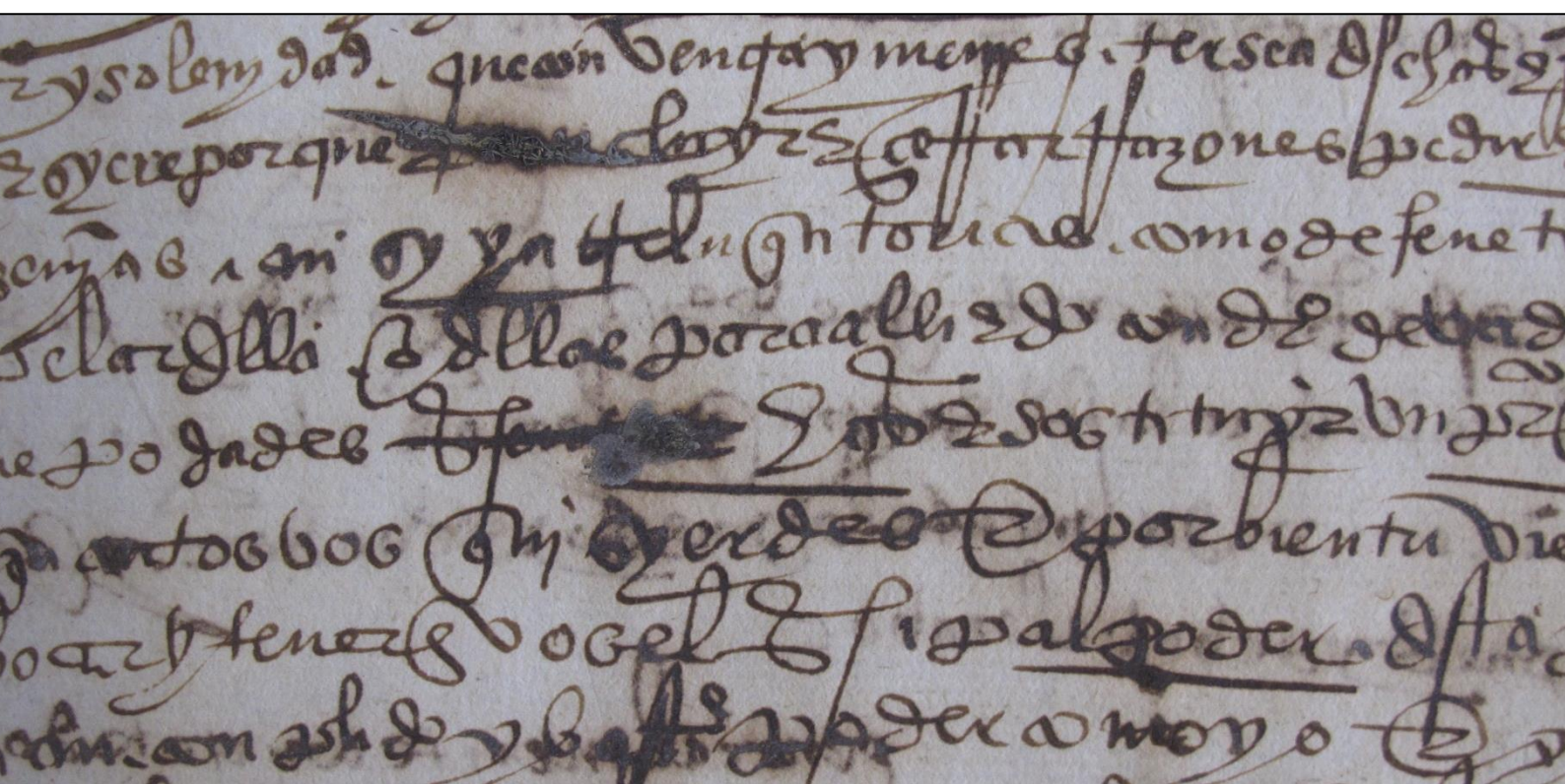

Estado de conservación de tintas metaloácidas: los protocolos notariales de Juan de Anchieta



GRADO EN CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE BBCC

SECCIÓN DE BELLAS ARTES, FACULTAD DE HUMANIDADES

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

CURSO ACADÉMICO 2017-2018

ALUMNA: ANIA RODRÍGUEZ MACIEL

TUTORA: ELISA DÍAZ GONZÁLEZ



Facultad de Humanidades
Universidad de La Laguna

***Estado de conservación de tintas metaloácidas:
los protocolos notariales de Juan de Anchieta***

ANIA RODRÍGUEZ MACIEL

JULIO 2018



Facultad de Humanidades
Universidad de La Laguna

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias a mi tutora la Dra. Elisa Díaz González, por el apoyo, la supervisión continua del trabajo y por introducirme en el mundo de las tintas, una materia antes desconocida para mí.

Al Dr. Carlos Rodríguez Morales, historiador del Archivo Histórico Provincial de Tenerife, por facilitarme el acceso a los protocolos notariales de Juan de Anchieta, y por el apoyo recibido día tras día durante el estudio de éstos. Además, agradecer a todo el equipo del Archivo por hacerme sentir cómoda durante todo ese tiempo.

A Rebeca González Fernández, técnica del servicio de Apoyo a Criminalística Forense (SACF) del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna (SEGAI-ULL), por realizar las pruebas de fluorescencia de rayos x de energía dispersiva, además de explicarme todo el procedimiento.

Y a todas esas personas que de una forma u otra me apoyaron en todo momento.

RESUMEN

Las tintas metaloácidas fueron muy utilizadas durante siglos, a pesar de que el hierro y los ácidos presentes en su composición provocan la corrosión y degradación del documento.

En este trabajo se realiza un estudio previo para comprobar el estado de conservación de las tintas metaloácidas presentes en los protocolos notariales manuscritos por Juan de Anchieta en función de escribano en el siglo XVI. El estudio previo se basa en la aplicación de tres test o pruebas diferenciados. En el test visual se observan características físicas que indican que se trata de este tipo de tintas. El análisis con Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva nos permite conocer la composición, confirmando que se tratan de tintas ferrogálicas. El test indicador de iones de hierro II confirma la presencia de estos iones libres, y, por tanto, la tendencia a la degradación que sufre el documento por corrosión de las tintas. Con los resultados obtenidos de estas pruebas, se establece qué tintas están en peor estado y por tanto se establece el orden prioritario de intervención.

PALABRAS CLAVE

Tintas ferrogálicas, Corrosión, Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva, Test indicador de iones libres de hierro II, protocolos notariales

ABSTRACT

Metalloacide inks were widely used for centuries, although iron and acids present in the composition cause corrosion and degradation of the document.

In this work, a preliminary study is carried out to verify the state of conservation of the metalloacide inks present in the notarial protocols handwritten by Juan de Anchieta as a clerk in the sixteenth century. The preliminary study is based on the application of three different test or tests. In the visual test physical characteristics that indicate that it is these inks are observed. Analysis of X-Ray Fluorescence Energy Dispersive lets us know the composition, confirming that try to iron gall ink. The test indicator free iron II ions confirms the presence of these free ions, and therefore, the tendency to the deterioration in corrosion document inks. With the results obtained from these tests, it is established which inks are in worse condition and therefore the priority order of intervention is established.

KEY WORDS

Iron gall inks, Corrosion, X-Ray Fluorescence Energy Dispersive, Test indicator free iron II ions, Notarial protocols

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	10
2. PLANTEAMIENTO GENERAL	11
2.1. JUSTIFICACIÓN	11
2.2. OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS	11
2.3. REFERENTES	12
2.4. METODOLOGÍA	13
2.4.1. <i>Búsqueda documental</i>	13
2.4.2. <i>Estudio de campo</i>	14
2.4.3. <i>Experimentación práctica</i>	15
2.5. CRONOGRAMA	16
3. CUERPO DEL TRABAJO	17
3.1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA DE LOS PROTOCOLOS NOTARIALES DE LA FAMILIA ANCHIETA	17
3.2. INTRODUCCIÓN DE LOS PROTOCOLOS OBJETO DE ESTUDIO	20
3.2.1. <i>El soporte</i>	20
3.2.2. <i>Las tintas</i>	23
3.2.3. <i>La encuadernación</i>	23
3.3. LAS TINTAS	25
3.3.1. <i>Historia</i>	25
3.3.2. <i>Las tintas ferrogálicas</i>	26
3.3.2.1. <i>Recetas de tintas ferrogálicas</i>	28
3.3.3. <i>Problemas de corrosión</i>	28
3.3.4. <i>Probeta con tinta metaloácida en soporte papel</i>	31
3.4. ESTUDIOS PREVIOS	33
3.4.1. <i>Test visual de los protocolos notariales</i>	37
3.4.2. <i>Análisis químico</i>	41
3.4.2.1. <i>Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXRF)</i>	41
3.4.2.2. <i>Test indicador de iones libres de Hierro II</i>	45
3.4.3. <i>Resultados de los estudios previos</i>	48

4. CONCLUSIONES	49
4.1. CONCLUSIONES	49
4.2. PROPUESTA DE INTERVENCIÓN	50
5. BIBLIOGRAFÍA	52
6. ANEXOS	57
6.1. MODELO DE TABLA UTILIZADA PARA EL TEST VISUAL	57
6.2. RESULTADOS DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDXRF)	58
6.2.1. <i>EDXRF realizada en zona de papel</i>	58
6.2.2. <i>EDXRF realizada en zona de tinta</i>	59
6.2.3. <i>EDXRF realizada en zona de tinta con sales en superficie</i>	60
6.2.4. <i>Excel generado con los resultados del EDXRF de las tres muestras</i>	61
6.3. RESULTADOS DEL TEST INDICADOR DE IONES LIBRES DE HIERRO II	62

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo, *Estado de conservación de tintas metaloácidas: Los protocolos notariales de Juan de Anchieta*, es un estudio sobre el estado de conservación en el que se encuentran las tintas metaloácidas de los protocolos manuscritos por Juan de Anchieta, en el siglo XVI. La familia Anchieta desempeñó un papel importante en la vida política, social y cultural en la isla de Tenerife. Juan de Anchieta es el primero de la familia en llegar a esta isla, y en ejercer como escribano público en Tenerife desde el año 1538 hasta el 1547, comenzando así una sucesión de escribanos de la familia Anchieta.

El estudio comienza con una exhaustiva búsqueda documental acerca de la vida de la familia Anchieta y además sobre diferentes aspectos de las tintas metaloácidas: historia, composición, antiguas receta utilizadas, además de los problemas de degradación que sufren y de los posibles tratamientos que se pueden aplicar, consultando los estudios más recientes de investigadores expertos en este tema. Después de la búsqueda documental, se realiza el estudio en el Archivo Histórico Provincial de Tenerife de los nueve protocolos notariales provenientes de este escribano, sobre los que se hace un reconocimiento visual y se aplican dos tipos de pruebas químicas. Con el examen visual se observan una serie de rasgos físicos que nos ayudan a caracterizar este tipo de tintas. Estos indicadores permiten no solo su identificación sino establecer el estado de conservación de cada uno de los folios que componen los protocolos notariales, teniendo en cuenta los deterioros que sufre cada uno. Se aplica una prueba química a partir de la extracción de dos muestras, consistente en una Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva que aporta información sobre la composición de las tintas, confirmando así que se tratan de tintas metaloácidas, concretamente ferrogálicas. El test de iones de hierro II indica la presencia de estos iones libres por el soporte, confirmando la degradación que sufre el documento por corrosión de las tintas.

Los estudios previos realizados a los documentos son importantes para conocer el estado de conservación en el que se encuentra, así como para poder establecer un orden de intervención en función al grado de deterioro presente, siendo el primero el que esté más deteriorado, y por tanto necesite con más urgencia su tratamiento. Nos permiten, además, realizar una propuesta de intervención, para poder inhibir los procesos de corrosión de las tintas, con la finalidad de conservar esos documentos, y no perderlos con el tiempo.

2. PLANTEAMIENTO GENERAL

2.1. JUSTIFICACIÓN

El trabajo plantea el estudio del estado de conservación de las tintas metaloácidas de los protocolos notariales manuscritos por el escribano Juan de Anchieta, a partir de la realización de diferentes pruebas que nos ayudan a determinar su composición y el posible tratamiento de restauración. Generalmente, la evaluación de este tipo de tintas se realiza a partir de un estudio visual cuando la corrosión se manifiesta. Se propone ampliar este reconocimiento con otras pruebas: la Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXRF) y un test indicador de iones libres de hierro (II). Con los resultados obtenidos se elaborará una propuesta de intervención.

La familia Anchieta desempeñó un papel importante en la vida política, social y cultural en la isla de Tenerife, siendo el jesuita José de Anchieta, más conocido como el Padre Anchieta, uno de los representantes más famosos de esta familia y uno de los personajes más ilustres de Canarias¹. Es Juan de Anchieta (Padre de José de Anchieta) el primero de la familia en ejercer como escribano público en Tenerife, cubriendo el puesto del anterior escribano Diego Donis, desde el año 1538 hasta el 1547.

Se pueden conocer estas escribanías gracias a los estudios realizados por el historiador del arte Carlos Rodríguez Morales en su publicación *Los Anchieta de Tenerife escribanos*.²

2.2. OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS

El objetivo general de este trabajo es evaluar el estado de conservación de las tintas metaloácidas de los nueve protocolos notariales del escribano Juan de Anchieta, depositados en el Archivo Histórico Provincial de Santa Cruz de Tenerife. Los protocolos, identificados con las letras PN (iniciales de Protocolo Notarial) seguidos de un número de referencia, van desde el PN-408 hasta el PN-416.

¹ CIORÂNESCU, A. *La familia Anchieta en Tenerife*. La Laguna: Secretariado de publicaciones de la Universidad de La Laguna. Facultad de filosofía y letras, 1960.

² RODRÍGUEZ MORALES, C. Los Anchieta de Tenerife escribanos. *Anchiétea*, 2015, n.º 3, p. 115-137.

Los objetivos específicos que se derivan de este estudio son:

- La aplicación de los test de pretratamiento en las tintas metaloácidas, con los que se pretende obtener información del estado de conservación de las mismas, para poder elaborar una propuesta de actuación.
- Estudiar los cambios cromáticos y señales en el soporte que sufren las tintas metaloácidas con el tiempo a partir de la elaboración de probetas con una tinta fabricada siguiendo una antigua receta, para lo que es importante una previa labor de investigación sobre las mismas.
- Establecer un protocolo de identificación de este tipo de tintas y su deterioro, que permita un diagnóstico basado en diferentes test.

2.3. REFERENTES

Uno de los referentes en el estudio de las tintas metaloácidas es el equipo del Dr. Johan G. Neevel³ coordinado por Birgit Reissland y Frank Ligterink⁴, del *Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed* del Ministerie van Onderwijs, Cultuur en Wetenschap de Holanda, gracias a los avances realizados en relación con las tintas metaloácidas y su degradación.

Además, podemos encontrar diferentes artículos relacionados con la degradación de tintas, cuyos autores⁵ pertenecen al departamento de química del Centre de Recherche sur la Conservation (CRC), del Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN) en Francia. Destacar a la investigadora del Atelier für Restaurierung und Konservierung von Schriftgut und Grafik (Düns, Austria), Gesa Kolbe, y su artículo *Gelatine in historical paper production and inhibiting agent for iron gall ink corrosion on paper*.

Los referentes en el estudio histórico del personaje Juan de Anchieta y su familia son el Dr. Carlos Rodríguez Morales que inicia la investigación sobre la familia Anchieta como escribanos, publicando el monográfico *Los Anchieta de Tenerife escribanos*, punto de partida de nuestro trabajo fin de grado; y Alejandro Ciorânescu, quien estudió la vida de esta familia y publicó en 1960 *La familia de Anchieta en Tenerife*, donde se recoge la historia desde que el primer Anchieta se establece en la isla.

³ Birgit Reissland, Frank Ligterink, Gerhard Banik, Elmer Eusman, Sabine Fleischer, Cyntia Karnes, Claire Phan Tan Luu, Karin Scheper.

⁴ REISSLAND, B.; LIGTERINK, F. (coords.). *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 2-02-2018]. Disponible en: <https://irongallink.org/>

⁵ Veronique Rouchon, Maroussia Durantou, Cédric Burgaud, Eleonora Pelizzi, Bertrand Lavédrine

En lo referido al acercamiento del estudio del soporte en los protocolos cabe mencionar a Gayoso Carreira con su libro *Historia del papel en España, Tomo I, II y III*. Lugo, 1994; a Oriol Valls i Subirá con *La historia del papel en España: Siglos X al XIX, Tomo I, II y III*. Madrid, 1978; y a Charles M. Briquet con *Les filigranes: dictionnaire historique des Marques du Papier: des leurs apparition vers 1282 jusqu'en 1600. Tomo I, II, III y IV*. Nueva York, 1966.

