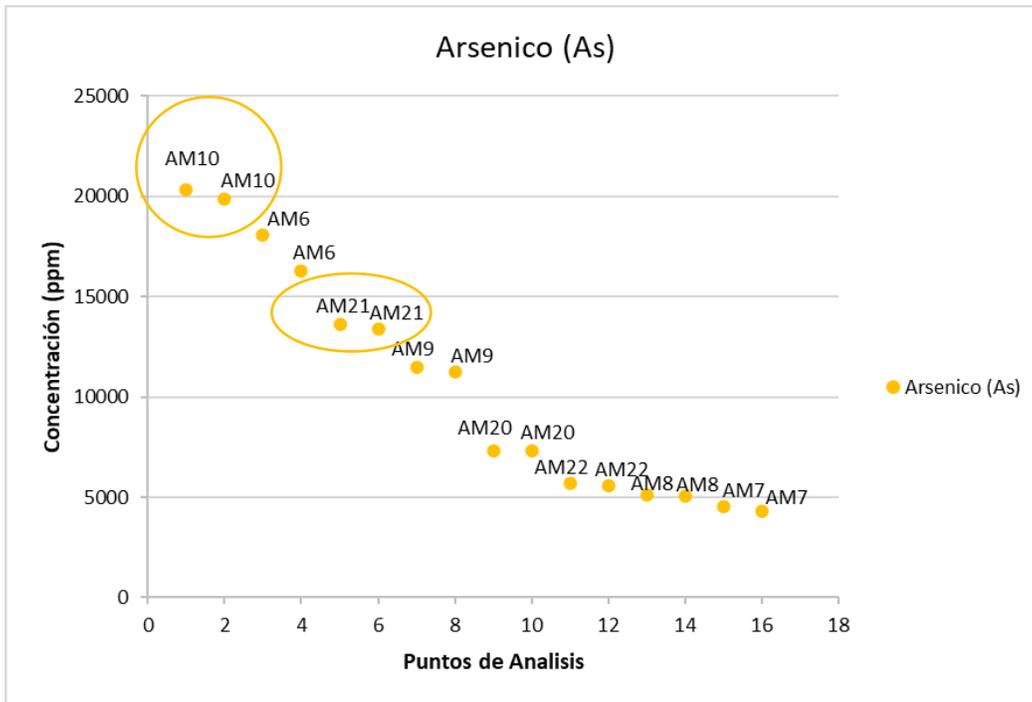
**Anexo 50:** Mayor concentración (ppm) del S en los puntos de análisis Am17, Am18 y Am3 de la tinta amarilla, escudo 1



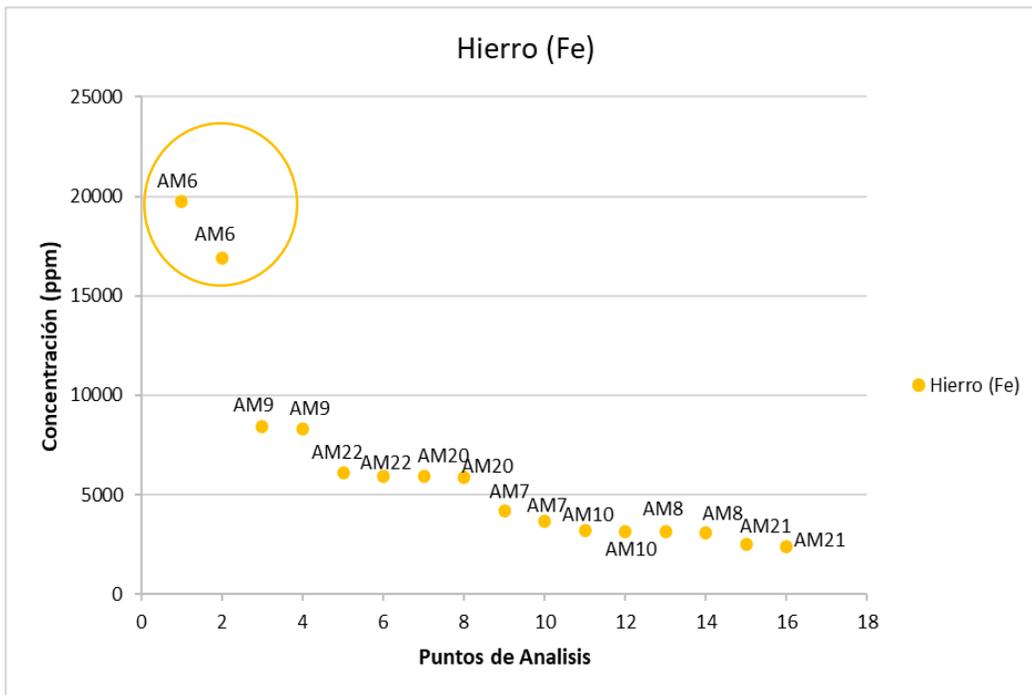
**Anexo 51:** Elevada concentración (ppm) del As en el punto de análisis Am3 de la tinta amarilla, escudo 1



