

Grado en Conservación y Res-
tauración de Bienes Culturales.
Facultad de Bellas
Artes. UPV/EHU



Universidad
del País Vasco Euskal Herriko
Unibertsitatea

TRABAJO DE FIN DE GRADO

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN Y EL TRATAMIENTO CON FITATO DE CALCIO DE LAS TINTAS FERROGÁLICAS

IKER SUINAGA MONGELOS

CURSO: 2021-2022

OSKAR GONZÁLEZ
ITXASO MAGUREGUI

RESUMEN

Las tintas ferrogálicas fueron uno de los medios escriturales más populares desde la Edad Media. Con el paso del tiempo se ha demostrado que éstas son un medio contraproducente para el soporte que las alberga. Por este motivo una gran cantidad de patrimonio escrito está en peligro de desaparecer. En este Trabajo de Fin de Grado se estudia la reacción de las tintas ferrogálicas frente a diferentes factores de envejecimiento acelerado, para determinar cuáles son los factores catalizadores de los deterioros producidos en los manuscritos. También se estudia el tratamiento que más habitualmente se emplea sobre los manuscritos con tintas ferrogálicas y sus repercusiones a largo plazo. Para ello se parte de una revisión bibliográfica sobre el estado actual del tema.

PALABRAS CLAVE

Tintas ferrogálicas, taninos, fitato de calcio, reacción redox, proceso de degradación, fenantrolina

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	5
2.	OBJETIVOS.....	8
3.	METODOLOGÍA.....	9
4.	ESTADO DE LA CUESTIÓN.....	10
4.1.	DETERIOROS PROVOCADOS POR LAS TINTAS FERROGÁLICAS.....	10
4.2.	TRATAMIENTOS EMPLEADOS SOBRE MANUSCRITOS QUE CONTIENEN TINTAS FERROGÁLICAS.....	13
4.3.	USO DE PROBETAS PARA EL ESTUDIO DEL DETERIORO DE TINTAS FERROGÁLICAS SOBRE PAPEL.....	16
5.	APARTADO EXPERIMENTAL.....	17
5.1.	REACTIVOS.....	17
5.2.	INTRUMENTACIÓN.....	17
5.3.	PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.....	18
5.4.	MÉTODOS E INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN.....	21
5.4.1.	MEDIDAS COLORIMÉTRICAS.....	21
5.4.2.	MEDICIONES pH.....	21
5.4.3.	IDENTIFICACIÓN DE IONES DE HIERRO (II) MEDIANTE FENANTROLINA.....	22
5.5.	PRIMERA FASE DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO.....	23
5.6.	TRATAMIENTO CON FITATO DE CALCIO.....	24
5.7.	SEGUNDA FASE DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO.....	25
6.	RESULTADOS.....	27
6.1.	PRIMERA FASE DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO.....	27
6.2.	RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CON FITATO DE CALCIO.....	32
6.3.	RESULTADOS DE LA SEGUNDA FASE DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO.....	36
7.	CONCLUSIONES.....	42
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	43
9.	ANEXO I.....	47
10.	ANEXO II.....	50
11.	ANEXO III.....	51

1. INTRODUCCIÓN

Los documentos manuscritos constituyen una parte muy importante de nuestro legado cultural y, como tal, son objeto de estudio en investigaciones de conservación del patrimonio cultural. A lo largo de la historia han sido numerosas las tintas empleadas para su elaboración, pero entre todas cabe destacar la presencia de las tintas ferrogálicas, ya que fueron las más populares desde la Edad Media en Europa. Este medio es objeto de estudio de este trabajo debido a la gran cantidad de patrimonio existente y a la dificultad de su conservación.

Las tintas ferrogálicas se convirtieron en la base de la escritura tras sustituir a las de carbón. Tenían mejores características de conservación y elaboración que las de negro de humo, ya que este pigmento, pese a ser estable y no reaccionar con el sustrato, resultaba fácilmente eliminable. Sin embargo la tinta ferrogálica no es soluble en agua y las inscripciones pueden ser legibles incluso si la propia tinta se raspa mecánicamente, esto es debido a su reacción con el sustrato (Stijnman, 2004.). Las tintas ferrogálicas fueron desapareciendo poco a poco a partir de la producción de las tintas a base de anilinas sintéticas en el siglo XX, que se podían emplear mediante plumas estilográficas (Bazemore, 2016; Novaresi, 2008; Lorf & Wagner, 2016).

A pesar de que existen muchas hipótesis sobre el inicio del uso de estas tintas, la fecha exacta aun es incierta. Según Orlandini (2019) el uso de éstas sobre soportes de papel data al menos del siglo VII y el empleo sobre otros soportes data del siglo I a.C. Corregidor et al. (2019) afirman que los primeros registros de las preparaciones de tintas ferrogálicas datan del siglo IV. No obstante, Odor (2017) explica que en el siglo I Plinio hace reaccionar sales de hierro con un papiro impregnado en una solución rica en taninos, dando como resultado una coloración negra (tinta ferrogálica). La misma autora afirma que en el siglo IV a.C. en la India se utilizaban estas tintas para el teñido del pelo. También comenta que el registro más antiguo de una receta de la tinta en cuestión, data del siglo III y es de origen griego. Como se puede observar no existe un consenso entre los diferentes estudios que demuestre el inicio de uso de estas tintas. Se cree que existió una evolución en la elaboración de las tintas que terminó suprimiendo el carbón de la receta y dio lugar al nacimiento de tintas ferrogálicas. Estas dominaron el periodo medieval en el ámbito artístico y artesanal.

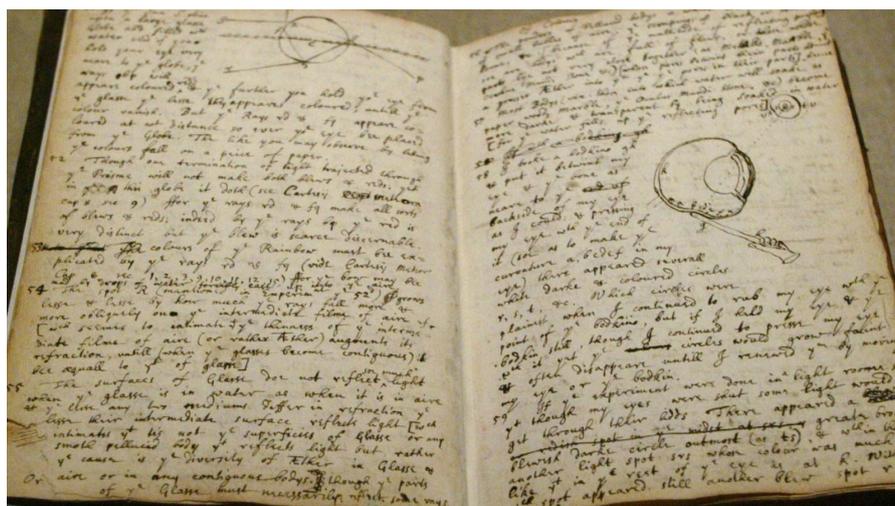


Figura 1. Fotografía donde se observan páginas del libro Philosophiae Naturalis Principia Mathematica de Isaac Newton que contiene tintas ferrogálicas, extraído de <https://qz.com/853358/isaac-newtons-philosophiae-naturalis-principia-mathematica-is-a-hot-auction-item/>, Philosophiae Naturalis Principia Mathematica, M. Altafer, Quartz.

Las tintas ferrogálicas llegaron a ser tan populares que se utilizaron en diversos campos, desde tinte para textiles (Shagún, 2009.) hasta para dibujar. A día de hoy, se conservan bocetos de numerosos artistas como Rembrandt, Guercino, Lorrain, Leonardo da Vinci y Van Gogh, que utilizaron la tinta en cuestión con frecuencia (Vizcaíno, 2017). También se ha utilizado en la escritura de textos tan importantes como en la declaración de la independencia de Estados Unidos, las teorías científicas de Newton o las partituras de Mozart (Orlandini, 2019)(Figura 1).

Odor (2017) afirma que la escritura mediante este tipo de tintas se ha realizado en diversos soportes como el pergamino y el papel. Tal y como se observa, las tintas ferrogálicas han tenido un papel crucial en la cultura mundial y en la función de transmitir la misma. De modo que resulta imprescindible investigar el comportamiento y las consecuencias del uso de éstas para la conservación de una gran cantidad de patrimonio histórico, escrito y artístico. Por este motivo y al tratarse de elaboraciones “caseras”, en primer lugar, es crucial saber qué componentes conforman las tintas.

Según Bazemore (2016), los componentes primordiales de la tinta en cuestión, son una fuente de taninos (estas pertenecen al grupo de sustancias conocida como polifenoles) mezclada con una fuente de hierro. Ambos reaccionan entre sí para dar lugar al tanato de hierro (II) incoloro, que una vez depositado sobre el soporte se oxida con el oxígeno atmosférico para formar el pirogalato de hierro (III), de color negro – azulado.

Para realizar la extracción de taninos, el ingrediente más comúnmente utilizado a lo largo de la historia han sido las agallas de roble. Las agallas son un mecanismo de defensa, generado por el propio árbol, contra los huevos que depositan diferentes insectos en la corteza del mismo (Bazemore, 2016). El sulfato de hierro (II) (FeSO_4), es la fuente de hierro más utilizada a lo largo de la historia para realizar la mezcla con el extracto de taninos. Por último, el complejo organometálico resultante se mezcla con goma arábiga, para que la tinta presente la fluidez adecuada y se pueda emplear mediante distintos útiles escriturales.

De modo que, según diferentes autores, los principales ingredientes que conforman una tinta ferrogálica, son una fuente de polifenoles (normalmente extraído de las agallas de roble), el sulfato de hierro (II) (FeSO_4) y la goma arábiga (Bazemor, 2016.; Hidalgo, et al 2018).

Cuando la tinta se aplica sobre un soporte, la reacción por oxidación convierte la mayoría de iones de hierro (II) en iones de hierro (III), dando lugar a la composición final de la tinta y otorgando a la misma, propiedades insolubles en agua. Los estudios sobre la composición de estas

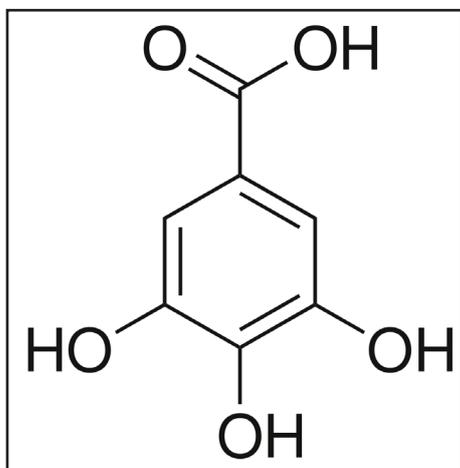


Figura 2. Estructura química del ácido gálico.

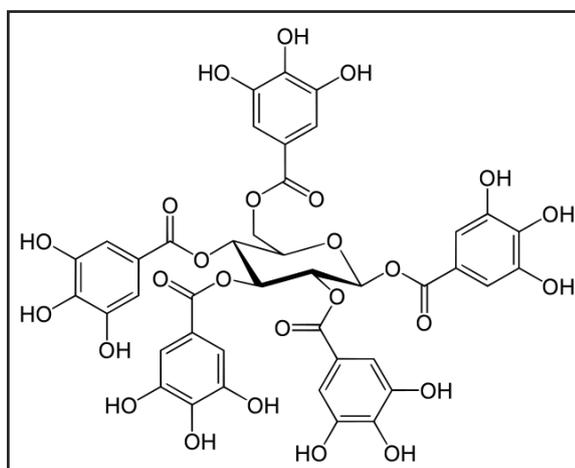


Figura 3. Estructura química del pentagaloiil glucosa.

tintas afirmaban hasta el año 2018, que el principal compuesto de estas era el ácido gálico (Figura 2). No obstante Hidalgo, et al (2018) demuestran que el compuesto químico de las tintas es mucho más complejo de lo que se mostraba en estudios anteriores y que el ácido gálico es un componente minoritario en las mismas. Estos autores, demuestran la existencia de numerosos ácidos hidrófilos de la familia de los galotaninos como el pentagaloil glucosa (Figura 3). La proporción de los diferentes ácidos varía, además, dependiendo del tipo de agalla y de las condiciones medioambientales en las que se han desarrollado los mismos. Es por esto que cada una de las tintas analizadas es única.

De modo que las tintas ferrogálicas son medios muy complejos que a lo largo de la historia se han utilizado con abundancia. Las mismas han resultado ser un medio contraproducente para la supervivencia de los soportes que las sustentan, ya que provocan la oxidación de la celulosa y aceleran considerablemente la hidrólisis ácida del papel. Esto está provocando la desaparición de una parte importante del patrimonio mundial escrito. Por este motivo las tintas ferrogálicas son objeto de estudio en la actualidad y se están investigando formas de mitigar la corrosión y la hidrólisis ácida de las tintas. Entre ellas destaca el tratamiento con fitato de calcio desarrollado por Johan Neevel (Neevel, 1995), un tratamiento acuoso que realiza un proceso antioxidante. A partir de esta fórmula han surgido diferentes métodos de aplicación, como en el estudio de Bazemore (2016) que aplica el fitato de calcio mediante gel de agar-agar, con el objetivo de focalizar el tratamiento en un solo punto del manuscrito. Mediante este tratamiento se evita tener que realizar un tratamiento acuoso sobre todo el papel, no obstante realizar tratamientos puntuales genera tensiones inadecuadas sobre el papel generando otros deterioros. También existen otras fórmulas experimentales como el papel entrelazado de biomasa (BIP) desarrollado por Wafaa et al. (2018), dando resultados positivos en cuanto a la mitigación de deterioros. No obstante, el tratamiento aceptado por la comunidad científica sigue siendo el tratamiento con fitato de calcio.

Existen cuestiones que aún quedan por resolver en el campo de las tintas ferrogálicas, como el origen de los deterioros o el comportamiento de las tintas frente a diferentes condiciones medioambientales. En este Trabajo de Fin de Grado se pretende estudiar el efecto de diferentes factores (temperatura, humedad e iluminación) en el deterioro de manuscritos realizados mediante tintas ferrogálicas, además del efecto que tiene el tratamiento del fitato de calcio sobre éstas a medio y largo plazo.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto de diferentes factores medioambientales sobre las tintas ferrogálicas antes y después del tratamiento con fitato de calcio . De este objetivo principal se derivan los siguientes objetivos parciales o secundarios:

- Realizar una revisión bibliográfica sobre los deterioros relacionados con tintas ferrogálicas, tratamientos para los mismos deterioros y la elaboración de probetas en diferentes estudios que tratan sobre deterioros y tratamientos.
- Determinar cuál es su efecto desencadenantes y/o catalizadores de las degradaciones detectadas en las tintas ferrogálicas.
- Determinar como de eficaz es el tratamiento del fitato de calcio.

3. METODOLOGÍA

Este trabajo se ha dividido en un estudio del estado de la cuestión y en un apartado experimental.

Para el primero se ha realizado una búsqueda bibliográfica en el que se ha recopilado información sobre las causas de deterioro de este tipo de tintas, los tratamientos más populares y las metodologías más empleadas a nivel experimental.

En el segundo apartado se llevó a cabo un procedimiento experimental, para el que se tomó como base la bibliografía recopilada en el primer apartado. De este modo, el estudio minucioso de las fuentes bibliográficas referenciadas en el primer apartado del trabajo, ha resultado fundamental para el planteamiento de una metodología experimental coherente. Se reprodujeron varias tintas según las fórmulas recogidas en bibliografía, para someterlas después a diversos procesos de envejecimiento artificial y a medidas experimentales de monitorización de cara poder cumplir con los objetivos establecidos.

Para ello se realizaron tres tipos de envejecimiento acelerado, uno mediante calor, otro mediante iluminación y el último mediante la acción combinada de humedad y calor. Cada envejecimiento se estudió sobre dos tipos de papeles y dos tipos de tintas. A mitad del proceso experimental la mitad del total de las probetas fueron tratadas mediante el tratamiento con fitato de calcio. Los resultados de todos los procesos que se llevaron a cabo fueron monitorizados mediante medidas de pH, medidas colorimétricas y tiras caseras de fenantrolina.

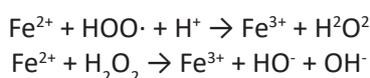
4. ESTADO DE LA CUESTIÓN

4.1. DETERIOROS PROVOCADOS POR LAS TINTAS FERROGÁLICAS

Para entender cuál es el estado actual de la problemática de la conservación del patrimonio que contiene tintas ferrogálicas es imprescindible comprender cuales son las causas principales de dicho deterioro.

Las dos principales causas de deterioro de las colecciones de manuscritos que contienen tintas ferrogálicas son la hidrólisis acida provocada por la acidez de las propias tintas y la oxidación de la celulosa, catalizada por los iones de hierro (II) (Vinther Hansen, 2005). El producto de uno de los dos procesos facilita el inicio del otro, por este motivo Banik (1998) lo describe como un proceso de degradación cíclica.

Los metales de transición como el hierro y el cobre son bien conocidos por participar en reacciones redox. Por lo tanto, la presencia de cualquier tipo de metal de transición puede resultar dañina para pergaminos o papeles (Strlic et al. 2003; Banik 1998; Shahani et al. 1986). De este modo, los iones de hierro presentes en el papel son una gran amenaza, sea cual sea su procedencia. Según Neevel & Reißland (2005) estos iones pueden estar presentes en dos estados de oxidación: los iones de hierro (II) y los iones de hierro (III). El primer tipo de estado de oxidación es el más perjudicial de los dos, debido a que cataliza la descomposición de la celulosa, transformando peróxidos preformados en radicales de hidroxilo y alcoxi.



Además, los iones de hierro (II) son solubles en agua y pueden ser transportados a otras áreas de papel que aún se conservan en buen estado. Sin embargo, los iones de hierro (III) existen en su mayoría como hidróxidos, con una baja solubilidad en agua. Tras el comienzo de la degradación del papel, estos iones pueden ser transformados en iones de hierro (II) a causa de carbohidratos de bajo peso molecular o los ácidos tánico y gálico presentes en las tintas ferrogálicas. De modo que los iones de hierro (II) son considerados una amenaza directa, mientras que los iones de hierro (III) constituyen un futuro peligro, especialmente cuando aumenta la acidez (Neevel & Reißland, 2005). En algunas de estas tintas, además de los iones de hierro, pueden encontrarse iones de cobre (I) que son más reactivos que los iones de hierro (II) (Vinther Hansen, 2005).