Actualmente, la mayor aportación en el estudio del papel a partir de las filigranas es El Proyecto Berstein⁶, que recoge 35 colecciones de filigranas y más de 246.500 marcas de 16 países en su portal Thememoryofpaper.eu.

2.4. METODOLOGÍA

Se realiza una búsqueda documental tanto del personaje como de los componentes de las tintas objeto de estudio, además de un estudio in-situ en el Archivo Histórico Provincial de los nueve protocolos notariales pertenecientes a Juan de Anchieta. El estudio consiste en la observación de rasgos físicos con ayuda de varios tipos de iluminación (natural, transmitida, ultravioleta) y de microscopios ópticos; la extracción de muestras para realizar una Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva; y la aplicación de test indicador de iones libres de hierro II. Y una experimentación práctica, la realización de una tinta metaloácida y el seguimiento durante 40 días para comprobar los procesos de envejecimiento.

2.4.1. Búsqueda documental

La búsqueda documental se basa en la consulta de libros, artículos especializados y bases de datos internacionales acerca de la familia Anchieta y de las tintas metaloácidas. Esa búsqueda acerca de la familia Anchieta se centra en tres fuentes importantes: *La familia de Anchieta en Tenerife*, de Alejandro Ciorânescu; *Los Anchieta de Tenerife escribanos*, de Carlos Rodríguez Morales; *La familia de Anchieta en La Laguna. Una revisión*, de Francisco González Luis. Acerca de las tintas metaloácidas, se busca información sobre la historia, la composición, las antiguas recetas utilizadas, los procesos de degradación que sufren los documentos manuscritos con este tipo de tintas, los estudios realizados para poder establecer un protocolo de intervención para poder inhibir los procesos de degradación, centrándonos en artículos recientes especializados en el estudio de las tintas metaloácidas.

⁶ BERNSTEIN CONSORTIUM. *The Memory of Paper* [en línea]. Viena: Austrian Academy of Sciences, 2018 [Consulta: 30-05-2018]. Disponible en: http://www.memoryofpaper.eu/BernsteinPortal/appl_start DISP

2.4.2. Estudio de campo

La localización y el estudio in-situ en el Archivo Histórico Provincial de Tenerife de nueve protocolos notariales de Juan de Anchieta, a partir de la aplicación de tres tipos de tes: un test visual y dos pruebas químicas.

El test visual consiste en realizar un estudio organoléptico muy minucioso para poder establecer el estado de conservación en el que se encuentra cada uno de los folios. Para ello se debe observar cada folio con luz natural, con luz transmitida y explorar las zonas que lo requieran con microscopía óptica digital. Para este test se realizan unas tablas donde se van recogiendo los datos relevantes de cada folio, como son: si hay traspaso de tinta, si hay fisuras o pérdidas de soporte, si la tinta tiene depósitos en superficie... y el estado de conservación en el que se encuentra. Para poder clasificar cada uno de los folios en un estado de conservación que va desde muy bueno a muy malo, se realizan unas plantillas con una lámina de acetato a la que se le dibuja una cuadrícula, lo que ayudará a comprobar el porcentaje de la zona afectada de cada uno de los folios.

Los estudios químicos que se realizan son dos:

- La Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXRF), que se realiza en el Servicio de Apoyo a Criminalística Forense (SACF) del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna (SEGAI-ULL), con un analizador portátil. Mediante extracción se consiguen dos pequeños fragmentos de uno de los protocolos, para poder analizar y así conocer la composición de las tintas. Este estudio aporta información sobre la composición de las tintas, con el cual se confirma que se tratan de unas tintas metaloácidas, concretamente ferrogálicas.
- Test con papel indicador de iones libres de Hierro (II). Esta prueba se realiza en el Archivo Histórico Provincial de Santa Cruz de Tenerife (AHPT). Para su realización se seleccionan previamente los folios en los que se va a realizar el test; y se preparan las tiras reactivas impregnando el papel en batofenantrolina. Para realizar el test, se corta un pequeño trozo de la tira preparada, se moja con agua desionizada, se retira el exceso de agua con papel absorbente, y se coloca en contacto con la zona del documento que se quiera analizar durante unos segundos aplicando un poco de presión, se retira, y si en esta aparece un tono magenta, la prueba indica que hay iones de hierro (II) libres. Este tipo de test no produce ningún tipo de daño al soporte ni a las tintas.

En base a los resultados obtenidos en todas las pruebas, se elabora una propuesta de intervención de los protocolos notariales, para evitar que se sigan degradando.

2.4.3. Experimentación práctica

La elaboración de probetas con tintas metaloácidas nos permite estudiar el cambio que sufren las mismas con el tiempo, como el cambio de color, el traspaso de éstas al verso del papel...

Para ello elaboramos una tinta metaloácida siguiendo una antigua receta con los siguientes ingredientes: 7 gramos de sulfato de hierro, 10 gramo de ácido tánico obtenido de las agallas de roble, 10 gramos de goma arábica y 200 gramos de agua destilada⁷. Escribimos un texto a plumilla en un soporte papel de fabricación continua, de tamaño DIN A-4, con gramaje de 80 gr/m², de la marca comercial FolderPapel® y blanqueado químicamente.

Los cambios sufridos son registrados diariamente con fotografía durante 40 días. Para esta documentación se utiliza la misma cámara Powershot G12 de la marca Canon®, colocada en trípode en la misma distancia con respecto al objeto, y los mismos parámetros de ISO, distancia focal, diafragma y balance de blancos. Se utiliza una carta de color ColorCheker® de la casa X-Rite para su posterior calibrado, y así obtener los colores más fiables a la realidad.

⁷ ESPINOZA, R. Haciendo verdadera tinta de manuscritos. En: *ReType* [en línea]. La Haya: ReType Foundry, 2006 [Consulta: 27-05-2018]. Disponible en: <http://www.re-type.com/news/2006/11/18/haciendo-tinta-medieval/>

2.5. CRONOGRAMA

	FEBRERO	MARZO	ABRIL	MAYO	JUNIO	JULIO
BÚSQUEDA DOCUMENTAL						
TEST VISUAL						
ANÁLISIS QUÍMICOS						
DOCUMENTACIÓN FOTOGRÁFICA						
ELABORACIÓN DE LA MEMORIA						
ENTREGA Y PRESENTACIÓN						

3. CUERPO DEL TRABAJO

3.1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA DE LOS PROTOCOLOS NOTARIALES DE LA FAMILIA ANCHIETA

La familia Anchieta desempeñó un papel importante en la vida política, social y cultural en la isla de Tenerife, siendo el jesuita José de Anchieta, más conocido como el Padre Anchieta, uno de los representantes más famosos de esta familia y uno de los personajes más ilustres de Canarias⁸. Este, nacido en La Laguna, fue un misionero jesuita en Brasil, además de lingüista, literato, fundador de las ciudades de Sao Paulo y de Río de Janeiro. Varios integrantes de esta familia desempeñaron la función de escribanos en la isla de Tenerife durante varios siglos, comenzando con esta tradición Juan de Anchieta (padre del jesuita José de Anchieta) en el siglo XVI. Y continuando con ella “uno de sus hijos, un yerno, un nieto, dos bisnietos, el marido de una bisnieta, así como un hijo y un nieto de esta”⁹.

Juan de Anchieta (conocido como el segundo o el Viejo) es hijo de Juan de Anchieta (el primero de la familia) y de M^a Martínez de Esquerrategui¹⁰. Este es el primero de la familia Anchieta en llegar a la isla de Tenerife y en ejercer como escribano real, escribano de la residencia y escribano de número de San Cristóbal de La Laguna.¹¹ En el año 1538 se le presenta la oportunidad de ejercer como escribano público de número al fallecer Diego Donis, y dejar una vacante. Juan de Anchieta ejerce hasta el año 1547, fecha en que renuncia a su puesto y es reemplazado por su yerno Francisco Márquez.¹²

La sucesión del puesto de escribano público entre los miembros de la familia Anchieta es la siguiente¹³:

- **JUAN DE ANCHIETA EL VIEJO**¹⁴: hijo de Juan de Anchieta y María Martínez de Esquerrategui. Es el primero de la familia en ejercer como escribano público desde el año 1538 hasta el 1547, en sustitución de Diego Denis.

⁸ CIORĂNESCU, A. *Op. Cit.*, p. 1.

⁹ RODRÍGUEZ MORALES, C. Los Anchieta de Tenerife escribanos. *Anchiétea*, 2015, n.º 3, p. 116.

¹⁰ CIORĂNESCU, A. *Op. cit.*, p. 13-14.

¹¹ GONZÁLEZ LUIS, F. La familia de Anchieta en La Laguna. Una revisión La Laguna. *Anchiétea*, 2013, n.º 1, p. 20.

¹² CIORĂNESCU, A. *Op. cit.*, p. 17.

¹³ CIORĂNESCU, A. *Op. cit.*, p. 18-52.

¹⁴ El segundo Juan de Anchieta de la familia, y el primero en llegar a Tenerife y en ejercer de escribano, comenzando así una tradición. Conocido también como Juan Anchieta el Viejo.

- **FRANCISCO MÁRQUEZ:** Esposo de Ana Martín de Anchieta, hija de Juan de Anchieta; y por tanto yerno de Juan de Anchieta el Viejo. Ejerce de escribano desde 1548-1577.
- **JUAN DE ANCHIETA¹⁵:** Hijo de Francisco Márquez y Ana Martín de Anchieta. Escribano desde 1577 a 1616. En medio de esa franja en la que es escribano, renuncia a su puesto en 1585 a favor de su hijo Alonso Gallegos, pero éste renuncia y se lo vuelve a ceder su padre.
- **DIEGO BENÍTEZ DE ANCHIETA¹⁶:** Primo hermano del anterior escribano, Juan de Anchieta. Ejerce de escribano en el año 1616, desde enero hasta mayo.
- **MATÍAS DE ANCHIETA MACHADO:** Hijo de Juan de Anchieta¹⁷ y Marcelina Machado. Ejerce de escribano desde 1616 y 1621, cuando le cede el puesto a su cuñado Jerónimo Boza de Lima.
- **JERÓNIMO BOZA DE LIMA:** Casado con Luisa de Anchieta, hermana de Matías de Anchieta Machado. Escribano desde 1621 hasta 1622.

Además, hay integrantes de la familia Anchieta que ejercieron como escribanos pero en otras escribanías:

- **BALTASAR DE ANCHIETA:** El sexto hijo de Juan de Anchieta el Viejo y de Mencía Díaz de Clavijo, fue escribano público de La Orotava, desde el año 1557 al renunciar Gaspar Soler de Arguijo, hasta el año 1563 cuando renunció a favor de Juan Montenás.
- **MATÍAS BOZA DE LIMA:** Hijo de Luisa de Anchieta y de Jerónimo Boza de Lima; tataranieta de Juan de Anchieta el Viejo. Ejerció de escribano mayor en el Juzgado de Indias.

Los tomos que se van a analizar son unas escribanías, tanto públicas como de entregas y del Juzgado de Indias, de Juan de Anchieta el Viejo, los cuales se conservan en el Archivo Histórico Provincial de Santa Cruz de Tenerife. El primero de ellos lo comparte con Diego Donis, el antecesor escribano¹⁸. Estos protocolos están registrados en el archivo con las letras PN, de Protocolo Notarial, y una serie de tres números, que van desde el 408 hasta el 417. Este último protocolo, el PN-417, es el que comparte con su yerno Francisco Márquez, familiar que se queda en sustitución de Juan de Anchieta en el puesto de escribano público. Debido a motivos fuera

¹⁵ El cuarto Juan de Anchieta de la familia. Hijo de Ana Martín de Anchieta y Francisco Márquez; Bisnieta del primer Juan de Anchieta, nieto del segundo Juan de Anchieta y sobrino del tercer Juan de Anchieta de la familia.

¹⁶ Hijo de Juan de Anchieta (el tercero) y Mencía Suaso Benítez de Lugo.

¹⁷ Juan de Anchieta, el cuarto de la familia, es decir, el bisnieta del primer Juan de Anchieta.

¹⁸ CIORĂNESCU, A. *Op. cit.*, p. 17

de nuestro alcance, no se puede analizar dicho protocolo, ya que no se encuentra disponible en el momento del estudio.

Las fichas descriptivas de los protocolos son facilitadas por el Archivo Histórico Provincial de Santa Cruz de Tenerife. En ellas se indican las fechas de estos y el escribano a cargo:

PROTOCOLO NOTARIAL	ESCRIBANO PÚBLICO	FECHAS
PN 408	Diego Donis y Juan de Anchieta	1538 hasta mayo
PN 409	Juan de Anchieta	1539
PN 410	Juan de Anchieta	1540 y enero de 1541
PN 411	Juan de Anchieta	1541
PN 412	Juan de Anchieta	1542-1543
PN 413	Juan de Anchieta	1543
PN 414	Juan de Anchieta	1544
PN 415	Juan de Anchieta	1545
PN 416	Juan de Anchieta	1546
PN 417	Juan de Anchieta y Francisco Márquez	1547

3.2. INTRODUCCIÓN DE LOS PROTOCOLOS OBJETO DE ESTUDIO

Se analizan nueve protocolos notariales de la familia Anchieta como escribanos, datados en el siglo XVI, los cuales se encuentran en el Archivo Histórico Provincial de Santa Cruz de Tenerife. Los documentos seleccionados contienen tintas metaloácidas en diferentes etapas de degradación. Hay folios que se encuentran en excelentes condiciones mientras que otros están gravemente dañados. El motivo de este análisis es comprobar el estado de conservación de los documentos y de las tintas, para poder identificar las principales alteraciones que afectan a la estabilidad de éstas frente al envejecimiento.

3.2.1. El soporte

El papel utilizado para estos protocolos notariales es de fabricación artesanal. Por la época se trata de un papel realizado con pasta de trapos, probablemente de fibra de lino. Este tipo de papel se identifica por el acabado verjurado, que consiste en un entramado de líneas verticales y horizontales que se crea a la hora de su elaboración, el cual se puede ver a contraluz. El papel se elabora colocando la pulpa de papel en la forma o cedazo, que es un marco de madera que encierra un entramado conocido como verjura, que está compuesto de corondeles (hilos verticales) y puntizones (hilos horizontales)¹⁹, como se puede ver en la siguiente imagen.



Fig. 1: Detalle de uno de los folios a contraluz donde se observa el acabado verjurado del papel.

¹⁹ RODRÍGUEZ LASO, M^a D. *El soporte de papel y sus técnicas. Degradación y conservación preventiva*. Bilbao: Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, 1999, p. 43-44.

Otro de los elementos característicos del papel artesanal es la filigrana o marca de agua, que se coloca en la forma. Esta marca es identificativa del molino papelero donde se elabora cada uno de los papeles y de la fecha de manufactura. Se realiza con hilo de plata o latón formando un dibujo y uniéndolo a los hilos de la verjura.²⁰

La revisión de los protocolos nos permite comprobar la existencia de 4 tipos de filigranas: mano con flor y las iniciales F.S; mano con flor con manga acabada en volantes; florero con flores y decorado con el número romano III; y escudo con dos cabezas de ave de perfil y cruz.



Fig. 2: Filigrana mano con flor, e iniciales FS



Fig. 3: Filigrana jarrón con flores

La filigrana mano con flor y las iniciales F.S. (fig. 2), es la que aparece en mayor proporción en los protocolos notariales estudiados. Según Briquet²¹, indica que son papeles elaborados en algún taller de Génova (Italia), fabricado entre los años 1528 y 1534. Está registrada en su enciclopedia con el nº 10748. La filigrana jarrón con flores, decorada con una flor de lis y unos números romanos (fig. 3), indican que son papeles elaborados en algún taller de Grevenbroich (Alemania), fabricado entre los años 1537 y 1546²². Hay una pequeña diferencia con el dibujo de la derecha, que aparecen el número romano IV, pero se aclara que este taller también tiene

²⁰ RODRÍGUEZ LASO, M^a D. *Op. cit.* p. 43-44.

²¹ BRIQUET, C.M. *Les filigranes: dictionnaire historique des marques du papier dès leurs apparition vers 1282 jusqu'en 1600*. Nueva York: Hacker Art Books, 1966, vol. 3, p. 553.

²² BRIQUET, C.M. *Op. cit.*, vol. 4, p.637.

la filigrana con el numero romano III, que es la que aparece en los protocolos estudiados. Está registrada en su enciclopedia con el nº 12759.



Fig. 4: Filigrana mano o guante y corona



Fig. 5: Filigrana escudo, cruz, dos aves e iniciales M y N

La filigrana mano o guante y corona (*fig. 4*), según Gayoso²³, indica que es una filigrana bastante utilizada y que se extendió a numerosos territorios. Aparece en documentos de Galicia, y está fechada en 1541. Está registrada en su enciclopedia con el nº 43. De la filigrana con forma de escudo con cruz, dos aves e iniciales M y N (*fig. 5*), no se encuentra coincidencia en ninguna de las enciclopedias consultadas ni en portales especializados.