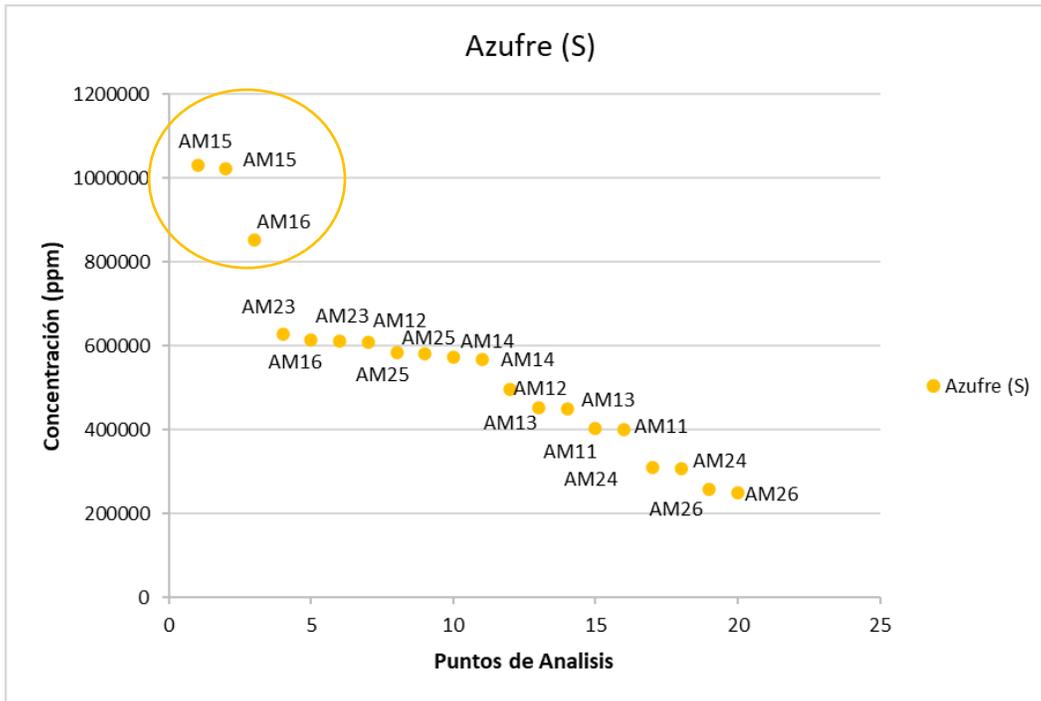
**Anexo 52:** Concentración (ppm) del As en los puntos de análisis Am10, Am6, Am21, Am9, Am20, Am22, Am8 y Am7 con ausencia de Au en Am10 y Am21 en la tinta amarilla, escudo 2



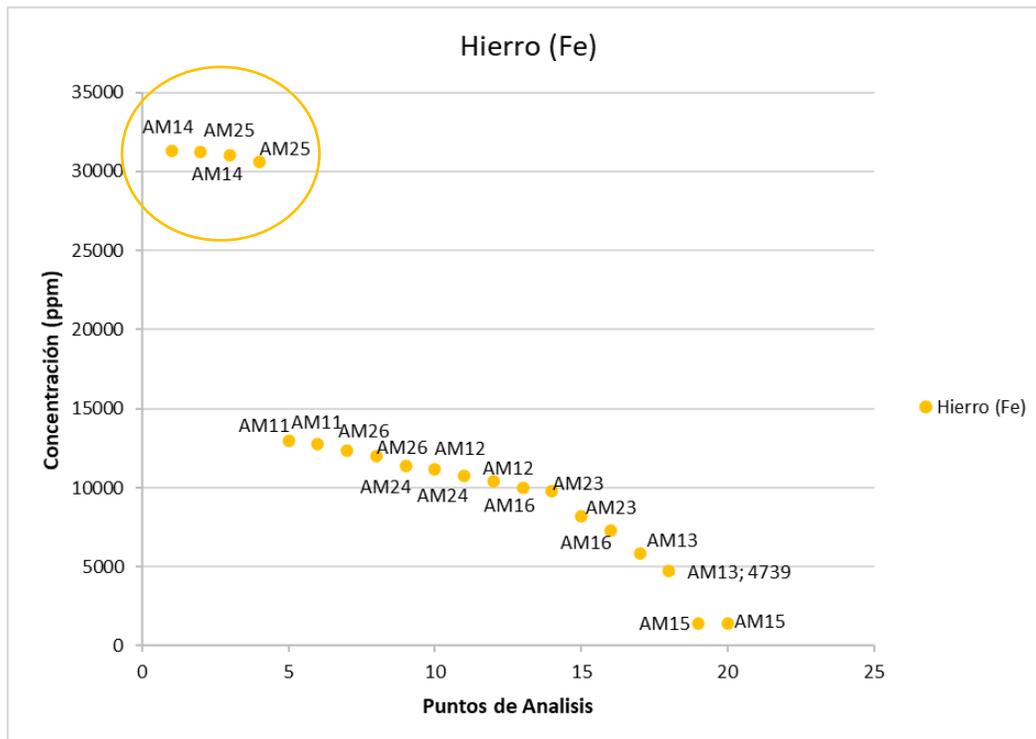
**Anexo 53:** Elevada concentración (ppm) del Fe en el punto de análisis Am6 de la tinta amarilla, escudo 2