De modo que las propias tintas son una amenaza para la conservación del soporte donde se encuentran. La forma de elaboración de las propias tintas también puede jugar un papel crucial en la aceleración de los deterioros, por ejemplo los aditivos que se añaden para la extracción de polifenoles de las agallas, como el vino o el vinagre, aceleran los procesos de hidrólisis y oxidación a causa de su naturaleza ácida (Contreras, 2015). Además varios autores afirman que una gran cantidad de recetas antiguas contenían un exceso de sales de hierro (FeSO_4) que han terminado provocando una mayor corrosión y acidificación del soporte (Neevel, 1995.; Kolar, 2011; Wagner & Bulska, 2003).

También existe una clara diferencia en el estado de conservación de los manuscritos antiguos dependiendo del modo de fabricación de los papeles sobre los que se aplican estas tintas. Según Contreras (2015) los papeles italianos producidos desde el siglo XV al XVII mediante un sistema

a base de martillos de madera accionados hidráulicamente, son los que peor están conservados. En cuanto a los papeles producidos mediante pasta procedente de madera, su contenido de lignina libera peróxido de hidrogeno y diferentes ácidos, como el fórmico, el acético, el butílico y el propanoico, que desencadenan la hidrólisis ácida de la celulosa. También se deben mencionar los papeles producidos mediante el uso de la pila holandesa, que genera impurezas metálicas y oxigena más las fibras, causando un mayor deterioro en el futuro.

De modo que las tintas por si solas no son el único factor que actúa sobre los deterioros de los manuscritos. Banik (1998) argumenta que el proceso general de los daños que sufren los soportes con el paso del tiempo varía dependiendo de la composición de la tinta, del papel, del grosor del trazo y del útil empleado.

Las características del documento y también el entorno en el que se guarda influyen en la degradación del papel. Los factores extrínsecos que más deterioros generan son la humedad, la temperatura, la luz, la calidad del aire y la manipulación por parte de las personas. En este sentido, Banik (1998) afirma que las reacciones que suceden entre las tintas y el soporte están fuertemente influenciadas por la temperatura y la humedad. La exposición a la humedad hace que los iones de hierro, el ácido y los productos de degradación migren y dañen nuevas áreas del papel (Bazemore, 2016.). Además, los cambios bruscos de humedad relativa, provocan la cristalización de la celulosa y la bajada del pH (acidificación), lo que causa que estos objetos sean mucho más sensibles a los procesos de deterioro (Contreras, 2015). Por lo tanto, se debe tener en cuenta que deben mantenerse niveles estables de humedad relativa de aproximadamente 50 % ya que por debajo de esta cifra se terminan generando roturas de puentes de hidrogeno en la celulosa del papel (Rouchon et al., 2009). Otros factores como la luz pueden causar un desvanecimiento o cambio de color de la tinta. Miller y Miller (2003) describen este proceso como, un daño químico causado por la absorción de energía lumínica que altera la estructura molecular del material sensible a la luz. Usando la espectroscopia de Mössbauer Dzinavatonga et al. (2015) encontraron que las tintas descoloridas en manuscritos antiguos están relacionadas con la alta presencia de iones hierro (II).

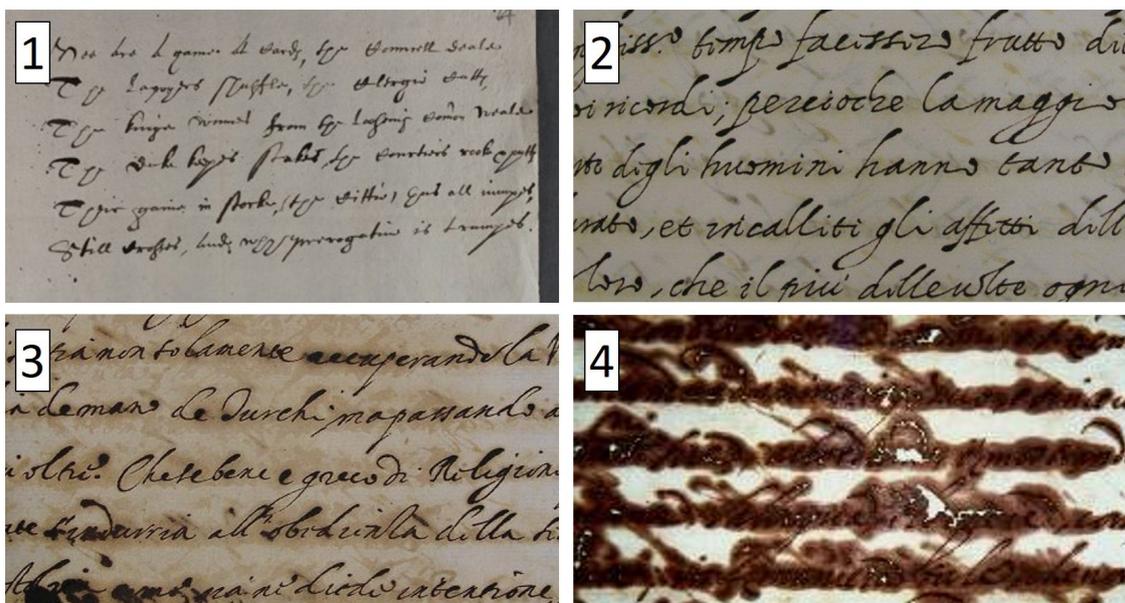


Figura 4. Cuatro imágenes comparativas donde aparecen las cuatro fases de deterioro. Extraído de <https://blogs.bl.uk/collectioncare/2021/06/iron-gall-ink-on-paper-saving-the-words-that-eat-themselves.html>

Johan Neevel y Birgit Reißland, investigadores de conservación del Instituut Collectie Nederland (ICN), clasificaron los deterioros de las tintas ferrogálicas del papel en cuatro fases (figura 4). En la primera fase el documento se encuentra en buen estado, sin ningún tipo de decoloración y estable al manejo. En la segunda fase, es visible a simple vista una sombra marrón progresivamente más oscura en el reverso y un “halo” que rodea la tinta en el anverso. Se considera un estado aceptable. En la tercera fase, el área de la tinta comienza a agrietarse y es probable que la manipulación cause aún mayores deterioros, éste se considera un mal estado. Finalmente, en la cuarta fase, el papel pierde integridad y comienza a desprenderse, considerándose un muy mal estado y aceptando el hecho de que la manipulación puede ser peligrosa para su integridad física (Neevel&Reißland, 2005; Garside & Miller, 2021).

Como ya se ha visto, los resultados de los deterioros generados por las tintas son diversos. En la página web The Iron Gall Ink Website. <https://irongallink.org> (que pertenece la Agencia de Patrimonio Cultural de los Países Bajos (RCE)) se explica que la aparición de grietas y pérdidas de soporte en las áreas de la tinta se asocian con la corrosión de la tinta. Según Odor (2017) esto sucede porque la corrosión de la tinta llega a despolimerizar la celulosa y generar fracturas. Este nivel de oxidación se suma al de la hidrólisis de la celulosa, causando debilitamiento en las zonas de mayor concentración de tinta (Contreras, 2015). Los ingredientes perjudiciales de la tinta, afectan al papel y provocan la despolimerización de las cadenas de celulosa (Jacobi et al., 2011). Tal y como Bazemore (2016) explica, pueden llegar a romperse hasta el 10% de los enlaces glucosídicos de la celulosa, haciendo que el papel se desintegre por completo (figura 5).



Figura 5. Desintegración de un documento que contiene tintas ferrogálicas. Extraído de <https://webs.ucm.es/BUCM/blogs//Foliocomplutense/4708.php>

4.2. TRATAMIENTOS EMPLEADOS SOBRE MANUSCRITOS QUE CONTIENEN TINTAS FERROGÁLICAS

Para afrontar los diversos problemas de estado de conservación descritos anteriormente, existen diferentes tratamientos curativos.

Pero antes de realizar tratamientos curativos, para prevenir un mayor deterioro, se debe valorar la posibilidad de realizar tratamientos preventivos. Dado que la conservación preventiva juega un papel importante y mantener el ambiente a una humedad Relativa constante, aproximadamente 50 % y 18 °C de temperatura, ralentiza drásticamente la degradación (Rouchon et al., 2009). Este es, sin duda, el método menos invasivo, no obstante, a veces son necesarios los métodos de intervención.

De este modo es importante determinar cuál de las cuatro fases de deterioro presenta el manuscrito a tratar y en función a ésta se deberá determinar un tratamiento. Para ello el ICN desarrolló un diagrama (figura 6) donde se realiza una clasificación de los tratamientos a llevar a cabo dependiendo de la situación o fase de deterioro y teniendo en cuenta diferentes factores que puedan alterar el material, como la sensibilidad al agua y su estabilidad en general. Además de la disposición o aceptación del riesgo a la hora de tratar el objeto (Garside & Miller, 2021).

Tal y como se observa en la figura anterior, todos los casos concluyen con la aplicación de medidas de conservación preventiva y almacenaje adecuadas. De modo que la conservación preventiva se determina como el apartado de mayor importancia.

En caso de que los daños sean puramente mecánicos, únicamente se realiza una reparación física. Cuando se realizan reparaciones sin eliminar los iones de hierro (II), es fundamental limitar la propagación de los mismos. En este sentido, en el

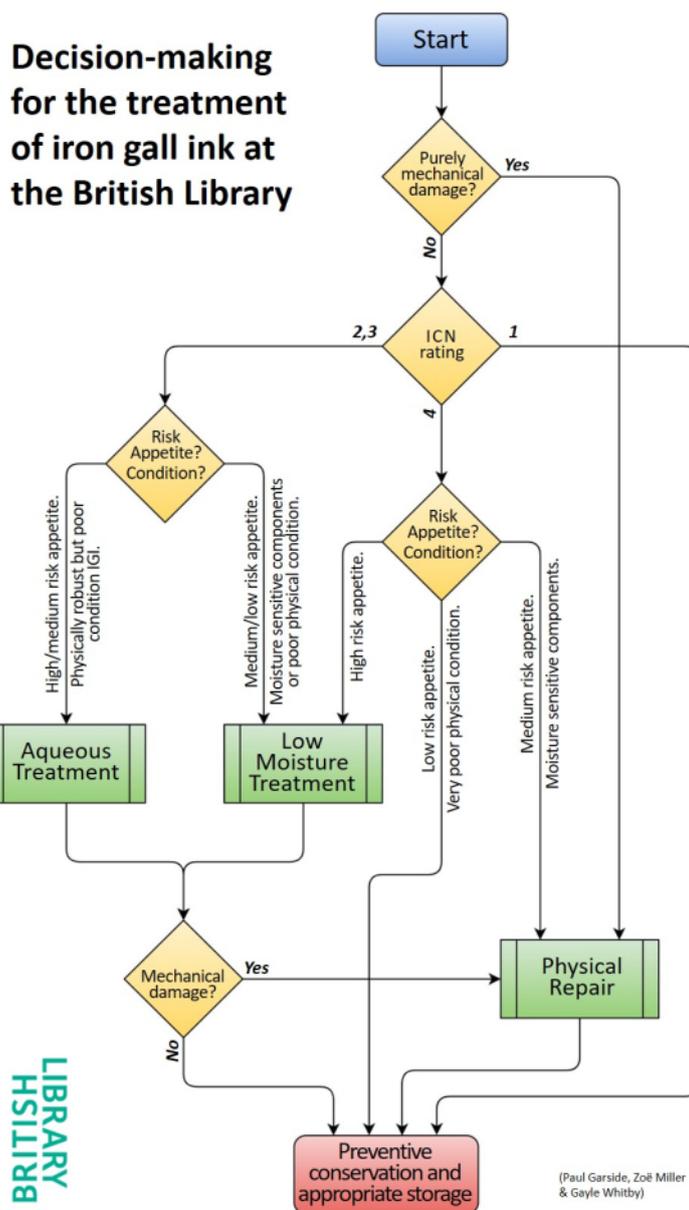


Figura 6. Diagrama realizado a modo de guía para la conservación de manuscritos con tintas ferrogálicas. Extraído de <https://blogs.bl.uk/collectioncare/2021/06/iron-gall-ink-on-paper-saving-the-words-that-eat-themselves.html>

estudio dirigido por Eliza Jacobi en 2011 en el ICN se probaron cuatro adhesivos para realizar la reconstrucción del papel utilizando papel Japonés. El mismo estudio demostró que tanto el Klucel G, como la pasta tradicional realizada a base de almidón de trigo actuaban de aislante para los iones de hierro (II). Actualmente son los adhesivos más utilizados en la reparación de papeles que contienen tintas ferrogálicas (Jacobi et al., 2011). No obstante, este es un tratamiento que interviene el material y no se ciñe únicamente a la conservación preventiva.

Como se observa en el diagrama de la figura 6, si el objeto se encuentra en la fase de deterioro 1, únicamente se empleará la conservación preventiva. En la fase 2 y 3 se valorarán los tratamientos acuosos y los tratamientos de baja humedad. Si el estado físico del objeto es bueno, pero la tinta está comenzado a degradarse, se escogerá la opción del tratamiento acuoso, aceptando en todo momento un riesgo medio / alto. No obstante, si el bien cultural objeto de estudio es sensible a la humedad o se encuentra en malas condiciones físicas, se escogerá el tratamiento de baja humedad.

Por último, los objetos que se encuentren en la fase de deterioro 4, serán considerados de alto riesgo. Según el diagrama de la figura 6, los manuscritos que se encuentren en la fase de deterioro 4, serán considerados de alto riesgo y únicamente se les aplicará un protocolo de conservación preventiva.

Emplear tratamientos acuosos como el tratamiento con fitato de calcio del que se hablará más adelante, pueden provocar el sangrado de la tinta, cambios de color y cambios en la calidad superficial del papel y la tinta, debido al secado del mismo papel (Reißland, 1999). Sistach et al. (2007) desaconsejan el uso de tratamientos acuosos en manuscritos altamente deteriorados. De modo que se empleará únicamente la conservación preventiva en aquellos objetos que tengan una muy mala condición física y no se quiera asumir ningún riesgo. Los artefactos que sean sensibles a la humedad, se deberán tratar únicamente realizando reparaciones físicas en aquellas zonas donde se haya producido un daño mecánico, siempre y cuando se esté dispuesto a asumir un riesgo de nivel medio. También se podrá emplear un tratamiento de baja humedad asumiendo un factor de riesgo alto.

A pesar de estas pautas bien definidas, cada caso es único y por lo tanto, el conservador debe decidir si el tratamiento de intervención es apropiado o si es mejor emplear únicamente tratamientos puramente preventivos (Bazemore, 2016). En muchos casos, se ha optado por realizar el tratamiento de fitato de calcio para frenar la hidrólisis y la oxidación de la celulosa. Este tratamiento es el más aceptado por la comunidad científica y fue diseñado por Johan Neevel en la década de los noventa. Se basa en la preparación de una solución de ácido fítico, que funciona como quelante, atrapando los iones de hierro (II). Esta solución no se prepara solo con ácido fítico, porque su pH sería demasiado bajo como para aplicarlo en este tipo de objetos (Rouchon et al., 2011). El ácido fítico se mezcla con carbonato de calcio para generar una reacción química que libera CO_2 , dando como resultado fitato de calcio. Esta solución únicamente elimina uno de los dos principales causantes de los deterioros, que son los iones de hierro (II). Por eso, es necesario un segundo tratamiento para neutralizar la acidez, que es la principal causa de la hidrólisis ácida (Wagner & Bulska, 2003). Poggi et al. (2010) afirman que estabilizar el papel entre un pH de 6,5 y 7,5 lo protege de la hidrólisis ácida y la corrosión oxidativa de la tinta. De modo que el tratamiento incluye un segundo proceso en el que se emplea carbonato de calcio como producto alcalino para basificar el soporte. El tratamiento en conjunto se considera extremadamente interventivo debido a que es un tratamiento acuoso, no obstante es el más popular para las tintas ferrogálicas (Albro et al., 2008).

El estudio realizado por Rouchon et al. (2011) confirman, de manera sistemática y documentada,

la eficacia del tratamiento con fitato de calcio para retrasar los daños causados por la tinta ferrogálica. El tratamiento de carbonato de calcio para desacidificar el soporte después del tratamiento de fitato parece ser absolutamente necesario para asegurar la eficacia de todo el proceso.

Existen tratamientos derivados del anteriormente descrito, como “El tratamiento con gel de agar-agar y fitato de calcio”. El gel agar-agar, que ha sido tradicionalmente empleado sobre papel, en realidad puede prevenir cierta oxidación por su capacidad para atrapar iones de hierro, tal y como se recoge en un estudio de la Academia de Stuttgart, que concluyó que un papel encolado con una solución de gelatina al 1 % mostraba menos migración de hierro (II) y una degradación menos visible durante el envejecimiento acelerado que el papel sumergido en agua pura. Este estudio plantea la hipótesis de que estos iones de hierro quedan atrapados por reacción con la proteína, haciendo que no puedan oxidar aún más la celulosa (Bazemore, 2016). El mismo autor desarrolla un tratamiento mediante la combinación del gel agar-agar y el fitato de calcio, afirmando que el gel puede contener la solución de fitato en su estructura para dispersarla gradualmente, en lugar de sumergir el objeto, realizando así una intervención más puntual y menos invasiva. La intención original de este experimento era idear un nuevo método para tratar las tintas ferrogálicas, evitando preocupaciones sobre la migración de iones de hierro debido a la alta humedad que los tratamientos acuosos generan. No obstante, la investigación demostró que, aunque el tratamiento quela el hierro soluble, es posible que no sea adecuado para tratar áreas pequeñas debido a que la introducción de la humedad en áreas puntuales del papel, produce cambios dimensionales provocando tensiones inadecuadas sobre la celulosa, resultando contraproducente para su conservación.

Normalmente, los resultados de estos tratamientos se valoran de dos formas. Primero se observa si el tratamiento antioxidante del fitato de calcio ha sido eficaz. Para ello Johan Neevel y Birgit Reißland desarrollaron una prueba mediante tiras de batofenantrolina para ver si el papel todavía contiene iones de hierro (II). En presencia de estos iones las tiras indicadoras se vuelven magenta. Este producto químico se humedece con agua desionizada y se coloca sobre el objeto, utilizando siempre útiles que no contaminen la muestra. El uso de este indicador no provoca reacciones ni cambios de color sobre el soporte, además este reactivo no muestra cambios ante los iones de hierro (III)(Neevel&Reißland, 2005). En segundo lugar, se realizan mediciones de pH para observar si el tratamiento del carbonato de calcio ha neutralizado la acidez del mismo.