²³ GAYOSO CARRERA, G. *Historia del papel en España*. 2ª ed. Lugo: Servicio de Publicaciones. Diputación de Lugo, 2006, vol. 3, p. 201.

3.2.2. Las tintas

Las tintas utilizadas en estos manuscritos están elaboradas con la combinación de un metal con un ácido, por ello se denominan metaloácidas. Cuando el metal utilizado en esta elaboración es el hierro, en concreto sulfato ferroso, y se combina con ácido gálico, que proviene de las agallas de un árbol, se conocen como tintas ferrogálicas.

Todavía no está muy claro qué factor o conjunto de factores desencadena el efecto corrosivo de las tintas ferrogálicas, ya que algunos documentos presentan más degradación corrosiva que otros, independientemente de la antigüedad de estos. Algunos documentos más recientes están en peor estado que otros más antiguos.

El estudio de documentos manuscritos con tintas ferrogálicas, aportará información valiosa para estar más cerca de una posible solución de inhibición de la corrosión para la preservación de este tipo de bien cultural, algo muy importante, ya que la pérdida de este tipo de obra es la pérdida de información de valor histórico-cultural muy importante.

En cuanto a los protocolos notariales manuscritos estudiados, se puede comprobar en el examen organoléptico que hay distintas escrituras, lo que indica que fueron manuscritos por varios integrantes de la familia Anchieta, en su condición de escribanos.

3.2.3. La encuadernación

Cada protocolo está formado por varios cuadernillos cosidos y a su vez unidos con un cosido secundario a otros cuadernillos, los cuales se unían a la piel utilizada como cubierta. Este tipo de encuadernación solo se conserva en dos de los protocolos, en uno de ellos en mejor estado que en otro.

El protocolo PN-415 conserva parte de esta encuadernación, que aporta información sobre el material utilizado. Se trata de una cubierta entera de piel, la cual va cosida a los cuadernillos que componen el protocolo. El PN-416 conserva prácticamente toda la encuadernación, en buen estado de conservación. En el resto de los protocolos notariales no se conserva nada de esa encuadernación.



Fig. 6, 7 y 8: Estado de conservación de la encuadernación del PN-415. En la imagen de la derecha se puede ver que falta parte de la cubierta delantera; en las imágenes de la derecha se ve el lomo del protocolo, y se aprecia que falta parte de material.



Fig. 9 y 10: Estado de conservación de la encuadernación del PN-416; esta es la encuadernación mejor conservada.

3.3. LAS TINTAS

3.3.1. Historia

Las tintas son preparaciones líquidas utilizadas para escribir o dibujar sobre un soporte. La formulación de éstas fue evolucionando desde la antigüedad hasta nuestros días.²⁴

Las primeras tintas que se conocen son las tintas de carbón, datan del 2500 a.C. y se elaboraban quemando materiales como aceite, resina o alquitrán; lo que produce un hollín que contiene carbono puro y materiales oxidados. Este hollín se mezcla con agua y una goma vegetal para mantener ese carbono en suspensión. Estas tintas, cuando eran de buena calidad tenían un tono negro azulado, y eran más resistentes a sufrir decoloración, aunque en presencia de niveles altos de humedad sí podía llegar a decolorarse, incluso a desvanecerse del soporte. Por tanto, eran bastante inestables.²⁵

En el Imperio romano, en el 300 a.C., las tintas se elaboraban con negro de humo, alcanfor y gelatina. En Grecia, en la época Helenística, también utilizaban tintas realizadas con negro de humo, pero mezclada con agua y goma arábiga como aglutinante.²⁶

En la Edad Media se empieza a utilizar las tintas metaloácidas, que son las formadas por un colorante a base de metal y un compuesto ácido que actúa como mordiente y agente oxidante.²⁷ Dentro de estas tintas, las más utilizadas son las tintas ferrogálicas, las cuales conviven un tiempo con las de carbón. Existen documentos en los que se pueden encontrar el uso de ambas tintas, lo que hace difícil su distinción con un examen visual por su gran parecido, de manera que se precisa de un examen analítico para comprobar la presencia de hierro, identificando así las mismas.²⁸ Se sabe por algunas fuentes, que ya a finales de la Edad Media, la tinta ferrogálica era la tinta más popular y utilizada, ya que era de fácil elaboración y tenía la característica de ser permanente en el soporte. En el Renacimiento es muy utilizada por los artistas para sus dibujos. Esta tinta se utilizó hasta mediados del siglo XX, momento en que empieza a caer en desuso, por

²⁴ DOMÉNECH CARBÓ, T. *Principios físico-químicos de los materiales integrantes de los bienes culturales*. Valencia: Editorial Universitat Politècnica de València, 2013, p. 85.

²⁵ EUSMAN, E. Iron gall ink - History. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_index8a92.html

²⁶ DOMÉNECH CARBÓ, T. *Op. cit.*, p. 86.

²⁷ VERGARA PERIS, J. *Conservación y restauración de material cultural en archivos y bibliotecas*. Valencia: Biblioteca Valenciana, 2005, p. 38.

²⁸ EUSMAN, E. Iron gall ink – History. *Op. cit.*

el problema de corrosión que presentan y por la aparición de las tintas modernas que utilizan materiales sintéticos.²⁹

3.3.2. Las tintas ferrogálicas

Este tipo de tintas se comienzan a popularizar en la Baja Edad Media y son utilizadas durante varios siglos. Existen un gran número de documentos manuscritos con este tipo de tinta, como partituras, cartas, mapas, registros oficiales.... además de dibujos, ya que era una tinta muy popular entre artistas a partir del siglo XV.

Las tintas ferrogálicas están compuestas principalmente de:^{30 31}

- **ÁCIDO GÁLICO:** se extrae de los taninos. Las agallas³² son una fuente de alta concentración de taninos, y se forman en ciertos árboles, como puede ser el roble, uno de los más nombrados y utilizado en antiguas recetas. Para extraer el ácido galotánico de las agallas y conseguir el ácido gálico se pueden triturar las agallas hasta conseguir un polvo que se mezcla con agua. Posteriormente, se hierven durante horas en agua o en vino para que se liberen los taninos o se pueden fermentar hasta que se forma un moho. En ese proceso de fermentación se va liberando el ácido galotánico, el cual va transformando la solución en ácido gálico. Este último método, el de fermentación por moho, es el que ofrece unas tintas más negras y ricas.

A nivel químico, la formación del ácido gálico se crea mediante la hidrólisis del ácido galotánico, que es una molécula de glucosa con cinco grupos de ácido gálico. En el proceso de cocción o fermentación de las agallas, se liberan unas enzimas que reaccionan con la glucosa de la molécula y se hidroliza para conseguir el ácido gálico.³³

- **SULFATO DE HIERRO (FeSO₄):** también conocido como vitriolo, se conseguía en diferentes minas con técnicas diferentes. Una de ellas consistía en recoger el fluido que iba goteando entre las rocas de la mina, y una vez evaporada el agua se formaban las sales cristalizadas de sulfato de hierro.

²⁹ EUSMAN, E. Iron gall ink – History. *Op. cit.*

³⁰ KARNES, C. How to make ink – Ingredients. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_indexd7ce.html

³¹ EUSMAN, E. Iron gall ink – Ingredients. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_indexee73.html

³² Las agallas son creadas por parásitos que ponen huevos en varios tipos de vegetación.

³³ EUSMAN, E. Iron gall ink – Ingredients. *Op. cit.*

- **GOMA ARÁBIGA:** es una goma vegetal que se obtiene de los árboles de acacia, sustancia soluble en agua, y que actúa de aglutinante, manteniendo en suspensión las partículas de pigmento insoluble que se crea de la reacción entre el ácido gálico y el sulfato de hierro. Otra de sus funciones es dar más viscosidad a la tinta para que fluya mejor en el momento de aplicarla con pluma o pincel sobre el soporte. La goma arábiga mantiene, además, la tinta sobre la superficie durante unos segundos, lo que ayuda a conseguir un trazo más nítido y claro.
- **AGUA:** La mayoría de las recetas antiguas hablan de usar agua, pero hay otras que también cambian este fluido por vino o vinagre para aportar más acidez a la mezcla, y así acelerar la reacción entre el ácido gálico y el sulfato de hierro. En el caso de utilizar agua, ésta debe ser destilada, o en su defecto agua de lluvia.

El responsable del color de la tinta ferrogálica es la reacción química entre el ácido gálico y el sulfato de hierro en una solución acuosa, que al ser aplicada al soporte y entrar en contacto con el oxígeno, favorece que los iones de hierro (II) se oxiden y se transformen en iones de hierro (III), los cuales son insolubles en agua.³⁴ La tinta, una vez aplicada en el soporte, ya sea papel, pergamino u otro, adquiere un color grisáceo muy característico durante unos segundos y se va oscureciendo, debido a esa oxidación.³⁵ Antes de aplicar al soporte, algunas partículas de la solución sufren también ese proceso de oxidación, por eso el color oscuro de la tinta.³⁶

Cuando el ácido gálico reacciona con el sulfato de hierro, se crea un complejo de tanato ferroso, el cual es soluble en agua. Pero cuando entra en contacto con el oxígeno, y sufre ese proceso de oxidación se transforma en tanato férrico, un pigmento insoluble en agua, lo que le aporta la característica de material permanente.³⁷ A la mezcla se añade el aglutinante, goma arábiga, para mantener las partículas de la solución en suspensión.³⁸

³⁴ STUART, BARBARA. *Analytical techniques in materials conservation*. Chichester (Inglaterra): John Wiley & Sons, 2007, p 32.

³⁵ VERGARA PERIS, J. *Op. cit.*, p. 38.

³⁶ NEEVEL, J. Phytate: a potencial conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall inks [en línea]. *Restaurator*, 1995, vol. 16, n.º 3, p. 6-7. [Consulta: 2-05-2018]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/249945152_Phytate_a_Potential_Conservation_Agent_for_the_Treatment_of_Ink_Corrosion_Caused_by_Irongall_Inks

³⁷ EUSMAN, E. Iron gall ink – Ingredients. *Op. cit.*

³⁸ ROUCHON, V.; DURANTON, M.; BURGAUD, C.; PELLZZI, E.; LAVÉDRINE, B. Room-temperature study of iron gall ink impregnated paper degradation under various oxygen and humidity conditions; time-dependent monitoring by viscosity and x-ray absorption near-edge spectrometry measurements. *Analytical Chemistry*, 2011, vol. 83, n.º 7, p. A. [Consulta: 18-04-2018]. Disponible en: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01433102/document>

3.3.2.1. Recetas de tintas ferrogálicas

Las recetas históricas tienen en común los ingredientes básicos: ácido gálico, sulfato de hierro, goma arábica y agua; pero difieren en cuanto al método de obtención de alguno de ellos, o la procedencia; por ejemplo, el árbol del cual se obtienen las agallas, las cantidades..., así como el modo de preparación de la tinta en sí.³⁹

Una de las recetas más antiguas que se conoce, datada en 1660, fue creada por Canneparious, en el que dice que se necesita 3 partes de agallas por una de sulfato de hierro. Según esta receta, para obtener el ácido gálico se debe macerar las agallas en vino blanco durante 6 días en proporción del 10%, y posteriormente añadir el sulfato de hierro y una goma vegetal, en este caso goma laca.⁴⁰

3.3.3. Problemas de corrosión

El principal motivo de degradación de los documentos manuscritos con tintas ferrogálicas, es el proceso de corrosión que pueden sufrir éstas. Este fenómeno es debido a la composición de estas tintas, a la presencia de iones de hierro y de iones de otros metales de transición como puede ser el cobre o el zinc, lo que la hacen químicamente inestable. También hay que tener en cuenta otros factores de degradación del documento, como puede ser el envejecimiento natural del soporte, y las reacciones químicas que puedan surgir entre la composición de las tintas con el soporte. Todas las reacciones que puedan ocurrir están fuertemente influenciadas por las condiciones ambientales y el almacenamiento.⁴¹

El primer síntoma observable en documentos afectados por el proceso de corrosión de las tintas es la decoloración marrón del soporte en las áreas contiguas a la tinta y debajo de estas, llegando al reverso, e incluso a folios colindantes. Bajo la radiación ultravioleta se observa fluorescencia en esas zonas que sufren decoloración, antes de aparecer la misma. Posteriormente se observa un cambio de color y opacidad en las tintas, y por último la degradación del soporte, con aparición de grietas en las áreas entintadas, incluso llegando a grandes pérdidas del soporte, y

³⁹ KOLAR, J; STOLFA, A; STRILIC, M; POMPE, M; PIHLAR, B; BUDNAR, M; SIMCIC, J; REISSLAND, B. Historical iron gall ink containing documents. Properties affecting their condition. *Analytica Chimica Acta* [en línea], 2006, vol. 555, n.º 1, p. 167-174 [Consulta: 27-04-2018]. Disponible en: <https://www-sciencedirect-com.accedys2.bbtck.ull.es/science/article/pii/S0003267005014765#>

⁴⁰ VERGARA PERIS, J. *Op. cit.*, p. 38.

⁴¹ BANIK, G. Ink corrosion – Chemistry. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 3-03-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_index22a4.html

por tanto de la información.^{42 43} Este último síntoma se debe a que el área que rodea la tinta es hidrófila, es decir, absorbe más agua, mientras que las zonas que sufren un grado de degradación son hidrófobas, lo que crea tensiones entre las distintas áreas en presencia de humedad, perdiendo las propiedades mecánicas y provocando daños en el soporte.⁴⁴

La corrosión de la tinta no es provocada por el envejecimiento, ya que hay documentos más antiguos en mejor estado que otros más recientes, sino por otros factores de riesgo. Los componentes de tinta agresivos, la alta humedad y el agua, provocan la aparición de halos marrones descoloridos alrededor de las líneas de tinta, la decoloración e incluso la desaparición completa de las tintas. Más de un 70% de humedad causa la migración de los componentes solubles⁴⁵; ésto unido a la mala manipulación provoca la aparición de grietas en las zonas afectadas por la corrosión de la tinta.⁴⁶ El ancho del trazo, y por tanto la cantidad de tinta aportada al soporte, el pH tanto de la tinta como del soporte papel y el gramaje de este último, son también factores a tener en cuenta, ya que son posibles desencadenantes del proceso de corrosión.⁴⁷

La composición de las tintas desencadena dos mecanismos de reacción: la **hidrólisis ácida** y la **oxidación de la celulosa**. El primero de ellos es un mecanismo de degradación que consiste en la despolimerización de la cadena de celulosa del soporte, causada por los componentes ácidos presentes en la tinta⁴⁸, y acelerado en presencia de humedad. Esta acidez es aportada por el ácido gálico y los iones de hierro (II) y (III) presentes en la composición de las tintas. La oxidación de la celulosa es el otro mecanismo de degradación, también conocido como despolimerización

⁴² BANIK, G. Ink corrosion – Chemistry. *Op. cit.*

⁴³ REISSLAND, B.; LIGTERINK, F.; PHAN TAN LUU, C. Ink corrosion - Slow changes over time. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 2010 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_indexfed1.html

⁴⁴ REISSLAND, B.; GROOT, S. de. Ink corrosion: comparison of currently used aqueous treatments for paper objects. *9th International Congress of IADA, Copenhagen, August 15 - 21, 1999* [en línea], Gotinga: IADA, 1999, p. 123. [Consulta: 15-04-2018]. Disponible en: https://www.iada-home.org/ta99_121.pdf

⁴⁵ REISSLAND, B.; LIGTERINK, F.; PHAN TAN LUU, C. *Op. cit.*

⁴⁶ *Ibid.*

⁴⁷ KOLAR, J.; STOLFA, A.; STRLIC, M.; POMPE, M.; PIHLAR, B, BUDNAR, M.; SIMCIC, J.; REISSLAND, B. *Op. cit.*, p. 169-173.