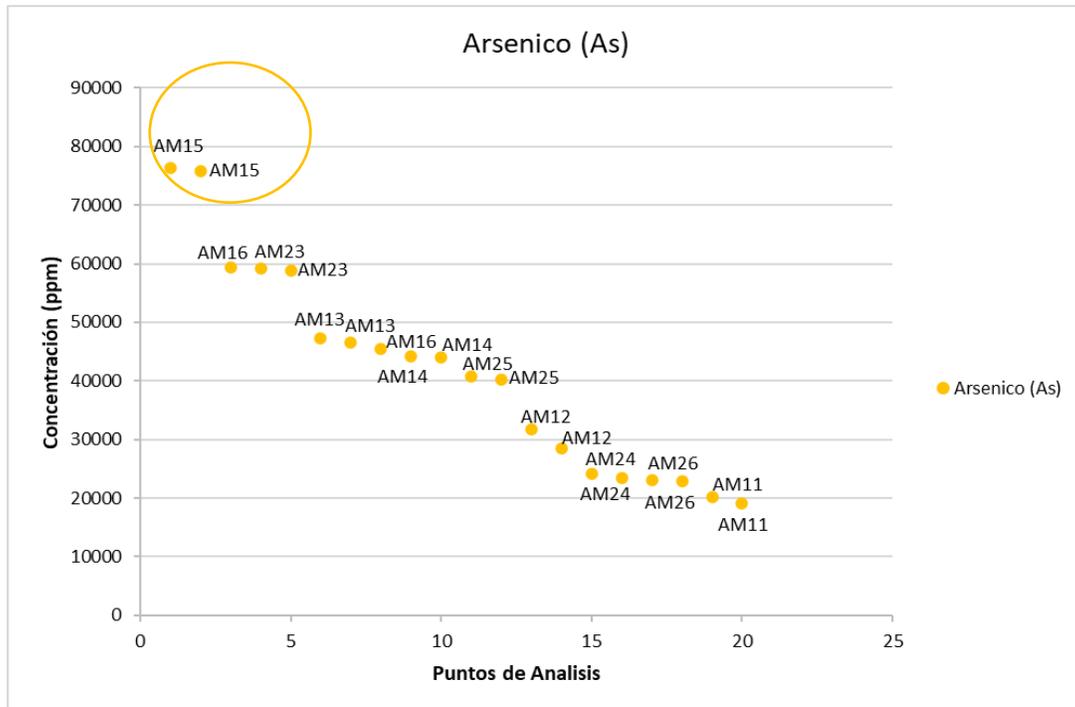
**Anexo 54:** Mayor concentración (ppm) del S en los puntos de análisis Am15 y Am16 de la tinta amarilla, escudo 3



**Anexo 55:** Elevada concentración (ppm) del Fe en los puntos de análisis Am14, Am25 y baja concentración ppm del Fe en Am15 de la tinta amarilla, escudo 3



**Anexo 56:** Mayor concentración (ppm) del As en el punto de análisis Am15 de la tinta amarilla, escudo 3



**Anexo 57:** Concentración (ppm) de los elementos, valores experimentales y certificados para el estándar NIST 2711a, modo Soil.