4.3. USO DE PROBETAS PARA EL ESTUDIO DEL DETERIORO DE TINTAS FERROGÁLICAS SOBRE PAPEL

Existen numerosos estudios que investigan la problemática que las tintas ferrogálicas generan sobre el patrimonio cultural. Para ello se llevan a cabo estudios sobre muestras de laboratorio o probetas, elaboradas a partir de diferentes recetas de tintas históricas aplicadas sobre soportes de papel. También se utilizan manuscritos reales con un valor cultural bajo, para realizar diferentes procesos experimentales.

En todos los estudios que implican el uso de probetas artificiales, se emplea el papel de filtro Whatman N°1 a modo de soporte. Diferentes autores razonan su uso debido a que el papel no está cargado ni encolado, la tinta se absorbe en el núcleo del papel, lo que conduce a una distribución homogénea del hierro, de manera semejante al caso de los manuscritos originales. Es decir, este tipo de soporte parece simular el fenómeno que ocurre en artefactos reales (Kolar et al., 2005; Rouchon et al., 2011; Wafaa et al., 2018; Wagner & Bulska 2003).

En cuanto a la reproducción de las tintas históricas, ningún estudio coincide en una única receta. Ya que éstas son tan numerosas y diversas que no se ha establecido un estándar o consenso entre estudios. Para la aplicación de las tintas sobre el papel, Corregidor et al. (2019) emplean el uso de pinceles redondos suaves, mientras que en el caso de Malesic et al. (2014) emplean un plotter Roland DXY 990 para aplicar las tintas sobre el papel de filtro Whatman N°1. De modo que no existe una forma consensuada para la aplicación de las tintas en el papel.

Una vez se realizadas las probetas, éstas son envejecidas en un primer proceso de envejecimiento acelerado para simular artefactos históricos envejecidos. A continuación, las probetas están listas para ser sometidas a diferentes tratamientos. En los envejecimientos acelerados, las probetas suelen comprender ciclos de 3 a 12 días, con medidas de control cada 3 días. . En la mayoría de los estudios (Kolar et al., 2005; Reißland & Groot, 1999; Rouchon et al., 2011), las probetas se someten a 70 °C y a una humedad relativa (HR) del 50 % durante el periodo de pre-envejecimiento. Sin embargo, estos parámetros no están fundamentados en ninguna normativa, y existen procesos experimentales que no siguen este patrón, como en el caso de Neevel (1999) que emplea un envejecimiento de 12 días aplicando sobre las probetas 90 °C y ciclos de humedad relativa que varían entre el 35 y 80 %. A pesar de todo, a día de hoy, la norma standard ASTM D6819- Standard Test Method for Accelerated Temperature Aging of Printing and Writing Paper by Dry Oven Exposure Apparatus, es la encargada de estandarizar los parámetros del envejecimiento acelerado sobre tintas. Völkel et al. (2020) se basa en esta norma y realiza primero un pre-acondicionamiento de las probetas, sometiéndolas a 25 °C y 75 % HR durante 2 días. Tras este periodo las muestras se someten a envejecimiento acelerado durante 10 días a 80 °C.

5. APARTADO EXPERIMENTAL

Este proceso experimental se ha planteado con el objetivo de observar el efecto que los diferentes factores medioambientales, así como los tratamientos “curativos” provocan sobre los documentos que contienen tintas ferrogálicas, a corto y medio plazo.

Para ello se ha planteado un estudio sobre probetas que contienen tintas ferrogálicas. Se pretende así poder determinar cuáles son los factores desencadenantes y/o catalizadores de las degradaciones detectadas en las tintas ferrogálicas y el efecto de los tratamientos sobre dichas degradaciones.

5.1. REACTIVOS

Reactivos empleados en el proceso de elaboración de las tintas ferrogálicas: Agallas de roble (Kremer pigmente), sulfato de hierro (II) 7-hidrato (Quimivita), agua desionizada, goma arábiga (Kremer pigmente), sulfato de cobre (I) (Merck, 99 %), vinagre de vino blanco, vino tinto, vino blanco, pieles de granada, sal común, ácido acético 98,5 % (Panreac).

Reactivos empleados en la elaboración del fitato de calcio: Ácido fítico al 50 % (w/w) (Sigma Aldrich), Carbonato de calcio 99 % (Merck), Agua mineral.

Reactivos empleados en la elaboración de la solución del carbonato de calcio: Carbonato de calcio 99 % (Merck), Agua mineral.

Reactivos empleados en la elaboración de tiras de fenantrolina: 1,10 - Fenantrolina 1hidrato (Panreac, para análisis), Agua desionizada.

5.2. INSTRUMENTACIÓN

Instrumentación empleada para realizar mediciones de pH: pHmetro “pH 7+DHS” de la casa comercial XS Instruments con un electrodo de superficie de la casa comercial Hamilton.

Instrumentación empleada para realizar mediciones de colorimetría: PCE-CSM 20 (Instruments).

Instrumentación empleada para realizar la termodegradación: Estufa PSelecta

Instrumentación empleada para realizar la fotodegradación: Hoenle Sol 2

Instrumentación empleada para pre-acondicionar las muestras mediante acción de la humedad: Invernadero de manufactura casera

5.3. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

Para llevar a cabo el procedimiento experimental se elaboraron probetas utilizando dos tipos de papeles y se emplearon sobre los mismos dos tipos de tintas, con el propósito de obtener un mayor abanico de resultados.

Los papeles escogidos fueron el papel Whatman 0903 -al cual se le denomina en este trabajo como P1- y el Laid paper UNICORNIO 80grs, denominado como P2. A pesar de que los diversos autores citados en el apartado “4.3 USO DE PROBETAS PARA EL ESTUDIO DEL DETERIORO DE TINTAS FERROGÁLICAS SOBRE PAPEL” empleen el papel de Filtro Whatman N°1, en este caso se utilizó el Whatman 0903 debido a que las propiedades de ambos son similares. Los dos tipos se elaboran mediante celulosa y no contienen ningún tipo de cargas ni encolados. Ante la disposición inmediata de este papel, se decidió realizar el estudio con el mismo.

El P2 sin embargo se ha escogido debido a que la empresa que produce el mismo, “Arte y Memoria”, asegura que es un papel facsímil del siglo XV y XVI. Este papel se fabrica con fibras de algodón y cáñamo en diferentes proporciones. Una vez trituradas las fibras de ambas materias vegetales, se añade carbonato de calcio para crear una reserva alcalina (no obstante, este proceso no se llevaba a cabo en los siglos que los fabricantes mencionan), también se emplean tintes naturales en la elaboración del papel. Finalmente los papeles son encolados con una emulsión alcalina. De modo que se escogió un papel que no contiene ninguna carga ni ningún encolado y otro que si los tiene.

Para escoger las dos tintas con las que llevar a cabo el trabajo experimental, primero se reprodujeron hasta 6 tintas históricas, según las formulas recogidas en Hidalgo, et al (2018), Bazemore (2016) y Wafaa et al. (2018) (ver Anexo I.). Las tintas fueron recopiladas por los autores mencionados de diferentes documentos históricos del siglo XV y XVI.

La elección de las tintas se realizaron empleando criterios propios, tras observar diferentes características de las mismas. Lo primero que se tuvo en cuenta para esta elección fue que las tintas tuvieran características diferentes a fin de abarcar distintos comportamientos. Para esto se han tenido en cuenta los ingredientes iniciales de cada una de las tintas. Algunas de ellas contienen exceso de sales de hierro, lo que se traduce en una mayor cantidad de iones de hierro (II), responsables de la catálisis de la oxidación de la celulosa. Otras tintas contienen ingredientes de naturaleza ácida como el vinagre, vino o pieles de granada. Estos ingredientes hacen que la tinta tenga características únicas. Teniendo en cuenta esto, se han seleccionado las tintas más ácidas, ya que tal y como se ha explicado en el apartado “4.1. DETERIOROS PROVOCADOS POR LAS TINTAS FERROGÁLICAS”, las tintas ácidas provocan la hidrólisis ácida sobre la celulosa y facilita los procesos de oxidación con mayor rapidez. Tras observar los ingredientes que cada tinta contiene y realizar un estudio preliminar midiendo el pH de cada tinta (véase anexo II), se seleccionaron la tinta 1 (T1) y la tinta 2 (T2).

Tal y como se menciona en el apartado “4.3. USO DE PROBETAS PARA EL ESTUDIO DEL DETERIORO DE TINTAS FERROGÁLICAS SOBRE PAPEL”, no existe una forma consensuada que especifique una única manera de aplicar las tintas ferrogálicas para realizar probetas experimentales. De modo que las tintas se aplicaron sobre los distintos papeles mediante un pincel plano suave. No obstante, es importante subrayar que este método de aplicación no es completamente uniforme y que por lo tanto los resultados pueden sufrir ligeras variaciones.

Una vez seleccionadas las tintas y los papeles, se elaboraron tres grupos de 8 probetas cada uno. El primer grupo (C) se sometió a envejecimiento por calor, el segundo grupo (ILU) se sometió a

deterioro por iluminación y por último el tercer grupo (HR+C) se envejeció mediante la acción combinada de humedad y calor. Las 8 probetas de cada grupo corresponden a las 4 combinaciones posibles de las tintas (T1, T2) y papeles (P1, P2) escogidos que se realizaron por duplicado, puesto que una de las probetas sería tratada tras el primer proceso de envejecimiento y otra no.

Las probetas se realizaron en forma de tiras de 15cm x 5cm, con dos áreas distintas, tal y como se muestra en la figura 7. El área 1 fue diseñada para la realización de mediciones destructivas, como son las medidas de pH y los test de fenantrolina. Esta zona fue preestablecida de este modo para que se pudieran seccionar partes de esta área y realizar mediciones sobre la parte restante. El área 2 fue diseñada únicamente para la realización de medidas de colorimetría, acotando para ello la zona de medida mediante una diana con la forma que aparece en la figura 8 para garantizar la realización de mediciones siempre en un mismo punto.

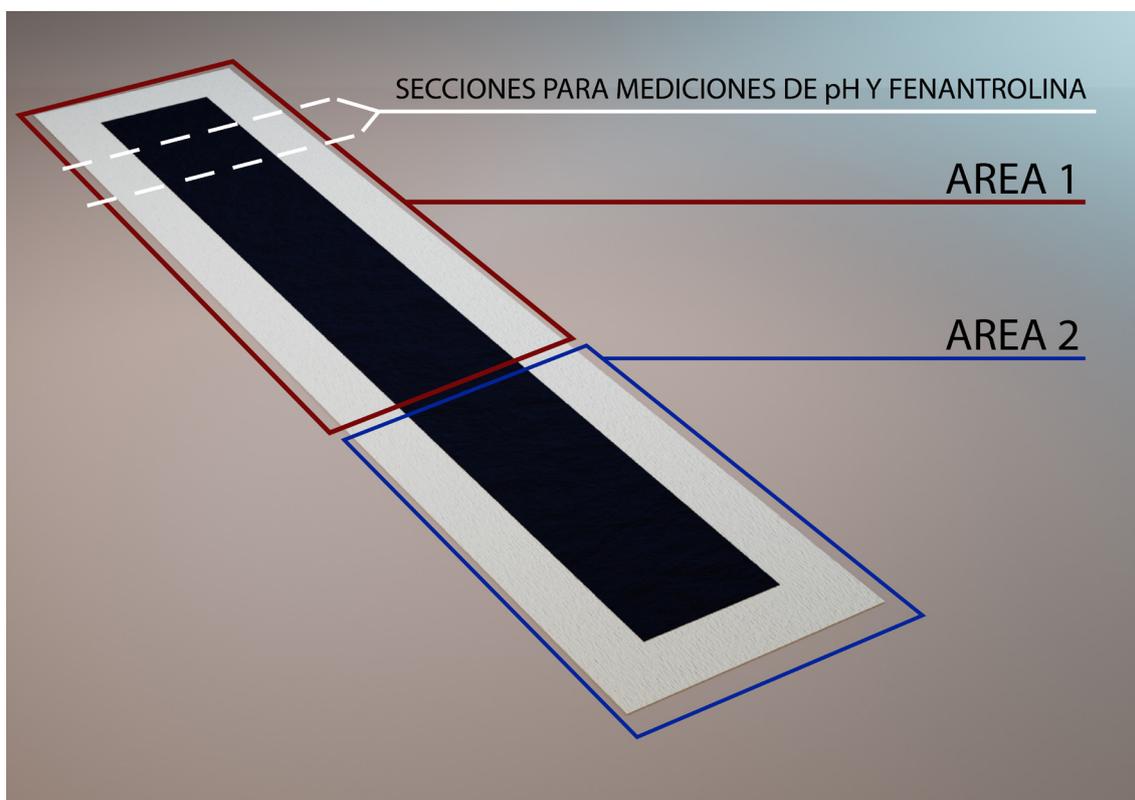


Figura 7. Imagen donde se muestran las diferentes áreas de una probeta.

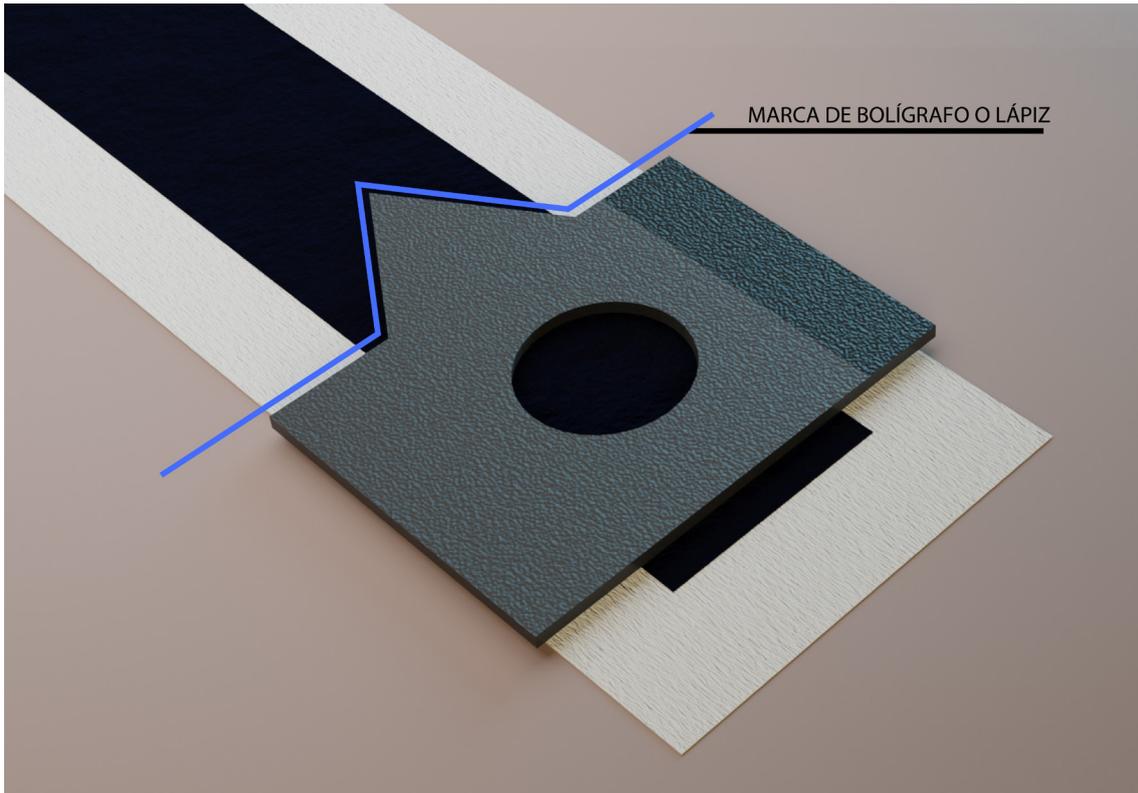


Figura 8. El uso de la diana aplicada para mediciones de colorimetría.

Por último, las probetas se identificaron indicando el tipo de tinta (T1 o T2), el tipo de papel empleado (P1 o P2), el grupo de envejecimiento al que pertenece cada probeta (C, ILU o HR+C) y de si se le ha aplicado un tratamiento (+T) o no (en este caso en el nombre de la probeta no especifica nada). La figura 9 muestra un ejemplo de nomenclatura para una probeta.

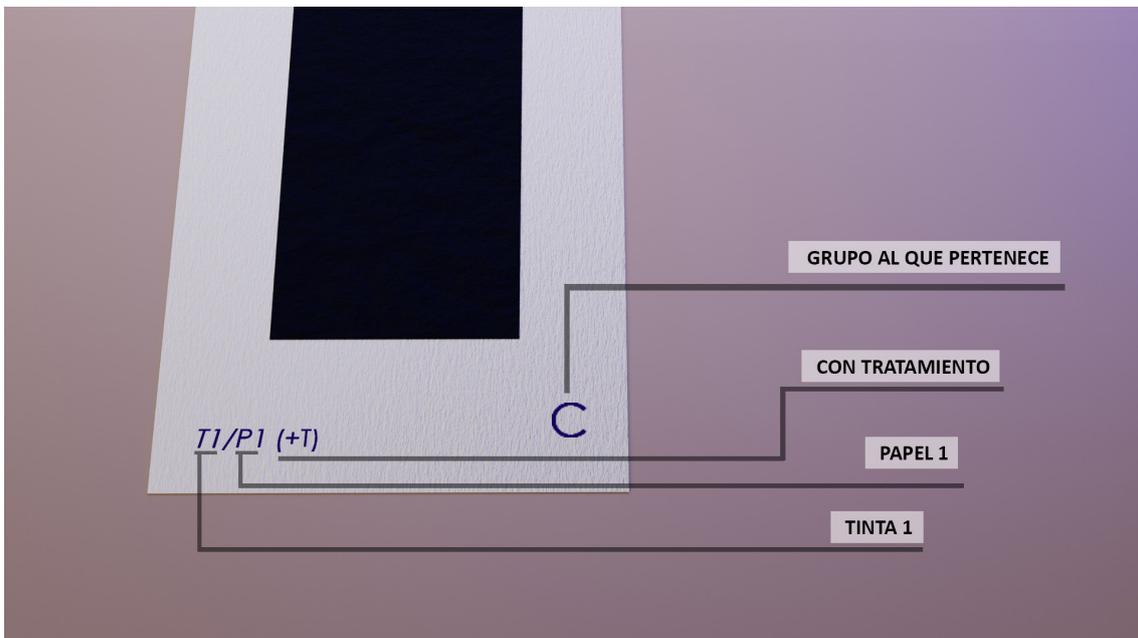


Figura 9. un ejemplo de nomenclatura para una probeta.