⁴⁸ NEEVEL, J. *Op. cit.*, p. 3-4.

oxidativa, provocada por la presencia de oxígeno y de iones de hierro (II) libres.⁴⁹ Esos iones pueden acelerar la degradación oxidativa de la celulosa mediante dos procesos⁵⁰:

- Con la formación directa de radicales orgánicos y su posterior oxidación
- Con la formación de peróxido de hidrógeno, que en presencia de oxígeno ambiental y potenciada por los mecanismos de la reacción Fenton, los iones de hierro (II) de la tinta reaccionan con el peróxido de hidrógeno (producido durante la oxidación de los materiales orgánicos) dando lugar a iones de hierro (III), a radicales hidroxilos y iones de hidróxido. Estos radicales hidroxilos, los cuales son móviles y muy reactivos, sobre todo en presencia de agua ya que forman enlaces de hidrógeno, reaccionan con la celulosa del soporte provocando la degradación oxidativa de ésta; y junto con los iones de hierro (III) se provocan reacciones cíclicas.^{51 52} Debido a su reactividad, se cree que los radicales hidroxilos son los principales responsables de la degradación oxidativa de la celulosa.⁵³

REACCIÓN FENTON⁵⁴:



La presencia de agua o un nivel de humedad alto provoca la migración de los iones de hierro (II) fuera de las áreas de tinta, los cuales se transforman en iones de hierro (III) en el proceso de oxidación, dejando las marcas marrones tan características en la corrosión de las tintas ferrogálicas. Cuanto más avanza la corrosión, más frágil se vuelve el soporte, pierde resistencia mecánica, y esto unido con la manipulación de los documentos puede provocar fisuras y/o pérdida del soporte. Para evitar llegar a esta pérdida de las áreas de tinta, se debe inhibir los mecanismos de degradación: la hidrólisis ácida y la oxidación de la celulosa⁵⁵, ya que en caso contrario se llegaría a perder gran parte de la historia.

⁴⁹ ROUCHON, V.; DURANTON, M.; BURGAUD, C.; PELLZZI, E.; LAVÉDRINE, B. *Op. cit.*, p. A-H.

⁵⁰ NEEVEL, J. *Op. cit.*, p. 3-4.

⁵¹ KOLAR, J.; STOLFA, A.; STRLIC, M.; POMPE, M.; PIHLAR, B.; BUDNAR, M.; SIMCIC, J.; REISSLAND, B. *Op. cit.*, p. 167-168.

⁵² ROUCHON, V.; DURANTON, M.; BURGAUD, C.; PELLZZI, E.; LAVÉDRINE, B. *Op. cit.*, p. B.

⁵³ NEEVEL, J. *Op. cit.*, p. 4-5.

⁵⁴ BANIK, G. Ink corrosion – Chemistry. *Op. cit.*

⁵⁵ KOLBE, G. Gelatine in historical paper production and as inhibiting agent for iron gall ink corrosion on paper [en línea]. *Restaurator*, 2004, vol. 25, n.º 1, p. 26-39. [Consulta: 17-04-2018]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/240754593_Gelatine_in_Historical_Paper_Production_and_as_Inhibiting_Agent_for_Iron-Gall_Ink_Corrosion_on_Paper

3.3.4. Probeta con tinta metaloácida en soporte papel

Realizamos una probeta con tinta metaloácida en soporte papel para la observación de alguno de los síntomas de degradación que sufren estas tintas, como son la decoloración en el reverso y el cambio de coloración de las tintas. El papel utilizado es de fabricación continua, de tamaño DIN A-4, con gramaje de 80 gr/m², de la marca comercial FolderPapel® y blanqueado químicamente. La tinta metaloácida que se va a utilizar para esta prueba se elabora siguiendo la siguiente receta⁵⁶:

- 7 gramos de sulfato de hierro
- 10 gramos de ácido tánico obtenido de agallas de roble
- 10 gramos de goma arábica
- 200 ml de agua destilada

Preparación de la tinta: Se trituran los cristales de sulfato de hierro hasta conseguir un polvo bien fino, se agrega un poco del agua destilada tibia hasta que se disuelva bien. En otro recipiente se calienta el agua, se agregan los taninos, se remueve y se deja hervir unos minutos. A continuación, se vierte en el mortero donde se encuentra el sulfato de hierro disuelto y se mezcla bien. Al entrar en contacto ambos ingredientes, reacciona y la mezcla se vuelve de un color negro violáceo. Mientras la mezcla está tibia se añade la goma arábica y se remueve hasta que se disuelva bien. Tardará varias horas hasta que la goma arábica se disuelva por completo. Se recomienda ir removiendo de vez en cuando.

A continuación, escribimos con pluma estilográfica en el soporte papel con esta tinta previamente elaborada, se deja secar y se documenta la probeta diariamente para poder comparar el paso del tiempo. Para realizar esta documentación diaria utilizamos las mismas condiciones y así poder apreciar los cambios. Se utiliza una cámara Powershot G12 de la marca Canon®, una carta de color modelo ColorCheker® de la casa X-Rite para un posterior calibrado, y como fuente de iluminación la luz natural del estudio. Y en cuanto a los parámetros de la cámara siempre los mismos: ISO 200, distancia focal 30 mm, y diafragma de 5.6.

Se puede observar que en poco tiempo (40 días) ya presenta algún síntoma de corrosión, como es la decoloración marrón en el reverso de ésta, así como el cambio de color que sufre la tinta,

⁵⁶ ESPINOZA, R. Haciendo verdadera tinta de manuscritos. En: *ReType* [en línea]. La Haya: ReType Foundry, 2006 [Consulta: 27-05-2018]. Disponible en: <http://www.re-type.com/news/2006/11/18/haciendo-tinta-medieval/>

de un tono negro a un tono marrón (fig. 11-14). Pero no se observa bajo radiación ultravioleta ninguna fluorescencia, ni ningún tipo de fisuras en zonas de tinta.

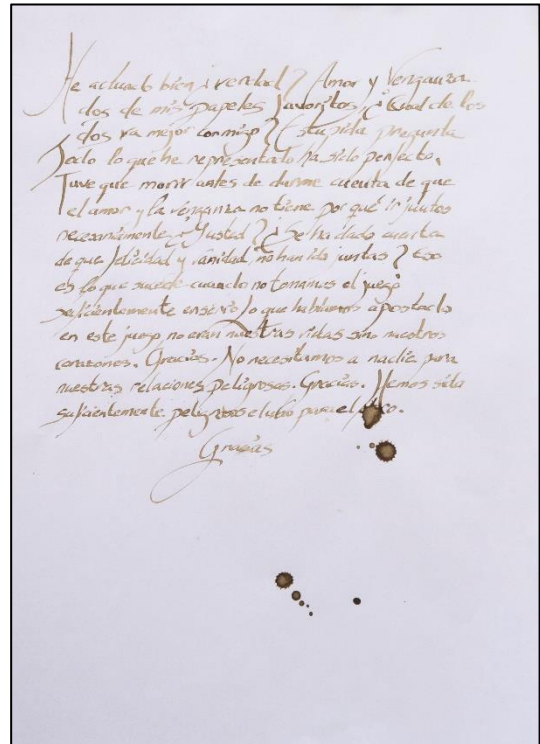
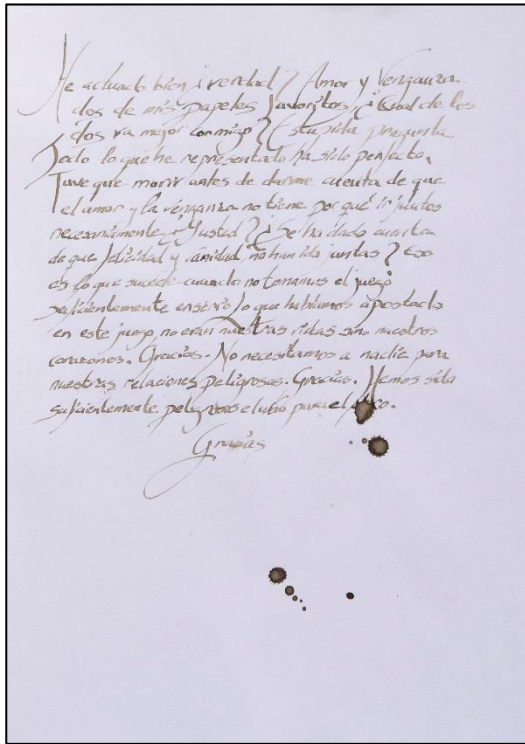


Fig. 11 y 12: A la izquierda se puede ver la probeta el primer día (12 de abril de 2018); a la derecha 40 días después (22 de mayo). Se observa que el color de la tinta cambia de un tono más negro a un tono más marrón.

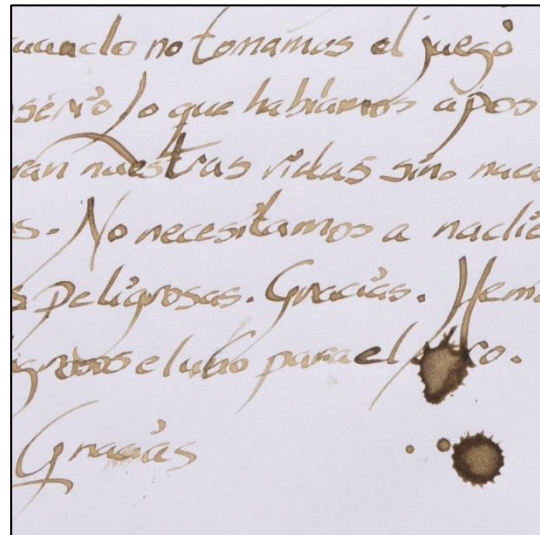
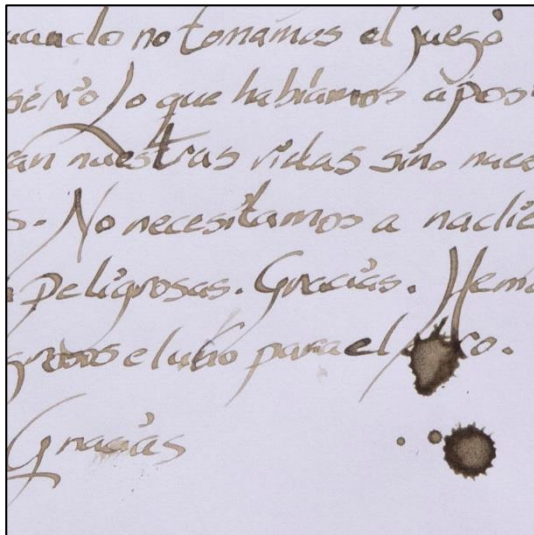


Fig. 13 y 14: En las imágenes se puede observar con más detalle ese cambio de tonalidad que sufre la tinta.

3.4. ESTUDIOS PREVIOS

En este apartado se recogen los estudios previos a realizar a las tintas de los protocolos, tal como recomiendan Birgit Reissland, Karin Scheper y Sabine Fleischer⁵⁷, parte del equipo del Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed. Estos estudios tienen como objetivo minimizar los posibles efectos secundarios de un posterior tratamiento. El resultado de este minucioso examen organoléptico y de alguna prueba analítica puntual no destructiva, determina la decisión sobre el tratamiento a realizar. Este es un examen que lleva tiempo pero que evitará que la obra sufra mayores daños. Se necesita un área de trabajo amplio, con buena iluminación, un microscopio o lupa, una lámpara de UV y una mesa de luz; para poder llevar a cabo el examen organoléptico.

Para realizar este examen se analizan varios indicios de posible corrosión. Comprobamos las **grandes áreas de tinta**, ya que son las zonas que más riesgos sufre por la corrosión y porque la absorción de agua en esas áreas es distinta a las áreas circundantes, lo que provoca tensiones en el soporte que pueden ocasionar fisuras, grietas y pérdidas en dichas áreas.

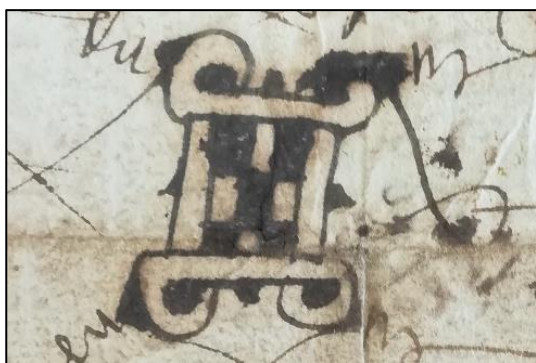


Fig. 15: PN 408, folio 681 recto. Detalle de amplias zonas de tinta.

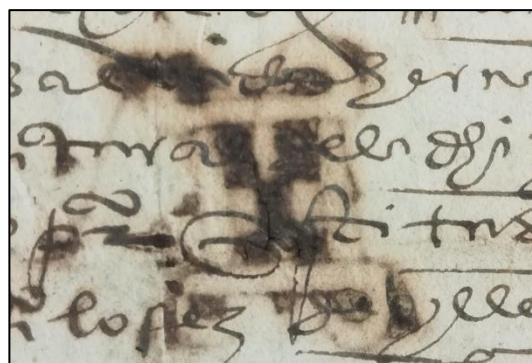


Fig. 16: PN 408, folio 681 verso. Detalle del traspaso de amplias zonas de tinta del recto.

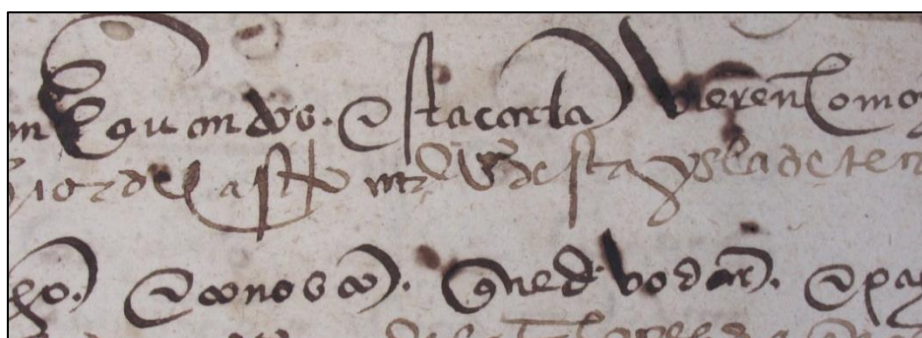


Fig. 17: PN 415, folio 59. Detalle de algunos trazos con amplia área de tinta

⁵⁷ REISSLAND, B; SCHEPER, K.; FLEISCHER, S. Treatment - Pre-treatment assessment. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 2007 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_index060c.html

Comprobamos el **grosor de la capa de tinta**, con microscopio o lupa y luz rasante, ya que si ésta es gruesa tiende a ser sensible en los tratamientos acuosos, pudiendo cambiar el aspecto de la tinta o incluso llegar a desaparecer. También la existencia de **material secante** en la superficie de la tinta, que pueden ser partículas de arena o fibras de papel secante, o incluso de otro tipo de material. El problema de la eliminación de estas partículas es el riesgo a la pérdida de información.

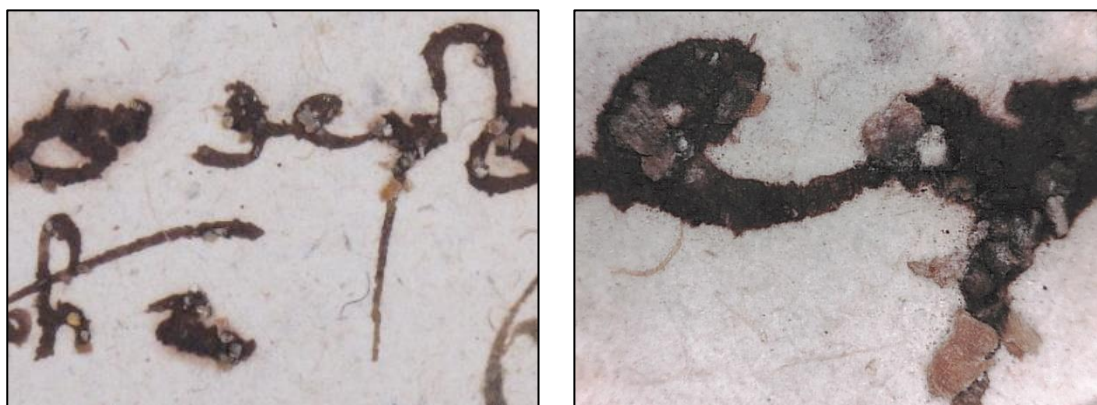


Fig. 18 y 19: PN 415, folio 131, detalle donde se ve material secante en la superficie de la tinta. A la derecha imagen microscópica, con aumento 60x donde se puede ver en detalle el material secante.

También comprobamos si hay **depósitos** sobre la superficie de la tinta, los cuales cambian el aspecto de ésta; antes del tratamiento, o si por el contrario aparecieron después de éste; por ello es importante la documentación antes de aplicar cualquier tipo de actuación. Esos depósitos pueden tratarse de sales de oxalatos de hierro, que se forman sobre la superficie, provocados por la degradación de los hidratos de carbono de la composición de la tinta.⁵⁸



Fig. 20: PN 408, Folio 697, donde se puede ver que la tinta de la parte superior contiene unos depósitos dorados en superficie, mientras que la parte inferior de la imagen no contiene tales depósitos.