ELEMENTO	Valor Experimental, ppm		Valor Certificado, ppm		Error relativo
	Promedio	±	Promedio	±	$(XM - XT)/XT * 100$
<b>S</b>	2428	209	-	-	-
<b>Fe</b>	24000	125	28200	400	-15
<b>Cu</b>	124	4	140	2	-12
<b>Pb</b>	1315	9	1400	10	-6
<b>Bi</b>	-	-	-	-	-
<b>As</b>	121	6	107	5	13
<b>Co</b>	-	-	-	-	-
<b>K</b>	27486	217	25300	1000	9
<b>Ca</b>	26903	194	24200	600	11

Donde:

**XM:** dato experimental.

**XT:** dato teórico.

**Anexo 58:** Concentración (ppm) de los elementos, valores experimentales y certificados para el estándar NIST 2710a, modo Soil.

ELEMENTO	Valor Experimental, ppm		Valor Certificado, ppm		Error relativo
	Promedio	±	Promedio	±	$(XM - XT)/XT * 100$
<b>S</b>	23837	555	-	-	-
<b>Fe</b>	48609	262	43200	800	13
<b>Cu</b>	3416	25	3420	50	0
<b>Pb</b>	5260	30	5520	30	-5
<b>Bi</b>	-	-	-	-	-
<b>As</b>	1787	18	1540	100	16
<b>Co</b>	-	-	-	-	-
<b>K</b>	26621	246	21700	1300	23
<b>Ca</b>	5289	101.8	9640	450	-45

Donde:

**XM:** dato experimental.

**XT:** dato teórico.

**Anexo 59:** Concentración (ppm) de los elementos, valores experimentales y certificados para el estándar NIST 1646a, modo Soil.

ELEMENTO	Valor Experimental, ppm		Valor Certificado, ppm		Error relativo
	Promedio	±	Promedio	±	$(XM - XT)/XT * 100$
<b>S</b>	-	-	-	-	-
<b>Fe</b>	15834	83	20080	390	-21
<b>Cu</b>	12	2	10	0	18
<b>Pb</b>	12	1	12	1	0
<b>Bi</b>	-	-	-	-	-
<b>As</b>	7	1	6	0	11
<b>Co</b>	-	-	-	-	-
<b>K</b>	8144	93	9	160	-6
<b>Ca</b>	3779	58	5	200	-27

Donde:

**XM:** dato experimental.

**XT:** dato teórico.

**Anexo 60:** Cuadro de análisis estadístico Anova y Tukey para el elemento Fe, de la tinta azul.

Hierro (Fe)			Nivel de confianza de 95%	Valor Prueba F	Valor P
E1	E2	E3	¿Existe diferencia estadísticamente significativa en el promedio de la concentración (ppm) del Fe entre los tres escudos de armas?  HIPÓTESIS NULA= El promedio de la concentración (ppm) del Fe en los tres escudos de armas es igual, con 95% de confiabilidad.  HIPÓTESIS ALTERNA= En al menos un escudo de armas el promedio de la concentración (ppm) del Fe es distinto, con 95% de confiabilidad	20.27	2.6913E-06
3800	4472	5186			
3728	4603	5180			
6686	4170	13166			
6859	4251	13574			
4633	2344	9094			
4724	2418	9113			
3417	2649	15834			
3472	2666	16305			
14805	6931	23242			
15093	7123	24851			
2780	1852	19451			
3352	1921	20906			
<b>Promedios (media aritmetica)</b>			<b>HSD=</b>	<b>4600.55</b>	
73349.0	45400.0	175902	<b>Multiplicador=</b>	<b>3.49</b>	
<b>HSD= 4600.55</b>			<b>Mse=</b>	<b>20852125.18</b>	
			<b>n=</b>	<b>12</b>	

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
3800	12	69549	6322.636364	19937594		
4472	12	40928	3720.727273	3572743.6		
5186	12	170716	15519.63636	39046038		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	845419650.7	2	422709825.4	20.27	2.69127E-06	3.315829501
Dentro de los grupos	625563755.3	30	20852125.18			
Total	1470983406	32				

Donde:

**HSD:** Diferencia honestamente significativa

**n:** Tamaño de muestra de cada uno de los

grupos

**Multiplicador:** Valor crítico para la prueba Tukey

**F:** Valor de F

**Mse:** Cuadrado del error medio

**Fc:** Valor de F crítico

**P:** probabilidad

**Anexo 61:** Prueba Anova y Tukey para el elemento Cu, de la tinta azul.

Cobre (Cu)			Nivel de confianza de 95%	Valor Prueba F	Valor P
E1	E2	E3	¿Existe diferencia estadísticamente significativa en el promedio de la concentración (ppm) del Cu entre los tres escudos de armas?  HIPÓTESIS NULA= El promedio de la concentración (ppm) del Cu en los tres escudos de armas es igual, con 95% de confiabilidad.  de armas el promedio de la concentración (ppm) del Cu es distinto, con 95% de confiabilidad		0.05
125		283			
117		267			
122		388			
126		410			
96		151			
98		189			
		319			
		316			
		123			
		161	HSD=		
2556	483		Multiplicador=		
2317	805		MSe=		
		9578	n=		
		9858			
		29100			
		28769			