5.4. METODOS E INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN

5.4.1. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS

Para las medidas de color se empleó la escala CIELab. Este sistema cromático está diseñado para interpretar todos los colores que el ojo humano puede captar. Para ello utiliza tres coordenadas L^* , a^* , b^* , donde L^* , describe el brillo relativo, representado en el eje Z. Las variaciones de este brillo van del blanco ($L^* = 100$) al negro ($L^* = 0$). En el eje Y se interpreta el tono del objeto en la coordenada a^* , donde un resultado negativo indica la cantidad de color verde y un resultado positivo la cantidad de color rojo. Por último, b^* describe el croma del objeto en el eje X mostrando la cantidad de color azul cuando el resultado de la medida es negativo y mostrando la cantidad de color amarillo cuando el resultado de la medida es positivo.

El colorímetro realiza la medida diferencial para cada muestra tomando como referencia las medidas iniciales o estándar, ofreciendo diversos datos como el ΔE^* , que interpreta la diferencia entre el color de una muestra y una referencia.

$$\Delta E = ((L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_0)^2)^{1/2}$$

En esta fórmula el número 1 hace referencia a la medida realizada tras el tratamiento y/o la aplicación de cualquier modificación sobre la superficie original, mientras que el número 0 hace referencia a la medida inicial o estándar. De modo que cuanto mayor sea ΔE^* , mayor será la diferencia entre el estado inicial de la probeta y el estado actual.

5.4.2. MEDICIONES pH

Las mediciones se realizaron en las secciones del área 1 de las probetas, ya que es necesario mojar la zona de medida mediante gotas de agua dejando inservible dicha sección. En caso de no realizar estas secciones, la probeta podría quedar inservible tras llevar a cabo la medición de pH.

Debido a la heterogeneidad que supone el método de aplicación de las tintas, se elaboró un protocolo donde las secciones de papel quedaban divididas en 3 partes, (figura 10). Cada vez que se realizaba una medición de pH se midió sobre estas 3 partes. Mediante el empleo de una pipeta se posa una gota de agua desionizada en cada una de las partes de la sección. Tras esperar un minuto se procedía a realizar la medición posando el electrodo 2 minutos sobre cada una de las tres partes en el siguiente orden, primero "1", luego "2" y por último "3". Con los 3 datos se calculaba el valor medio de pH para la probeta objeto de estudio.

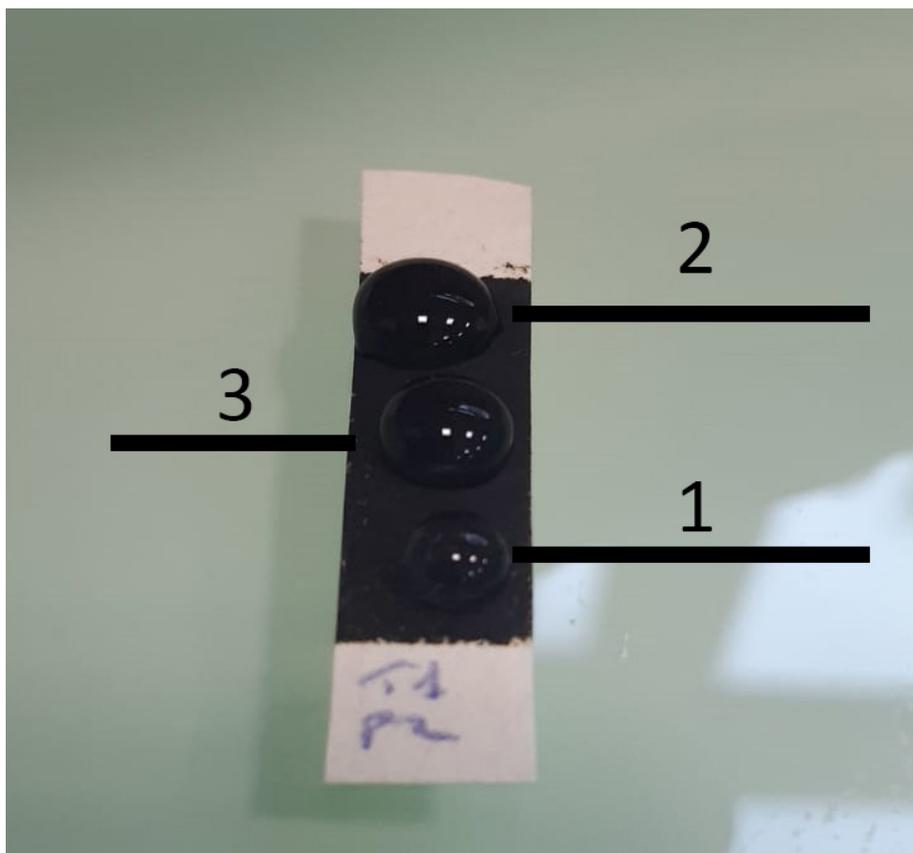


Figura 10. Las tres partes de una sección donde se realizaron mediciones de pH.

5.4.3. IDENTIFICACIÓN DE IONES DE HIERRO (II) MEDIANTE FENANTROLINA

Las mediciones para identificar la presencia de iones de hierro (II) presentes en la probeta se realizaron mediante test con tiras de fenantrolina. En los artículos consultados se emplea la batofenantrolina, no obstante, se empleó la fenantrolina en su lugar, ya que se consideró una alternativa más asequible que puede ofrecer resultados similares. De modo que, se preparó una solución de fenantrolina en concentración 0,01 M.

Las pruebas fueron realizadas sobre las áreas seccionables de la zona 1 de las probetas (figura 7). Para realizar las pruebas se cortaron varias tiras del papel de filtro Whatman 0903 y se impregnaron con la solución de fenantrolina. A continuación, se posaron sobre la tinta de las áreas seccionadas, dejándolas actuar durante 20 segundos para observar si se formaba el complejo rojizo que indica la presencia de iones de hierro (II).

5.5. PRIMERA FASE DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO

En esta primera fase se llevó a cabo el envejecimiento de las probetas combinando las metodologías que se emplean en diferentes estudios ya mencionados en el apartado “4.3. USO DE PROBETAS PARA EL ESTUDIO DEL DETERIORO DE TINTAS FERROGÁLICAS SOBRE PAPEL”.

Los tiempos de monitorización de todas las fases están determinadas por la letra (t). t0 corresponde al tiempo de monitorización del estándar, donde se han realizado las primeras mediciones sobre las probetas sin que hayan sufrido ningún tipo de alteración. t1 corresponde al tiempo de monitorización tras 3 días de ensayos de envejecimiento acelerado. t2 corresponde al tiempo de monitorización tras 6 días de ensayos de envejecimiento acelerado. t3 corresponde al tiempo de monitorización tras 9 días de ensayos de envejecimiento acelerado. No obstante, en el grupo de probetas HR+C se emplearon los 3 primeros días para la aplicación de humedad. Tras este proceso no se realizaron monitorizaciones y por lo tanto a este proceso no se le asigna ningún tiempo.

Para el grupo (C) se empleó un total de 9 días de envejecimiento acelerado a 70 °C, sin ningún tipo de fuente lumínica ni tampoco aportes de humedad.

Para el grupo (ILU) se emplearon un total de 9 días de envejecimiento acelerado en la cámara foto lumínica HOENLE SOL 2. Además se midió durante los primeros tres días las temperaturas internas de la misma cámara y resultó que se calentaba hasta los 58 °C.

Para el grupo (HR+C) se emplearon un total de 12 días de envejecimiento acelerado. Los primeros 3 días se denominan como preacondicionamiento en la norma ASTM standard D6819-02e3. En esta fase las probetas se sometieron únicamente a la acción por humedad. Para ello se empleó un invernadero casero de pequeño tamaño y se colocaron en su interior varios recipientes con agua de modo que se alcanzaron unas condiciones de 80-90 % HR y 21-25 °C. A continuación, se realizaron 9 días de envejecimiento acelerado en la estufa, a 70 °C.

5.6. TRATAMIENTO CON FITATO DE CALCIO

Tras finalizar la primera fase de envejecimiento, se aplicó el tratamiento con fitato de calcio a las probetas preparadas para ello (+T).

El tratamiento se realizó apoyando las muestras a tratar sobre un soporte rígido, en este caso un vidrio cubierto con una hoja de Reemay. Las probetas se distribuyeron tal y como se muestra en la figura 11 y se cubrieron con una carpeta de Reemay para que no se movieran del espacio asignado.



Figura 11. Distribución de las probetas en el soporte de vidrio.

A continuación se realizó la pre-humectación de las probetas, por lo que se roció cada probeta con una solución de Etanol mezclado con agua, llegándolas a mojar del todo para evitar un mayor deterioro sobre las líneas de las tintas a causa de la tensión superficial del agua.

Después se utiliza el tratamiento acuoso para eliminar iones de hierro (II) o iones de cobre (I) y ácido sulfúrico en exceso, ya que estos componentes son solubles en agua. Lo ideal suele ser utilizar agua destilada o desionizada, para realizar esta operación. No obstante, el uso del agua en estas condiciones puede perjudicar a la muestra, provocando sangrados de la tinta y eliminando componentes del papel que en realidad deberían permanecer en él como el carbonato de calcio (CaCO_3) (Reissland 2001). De modo que se utilizó agua corriente, ya que contiene una o más sales. Este procedimiento se comenzó a realizar inmediatamente después de realizar la pre-humectación.

Se realizaron en total 3 baños de 10 minutos, midiendo la conductividad del agua antes de comenzar cada proceso y tras finalizar los 10 minutos. La eficacia del proceso se monitorizó midiendo el descenso de conductividad del agua.

En el siguiente paso se introdujeron las probetas en la solución del fitato de calcio y se realizó un baño de 30 minutos. Este es el proceso antioxidante del tratamiento.

A continuación, se volvió a realizar el tratamiento acuoso para eliminar el fitato de calcio residual. Si este compuesto permanece en la probeta, terminará formando cristales blancos durante el secado. Para ello se realizó 1 baño de 10 minutos en agua corriente.

Después las probetas se sumergieron durante 30 minutos en una solución saturada de carbonato de calcio. Se emplea el carbonato de calcio como producto alcalino para disminuir la acidez del soporte.

Por último, se realiza el secado de las probetas. Para ello primero se escurrió bien la carpeta de Reemay. Ya que el Reemay es un material poco absorbente y expulsa con rapidez el agua. Para finalizar se dejó secar la carpeta Reemay con las probetas en su interior durante 4 días.

Tras el tratamiento se realizaron mediciones de pH, colorimetría y test de fenantrolina sobre las probetas tratadas.

5.7. SEGUNDA FASE DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Tras realizar todas las mediciones se llevó a cabo la segunda fase de envejecimiento acelerado. De modo que se dividieron las probetas en sus tres grupos correspondientes y se volvieron a realizar los mismos procesos de envejecimientos que en el apartado "5.5. PRIMERA FASE DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO". Al igual que en el primer envejecimiento se tomaron medidas de pH y de colorimetría cada 3 días y, adicionalmente, se realizó el test de fenantrolina para identificar la presencia del ion de hierro (II). De modo que las mediciones se realizaron en el t4 (pasados 3 días), t5 (pasados 6 días) y en el t6 (pasados 9 días). En la figura 12 se muestra un diagrama del proceso experimental que se ha aplicado a cada probeta.

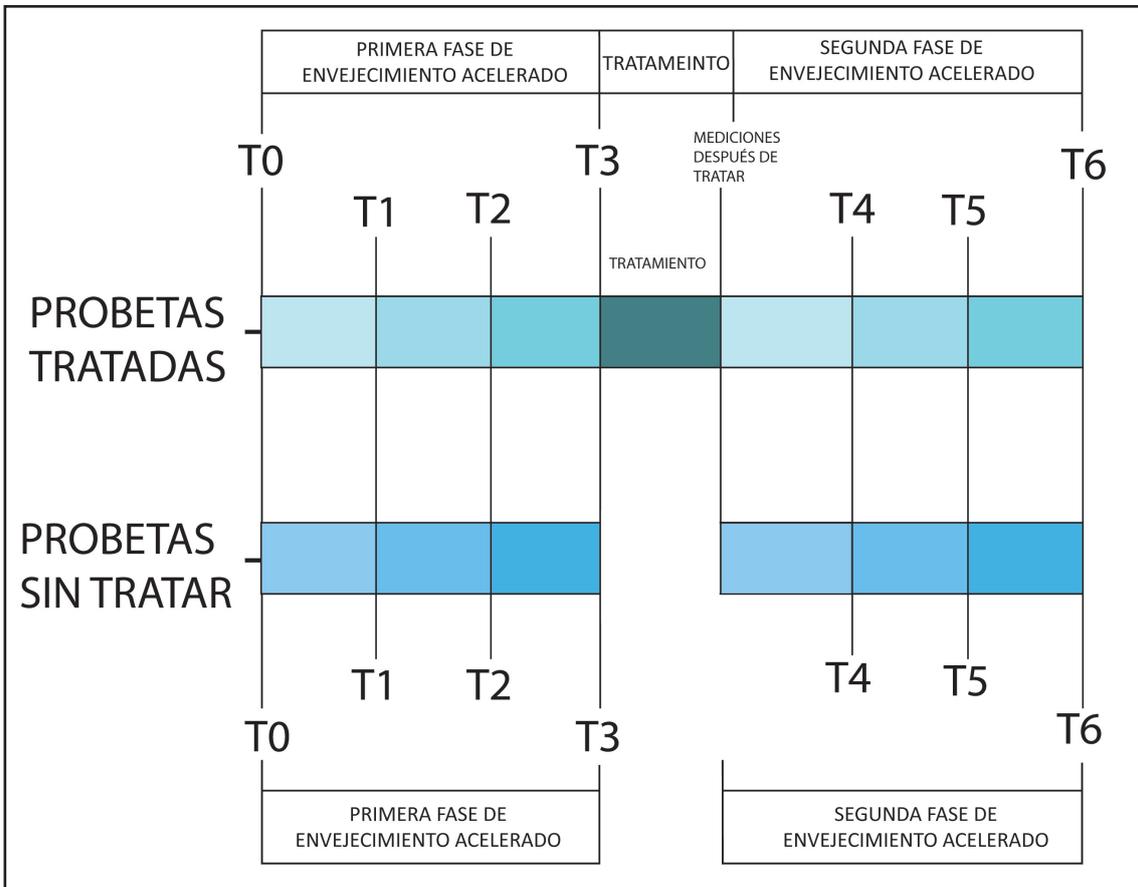


Figura 12. Diagrama que muestra el desarrollo del proceso experimental para las probetas con tratamiento y sin tratamiento.

6. RESULTADOS

Los resultados se han dividido en tres apartados distintos. En el primer apartado se muestran los resultados de la primera fase de envejecimiento acelerado, mostrando valores de pH y colorimetría obtenidos entre el t0 y el t3. Como en este primer apartado aún no ha habido ningún tipo de tratamiento, únicamente se mostrarán resultados de las probetas sin tratar, mostrando resultados de un total de 12 probetas divididas en los tres grupos correspondientes (C, ILU y HR+C). En el segundo apartado se muestran los resultados tras realizar el tratamiento con fitato de calcio, mostrando los resultados obtenidos mediante pH-metro, colorímetro y tiras de fenantrolina y realizando comparativas entre las probetas tratadas y sin tratar. En el tercer apartado se muestran los resultados de la segunda fase de envejecimiento acelerado, mostrando resultados de pH, colorimetría y resultados visuales de fenantrolina entre el t4 y el t6, para comprobar la evolución del tratamiento con el tiempo

6.1. PRIMERA FASE DE ENVECIMIENTO ACELERADO

Los resultados de las medidas de pH que se han obtenido en esta primera fase se pueden observar las figuras 13, 14 y 15. Cada uno de ellos representa uno de los tres grupos de probetas. Los valores de cada una de las columnas, se han obtenido realizando el promedio de tres medidas de pH. A cada una de las columnas se le ha sumado una barra con la desviación estándar de las medidas, que refleja cuán estrechamente se agrupan un conjunto de valores en torno al valor promedio.

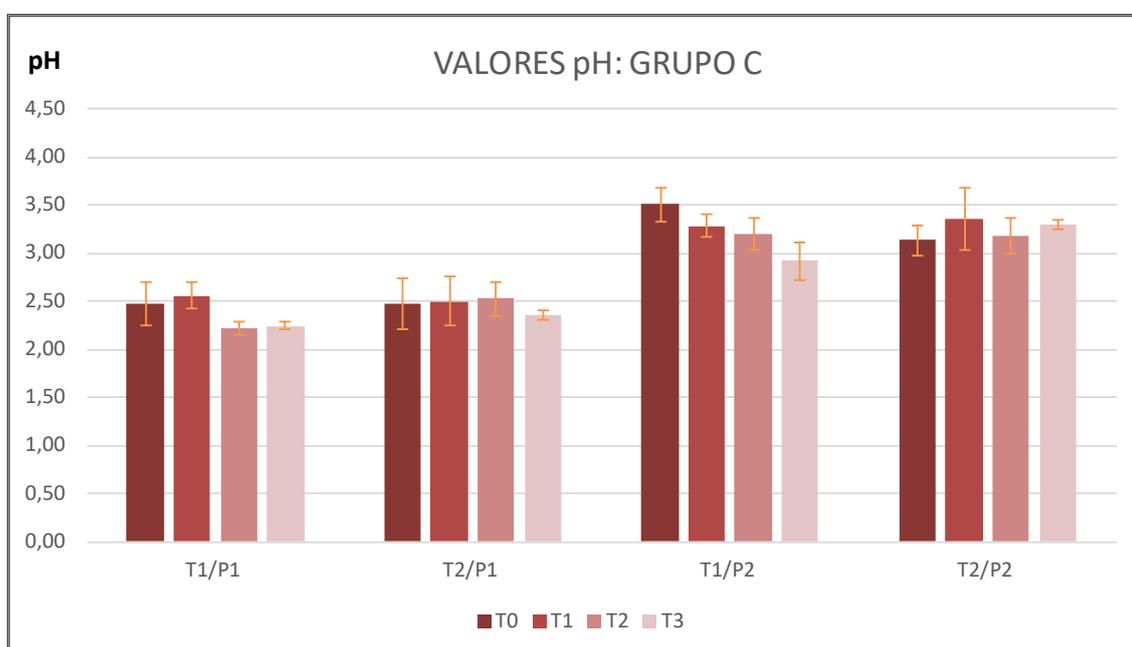


Figura 13. Valores pH del grupo C entre el t0 y el t3.