⁵⁸ SISTACH ANGUERA, M^a C. Aportaciones al estudio de las tintas. Los colorantes y pigmentos aplicados en manuscritos. En: *Actas de la reunión de estudio sobre papel hispanoárabe, Xàtiva, 29-31 octubre 2009*. Valencia: Instituto Valenciano de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, 2011, p. 114-115. [Consulta: 11-04-2018]. Disponible en: <https://es.calameo.com/read/000692387a86e33c27bba>

En este examen visual comprobamos si el documento presenta **daños mecánicos**, como fisuras y pérdidas en áreas entintadas. Para ello es necesario realizar el examen con luz transmitida, ya que muchas de esas fisuras no se pueden ver a simple vista.

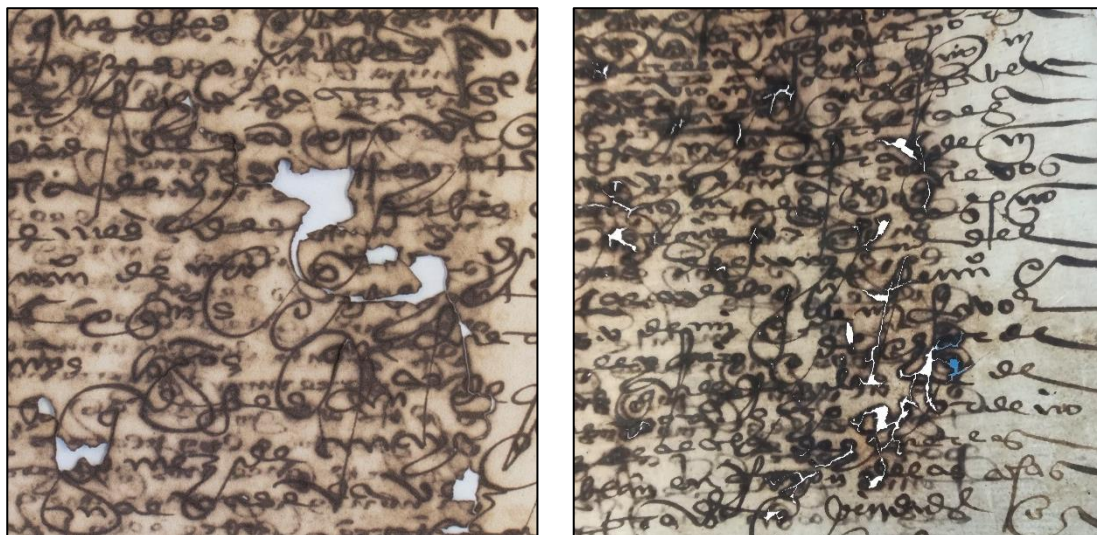


Fig. 21 y 22: Detalle de fisuras y pérdidas en el folio 648 (izquierda) y folio 649 (derecha) del protocolo notarial 408

Por último, es importante observar el documento bajo **radiación ultravioleta**, ya que nos aporta información que a simple vista no es apreciable. Esto es debido a que la tinta absorbe la radiación UV haciendo que ésta se vea más oscura. Este efecto es importante para estudiar las tintas ferrogálicas decoloradas, o invisibles con luz natural. Gracias a esta radiación se obtienen buenos resultados, pudiendo leerse frases completamente desvanecidas.⁵⁹

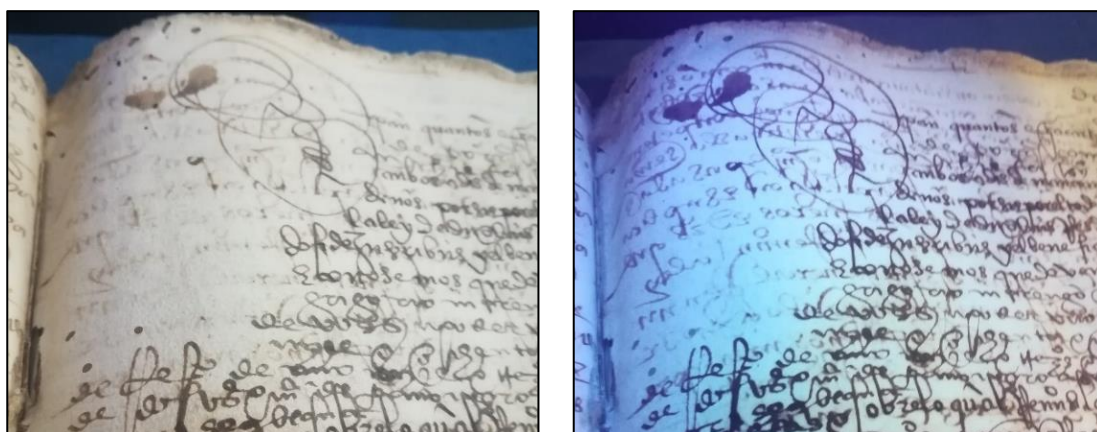


Fig. 23 y 24: Detalle del folio 791 del PN 408, con luz visible (izquierda) y con radiación ultravioleta (derecha), donde se puede apreciar la tinta traspasada del verso a recto con más claridad.

⁵⁹ STUART, B. *Analytical techniques in materials conservation*. Chichester (Inglaterra): John Wiley & Sons, 2007, p. 76-77.

Bajo la radiación ultravioleta pueden observarse unos halos alrededor de las líneas de tinta a modo de fluorescencia o de un tono oscuro, que a simple vista son invisibles. Esto nos indica la presencia de componentes de tinta que migraron del área de tinta a zonas del soporte sin tinta.

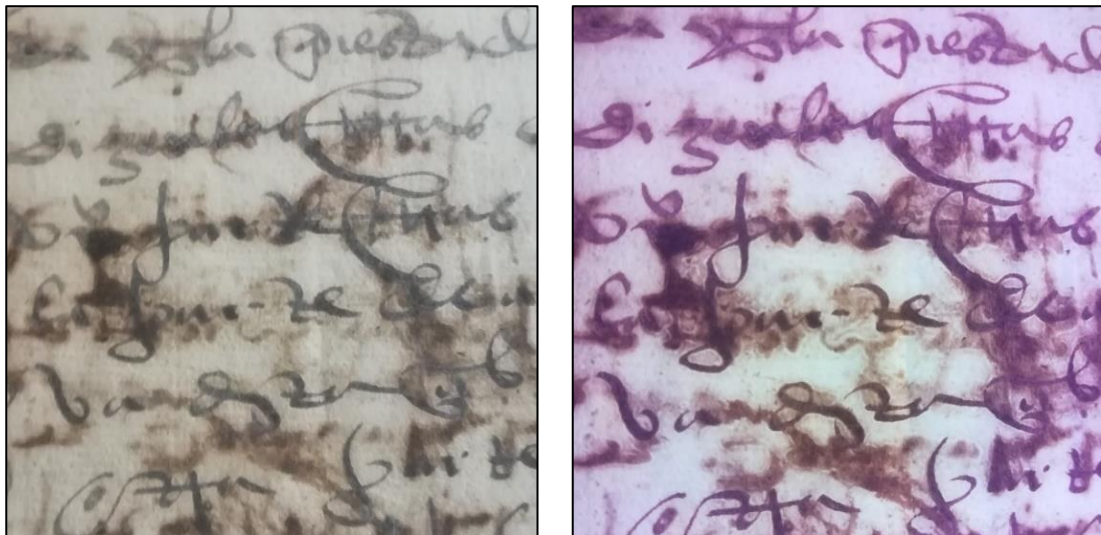


Fig. 25 y 26: Detalle del folio 725 del PN 411, con luz visible (izquierda) y con radiación ultravioleta (derecha)

El problema de encontrar este tipo de componentes de tinta migrados es que son solubles en agua y puede extenderse por toda la superficie del soporte en un tratamiento acuoso, y ayudar a la degradación del documento.

3.4.1. Test visual de los protocolos notariales

El examen organoléptico de los protocolos que se realiza, se apoya en unas tablas modelo elaboradas para ir anotando el estado en base a las variables descritas en el punto 3.4., además de otros datos, como son el nº de protocolo notarial, el número de folio y otras anotaciones que puedan tener relevancia; y si se se realiza microfotografía y/o test químico en ese folio en concreto (Ver Anexo 6.1. *Modelo de tabla utilizada para el test visual*).

Por otro lado, para determinar el estado en el que se encuentra cada uno de los folios se hace una plantilla con un acetato tamaño Din A-4, con una cuadrícula que consta de 200 cuadrados, y se establecen unos parámetros con porcentajes para poder determinar cada uno de los estados.

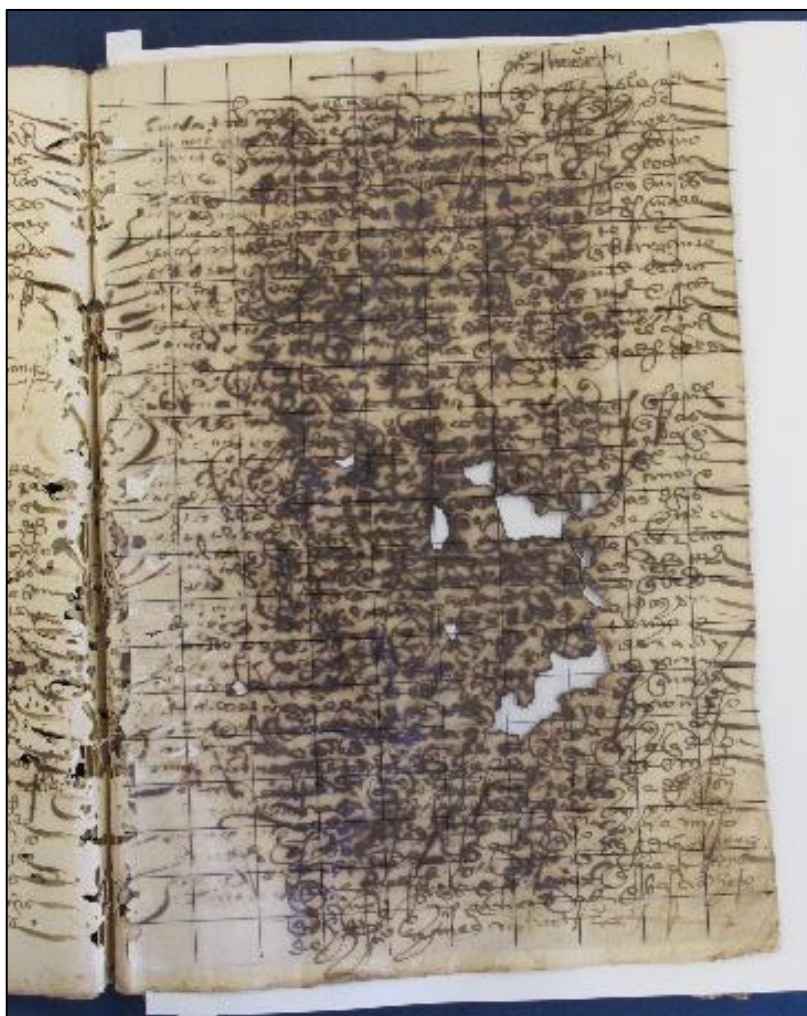
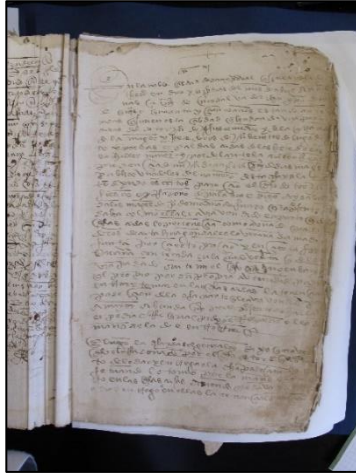
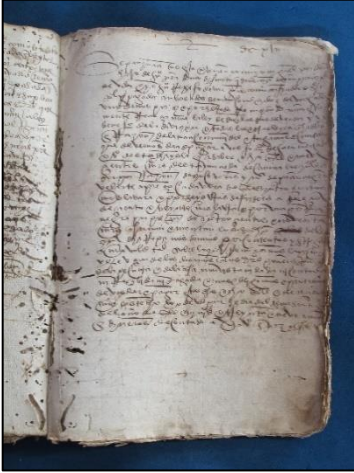
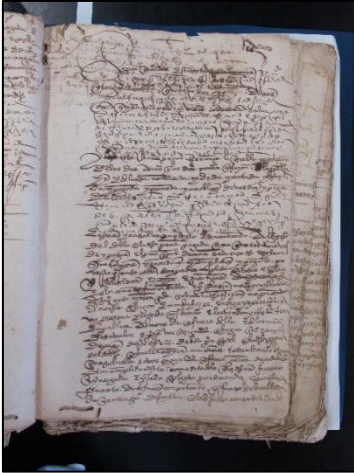
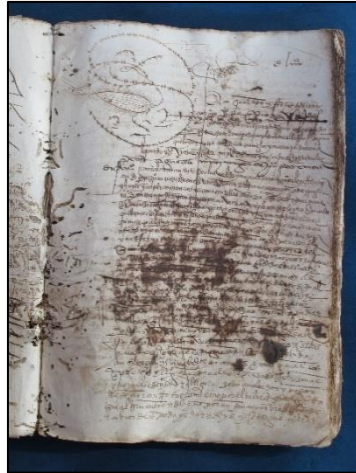
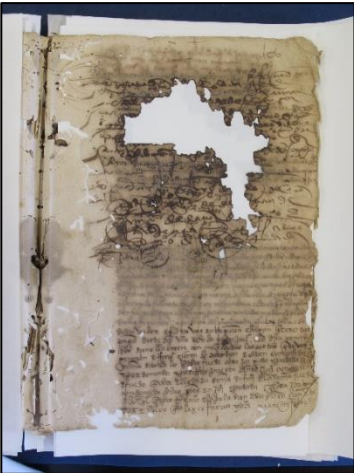
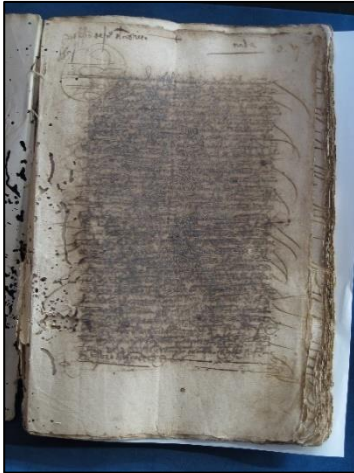


Fig. 27: Ejemplo de plantilla. Folio en mal estado de conservación

Para establecer en que estado se encuentra cada uno de los folios, se coloca el acetato y se cuentan los cuadrados en los que el documento sufra algún tipo de degradación provocada por las tintas y así obtener un porcentaje del área afectada. A continuación, se puede ver la relación

entre el porcentaje de superficie con deterioro y el estado de conservación en el que se encuentra el folio:

MUY BUENO (0-10%)	BUENO (11-40%)	REGULAR (41-60%)
 <p data-bbox="320 949 515 978">PN 415, Folio 374</p>	 <p data-bbox="703 949 898 978">PN 408, Folio 792</p>	 <p data-bbox="1082 949 1276 978">PN 408, Folio 717</p>
MALO (61-90%)		MUY MALO (91-100%)
 <p data-bbox="320 1615 515 1644">PN 408, Folio 726</p>	 <p data-bbox="703 1615 898 1644">PN 412, Folio 848</p>	 <p data-bbox="1082 1615 1276 1644">PN 408, Folio 697</p>