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
Columna 1	8	5557	694.625	1160069.696		
Columna 2	2	1288	644	51842		
Columna 3	14	59490	4249.285714	64604807.45		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	74132334.23	2	37066167.11	0.92	0.41	3.466800112
Dentro de los grupos	848034826.7	21	40382610.8			
Total	922167161	23				

Donde:

**HSD:** Diferencia honestamente significativa

**n:** Tamaño de muestra de cada uno de los

grupos

**Multiplicador:** Valor crítico para la prueba Tukey

**F:** Valor de F

**Mse:** Cuadrado del error medio

**Fc:** Valor de F crítico

**P:** probabilidad

**Anexo 62:** Análisis estadístico Anova y Tukey para el elemento Fe, de la tinta amarilla.

Hierro (Fe)			Nivel de confianza de 95%	Valor Prueba	Valor P
E1	E2	E3	¿Existe diferencia estadísticamente significativa en el promedio de la concentración (ppm) del Fe entre los tres escudos de armas?	4.41	0.01822028
19735	16926	12941			
18808	19717	12767	HIPÓTESIS NULA= El promedio de la concentración (ppm) del Fe en los tres escudos de armas es igual, con 95% de confiabilidad.		0.05
13240	4217	10789			
12660	3684	10434	HIPÓTESIS ALTERNA= En al menos un escudo de armas el promedio de la concentración (ppm) del Fe es distinto, con 95% de confiabilidad		
3306	3156	4739			
3302	3118	5854	HSD=	5563.22	
15861	8291	31034			
16002	8452	31312	Multiplicador=	3.40	
12424	3172	1435			
11948	3177	1424	Mse=	42836545.97	
13686	5886	9967			
14980	5929	7297	n=	16	
5255	2484	8211			
5180	2394	9760	<b>Promedios (media aritmetica)</b>		
19394	5946	11415	12835.4	6415.1	11283.0
19586	6092	11149	HSD =5563.22		

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
19735	16	185632	12375.46667	31750224		
16926	16	85715	5714.333333	18892287		
12941	16	167587	11172.46667	77867127		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	378045628.8	2	189022814.4	4.41	0.01822028	3.219942293
Dentro de los grupos	1799134931	42	42836545.97			
Total	2177180560	44				

Donde:

**HSD:** Diferencia honestamente significativa

**n:** Tamaño de muestra de cada uno de los

grupos

**Multiplicador:** Valor crítico para la prueba Tukey

**F:** Valor de F

**Mse:** Cuadrado del error medio

**Fc:** Valor de F crítico

**P:** probabilidad

**Anexo 63:** Anova y Tukey para el elemento As, de la tinta amarilla.

Arsénico (As)			Nivel de confianza de 95%	Valor Prueba F	Valor P
E1	E2	E3			
19100	16261	20181	¿Existe diferencia estadísticamente significativa en el promedio de la concentración (ppm) del As entre los tres escudos de armas?  HIPÓTESIS NULA= El promedio de la concentración (ppm) del As en los tres escudos de armas es igual, con 95% de confiabilidad.  HIPÓTESIS ALTERNA= En al menos un escudo de armas el promedio de la concentración (ppm) del As es distinto, con 95% de confiabilidad	40.56	1.55E-10
18971	18094	19051			
12797	4290	31783			
12444	4536	28532			
29967	5086	46616			
29697	5108	47268			
13811	11230	44178			
13908	11460	43982			
13464	20349	76402			
13164	19882	75797			
12488	7299	45392			
12332	7309	59455			
19606	13597	59129			
19591	13392	58797	HSD=	9801.77	
9995	5578	23381	Multiplicador=	3.40	
9516	5727	24208	Mse=	132975375.5	
<b>Promedios (media aritmetica)</b>			n=	16	
16303.19	10574.88	44009.5			
HSD =9801.77					

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
19100	16	241751	16116.73333	40545944.78		
16261	16	152937	10195.8	32905001.46		
20181	16	683971	45598.06667	325475180.2		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	10787634759	2	5393817379	40.56	1.55224E-10	3.219942293
Dentro de los grupos	5584965770	42	132975375.5			
Total	16372600529	44				

Donde:

**HSD:** Diferencia honestamente significativa

**n:** Tamaño de muestra de cada uno de los

grupos

**Multiplicador:** Valor crítico para la prueba Tukey

**F:** Valor de F

**Mse:** Cuadrado del error medio

**Fc:** Valor de F crítico

**P:** probabilidad

**Anexo 64:** Análisis de la prueba estadística Anova y Tukey para el elemento S, de la tinta amarilla.

Azufre (S)			Nivel de confianza de 95%	Valor Prueba F	Valor P
E1	E2	E3	¿Existe diferencia estadísticamente significativa en el promedio de la concentración (ppm) del S entre los tres escudos de armas?  HIPÓTESIS NULA= El promedio de la concentración (ppm) del S en los tres escudos de armas es igual, con 95% de confiabilidad.  HIPÓTESIS ALTERNA= En al menos un escudo de armas el promedio de la concentración (ppm) del S es distinto, con 95% de confiabilidad	23.90	1.1727E-07
215580	233817	400345			
226143	238314	402633			
229661	108003	495759			
229185	112370	610252			
411031	184647	453674			
420932	186737	449805			
216806	303341	573577			
215689	304541	569264			
262430	360572	1031446			
270922	362856	1023223			
415951	162785	615905			
452492	163092	852588			
424326	342048	611598			
425138	343407	627863			
162111	146935	310582			
162303	149554	307802			
<b>Promedios (media aritmetica)</b>			HSD=	130180.21	
296293.8	231438.688	583519.75	Multiplicador=	3.40	
HSD = 130180.21			Mse=	23455898151	
			n=	16	

Análisis de varianza de un factor						
RESUMEN						
Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
215580	16	4525120	301674.6667	1.174E+10		
233817	16	3469202	231280.1333	9.008E+09		
400345	16	8935971	595731.4	4.962E+10		
ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	1.12125E+12	2	5.60624E+11	23.90	1.17271E-07	3.219942293
Dentro de los grupos	9.85148E+11	42	23455898151			
Total	2.1064E+12	44				

Donde:

**HSD:** Diferencia honestamente significativa

**n:** Tamaño de muestra de cada uno de los

grupos

**Multiplicador:** Valor crítico para la prueba Tukey

**F:** Valor de F

**Mse:** Cuadrado del error medio

**Fc:** Valor de F crítico

**P:** probabilidad

## Anexo 65: Tabla de Valores críticos para la prueba de Tukey.

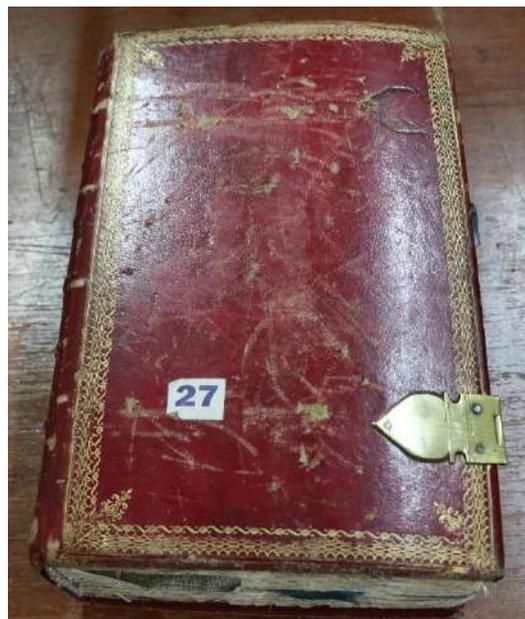
Tabla VI.- Valores críticos para la prueba de Tukey.  
 $q_{\alpha}(v_1, v_2)$