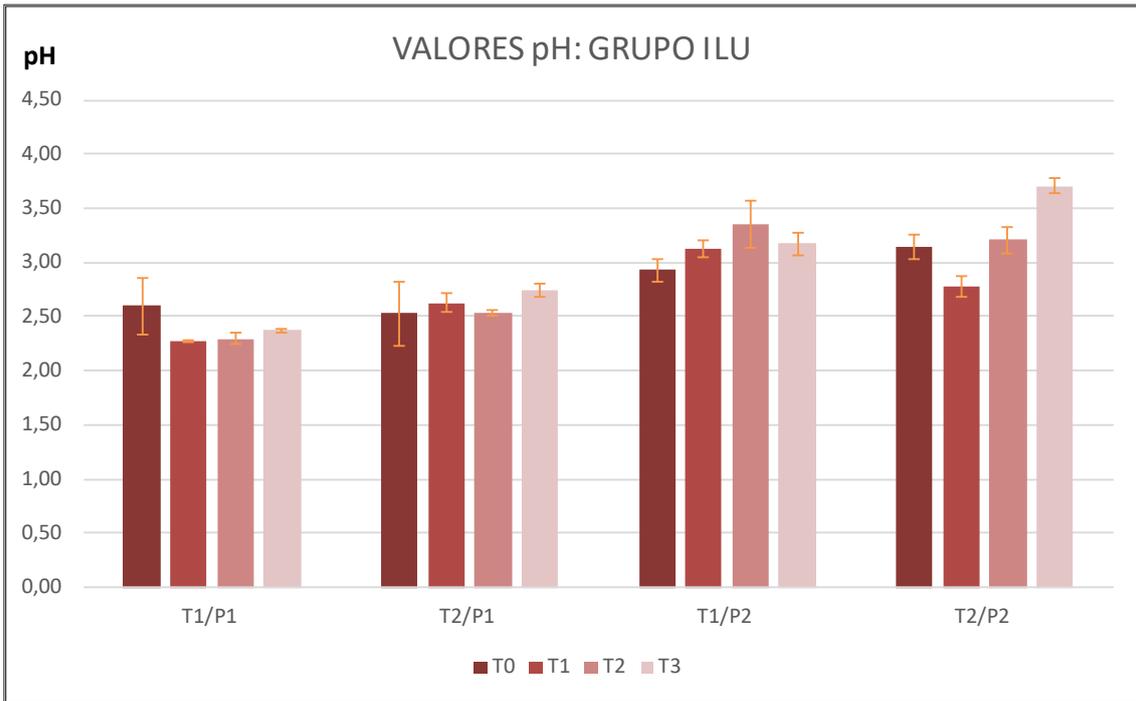


Figura 14. Valores pH del grupo ILU entre el t0 y el t3.

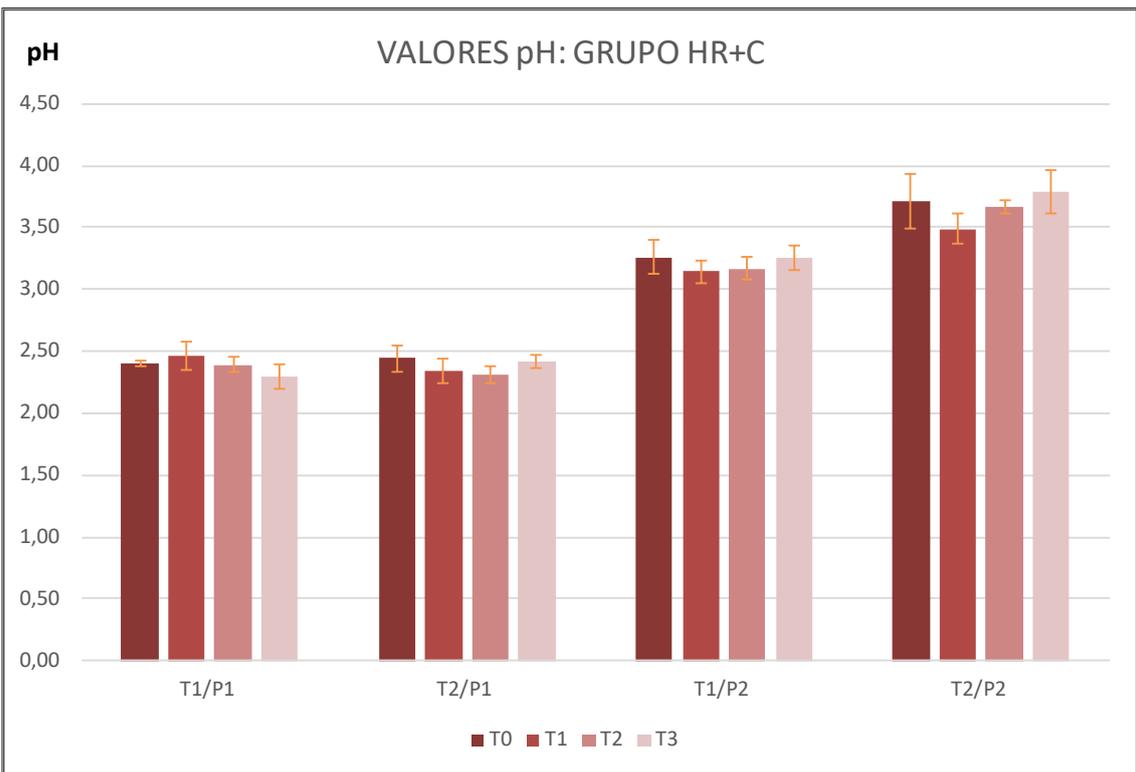


Figura 15. Valores pH del grupo HR+C entre el t0 y el t3.

En las tres gráficas mencionadas se puede observar como no ha habido ningún cambio sustancial en el pH con el paso del tiempo, con la excepción de una ligera acidificación de T1/P2 por efecto de la temperatura. No obstante, lo más destacable es que existen diferencias observables entre los dos tipos de papeles, el pH del P2 es mayor que el del P1, probablemente debido a la reserva alcalina que contiene el P2.

En el caso de la colorimetría, se muestran 3 gráficas con los valores ΔE de cada tipo de envejecimiento acelerado. En este caso, cuanto mayor sea el valor del ΔE , mayor cambio de color habrá habido sobre la probeta en comparación con la medida estándar o inicial (t_0). No obstante, este valor no indica el cambio de color específico ocurrido sobre cada probeta. Es decir, no muestra la diferencia de L, a y b. En las figuras 16, 17 y 18 se pueden observar los valores ΔE obtenidos para t_1 , t_2 y t_3 .

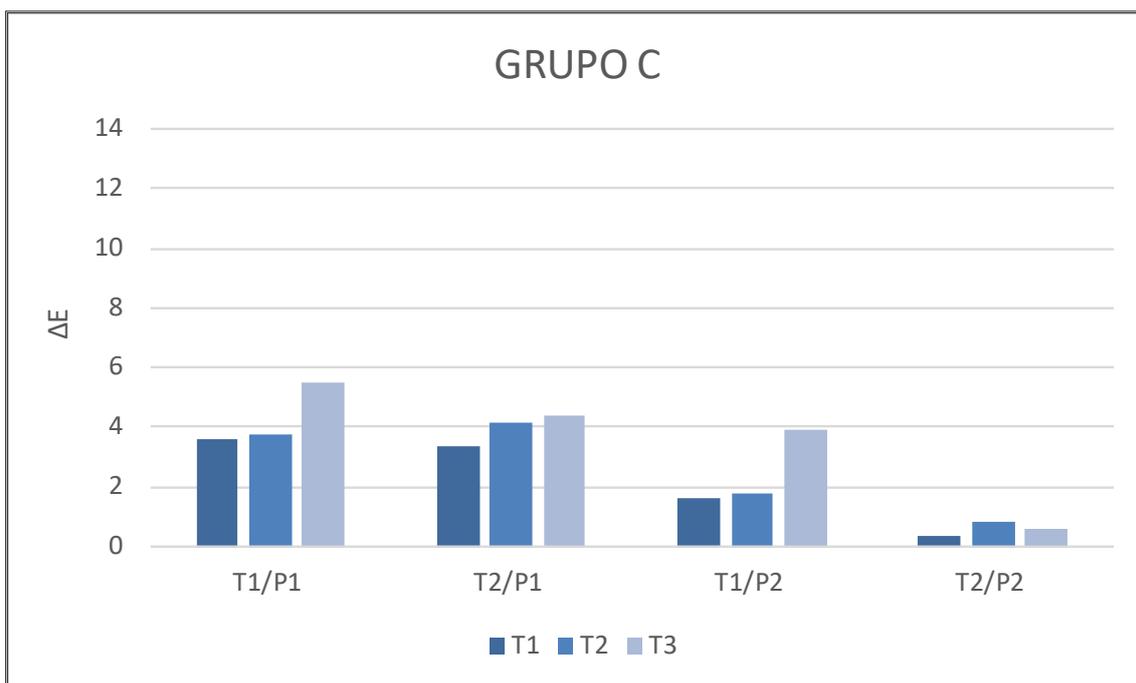


Figura 16. Valores ΔE del grupo C obtenidos entre el t_1 y el t_3 .

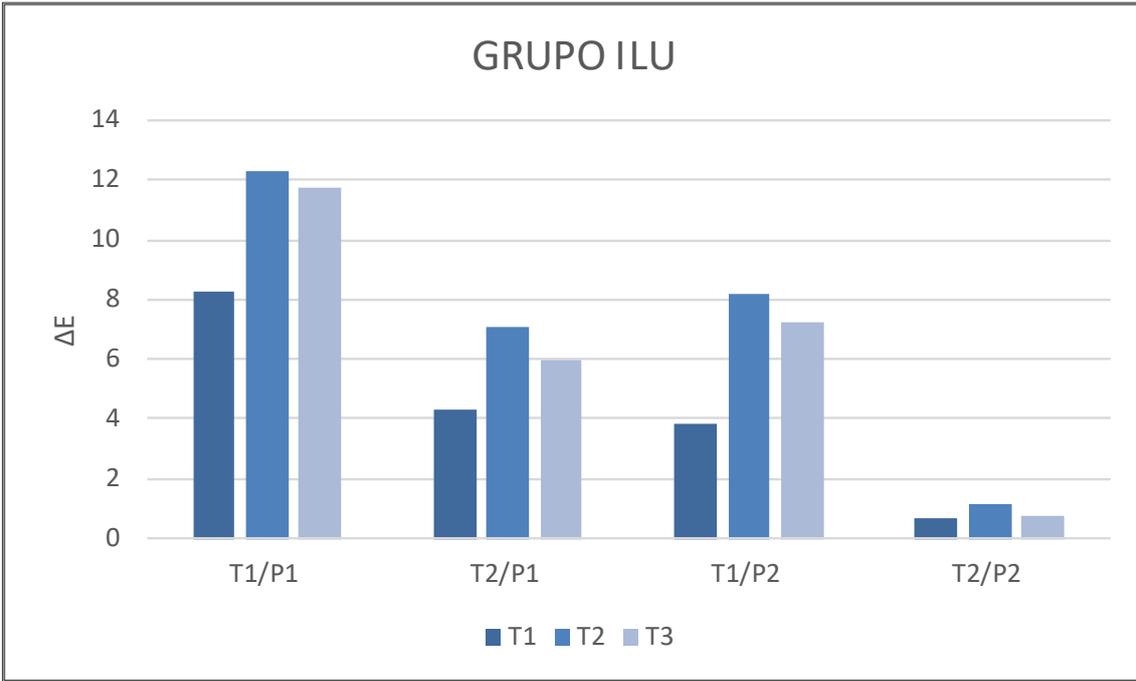


Figura 17. Valores ΔE del grupo ILU obtenidos entre el t1 y el t3.

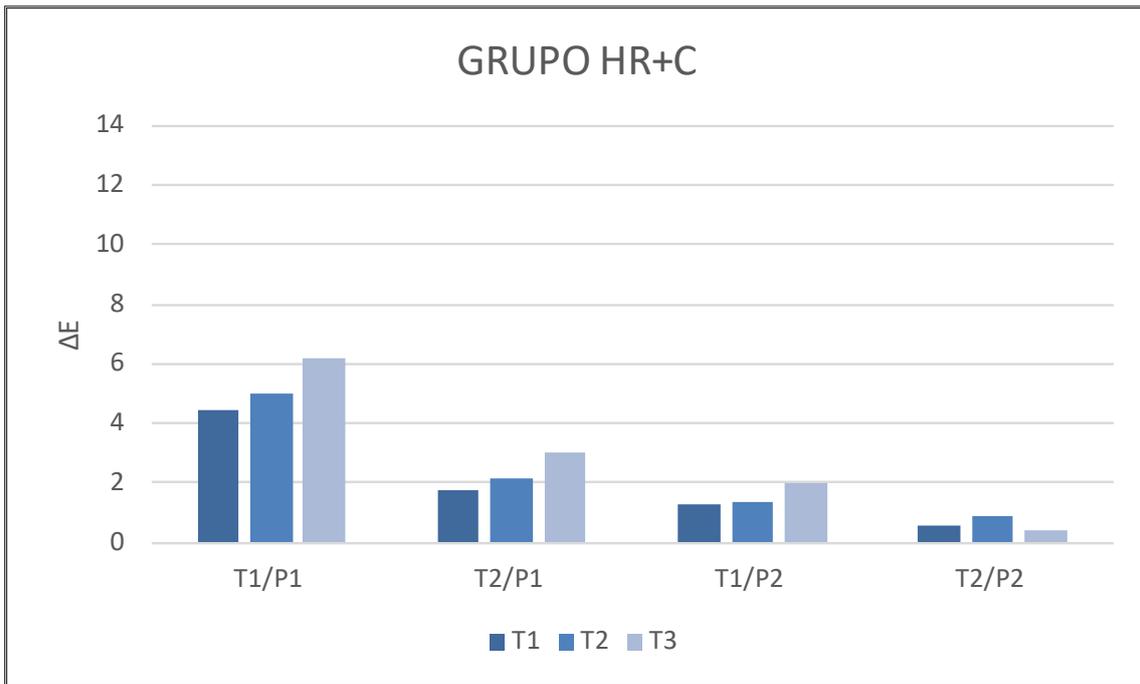


Figura 18. Valores ΔE del grupo HR+C obtenidos entre el t1 y el t3.

En todos los casos las probetas del grupo ILU han sufrido mayor cambio que las probetas del resto de grupos. En la figura 19 se muestran los valores ΔL , Δa y Δb de cada una de las probetas del grupo ILU del t3. Todos los resultados ΔL tienen un valor positivo, lo cual muestra que las probetas tienden a desvanecerse. En este caso la probeta que más desvanecimiento ha sufrido es T1/P2 con un valor ΔL mayor a 6. La probeta que menos cambios a sufrido ha sido T2/P2. En cuanto a los resultados Δa todos los resultados muestran valores ligeramente negativos, lo que muestra pequeñas tendencias al verde, sin cambios sustancialmente relevantes. Por último, los resultados Δb muestran valores positivos (amarillo), menos en la probeta T2/P2 que se observa un valor ligeramente negativo (azul). La probeta con el valor más elevado ha sido la T1/P1 donde se observan valores mayores a Δb 10.

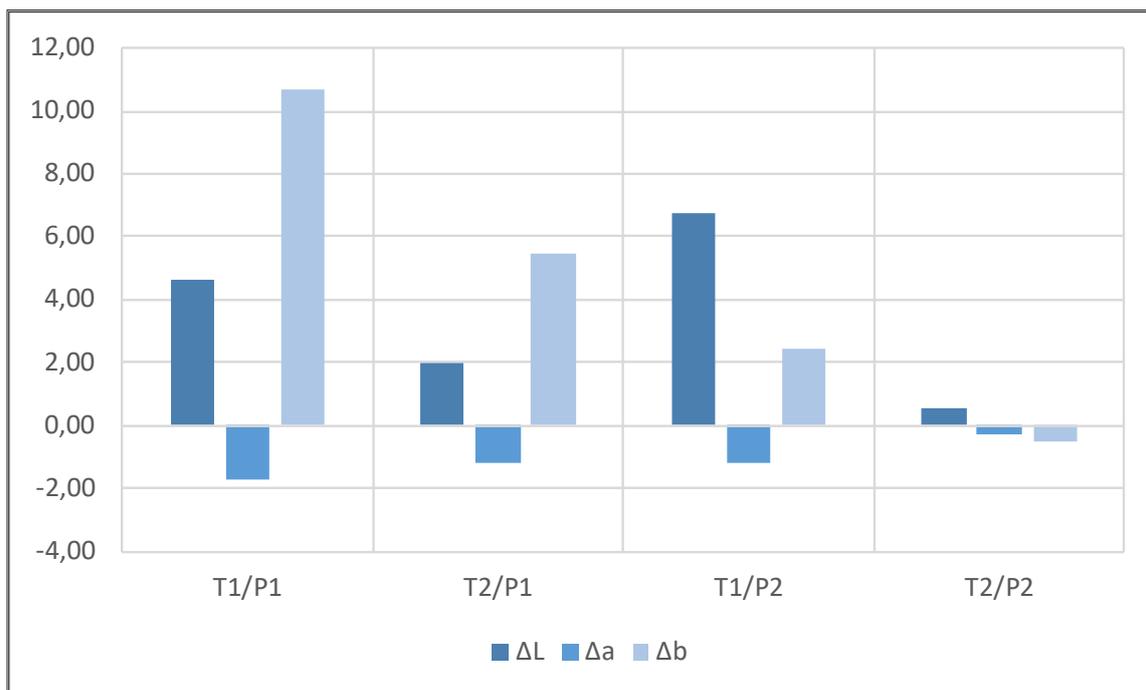


Figura 19. Valores ΔL , Δa y Δb del grupo de probetas ILU del t3

Se ha realizado un promedio de los valores ΔE del t3 de cada grupo y se ha podido comprobar que las condiciones de envejecimiento acelerado del grupo ILU son las que más afectan al cambio cromático, dando un valor promedio de 6,54. El valor promedio del grupo C ha sido 3,68 y el del grupo HR+C 3,23.

Las 3 gráficas coinciden en que la combinación de la tinta 2 con el papel 2 es la menos alterada cromáticamente. Si se comparan estos valores con los valores de pH, también se puede observar que justamente estas probetas son las que mayor pH tienen, es decir menor acidez. Sin embargo, la combinación entre la tinta 1 y el papel 1 ha resultado ser la que mayor alteración cromática ha sufrido en los grupos tres grupos, si se comparan estos valores con el pH de las probetas, se puede observar que éstos son los que contienen mayor acidez y también una mayor cantidad de iones de hierro (II).

6.2. RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CON FITATO DE CALCIO

Una vez realizado el tratamiento con fitato de calcio se estudió el cambio de pH, el cambio cromático y la eliminación de iones de hierro (II).