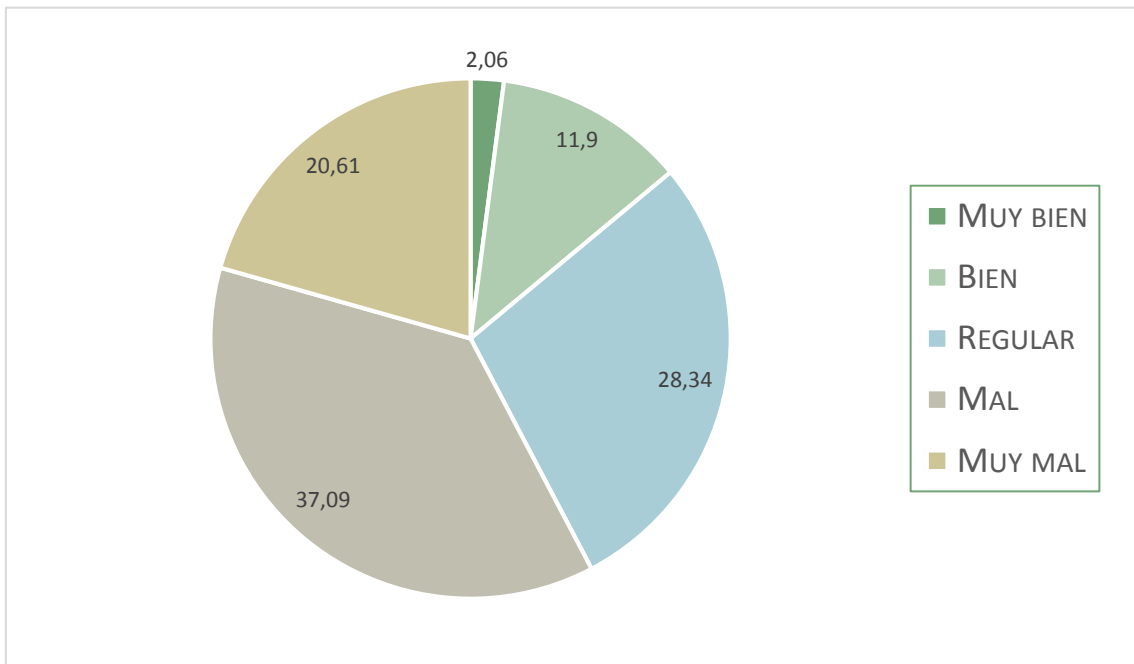
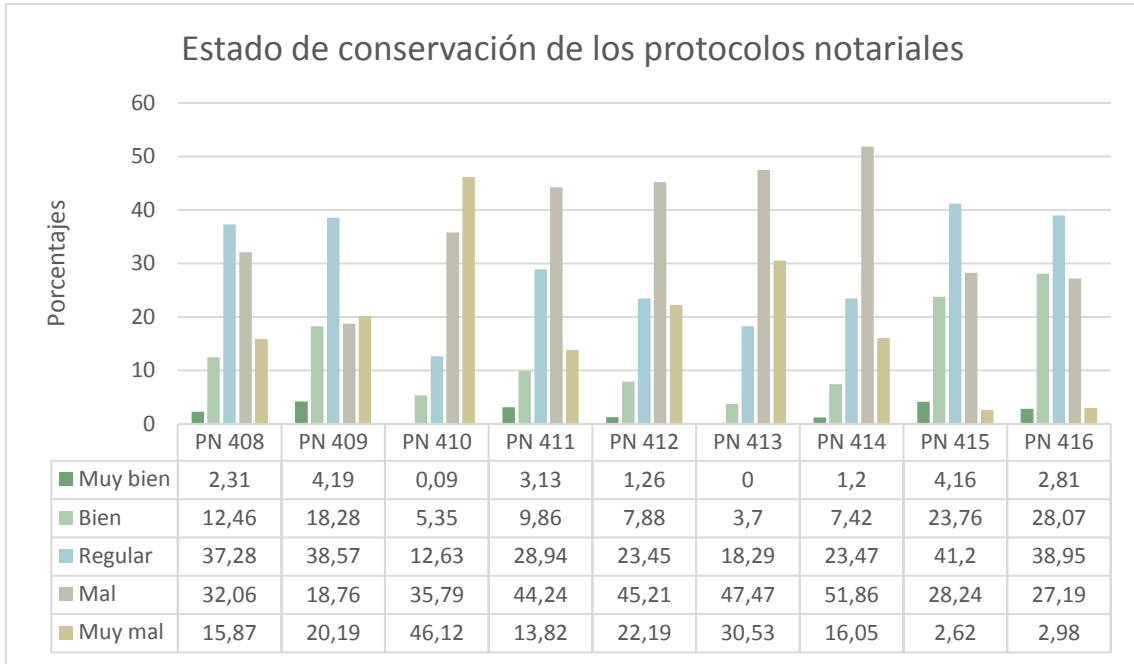
Este análisis se realiza a 8109 folios, que corresponden a los 9 protocolos notariales. Los resultados en referencia al estado de conservación de cada uno de los folios son los siguientes:

RESULTADOS NUMÉRICOS DEL ESTADO DE CONSERVACIÓN

PROTOCOLO NOTARIAL	NÚMERO DE FOLIOS	ESTADO DE CONSERVACIÓN				
		MUY BIEN	BIEN	REGULAR	MAL	MUY MAL
408	995 (Más 10 primeros folios con pérdida casi completa del soporte. Total 1005)	23	124	371	319	158
409	1050	44	192	405	197	212
410	1084	1	58	137	388	500
411	1085	34	107	314	480	150
412	951	12	75	223	430	211
413	891	0	33	163	423	272
414	835	10	62	196	433	134
415	648 (Más 12 primeros folios con pérdida casi completa de soporte. Total 660)	27	154	267	183	17
416	570	16	160	222	155	17
TOTAL	8109	167	965	2298	3008	1671

RESULTADOS EN PORCENTAJES DEL ESTADO DE CONSERVACIÓN

PROTOCOLO NOTARIAL	NÚMERO DE FOLIOS	ESTADO DE CONSERVACIÓN				
		MUY BIEN	BIEN	REGULAR	MAL	MUY MAL
408	995	2.31%	12.46%	37.28%	32.06%	15.87%
409	1050	4.19%	18.28%	38.57%	18.76%	20.19%
410	1084	0.09%	5.35%	12.63%	35.79%	46.12%
411	1085	3.13%	9.86%	28.94%	44.24%	13.82%
412	951	1.26%	7.88%	23.45%	45.21%	22.19%
413	891	0%	3.70%	18.29%	47.47%	30.53%
414	835	1.20%	7.42%	23.47%	51.86%	16.05%
415	648	4.16%	23.76%	41.20%	28.24%	2.62%
416	570	2.81%	28.07%	38.95%	27.19%	2.98%
TOTAL	8109	2.06%	11.90%	28.34%	37.09%	20.61%



Como puede verse en las tablas y gráficos, más de la mitad de los folios de los protocolos se encuentran en mal o muy mal estado debido a la corrosión de las tintas, con pérdida parcial del soporte. Y solo casi un 14% se encuentra entre buen estado y muy buen estado. Unos resultados bastante preocupantes para la conservación de estos documentos.

3.4.2. Análisis químico

3.4.2.1. Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXRF)

La Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva es un análisis elemental cualitativo de compuestos inorgánicos como metales y aleaciones, materiales cerámicos, pigmentos, productos de corrosión... elementos cuyo número atómico se encuentra entre 11 (Sodio) y 92 (Uranio).⁶⁰ Esta prueba puede ser destructiva o no, es decir, puede que sea necesario la extracción de una muestra para analizar, o en caso de contar con un analizador portátil se realiza la prueba directamente sobre la superficie sin necesidad de extracción. En este caso se llevan unos fragmentos que ya están desprendidos de uno de los protocolos notariales (PN-410).

La Fluorescencia de Rayos X consiste en excitar los átomos de los elementos que componen la muestra con rayos X primarios producidos por el tubo catódico o con fuentes radiactivas de fluorescencia X secundaria. “La longitud de onda y la intensidad de la radiación de fluorescencia son proporcionales a la identidad y a la concentración del elemento que la han provocado”.⁶¹ Finalmente, el detector individualiza esas radiaciones específicas y se registran en forma de picos en un gráfico, que nos da la información de los elementos que contiene la muestra y la cantidad de éstos.

Una de las aplicaciones de esta prueba es el análisis documentoscópico, donde se incluyen papeles y tintas; por ello se decide acudir al Servicio de Apoyo a Criminalística Forense (SACF⁶²) del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de La Laguna (SEGAI-ULL). Se analizan los dos pequeños fragmentos del protocolo notarial con número de registro PN-410, con el analizador portátil EDXRF. Esta prueba la realiza Rebeca González Fernández, técnica del servicio.

⁶⁰ MATTEINI, M.; MOLES, A. *Ciencia y restauración. Método de investigación*. Hondarribia: Nerea, 2001, p. 133-139.

⁶¹ *Ibid.*, p. 133-139.

⁶² “El SACF dispone de un Analizador portátil de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDXRF) calibrado para muestras de metales, suelos, minerales, plásticos bienes de consumo y que permite identificar la composición elemental de manera rápida y no destructiva. Dada la variedad de calibraciones que posee los campos de aplicación incluyen, entre otros, análisis de aleaciones y metales preciosos, análisis de materiales arqueológicos y obras de arte o análisis medioambientales para determinar contaminantes en suelos, aguas y polvo.” Explicación de la EDXRF de la página web del servicio: Servicio de Apoyo a Criminalística Forense [en línea]. [Consulta: 26-04-2018]. Disponible en: <http://www.segai.ull.es/services/34-servicio-de-apoyo-a-criminalistica-forense>



Fig. 28: Fragmento colocado en el analizador de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva



Fig. 29: Analizador cerrado herméticamente para comenzar con el análisis.

El primer análisis se hace en una zona del fragmento en el que no hay tinta, para tener los datos del soporte; la segunda medición se realiza en una zona de tinta y la tercera en una zona en la que la tinta contiene sales en superficie. (Espectros en Anexo 6.2. Resultados de la Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva)



Fig. 30: Muestra nº 1: Zona de papel. PN 410, folio 292



Fig. 31: Muestra nº 2: Zona de tinta. PN 410, folio 292



Fig. 32: Muestra nº 3: Zona de tinta con depósito PN 410, folio 289

El detector del aparato registra las diferentes radiaciones específicas de cada elemento en forma de pico en un espectro, lo que nos da la lectura de los elementos que contiene la muestra y la cantidad de éstos. A continuación, se pueden ver los espectros de cada una de las muestras:

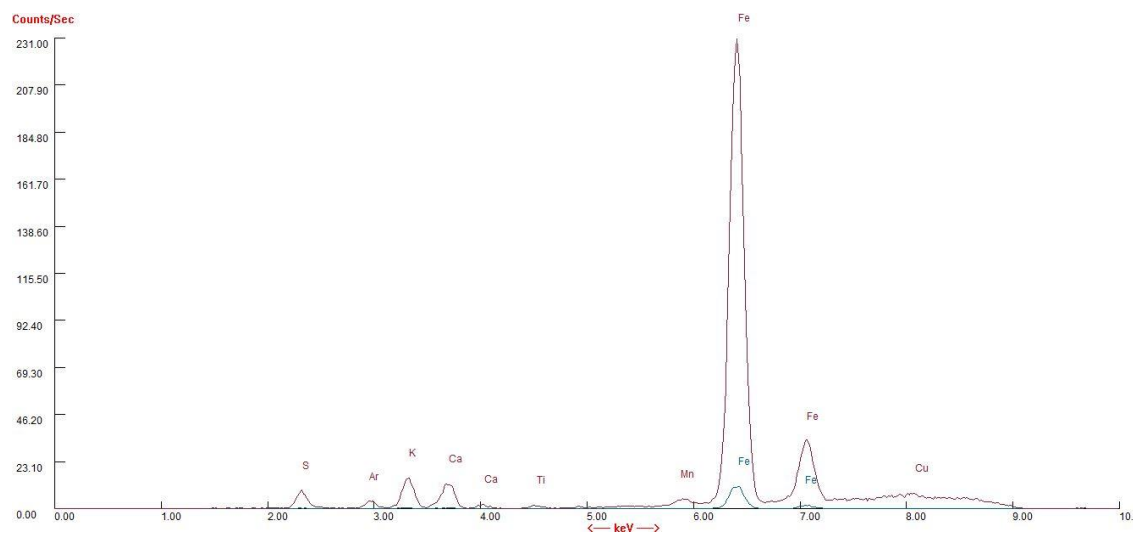
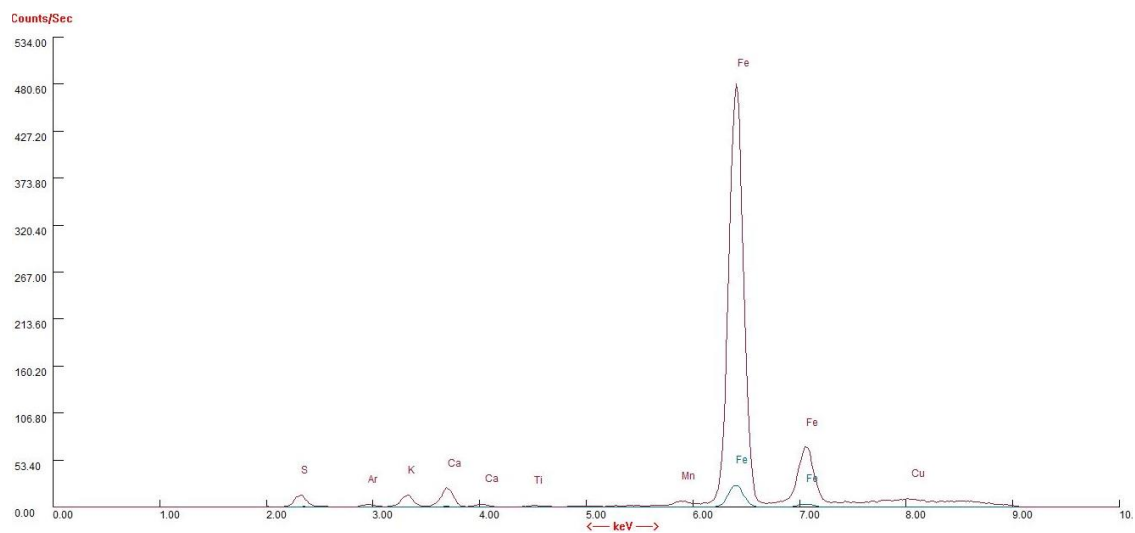
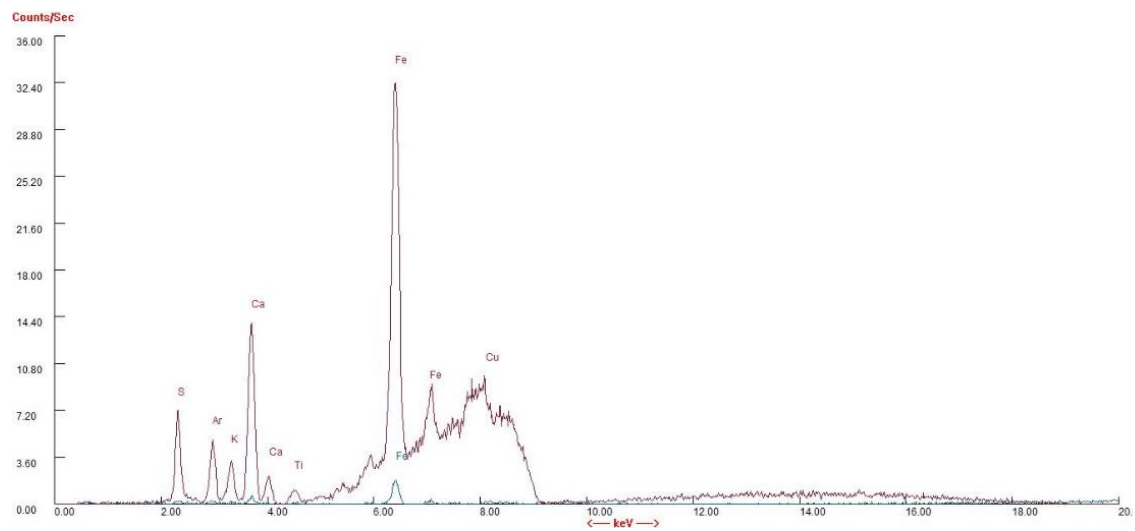


Fig. 33, 34 y 35: Gráficos pertenecientes a las muestras nº 1, 2 y 3 respectivamente.

Las tintas ferrogálicas tienen en su composición mayoritariamente hierro, pero también puede contener otros elementos en menor medida como potasio, cobalto, cobre, zinc, níquel, manganeso, azufre...⁶³

En algunas antiguas recetas de tinta ferrogálica se añadía además del vitriolo verde (Sulfato de hierro (II)), vitriolo azul (Sulfato de cobre (II)) para dar más potencia de color, por ello aparece el elemento Cu en los análisis realizados, pero se encuentran en muy baja cantidad.

La aparición de Ca puede ser en parte por el aglutinante, la goma arábiga. Pero la mayoría del calcio que aparece en los análisis proviene del soporte papel, seguramente debido a algún tipo de preparación de la fibra, como puede ser alguna operación de blanqueo de la misma.

En los gráficos de las tres muestras se pueden ver también otros metales, pero en bajas cantidades. La aparición de estos elementos es debido a que las tintas también contienen otros metales de transición en bajas proporciones, como son el Zinc, Cobalto, Manganeso, Titanio... Sin embargo, el elemento que aparece en mayor cantidad en las 3 muestras realizadas es el hierro, ya que es el componente principal de las tintas ferrogálicas. Incluso en la muestra realizada sobre la zona de soporte exclusivamente, se aprecia un gran contenido de hierro. Eso se debe a que, aunque no hay tinta visible en la zona, hay presencia de iones del hierro libres (II) en el soporte; aunque si se compara con los gráficos de las muestras de tinta, esta cantidad es mucho menor.

Ver tabla con resultados en Anexo 6.2.4. *Excel generado con los resultados del EDXRF de las tres muestras.*

⁶³ KOLAR, J; STOLFA, A.; STRLIC, M.; POMPE, M.; PIHLAR, B., BUDNAR, M.; SIMCIC, J.; REISSLAND, B. *Op. cit.*, p. 168-173.