$v_2$ ↓	$\alpha$ ↓	$v_1$									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	0.05	18.00	29.98	32.82	37.08	40.41	43.12	45.40	47.36	49.07	50.59
	0.01	90.03	135.0	164.3	185.6	202.2	215.8	227.2	237.0	245.6	253.2
2	0.05	6.10	8.33	9.80	10.88	11.74	12.44	13.03	13.54	13.99	14.39
	0.01	14.04	19.02	22.29	24.72	26.63	28.20	29.53	30.68	31.69	32.59
3	0.05	4.50	5.91	6.82	7.50	8.04	8.48	8.85	9.18	9.46	9.72
	0.01	8.26	10.62	12.17	13.33	14.24	15.00	15.64	16.20	16.69	17.13
4	0.05	3.93	5.04	5.76	6.29	6.71	7.05	7.34	7.60	7.83	8.03
	0.01	6.51	8.12	9.17	9.96	10.58	11.10	11.55	11.93	12.27	12.57
5	0.05	3.64	4.60	5.22	5.67	6.03	6.33	6.58	6.80	6.99	7.17
	0.01	5.70	6.97	7.80	8.42	8.91	9.32	9.67	9.97	10.24	10.48
6	0.05	3.46	4.34	4.90	5.31	5.63	5.89	6.12	6.32	6.49	6.65
	0.01	5.24	6.33	7.03	7.56	7.97	8.32	8.61	8.87	9.10	9.30
7	0.05	3.34	4.16	4.68	5.06	5.36	5.61	5.82	6.00	6.16	6.30
	0.01	4.95	5.92	6.54	7.01	7.37	7.68	7.94	8.17	8.37	8.55
8	0.05	3.26	4.04	4.53	4.89	5.17	5.40	5.60	5.77	5.92	6.05
	0.01	4.74	5.63	6.20	6.63	6.96	7.24	7.47	7.68	7.87	8.03
9	0.05	3.20	3.95	4.42	4.76	5.02	5.24	5.43	5.60	5.74	5.87
	0.01	4.60	5.43	5.96	6.35	6.66	6.91	7.13	7.32	7.49	7.65
10	0.05	3.15	3.88	4.33	4.65	4.91	5.12	5.30	5.46	5.60	5.72
	0.01	4.48	5.27	5.77	6.14	6.43	6.67	6.87	7.05	7.21	7.36
11	0.05	3.11	3.82	4.26	4.57	4.82	5.03	5.20	5.35	5.49	5.61
	0.01	4.39	5.14	5.62	5.97	6.25	6.48	6.67	6.84	6.99	7.13
12	0.05	3.08	3.77	4.20	4.51	4.75	4.95	5.12	5.27	5.40	5.51
	0.01	4.32	5.04	5.50	5.84	6.10	6.32	6.51	6.67	6.81	6.94
13	0.05	3.06	3.73	4.15	4.45	4.69	4.88	5.05	5.19	5.32	5.43
	0.01	4.26	4.96	5.40	5.73	5.98	6.19	6.37	6.53	6.67	6.79
14	0.05	3.03	3.70	4.11	4.41	4.64	4.83	4.99	5.13	5.25	5.36
	0.01	4.21	4.89	5.32	5.63	5.88	6.08	6.26	6.41	6.54	6.66
15	0.05	3.01	3.67	4.08	4.37	4.60	4.78	4.94	5.08	5.20	5.31
	0.01	4.17	4.83	5.25	5.56	5.80	5.99	6.16	6.31	6.44	6.55
16	0.05	3.00	3.65	4.05	4.33	4.56	4.74	4.90	5.03	5.15	5.26
	0.01	4.13	4.78	5.19	5.49	5.72	5.92	6.08	6.22	6.35	6.46

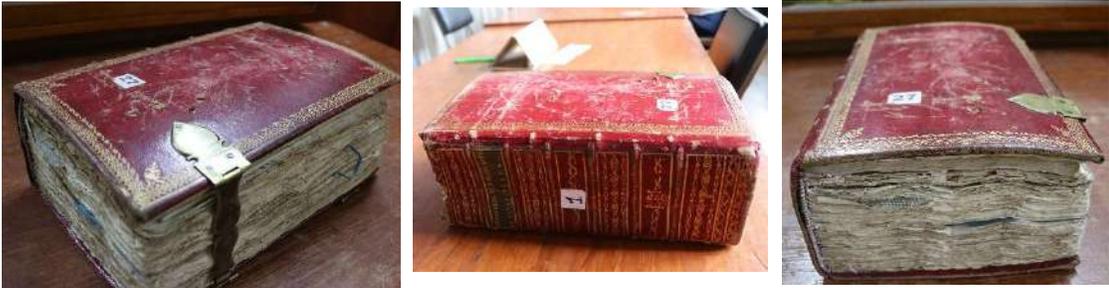
$\nu_2$ ↓	$\alpha$ ↓	$\nu_1$									
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
17	0.05	2.98	3.63	4.02	4.30	4.52	4.71	4.86	4.99	5.11	5.21
	0.01	4.10	4.74	5.14	5.43	5.66	5.85	6.01	6.15	6.27	6.38
18	0.05	2.97	3.61	4.00	4.28	4.49	4.67	4.82	4.96	5.07	5.17
	0.01	4.07	4.70	5.09	5.38	5.60	5.79	5.94	6.08	6.20	6.31
19	0.05	2.96	3.59	3.98	4.25	4.47	4.65	4.79	4.92	5.04	5.14
	0.01	4.05	4.67	5.05	5.33	5.55	5.73	5.89	6.02	6.14	6.25
20	0.05	2.95	3.58	3.96	4.23	4.45	4.62	4.77	4.90	5.01	5.11
	0.01	4.02	4.64	5.02	5.29	5.51	5.69	5.84	5.97	6.09	6.19
24	0.05	2.92	3.53	3.90	4.17	4.37	4.54	4.68	4.81	4.92	5.01
	0.01	3.96	4.54	4.91	5.17	5.37	5.54	5.69	5.81	5.92	6.02
30	0.05	2.89	3.49	3.84	4.10	4.30	4.46	4.60	4.72	4.83	4.92
	0.01	3.89	4.45	4.80	5.05	5.24	5.40	5.54	5.65	5.76	5.85
40	0.05	2.86	3.44	3.79	4.04	4.23	4.39	4.52	4.63	4.74	4.82
	0.01	3.82	4.37	4.70	4.93	5.11	5.27	5.39	5.50	5.60	5.69
60	0.05	2.83	3.40	3.74	3.98	4.16	4.31	4.44	4.55	4.65	4.73
	0.01	3.76	4.28	4.60	4.82	4.99	5.13	5.25	5.36	5.45	5.53
120	0.05	2.80	3.36	3.69	3.92	4.10	4.24	4.36	4.48	4.56	4.64
	0.01	3.70	4.10	4.50	4.71	4.87	5.01	5.12	5.21	5.30	5.38
$\infty$	0.05	2.77	3.31	3.63	3.86	4.03	4.17	4.29	4.39	4.47	4.55
	0.01	3.64	4.12	4.40	4.60	4.76	4.88	4.99	5.08	5.16	5.23