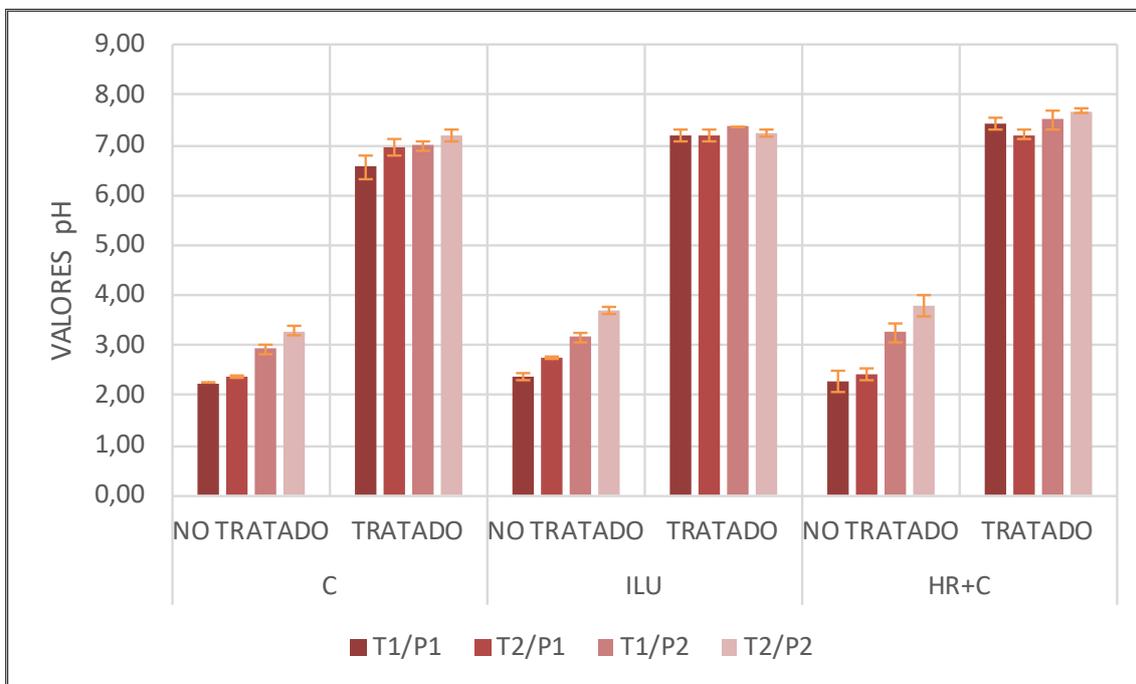


Figura 20. Comparación de valores pH entre las probetas tratadas y las probetas sin tratar.

Para observar la eficacia del tratamiento en cuanto a pH se refiere, se realizaron medidas de pH de las probetas tratadas y sin tratar. El resultado se puede observar en la figura 20. En esta figura se observa que el tratamiento ha sido eficaz en todas las probetas, ya que los valores pH se mantienen entre 6,5 y 7,5 protegiendo al papel de la hidrólisis ácida de la celulosa (Poggi et al., 2010).

Para observar la eficacia del tratamiento en cuanto a la eliminación de iones de hierro (II), se han realizado test de fenantrolina en las probetas tratadas y en las probetas sin tratar. Se puede observar la figura 21 donde se muestra que las probetas tratadas no contienen iones de hierro (II). En este caso los resultados son puramente visuales y no pueden ser medidos de manera cuantitativa.

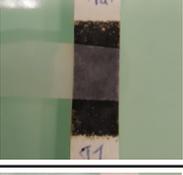
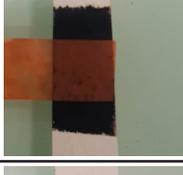
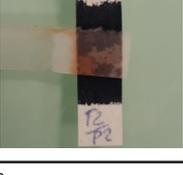
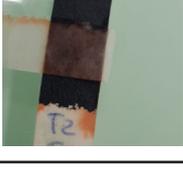
	GRUPO C	GRUPO ILU	GRUPO HR+C
PROBETAS	t4	t4	t4
T1/P1(+T)			
T1/P1			
T2/P1(+T)			
T2/P1			
T1/P2(+T)			
T1/P2			
T2/P2(+T)			
T2/P2			

Figura 21. Resultados visuales de fenantrolina

En las figuras 22, 23 y 24 se puede observar como el tratamiento ha ocasionado una diferencia en el cromatismo, respecto a las probetas no tratadas, excepto en el caso de la probeta T1/P1 (+T) del grupo (ILU).

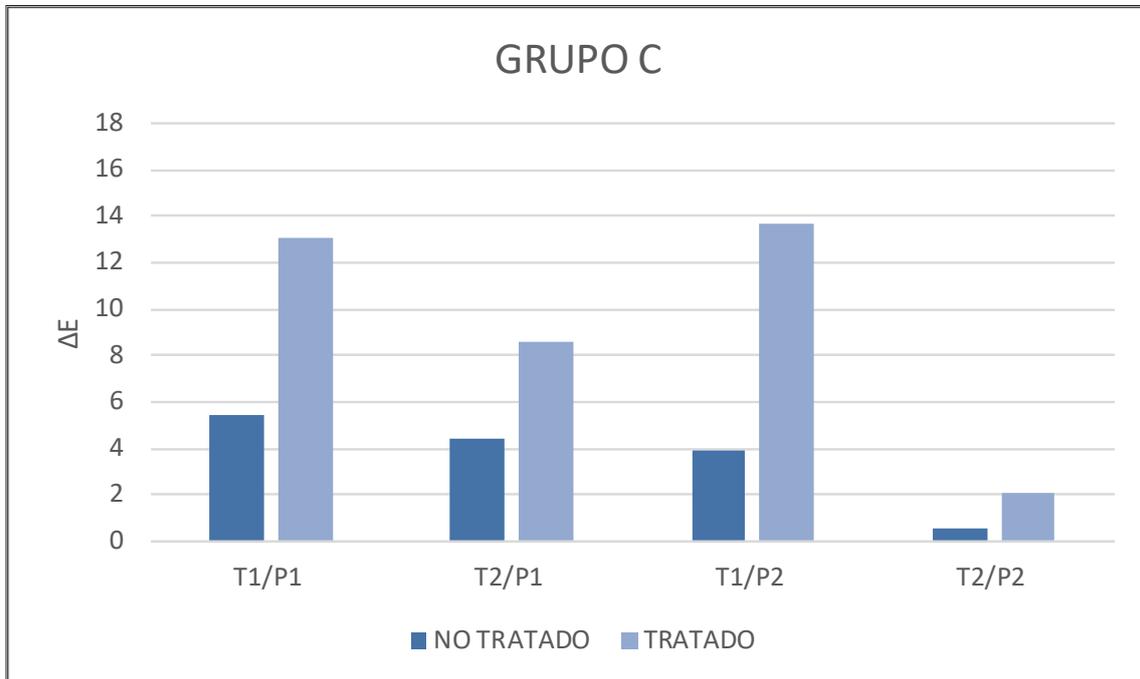


Figura 22. Diferencia de valores ΔE entre las probetas tratadas y sin tratar del grupo C.

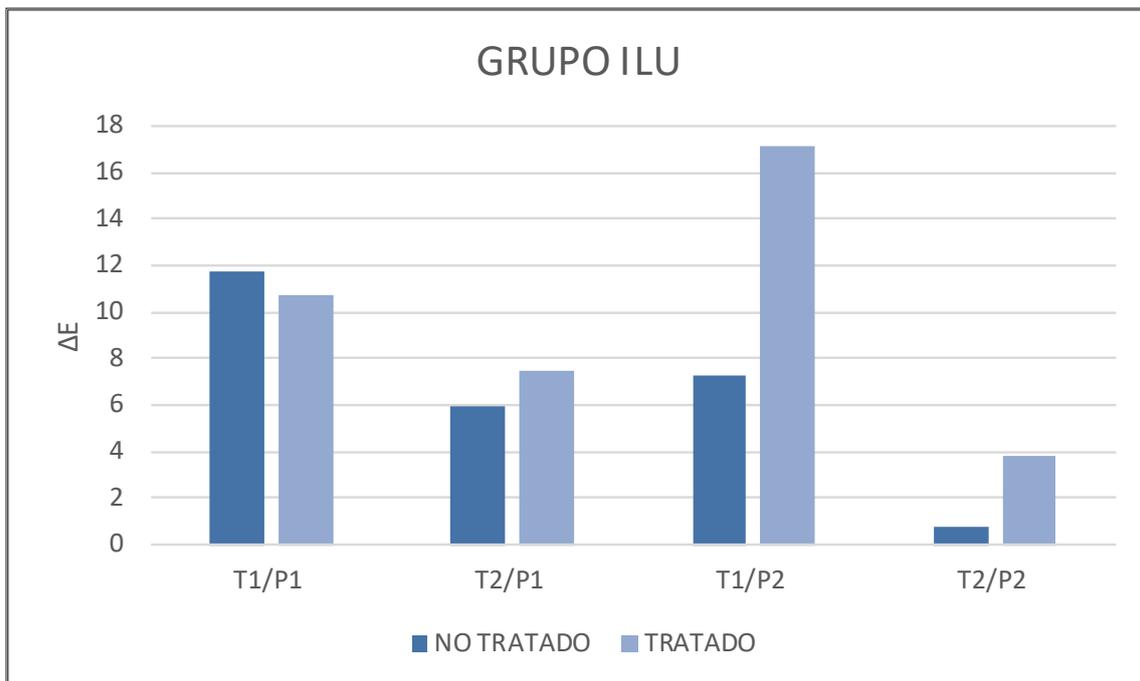


Figura 23. Diferencia de valores ΔE entre las probetas tratadas y sin tratar del grupo ILU.

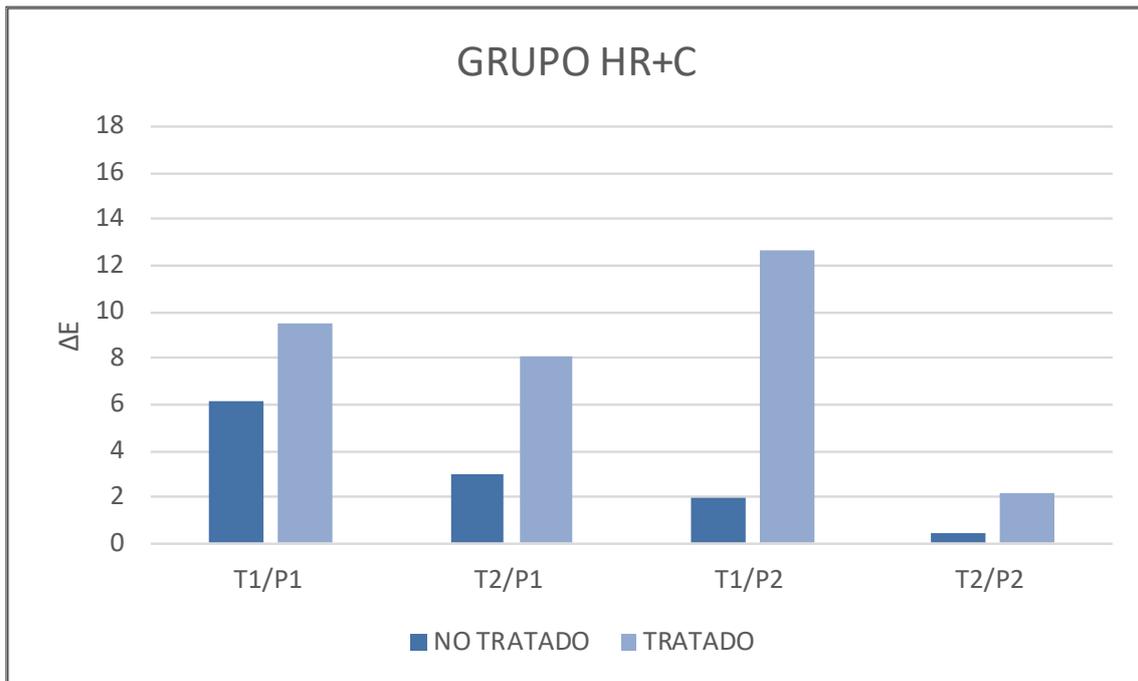


Figura 24. Diferencia de valores ΔE entre las probetas tratadas y sin tratar del grupo HR+C.

Como ya se ha mencionado, en todos los casos exceptuando en el T1/P1 del grupo ILU ha aumentado la diferencia del ΔE respecto al t3. En el caso de esta última probeta, se ha mantenido por debajo de los valores ΔE del t3. De modo que en esta probeta los datos indican una ligera reversibilidad. También se puede observar como la combinación T2/P2 es la que menos cambios sufre con el tratamiento.

6.3. RESULTADOS DE LA SEGUNDA FASE DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO

En esta última parte se estudia la evolución de las probetas tratadas frente a las no tratadas, para analizar la eficacia del tratamiento a largo plazo. Para ello se han reproducido las mismas mediciones que en la segunda fase.

En las figuras 25, 26 y 27 se puede observar cómo en las probetas tratadas el pH no desciende significativamente, al igual que en los no tratados siguiendo la línea de los resultados de la 6.1. PRIMERA FASE DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO.

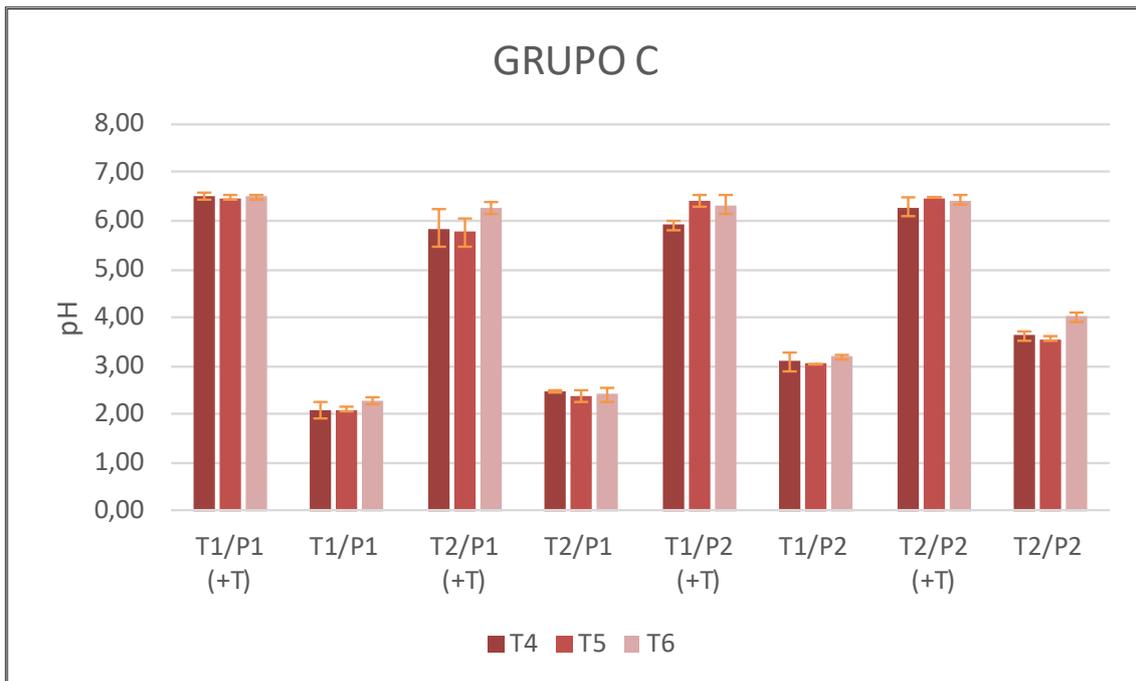


Figura 25. Valores pH del grupo C entre el t4 y el t6.

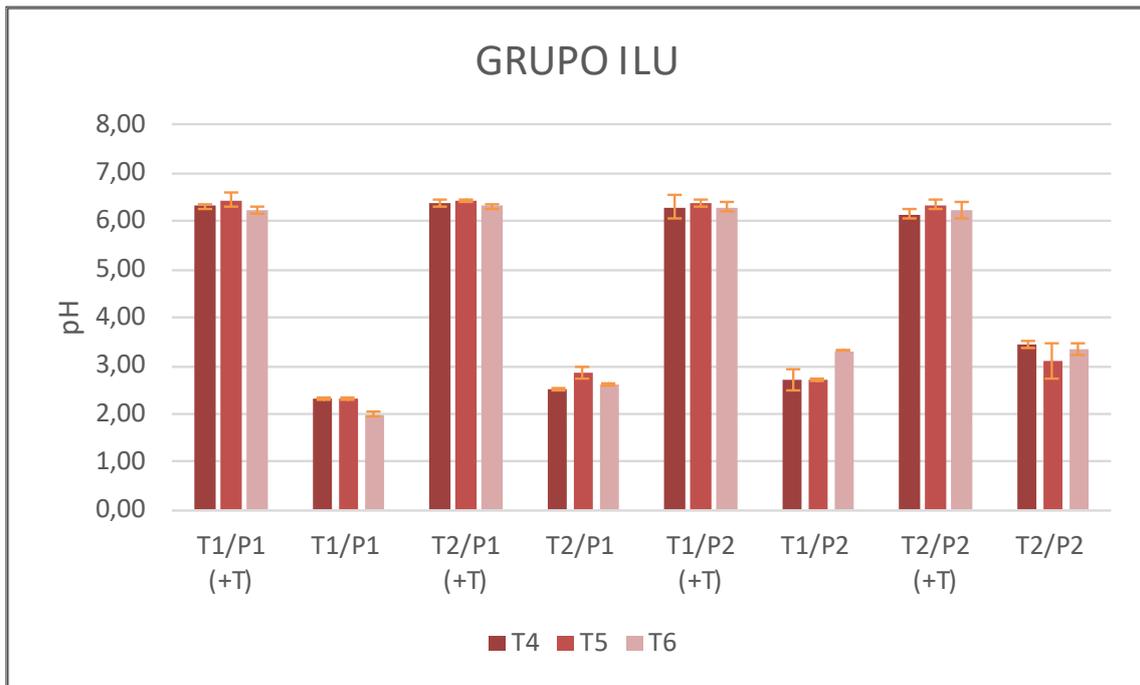


Figura 26. Valores pH del grupo ILU entre el t4 y el t6.