3.4.2.2. Test indicador de iones libres de Hierro II

La Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva detecta la presencia de hierro en las tintas, pero no es capaz de aportar información acerca de cómo está presente el hierro: no diferencia si está en forma de iones de hierro (II) o en estado de oxidación, iones de hierro (III). Por eso recurrimos a otro tipo de pruebas como el test indicador de iones libres de hierro II.

Como ya se comentó en el apartado 3.3.3. *Problemas de corrosión*, “los iones de hierro (II) catalizan la descomposición de la celulosa, se descomponen los peróxidos preformados en radicales hidroxilo, iniciándose la oxidación del sustrato”⁶⁴, provocando decoloración y pérdida de la resistencia mecánica del soporte. Estos son muy solubles en agua, y pueden migrar por el soporte en presencia de agua. Los iones de hierro (III), insolubles en agua, pueden reciclarse en iones de hierro (II) “al reducir sustancias como los productos de degradación de la celulosa presentes en el papel, como los carbohidratos de bajo peso molecular o el ácido tánico y gálico presentes en las tintas ferrogálicas”⁶⁵. Los iones de hierro (II) son una amenaza directa al soporte y el material sustentado, y los iones de hierro (III) son una amenaza futura, sobre todo en ambientes ácidos.

La presencia de iones de hierro (II) son un peligro para los sustratos orgánicos por ello es importante eliminarlos o inhibirlos, para salvar el documento del proceso de degradación oxidativa. Por eso es necesario realizar un test específico para comprobar si hay o no presencia de iones libres de hierro II, antes de tomar alguna decisión sobre el tratamiento a realizar a los documentos.

Se recurre a un test utilizando un papel indicador específico y un reactivo, con lo que, si hay presencia de esos iones, éste reaccionará y tintará el papel indicador con un color específico. Para esta prueba, el Dr. Neevel, desarrolla un papel indicador impregnado en batofenantrolina (compuesto incoloro que reacciona con iones de hierro) específico para iones de hierro (II) (y en menor medida reacciona con los iones de hierro (III)). Estas tiras se cortan en pequeños triángulos, se mojan en agua desionizada Mili-Q, se descarga un poco esa cantidad de agua apoyándola en papel secante, y se pone en contacto con la superficie a analizar. Se presiona

⁶⁴ NEEVEL, J.; REISSLAND, B. Bathophenanthroline indicator paper. Development of a new test for iron ions. *Papier Restaurierung* [en línea], 2005, vol. 6, n.º 1, p. 29. [Consulta: 19-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/images/file/pdf%203_fe%20test%20artikel.pdf

⁶⁵ *Ibid.*, p. 28-29.

durante unos segundos colocando una pequeña lámina de poliéster y se retira. El papel se teñirá de un color magenta si hay presencia de iones de hierro. Neevel crea este papel indicador impregnando papel filtro en una solución de batofenantrolina en etanol, ya que si el indicador es soluble en agua se corre el riesgo de que el indicador migre al original formando manchas indeseadas en este. Con estas tiras de papel indicador se puede analizar cualquier superficie para comprobar si hay iones de hierro (II). En el momento de la prueba, si hay presencia de iones de hierro (II), los cuales son productos solubles, estos migran al papel indicador, donde reacciona con el reactivo batofenantrolina, y de esa reacción se forma un complejo de color magenta. En el caso de que la prueba sea negativa, no significa que no hay presencia de iones de hierro, sino que los iones de hierro tienen dificultad para migrar a la tira o que migraron y no reaccionaron con el reactivo.⁶⁶

Se decide realizar este test con papel indicador de iones de hierro (II) a varios folios de los protocolos notariales para comprobar si hay presencia de iones de hierro libres, uno de los síntomas de corrosión de tintas ferrogálicas, y por tanto, un indicador del estado corrosivo de éstas. Para ello se seleccionan varios folios, unos que presentan mejor estado de conservación que otros.

Este test, además de indicar si hay presencia de iones de hierro (II) libres, sirve para determinar si se somete el documento a una limpieza acuosa; y en caso afirmativo, establecer la metodología a aplicar.

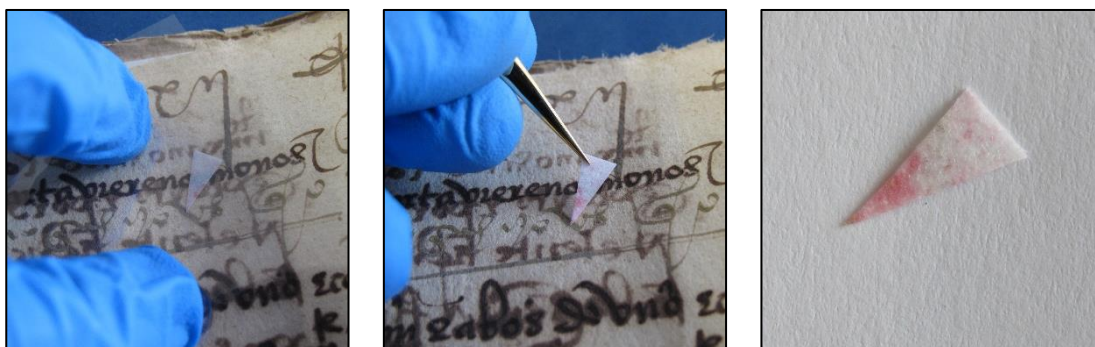


Fig. 36, 37 y 38: PN-408, folio 786. En las imágenes se puede ver el procedimiento a seguir para realizar el test. En la última imagen se ve que esta prueba da resultado positivo, indicando la presencia de iones libres de hierro (II)

⁶⁶ *Ibid.*, p. 28-29.

Se realizan 35 pruebas en diferentes áreas distribuidas en los 21 folios seleccionados; los resultados son los siguientes: (Información ampliada con fotografías de las zonas donde se realizó la prueba en *Anexo 6.2.5. Resultados del test indicador de iones libres de Hierro II*)

PROTOCOLO NOTARIAL	FOLIO	RESULTADO	PROTOCOLO NOTARIAL	FOLIO	RESULTADO	
408	697	NEGATIVO	411	725	NEGATIVO	
		POSITIVO		742	POSITIVO	
		POSITIVO		750	NEGATIVO	
	POSITIVO	POSITIVO				
	700	POSITIVO		763	POSITIVO	
		NEGATIVO		797	NEGATIVO	
	703	POSITIVO		807	NEGATIVO	
		NEGATIVO			POSITIVO	
	717	POSITIVO		816	POSITIVO	
	726	POSITIVO		926	POSITIVO	
		POSITIVO			NEGATIVO	
	727	NEGATIVO		415	20	POSITIVO
	768	NEGATIVO				POSITIVO
		POSITIVO			36	POSITIVO
786	POSITIVO	60	POSITIVO			
	POSITIVO		POSITIVO			
791	POSITIVO	92	POSITIVO			
			NEGATIVO			
			NEGATIVO			

Veintitrés de las treinta y cinco muestras dan positivo para iones de hierro (II) libres. Las doce con resultado negativo no significa que no tengan iones de hierro libres, sino que puede ser que no reaccionen porque están más debilitados o porque están atrapados por una capa superficial que le impide llegar a la tira. Pero con esta prueba se confirma que se trata de documentos manuscritos con tintas ferrogálicas, y que la mayoría sufren un proceso de oxidación en estado avanzado. Unos resultados preocupantes, ya que, si no se actúa para inhibir los procesos de corrosión de estas tintas, se seguirán degradando y se llegará a perder el soporte, y por tanto la información de los documentos.

3.4.3. Resultados de los estudios previos

El test visual realizado a los protocolos notariales de Juan de Anchieta, aporta información muy alarmante sobre el mal estado o muy mal estado en el que se encuentran más de la mitad de los folios (concretamente un 65.4%), y solo un 13.96% se encuentra en buen estado. Estos resultados son preocupantes, ya que, si no se actúa con rapidez, se llegará a perder esa documentación, y por tanto parte de la historia.

La Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva realizada a tres pequeños fragmentos de uno de los documentos, aporta información sobre la composición de las tintas, confirmando que se tratan de tintas ferrogálicas, por su gran contenido en hierro.

El test con papel indicador de iones libres de hierro II realizado a algunos de los folios, da positivo en veintitrés de las treinta y cinco muestras, por tanto, indica que hay presencia de estos iones libres, uno de los síntomas de corrosión avanzada de las tintas. Estos resultados son alarmantes, ya que, si no se actúa con rapidez para inhibir estos procesos corrosivos, se seguirán deteriorando, llegando a perder parte del soporte que sustenta las tintas.

4. CONCLUSIONES

4.1. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se derivan de aplicar los estudios previos, tanto del test visual como de las pruebas químicas son las siguientes:

Del test visual realizado se observan una serie de características físicas que indican que estamos ante unas tintas metaloácidas. En este examen visual se estudian cada uno de los folios de los nueve protocolos notariales, realizando un examen organoléptico muy minucioso, tomando notas de las distintas alteraciones y determinando un estado de conservación a cada uno de ellos para poder establecer un orden de intervención.

Las pruebas químicas realizadas, la fluorescencia de rayos X y el test con papel indicador de iones de hierro (II), nos sirven para caracterizar estas tintas. La prueba de EDXRF aporta información sobre la composición de las tintas, y con esos resultados obtenidos se confirma que se tratan de tintas metaloácidas, en concreto ferrogálicas por el alto contenido en hierro en su composición. El test realizado con papel indicador de iones de hierro (II) libres, da positivo para veintitrés de las treinta y cinco tomas realizadas, lo que indica un avanzado estado de corrosión de las tintas, ya que uno de los primeros síntomas de corrosión es la liberación de iones de hierro (II) libres por el soporte.

Los resultados obtenidos de la aplicación del test visual y de las dos pruebas químicas, permite establecer el orden de intervención en base al estado de conservación. Para establecer ese orden de intervención se tiene en cuenta los porcentajes del estado de conservación muy malo y malo, ya que los folios que se encuentran en mal estado están más próximos al porcentaje que marca el límite entre el mal y muy mal estado, por ello se decide incluir ambos estados. Para ello se suman los porcentajes de ambos, y quedaría el siguiente orden de intervención:

ORDEN DE INTERVENCIÓN	PROTOCOLO NOTARIAL	PORCENTAJES		
		MUY MAL ESTADO	MAL ESTADO	TOTAL
1º	410	46.12	35.79	81.91
2º	413	30.53	47.47	78.00
3º	414	16.05	51.86	67.91
4º	412	22.19	45.21	67.40
5º	411	13.82	44.24	58.06
6º	408	15.87	32.06	47.93
7º	409	20.19	18.76	38.95
8º	415	2.62	28.24	30.86
9º	416	2.98	27.19	30.17

4.2. PROPUESTA DE INTERVENCIÓN

La finalidad de aplicar este método de estudio que se realiza a las tintas metaloácidas, es poder establecer un tratamiento adecuado en la intervención de documentos de este estilo. El tratamiento clásico de limpieza de documentos en soporte de papel se realiza por inmersión en medio acuoso, porque se ha demostrado que en muchas ocasiones favorece la cohesión interna del papel y elimina los ácidos solubles presentes. Sin embargo, cuando hay elementos sustentados como las tintas metaloácidas en el soporte papel, se debe tener en cuenta estos factores, ya que, en vez de favorecer al documento con esta limpieza, estamos favoreciendo su deterioro.

El Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed dice que “la regla general para cualquier tratamiento acuoso de las tintas ferrogálicas en soporte papel es: o no aplicar ningún tratamiento acuoso en absoluto, o aplicar todo el tratamiento”.⁶⁷

⁶⁷ REISSLAND, B.; LIGTERINK, F. (coords.). *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 2-02-2018]. Disponible en: <https://irongallink.org/>

Se debe estudiar muy bien el documento para poder tomar una decisión sobre el tratamiento a realizar.

Johan G. Neevel propone un tratamiento con fitato para este tipo de documentos con tintas ferrogálicas.⁶⁸ Neevel, en su artículo *Phytate: a potencial conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall ink*, estudia un tratamiento a base de sales de fitato para inhibir y proteger los documentos de la corrosión de las tintas ferrogálicas. El fitato bloquea la reacción de Fenton, disminuyendo la concentración de iones de hierro (II) libres, ofreciendo por tanto una protección contra la oxidación de las tintas. Además, al acelerarse la oxidación de los iones de hierro (II) a iones de hierro (III), con este tratamiento, los iones de hierro (III) se unen firmemente al fitato, por lo que no se pueden reciclar a iones de hierro (II).

Los resultados de la Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva realizada a las muestras, indican que estas tintas tienen poco contenido en cobre, por lo que se puede realizar un tratamiento con sales de fitato. En caso contrario, si hay un gran contenido de cobre, este tratamiento no es aconsejable.

Otra de las ventajas de este tratamiento es que las sales de fitato actúan como tampones en un rango de pH de 4-9, por lo que también actúa como un tratamiento de desacidificación. Neevel, en su ensayo realiza muestras de papel con tintas ferrogálicas en peligro de corrosión, las somete a un tratamiento acuoso con sales de fitato, el cual dio resultados prometedores, inhibiendo la reacción Fenton, y por tanto la corrosión de las tintas, además de no observarse decoloración en las mismas.

Por tanto, con este estudio podemos aportar no solo el orden de intervención en base a la degradación de las tintas, sino que también determinamos que se puede aplicar un tratamiento de fitatos para su inhibición.

Esta investigación basada en la degradación de tintas metaloácidas y sus efectos en el soporte de los protocolos notariales de Juan de Anchieta del siglo XVI, me permite establecer las bases necesarias para continuar el estudio en este campo, y colaborar en un futuro con los grupos de investigación que apuestan por la innovación de los modelos de restauración establecidos para una mejora en la conservación de los documentos gráficos y las tintas aplicadas.

⁶⁸ NEEVEL, J. *Op. cit.*, p. 6-7.

5. BIBLIOGRAFÍA

BANIK, G. Ink corrosion – Chemistry. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 3-03-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_index22a4.html

BERNSTEIN CONSORTIUM. *The Memory of Paper* [en línea]. Viena: Austrian Academy of Sciences, 2018. [Consulta: 30-05-2018]. Disponible en: http://www.memoryofpaper.eu/BernsteinPortal/appl_start DISP

BRIQUET, C. M. *Les filigranes: dictionnaire historique des marques du papier dès leur apparition vers 1282 jusqu'en 1600*. Nueva York: Hacker Art Books, 1966, 4 vol.

CIORÂNESCU, A. *La familia Anchieta en Tenerife*. La Laguna: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de La Laguna. Facultad de Filosofía y Letras, 1960

DOMÉNECH CARBÓ, M.^a T. *Principios físico-químicos de los materiales integrantes de los bienes culturales*. Valencia: Universitat Politècnica de València, 2013.

ESPINOZA, R. Haciendo verdadera tinta de manuscritos. En: *ReType* [en línea]. La Haya: ReType Foundry, 2006 [Consulta: 27-05-2018]. Disponible en: <http://www.re-type.com/news/2006/11/18/haciendo-tinta-medieval/>

EUSMAN, E. Iron gall ink – Chemistry. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 29-03-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_indexedde.html

EUSMAN, E. Iron gall ink - History. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_index8a92.html

EUSMAN, E. Iron gall ink – Ingredients. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_indexee73.html

GAYOSO CARREIRA, G. *Historia del papel en España*. 2ª ed. Lugo: Servicio de Publicaciones. Diputación de Lugo, 2006, 3 vol.

GONZÁLEZ LUIS, Francisco. La familia de Anchieta en La Laguna: Una revisión. *Anchiétea*, 2013, nº1, p. 15-44.

KARNES, C. How to make ink – Ingredients. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_indexd7ce.html

KOLBE, G. Gelatine in historical paper production and as inhibiting agent for iron gall ink corrosion on paper [en línea]. *Restaurator*, 2004, vol. 25, n.º 1, p. 26-39 [Consulta: 17-04-2018]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/240754593_Gelatine_in_Historical_Paper_Production_and_as_Inhibiting_Agent_for_Iron-Gall_Ink_Corrosion_on_Paper

MATTEINI, M.; MOLES, A. *Ciencia y restauración: método de investigación*. Hondarribia: Nerea, 2001.