## Anexo 66: Descripción general del documento.

Ficha Técnica de Identificación	
Descripción General	
<b>Objeto:</b>	Libro
<b>Título:</b>	Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Tupac Amaru II.
<b>Autor:</b>	Ángel Vega Enríquez
<b>Dimensiones:</b>	<b>Alto</b> 32cm, <b>Ancho</b> 22cm, <b>Fondo</b> 14.5 cm
<b>Época:</b>	Siglo. XVII -XVIII -CIRCA
<b>Estilo:</b>	Colonial
<b>Escuela:</b>	Cusqueña
<b>Propietario:</b>	Archivo Regional Cusco – Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco
<b>Dirección:</b>	Av. De la Cultura
<b>N°:</b>	733
<b>Descripción:</b>	El material de estudio se encuentra refugiado en el establecimiento del Archivo Regional del cusco.
<b>Datos Técnicos</b>	
<b>Estado de Conservación:</b>	Regular Empastado (Libro)
<b>Técnica:</b>	Papel/cuero
<b>Soporte:</b>	Metales/ tela
<b>Material adicional:</b>	Se puede percibir el libro en un regular estado de conservación, consta de 800 folios, está empastado con un lomo y tapa de cuero, se observa una sola cerradura de metal bronce y la otra incompleta
<b>Observaciones Generales:</b>	



## Anexo 67: Identificación de estado de conservación

<b>Ficha Técnica de Identificación Estado de Conservación Inicial</b>	
Registro antes de la intervención:	
	
Identificación de la Obra	Descripción General
<b>Autor:</b> Ángel Vega Enríquez	<input checked="" type="checkbox"/> Volumen encuadernado
<b>Título:</b> Genealogía de Diego Felipe de Betancur y Tupac Amaru.	<input type="checkbox"/> Documento suelto
<b>País/ciudad:</b> Perú – Cusco	<input type="checkbox"/> Obra de arte
<b>Época/año:</b> siglo. XVII – XVIII - CIRCA	<input type="checkbox"/> Periódico
	<input type="checkbox"/> Otros
Descripción	Técnica
<b>Sporte:</b> Papel	<input checked="" type="checkbox"/> Manuscrito
<b>Sporte auxiliar:</b> Cuero/tela	<input type="checkbox"/> Impreso
	<input type="checkbox"/> Otros
Elementos Sustentados	Encuadernado
<b>Tintas:</b> Pigmentos, tinta calcográfica y óleo, otros.	<b>Cubiertas:</b> Cuero
<b>Enmarcado</b>	<b>Lomo:</b> Cuero
<b>Marco</b>	<b>Tapas:</b> Cuero
<b>Vidrio</b>	<b>Cuadras:</b> Si
<b>Passe par tout</b>	<b>Cabezadas:</b> Si
<b>Sporte auxiliar:</b> Cuero	<b>Cortes:</b> Si
<b>Bastidor</b>	<b>Costuras:</b> Si
	<b>Nervios:</b> Si
	<b>Refuerzos:</b> Si
	<b>Decoraciones:</b> Si
	<b>Apliques:</b> Si
	<b>Otros:</b> Si