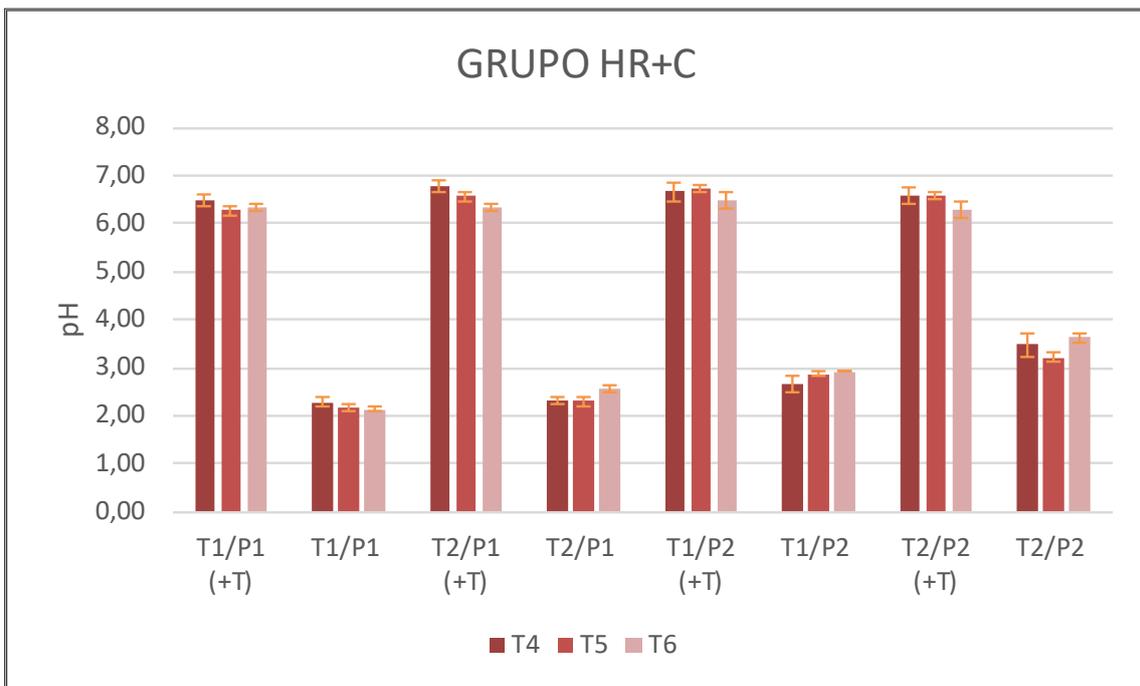


Figura 27. Valores pH del grupo HR+C entre el t4 y el t6.

Se puede observar como la mayoría de las probetas han sido estables en cuanto a cambio de pH entre el t4 y el t6. Tampoco existe una diferencia observable entre la estabilidad del pH de las probetas tratadas y las probetas sin tratar. Este dato podría suponer que el tratamiento no otorga una estabilidad de pH a largo plazo.

En las figuras 28, 29 y 30 se puede observar el cambio de color que ha sufrido cada probeta desde el t3 hasta el t6.

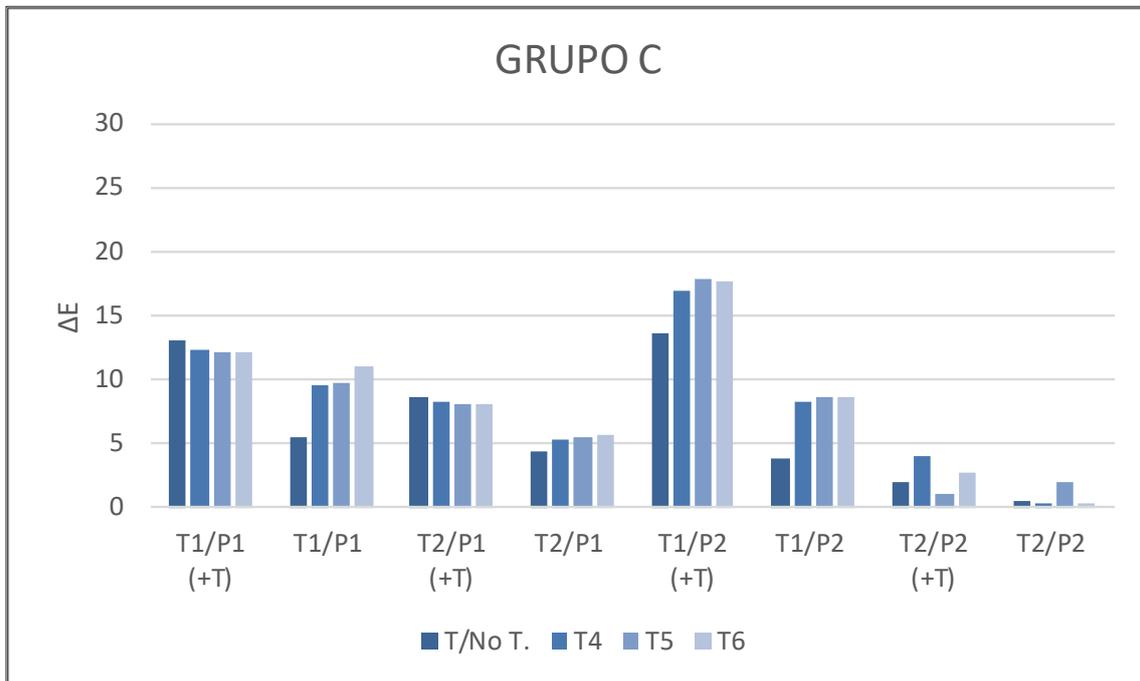


Figura 28. Valores ΔE del grupo C obtenidos entre el t3 y el t6.

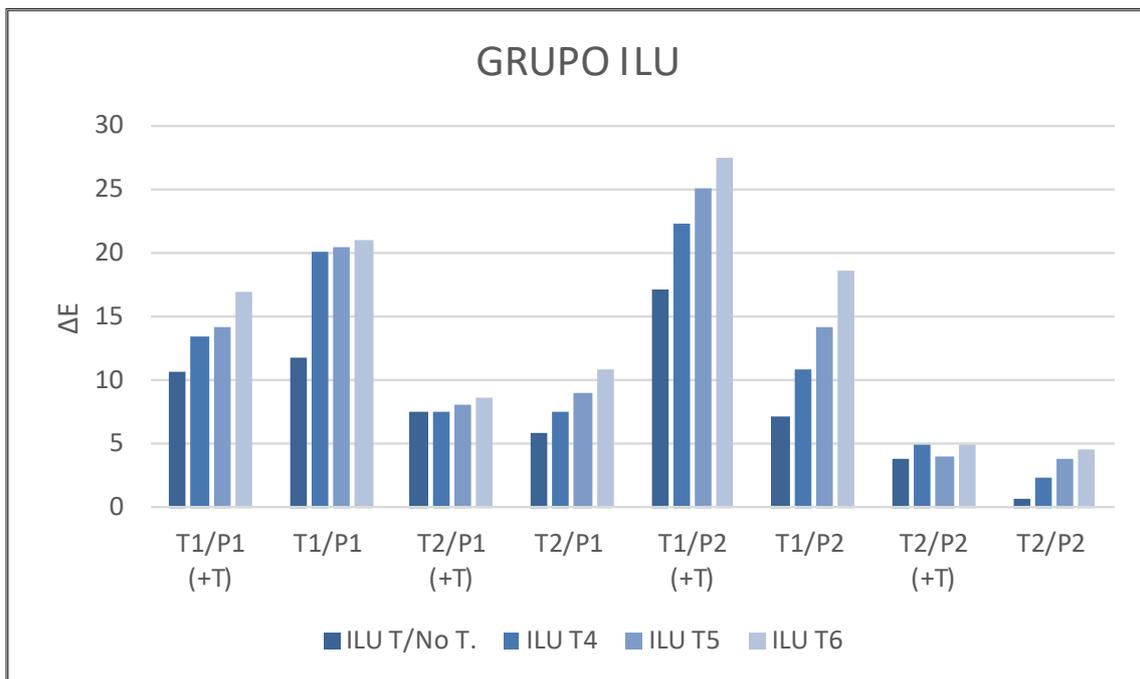


Figura 29. Valores ΔE del grupo ILU obtenidos entre el t3 y el t6.

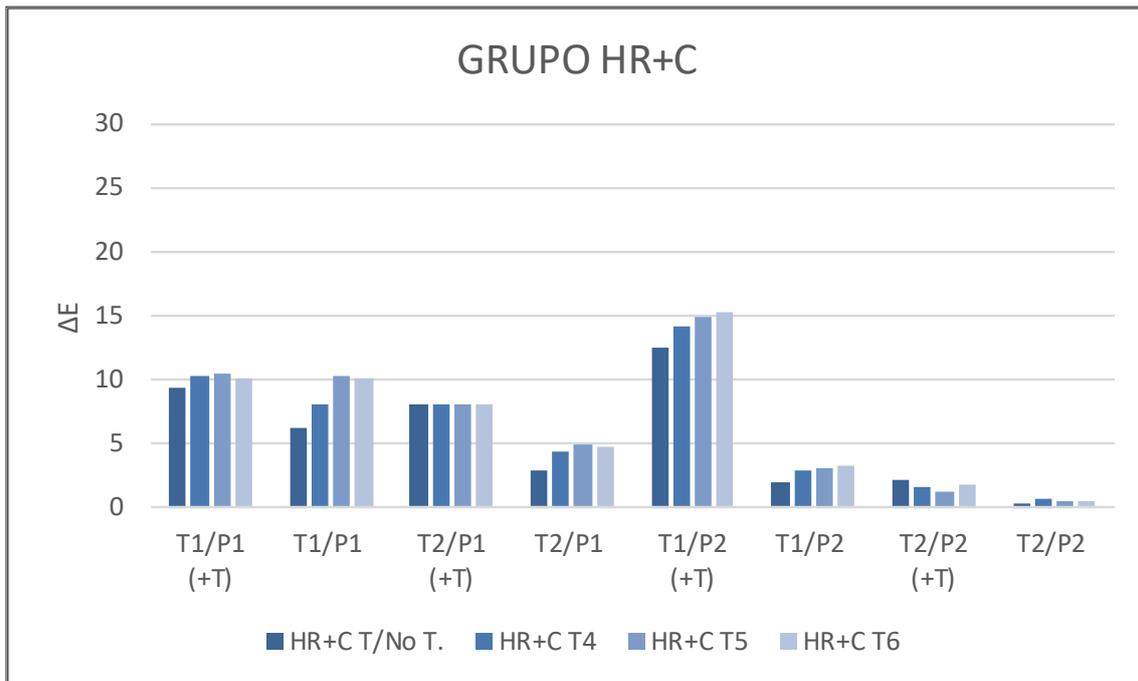


Figura 30. Valores ΔE del grupo HR+C obtenidos entre el t3 y el t6.

En todos los casos, tanto en probetas tratadas o sin tratar, el grupo ILU ha sido el más afectado. No obstante, el cambio cromático es diferente en cada probeta, dependiendo de la combinación de tinta y de papel. En todos los grupos de probetas, la T1 ha sido la que mayor cambio cromático ha sufrido. En concreto la probeta T1/P2 (+T) ha sido la que mayor cambio de color a sufrido en cada uno de los 3 grupos. Esto puede ser debido a los componentes que contiene la T1, como un exceso de sulfato de hierro (II). En el apartado 4.1. DETERIOROS PROVOCADOS POR LAS TINTAS FERROGÁLICAS se ha explicado que, un exceso de sulfato de hierro (II) provoca cambios en el color de la tinta a largo plazo. De modo que es lógico que la T1 presente mayor cambio de color que la T2. En la figura 31 se puede observar un gráfico que indica el cambio en cada una de las coordenada L, a y b de las probetas del grupo ILU. Se muestra como las probetas que combinan la T1 con el P2 sufren un mayor desvanecimiento de la tinta frente a la combinación entre la T1 y el P1. Esto podría deberse al proceso de encolado que aplican los fabricantes sobre el P2. Esto provoca una mala absorción de medios acuosos en el papel, tal y como se observa en la figura 32. Puede que esta característica haya podido provocar que la oxidación de los iones de hierro (II) a iones de hierro (III) sucediera en mayor medida, antes de que la tinta penetrara en las fibras del papel. Lo que justifica el desprendimiento de tinta sólida que se ha estado observando durante todo el proceso experimental (figura 33). De modo que podría ser el propio desprendimiento de la tinta la causante del aumento del ΔL en las probetas T1/P2 (+T) y T1/P2, al menos parcialmente. No obstante, este deterioro no se puede atribuir únicamente al papel, ya que la combinación de la T2 con el P2 ha permanecido mucho más estable a los cambios cromáticos.

En cuanto a la combinación entre T2 y P2, es la que menos alteración cromática ha sufrido durante todo el proceso.

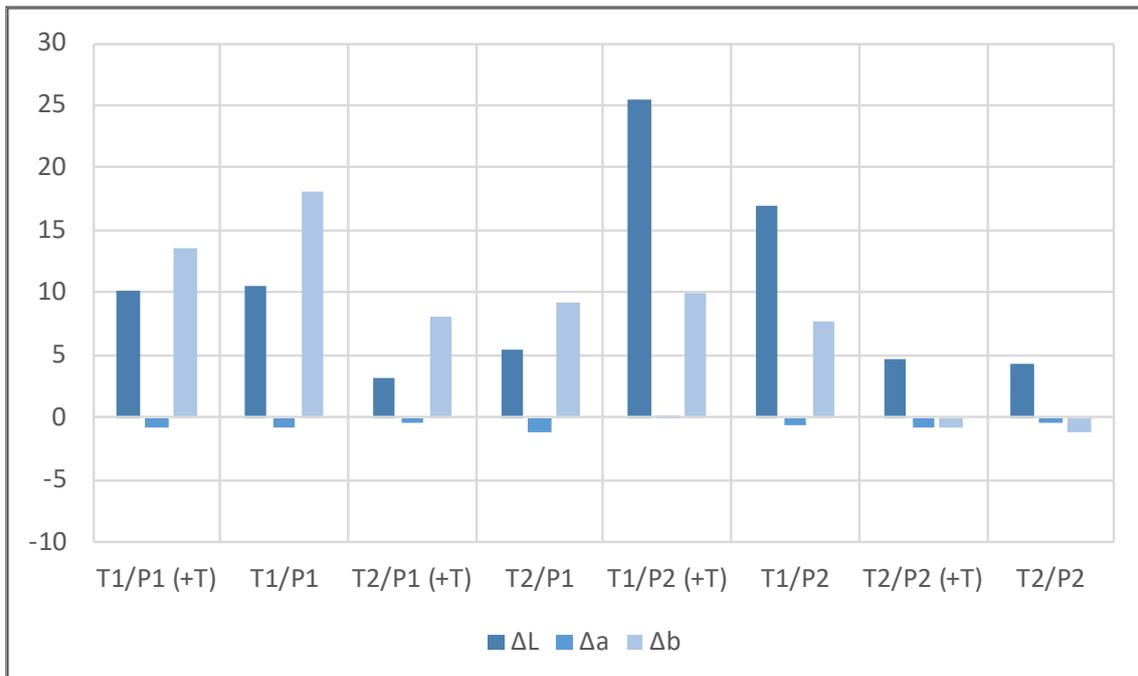


Figura 31. Valores ΔL , Δa y Δb del grupo de probetas ILU del t6



Figura 32. Fotografía donde se observa la poca capacidad del P2 de absorber medios acuosos



Figura 33. Fotografía donde se observa como se han desprendido zonas de la tinta en la probeta T1/P2 (+T) del grupo ILU

En cuanto a las pruebas realizadas mediante tiras de fenantrolina en el t6, los resultados son muy positivos (figura 34), ya que en las probetas tratadas sigue sin aparecer signos de iones de hierro (II), exceptuando en la probeta T1/P2(+T) del grupo ILU. Se puede observar como es esta misma probeta la que ha sufrido mayores cambios de color, justificando aún más la hipótesis de que cuanto mayor sea la cantidad de iones de hierro (II) mayor cambio cromático sufrirá la tinta.

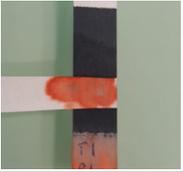
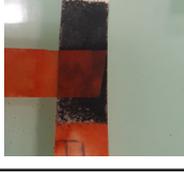
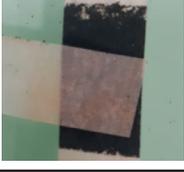
	GRUPO C	GRUPO ILU	GRUPO HR+C
PROBETAS	t6	t6	t6
T1/P1(+T)			
T1/P1			
T2/P1(+T)			
T2/P1			
T1/P2(+T)			
T1/P2			
T2/P2(+T)			
T2/P2			

Figura 34. Resultados visuales de fenantrolina

7. CONCLUSIONES

En el primer proceso de envejecimiento acelerado, los resultados han dejado claro que ninguna de las tres condiciones de envejecimiento acelerado afecta sustancialmente al cambio en el pH de las probetas. No obstante, las tintas han sufrido un severo cambio cromático en cada una de las condiciones de envejecimiento acelerado. Sobre todo, el grupo ILU donde han sufrido un mayor cambio.

Se puede decir que el tratamiento con fitato de calcio ha cumplido el cometido de eliminar iones de hierro (II) y de estabilizar el pH de las probetas, de modo que se concluye que es un tratamiento eficaz. No obstante, se han observado cambios cromáticos tras emplear este tratamiento sobre las probetas. Este resultado implica que el tratamiento con fitato de calcio conlleva riesgos de alteración.

En el segundo proceso de envejecimiento acelerado, posterior al tratamiento con fitato, tampoco se han observado alteraciones de pH, lo cual implica que el tratamiento con fitato de calcio proporciona una estabilidad de pH a largo plazo. Este tratamiento también es eficaz manteniendo los iones de hierro (III) en su estado. No obstante, las pruebas de fenantrolina detectaron iones de hierro (II) en las muestras fotoenvejecidas, sobre todo en la probeta T1/P2 (+T) en el t6. Esto puede indicar que las condiciones de envejecimiento empleadas favorecen la conversión de los iones de hierro (III) a hierro (II). Para corroborar este punto, se necesitaría realizar un estudio posterior, empleando técnicas analíticas adecuadas para la cuantificación de los iones de hierro (II) y hierro (III).

En cuanto a las tintas, la que mayores deterioros ha sufrido ha sido la tinta T1. Esta tinta inicialmente contenía un exceso de sulfato de hierro (II) y aditivos que acidificaban la tinta. Se ha observado que la cantidad de sulfato de hierro (II) inicial que contienen las tintas es crucial para la conservación del color. En este caso una cantidad excesiva de sulfato de hierro ha provocado una mayor alteración del cromatismo y un mayor desvanecimiento de la tinta. En cuanto a la tinta T2, ha permanecido más estable que la T1, sobre todo con la combinación del P2. El papel P2 contiene reservas alcalinas y un encolado, que, en combinación con la tinta T2, que no contiene excesos de sulfato de hierro (II) ni aditivos, ha resultado ser la más estable en todos los grupos de probetas. Se ha podido observar que las combinaciones entre papeles y tintas juegan un papel crucial en el proceso de conservación. De modo que es imprescindible realizar una investigación sobre el soporte y el medio escrito a tratar.

Las muestras fotoenvejecidas se consideran las más perjudicadas, por ser las que mayor alteración cromática han sufrido. El fotoenvejecimiento ha favorecido el cambio cromático y el desvanecimiento parcial de la tinta. De modo que el control absoluto de la iluminación parece ser imprescindible para la supervivencia de documentos con tintas ferrogálicas, sobre todo en las tintas que contienen un exceso de iones de hierro (II). De no ser así las tintas ferrogálicas de los manuscritos conservados podrían terminar por desvanecerse.

En este trabajo también se ha podido observar que la fenantrolina es, al igual que la batofenantrolina, válida para la identificación de iones de hierro (II).

8. BIBLIOGRAFÍA

- Albro, S., Biggs, J. L., Dekle, C., Haude, M. E., Karnes, C., y Khan, Y. (2008). Developing Guide lines for Iron-Gall Ink Treatment at the Library of Congress. Recuperado de <https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v27/bpga27-20.pdf>
- Altafer, M. (2016). Philosophiae Naturalis Principia Mathematica [Imagen digital]. <https://qz.com/853358/isaac-newtons-philosophiae-naturalis-principia-mathematica-is-a-hot-auction-item/>
- Banik, G. (1998) Corrosión de la tinta – Química. Recuperado 14 de Septiembre 2021, de: <https://irongallink.org/ink-corrosion-chemistry.html>
- Bazemore, A. (2016). Chelating soluble iron(II) from iron gall ink using calcium phytate in agar gel. Recuperado 13 de Mayo 2021, de https://www.researchgate.net/publication/329983608_Chelating_soluble_ironII_from_iron_gall_ink_using_calcium_phytate_in_agar_gel
- Corregidor, V., Viegas, R., Ferreira, L. M., & Alves, L. C. (2019). Study of Iron Gall Inks, Ingredients and Paper Composition Using Non-Destructive Techniques. *Heritage*, 2(4), 2691-2703. <https://doi.org/10.3390/heritage2040166>
- Contreras, G. (2015). La tinta de escritura en los manuscritos de archivo valencianos, 1250-1600: Análisis, identificación de componentes y valoración de su estado de conservación (tesis doctoral). Universidad de Valencia, España)
- Cuatro imágenes comparativas donde aparecen las cuatro fases de deterioro de las tintas ferrogálicas [Imagen digital]. (s.f.). Recuperado de <https://blogs.bl.uk/collectioncare/2021/06/iron-gall-ink-on-paper-saving-the-words-that-eat-themselves.html>
- Desintegración de un documento que contiene tintas ferrogálicas [Imagen digital]. (s.f.). Recuperado de <https://webs.ucm.es/BUCM/blogs//Foliocomplutense/4708.php>
- Diagrama realizado a modo de guía para la conservación de manuscritos con tintas ferrogálicas [Imagen digital]. (s.f.). Recuperado de <https://blogs.bl.uk/collectioncare/2021/06/iron-gall-ink-on-paper-saving-the-words-that-eat-themselves.html>
- Garside, P. & Miller, Z. (2021). Iron gall ink on paper: Saving the words that eat themselves. Recuperado de <https://blogs.bl.uk/collectioncare/2021/06/iron-gall-ink-on-paper-saving-the-words-that-eat-themselves.html>
- Hidalgo, R. J., Córdoba, R., Nabais, P., Silva, V., Melo, M. J., Pina, F., Teixeira, N., & Freitas, V.(2018). New insights in to iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions. *Heritage Science*, 6(1), 63. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0228-8>
- Dzinavatonga, K., Bharuth-Ram, K. y Medupe, T. (2015). Mössbauer spectroscopy analysis of valence state of iron in historical documents obtained from the National Library of South Africa. *J. Cult. Herit.* 16, 377–380.

- Irongallink. (S.f.). Risk factor – Aggressive ink components. Recuperado 20 Octubre 2021, de <https://irongallink.org/ink-corrosion-aggressive-ink-components.html>
- Jacobi, E., Reissland, B., Luu, C. P. T., van Velzen, B., & Ligterink, F. (2011). Rendering the Invisible Visible. *Journal of Paper Conservation*, 12(2), 25-34. Recuperado de <http://practice-in-conservation.com/wp-content/uploads/2015/07/Jacobi-2011-Rendering-the-invisible.pdf>
- Kolar, J., Šala, M., Strlič, M., & Šelih, V. S. (2005). Stabilisation of Paper Containing Iron-Gall Ink with Current Aqueous Processes. 26(3), 181-189. <https://doi.org/10.1515/rest.2005.26.3.181>
- Lerf, A., & Wagner, F. E. (2016). Model compounds of iron-gall inks – a Mössbauer study. *Hyper fine Interactions*, 237(1), 36. <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1280-y>
- Neevel, J. (1995). The Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, Based on the Natural Anti-oxidant Phytate. *International Journal of Forensic Document Examiners*: 5, 130-137. Recuperado de https://cool.culturalheritage.org/iada/ta95_093.pdf
- Neevel, J. G., & Reißland, B. (2005). Bathophenanthroline Indicator Paper. *Papier Restaurierung*, 6(1), 28-36. Recuperado de <https://irongallink.org/images/file/pdf%20fe%20test%20artikel.pdf>
- Novaresi, M. (2008). Tinta Ferrogálicas. *Instituto Nacional de Tecnología Industrial*, 8-12
- Malesic et al. (2014). Evaluation of a method for treatment of iron gall ink corrosion on paper. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/263858381_Evaluation_of_a_method_for_treatment_of_iron_gall_ink_corrosion_on_paper/link/56a244f208aef91c8c0edf1a/download
- Miller, R., y Miller, J. (2003). Rejected energy matching as a conservation tool. Seaford, Delaware: NoUVIR Research Institute
- Reißland, B., & de Groot, S. (1999). Ink corrosion: Comparison of currently use daqueous treatments for paper objects. Recuperado de https://cool.culturalheritage.org/iada/ta99_121.pdf
- Reißland, B. (1999). Ink Corrosion Aqueous and Non-Aqueous Treatment of Paper Objects — State of the Art. *Restaurator*, 20, pp.167–180. <https://doi.org/10.1515/rest.1999.20.3-4.167>
- Rouchon, V., Durocher, B., Pellizzi, E., & Stordiau-Pallot, J. (2009). The Water Sensitivity of Iron Gall Ink and its Risk Assessment. *Studies in Conservation*, 54, 236-254. <https://doi.org/10.1179/sic.2009.54.4.236>
- Rouchon, V., Pellizzi, E., Duranton, M., Vanmeert, F., & Janssens, K. (2011). Combining XANES, ICP-AES, and SEM/EDS for the study of phytate chelating treatment used on iron gall ink damaged manuscripts. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12), 2434-2441. <https://doi.org/10.1039/C1JA10185D>

- Sahagún, F. (2009). Los manuscritos de la historia general de las cosas de la nueva España. Recuperado de <https://sede.educacion.gob.es/publiventa/PdfServlet?pdf=VP14364C.pdf&area=C>
- Shahani, C.J., y Hengemihle, F.H. (1986): The Influence of Copper and Iron on the Permanence of Paper. In: Needles, H.L., and Zeronian, S.H. (Eds), *HistoricTextile and PaperMaterials*, Adv. Chem. 212, 387-410. doi: 10.1021/ba-1986-0212.ch022
- Sistach, M., Marin, E., & Garcia, J. (2017). Evaluation of Alkaline Compounds Used for Deacidification and Simultaneous Lining of Extremely Degraded Manuscripts. *Restaur*, 38(3), 249-272. doi: 10.1515/res-2016-0034
- Strlic, M., et al. (2003): A Comparative Study of Several Transition Metals in Fenton-Like Reaction Systems at Circum-Neutral pH. In: *Acta Chimica Slovenica*, 50, pp. 619-632. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/32888907_A_comparative_study_of_several_transition_metals_in_Fenton-like_reaction_systems_at_circum-neutral_pH
- Stijnman, A. (2004). Historical Iron-gall Ink Recipes. *Papier Restaurieng*, 5(3), 14–17. Recuperado de <https://www.bcin.ca/bcin/detail.app?id=239465>
- Orlandini, V. (2019) El papel con tintas ferrogálicas /metal – tánicas: estrategias para proteger colecciones en corrosión con biodeterioro. *XIII congreso internacional de historia del papel en la península ibérica*, 2(2), 213-234. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7418071>
- Odor, A. (2017) Criterios y metodología aplicada para el diagnóstico, estabilización y conservación de manuscritos pertenecientes a Fondos Antiguos. Recuperado de https://www.bn.gov.ar/resources/conferences/pdfs/32/1-A.Odor_ponencia.pdf
- Poggi, G., Giorgi, R., Toccafondi, N., Katzur, V., Baglioni, P., (2010) Hydroxide nanoparticles for deacidification and concomitant inhibition of iron-gall ink corrosion of paper. *Langmuir*, 26(24) 19084–19090. <https://doi.org/10.1021/la1030944>
- Vinther Hansen, B. (2005). Improving Ageing Properties of Paper with Iron-Gall Ink by Interleaving with Papers Impregnated with Alkaline Buffer and Antioxidant. *Restaurator*, 26(3), 189-202. <https://doi.org/10.1515/rest.2005.26.3.190>
- Vizcaíno, A., Yanez, T., & Bonilla, P. (2018). Determinación de la eficiencia de un producto fijador para la protección de tintas ferrogálicas. *Química Central*, 6(1), 49-55. <https://doi.org/10.29166/quimica.v6i1.1415>
- Völkel, L., Prohaska, T., & Potthast, A. (2020). Combining phytate treatment and nanocellulose stabilization for mitigating iron gall ink damage in historic papers. *HeritageScience*, 8(1), 86. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00428-6>
- Wafaa, A. M., Amal, M. A.-R., Rushdya, R. A. H., & Ahmad, K. H. (2018). A New Approach To The Treatment Of Iron Gall Ink Corrosion Using Plant Biomass. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.1297144>

Wagner, B., & Bulska, E. (2003). Towards a new conservation method for ancient manuscripts by inactivation of iron via complexation and extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(8), 1148-1153. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1819-z>

ANEXO I

RECETA DE T1

Ingredientes:

- 3,12g de agallas de roble
- 33ml de agua desionizada
- 16,6ml de vinagre de vino blanco
- 1,58g de goma arábica
- 12,5g de sulfato de hierro (II) (FeSO₄)

Proceso:

Primero se quebrantan los 3,12g de agallas con un martillo. A continuación, se sumergen las agallas en 33ml de agua desionizada y se le añade a la mezcla 16,6 ml de vinagre de vino blanco. Una vez realizada la mezcla, esta se calienta hasta reducir 2/3 de su volumen. Se retira el sobrante de las agallas mediante un colador y se añaden 1,58g de goma arábica. Una vez se haya disuelto correctamente la goma arábica, se añaden los 12,5g de sulfato de hierro (II).

RECETA DE T2

Ingredientes:

- 1,43g de agallas de roble
- 50ml de agua desionizada
- 0,95g de goma arábica
- 0,95g de sulfato de hierro (II) (FeSO₄)

Proceso:

Primero se quebrantan 1,43g de agallas con un martillo. A continuación, se sumergen las agallas en 50ml de agua desionizada y se deja reposar 3 días. Una vez transcurrido este tiempo se calienta hasta reducir a 1/4 de su volumen. Se retira el sobrante de las agallas mediante un colador y se añaden 0,95g de goma arábica. Una vez se haya disuelto correctamente la goma arábica, se espera hasta que este frío y se añaden 0,95g de sulfato de hierro (II).

RECETA DE T3

Ingredientes:

- 1,94g de agallas de roble
- 0,95g de pieles de granada
- 50ml de agua desionizada
- 0,95g de goma arábica
- 1,91g de sulfato de hierro (II) (FeSO₄)

Proceso:

Primero se quebrantan 1,43g de agallas con un martillo y se cortan pequeñas porciones de pieles de granada (0,95g). A continuación, se añaden estos ingredientes ha 50ml de agua desionizada y se deja reposar 8 días. Tras 8 días se observó que las pieles de granada sufrieron ataques biológicos, en concreto de hongos. A pesar de ello se siguió con el proceso y se calentó hasta llegar al punto de ebullición. Después mediante un colador se sustraen los restos de agallas y pieles de granada. A continuación, se cubren 1,91g de sulfato de hierro (II) con agua desionizada y se mezcla con la extracción de taninos. Tras 1 día de reposo, se filtra para eliminar impurezas y se añade 0,95g de goma arábica.

RECETA DE T4

Ingredientes:

- 5,6g de agallas de roble
- 37,5ml de agua desionizada
- 12,5ml de vino blanco
- 1,87g de goma arábica
- 3,75g de sulfato de hierro (II) (FeSO₄)
- 1,90g de sulfato de cobre (CuSO₄)

Proceso:

Primero se mezclan 37,5ml de agua desionizada con 12,5g de vino blanco. A continuación, se separan tres recipientes. En el primer recipiente se cubren 3,75g de sulfato de hierro (II) con la mezcla de agua y vino. En el segundo recipiente se cubren 1,87g de goma arábica con la misma mezcla. En el tercer recipiente se añaden 5,6g de agallas previamente quebrantadas y se mezclan con el total de la mezcla de vino y agua restante. Los tres recipientes se dejan reposar 6 días. Tras el transcurso de este tiempo se calienta el recipiente número 3 que contiene agallas y la mezcla de agua y vino a 60 °C durante 10 minutos. A continuación, se usa un colador para retirar el resto de agallas del recipiente número 3 y se mezcla el contenido de todos los recipientes en uno solo. Por último, se añaden los 1,90g de sulfato de cobre a la mezcla final.

Receta de T5

Ingredientes:

- 5,6g de agallas de roble
- 57ml de vino tinto
- 3,75g de sulfato de hierro (II) (FeSO_4)

Proceso:

Primero se quebrantan 1,43g de agallas con un martillo y se añaden estas a 57ml de vino tinto. A continuación, se calienta el vino tinto con las agallas a 60 °C durante 1h. Por último, se añaden 3,75g de sulfato de hierro.

Receta de T6

- 7,69g de agallas de roble
- 66,8ml de agua desionizada
- 2,6g de sulfato de hierro (II) (FeSO_4)
- 0,2g de NaCl
- 2ml de ácido acético al 10 %
- 0,33g de $\text{KAl}(\text{SO}_4)$

Proceso:

Primero se quebrantan 7,69g de agallas con un martillo y se añaden estas a 66,8ml de agua desionizada. Se dejan 3 días de reposo y a continuación se añaden 2,6g de sulfato de hierro (II). Tras realizar correctamente la anterior mezcla, se van añadiendo 0,2g de NaCl, 2ml de ácido acético y 0,33g de $\text{KAl}(\text{SO}_4)$ en este mismo orden. Por último se mantiene en agitación durante 14 días seguidos.

ANEXO II

Tras realizar las tintas se estudiaron sus ingredientes y el pH que cada una de ellas contenía, para seleccionar de entre todas las tintas únicamente 2. El pH se midió directamente sobre la tinta, sin que estuviera en ningún tipo de soporte.

RECETAS	AGALLAS DE ROBLE (gr.)	AGUA (ml)	SULFATO DE HIERRO (gr.)	Sulfato de cobre (gr.)	GOMA ARABIGA (gr.)	INGREDIENTES OPCIONALES	pH
T1	3,12	33	12,5		1,58	Vinagre de vino blanco:16,6ml	1,65
T2	1,43	50	0,95		0,95		1,72
T3	1,94	50	1,91		0,95	Pieles de grana: 0,95	2,03
T4	5,6	37,5	3,75	1,9	1,87	Vino blanco: 12,5	1,81
T5	5,73	57	2,8				2,50
T6	7,69	66,8	2,6			Cloruro sodico:0,2g; Ácido acético:2ml; K Ai (SO4): 0,33g.	1,67

Tal y como se observa en la TABLA X las tintas T1 y T2 son muy ácidas. Además, la tinta T1 contiene un alto exceso de sales de hierro y vinagre de vino blanco, componente que aumenta su acidez. Se seleccionaron la tinta T1 y la tinta T2 debido a que ambas son tintas muy ácidas, sin embargo la T1 contiene ingredientes que teóricamente deberían acelerar el deterioro de la tinta y del papel, no obstante la T2 parece ser más estable, debido a que no contiene un exceso de sulfato de hierro (II), ni tampoco ingredientes opcionales.

ANEXO III

PREPARACIÓN DEL FITATO DE CALCIO

Ingredientes:

- Ácido fítico (la cantidad depende de su concentración)
- 0,44g Carbonato de calcio (CaCO_3)
- 4,5L Agua desionizada
- Hidróxido de amonio

CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO FÍTICO	CANTIDAD DE ÁCIDO FÍTICO	CANTIDAD DE CARBONATO DE CALCIO (CaCO_3)	CANTIDAD DE AGUA DESIONIZADA
20 %	5,76g	0,44g	1L
30 %	3,85g	0,44g	1L
40 %	2,88g	0,44g	1L
45 %	2,56g	0,44g	1L
50 %	2,30g	0,44g	1L

Primero se mezcla la cantidad correspondiente de ácido fítico con el carbonato de calcio y se remueve hasta que se mezcla bien ambos componentes y dejen de reaccionar liberando CO_2 . A continuación, se va poco a poco añadiendo un litro de agua desionizada mientras el fitato de calcio se disuelve en él. Después, se añaden otro 3,5L de agua desionizada y unas gotas de hidróxido de amonio a la solución final. Por último, hay que asegurarse de que el pH de la solución esté entre 5,5 y 5,8.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL CARBONATO DE CALCIO

Ingredientes:

- 3 botellas de agua mineral de 1,5L
- 1,65g x 3 de carbonato de calcio

Primero se preparan 3 botellas de plástico de 1,5L. A continuación, se mezclan 1,65g con agua corriente en tres recipientes distintos. Después, cada una de las mezclas se añade a una botella y se dejan reposar 24h en un frigorífico. Por último, se añaden todas las mezclas en un recipiente donde se pueda realizar el tratamiento. Los residuos de carbonato de calcio deben permanecer en la botella para que no se precipiten sobre las probetas.