NEEVEL, J. Phytate: a potencial conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall inks [en línea]. *Restaurator*, 1995, vol. 16, n.º 3, p. 143-160 [Consulta: 2-05-2018]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/249945152_Phytate_a_Potential_Conservation_Agent_for_the_Treatment_of_Ink_Corrosion_Caused_by_Irongall_Inks

NEEVEL, J.; REISSLAND, B. Bathophenanthroline indicator paper. Development of a new test for iron ions. *Papier Restaurierung* [en línea], 2005, vol. 6, n.º 1, p. 28-36 [Consulta: 19-04-2018]. Disponible en: <https://irongallink.org/images/file/pdf%20fe%20test%20artikel.pdf>

KOLAR, J; STOLFA, A; STRILIC, M; POMPE, M; PIHLAR, B; BUDNAR, M; SIMCIC, J; REISSLAND, B. Historical iron gall ink containing documents. Properties affecting their condition. *Analytica Chimica Acta* [en línea], 2006, vol. 555, n.º 1, p. 167-174 [Consulta: 27-04-2018]. Disponible en: <https://www-sciencedirect-com.accedys2.bbtk.ull.es/science/article/pii/S0003267005014765#>

REISSLAND, B.; LIGTERINK, F. (coords.). *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 2-02-2018]. Disponible en: <https://irongallink.org/>

REISSLAND, B.; GROOT, S. de. Ink corrosion: comparison of currently used aqueous treatments for paper objects. *9th International Congress of IADA, Copenhagen, August 15 - 21, 1999* [en

línea], Gotinga: IADA, 1999, p. 121-130 [Consulta: 15-04-2018]. Disponible en: https://www.iada-home.org/ta99_121.pdf

REISSLAND, B; SCHEPER, K.; FLEISCHER, S. Treatment - Pre-treatment assessment. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 2007 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_index060c.html

REISSLAND, B.; LIGTERINK, F.; PHAN TAN LUU, C. Ink corrosion - Slow changes over time. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 2010 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_indexfed1.html

RODRÍGUEZ LASO, M^a D. *El soporte de papel y sus técnicas: degradación y conservación preventiva*. Bilbao: Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, 1999.

RODRÍGUEZ MORALES, C. Los Anchieta de Tenerife escribanos. *Anchiétea*, 2015, n.º 3, p. 115-137.

ROUCHON, V.; DURANTON, M.; BURGAUD, C.; PELLIZZI, E.; LAVÉDRINE, B. et al. Room-temperature study of iron gall ink impregnated paper degradation under various oxygen and humidity conditions; time- dependent monitoring by viscosity and x-ray absorption near-edge spectrometry measurements. *Analytical Chemistry*, 2011, vol. 83, n.º 7, p. 2589-2597 [Consulta: 18-04-2018]. Disponible en: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01433102/document>

Servicio de Apoyo a Criminalística Forense [en línea]. [Consulta: 26-04-2018]. Disponible en: <http://www.segai.ull.es/services/34-servicio-de-apoyo-a-criminalistica-forense>

SISTACH ANGUERA, M^a C. Aportaciones al estudio de las tintas. Los colorantes y pigmentos aplicados en manuscritos. En: *Actas de la reunión de estudio sobre papel hispanoárabe, Xàtiva, 29-31 octubre 2009*. Valencia: Instituto Valenciano de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, 2011, p. 109-116 [Consulta: 11-04-2018]. Disponible en: <https://es.calameo.com/read/000692387a86e33c27bba>

STIJNMAN, A. Iron gall ink - Historic ink recipes. En: *The Iron Gall Ink Website* [en línea]. Amsterdam: Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 1998 [Consulta: 29-04-2018]. Disponible en: https://irongallink.org/igi_index4838.html

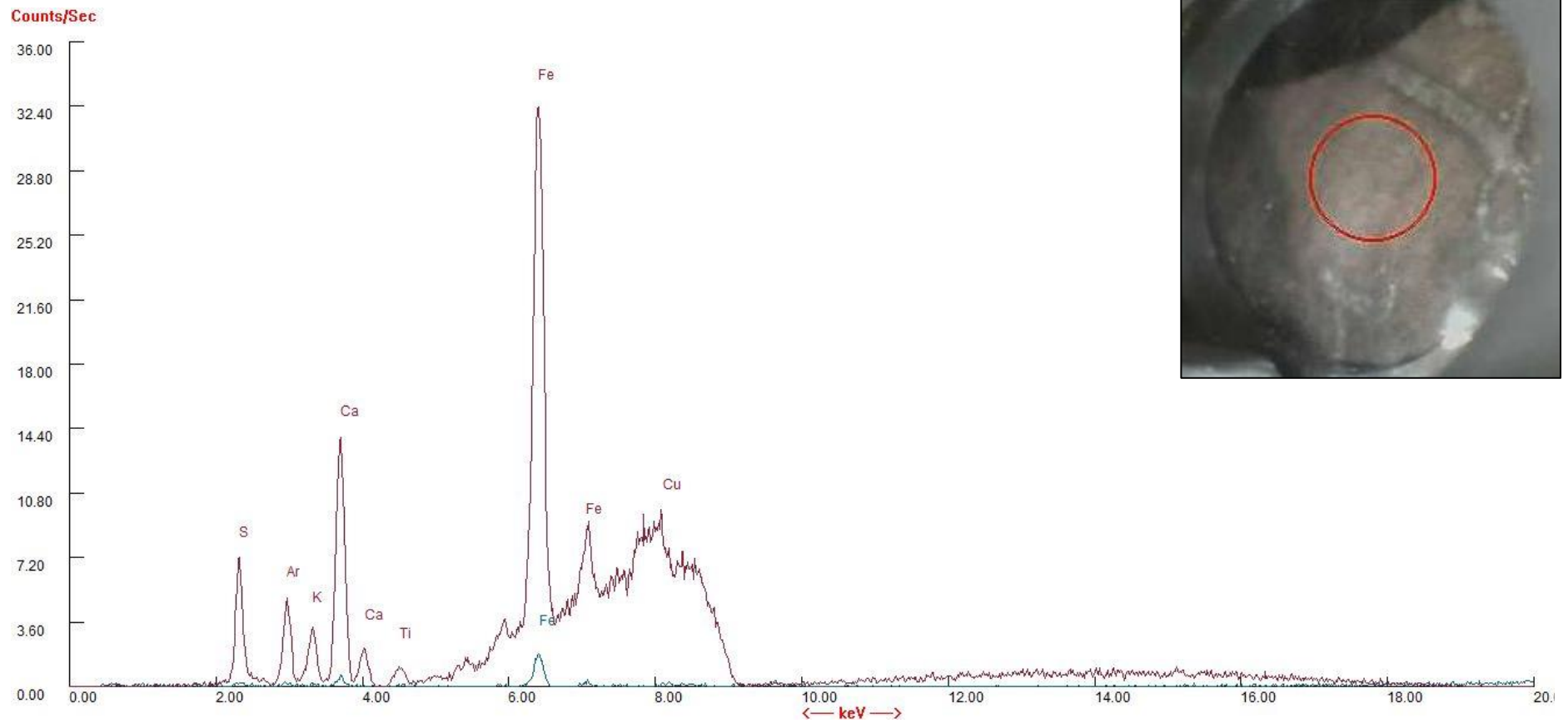
STUART, B. *Analytical techniques in materials conservation*. Chichester (Inglaterra): John Wiley & Sons, 2007.

VERGARA PERIS, J. *Conservación y restauración de material cultural en archivos y bibliotecas*. 2ª ed. Valencia: Biblioteca Valenciana, 2005.

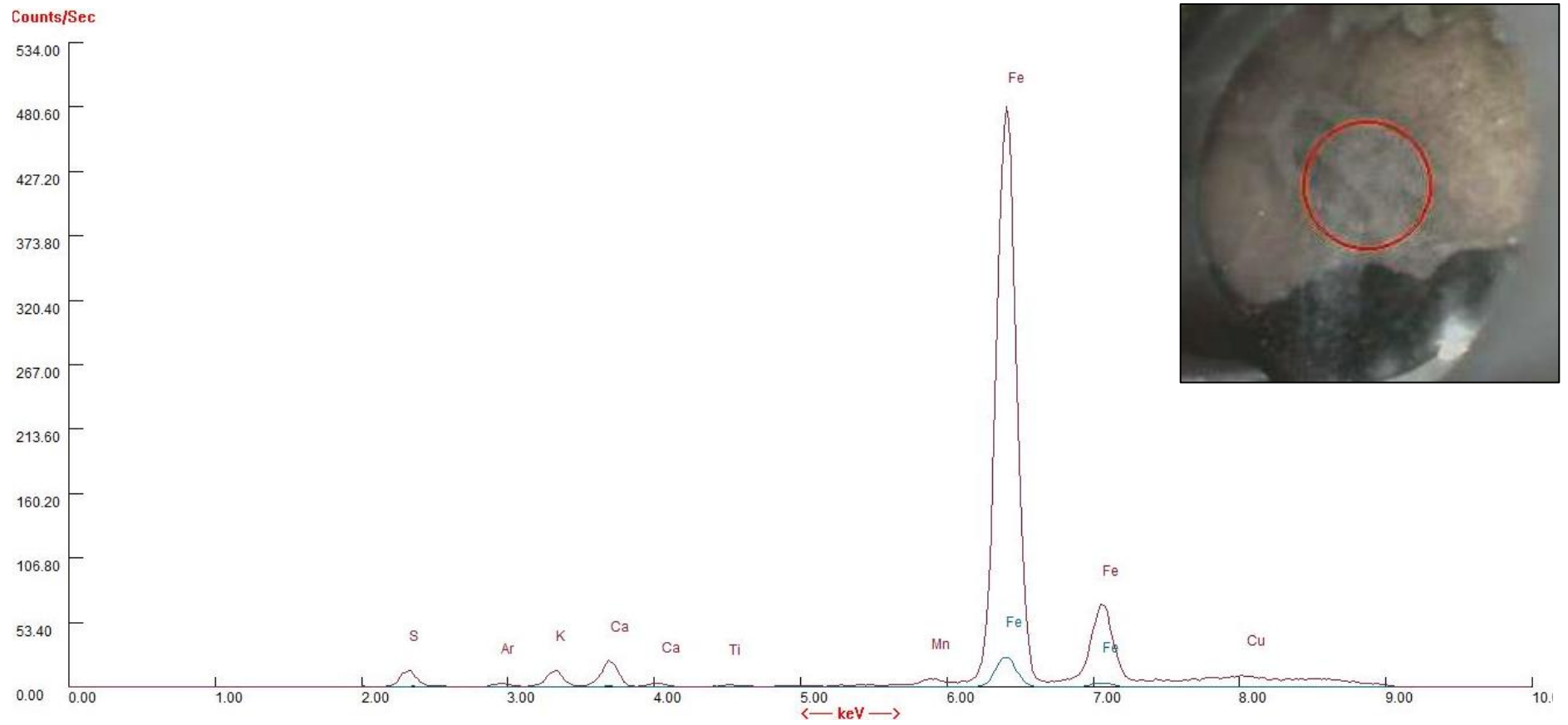
ANEXOS

6.2. RESULTADOS DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDXRF)

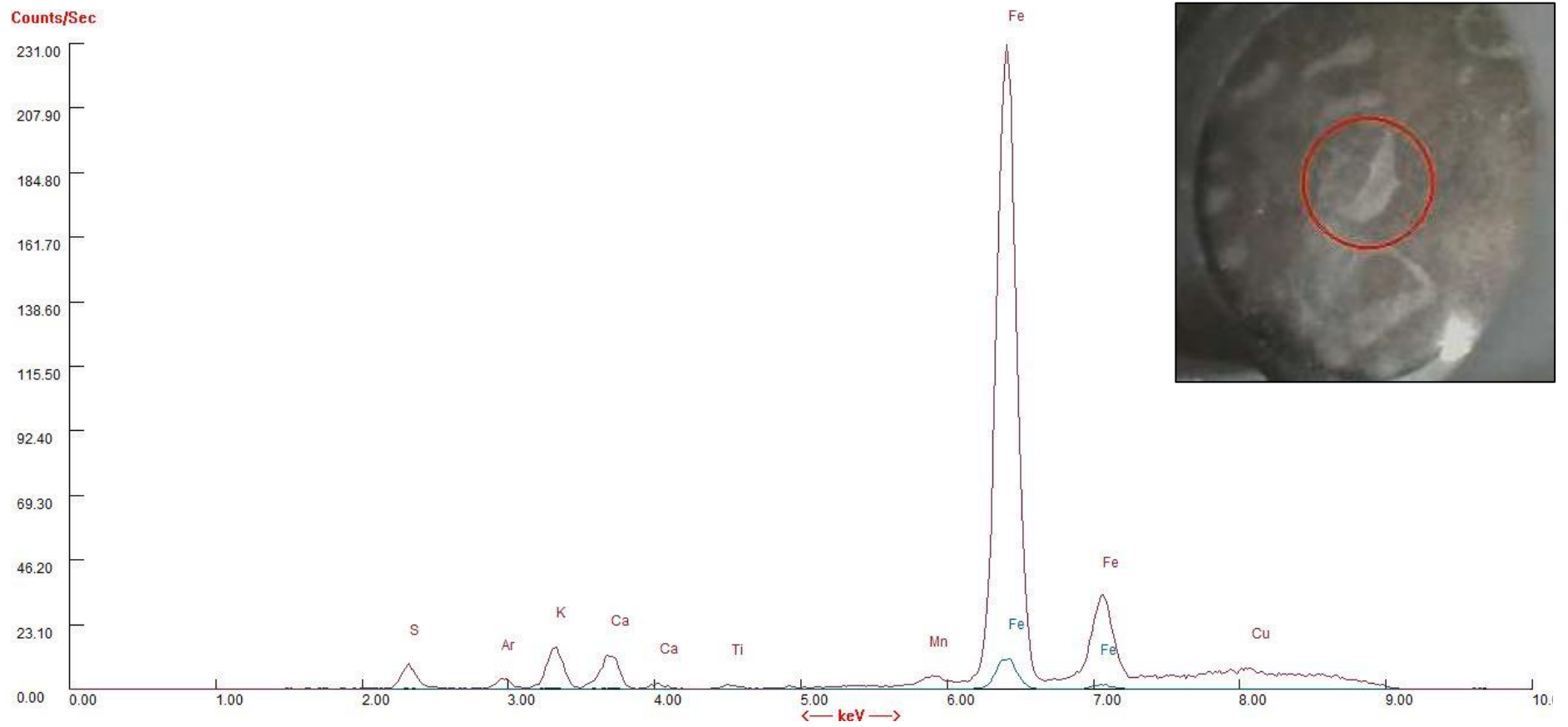
6.2.1. EDXRF realizada en zona de papel



6.2.2. EDXRF realizada en zona de tinta



6.2.3. EDXRF realizada en zona de tinta con sales en superficie

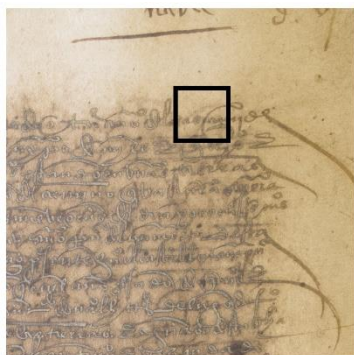


6.2.4. Excel generado con los resultados del EDXRF de las tres muestras

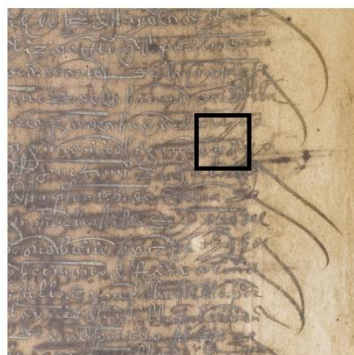
MUESTRA	Mo	Nb	Zr	Sr	Pb	W	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Ca	K
PAPEL	-	-	-	-	-	1110.71	210.3	648.13	18063.78	-	1750.38	1224.91	3142.67	67112.86	17098.3
TINTA	-	-	34.35	26.64	315.56	1213.62	402.58	261.36	162393.13	1033.72	1113.47	1061.56	2396.16	58438.86	45946.68
TINTA CON SALES	30.79	25.49	-	31.52	103.99	1565.74	-	550.97	117234.89	1905.47	1420.46	1228.95	2559.48	55786.61	77890.73

UNIDADES: PPM (PARTES POR MILLÓN)

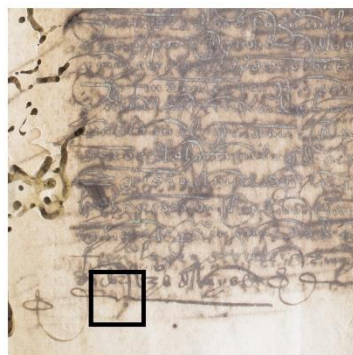
6.3. RESULTADOS DEL TEST INDICADOR DE IONES LIBRES DE HIERRO II



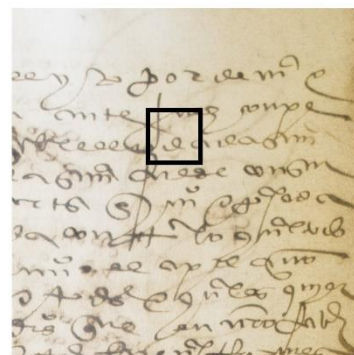
PN 408, Folio 697, prueba nº 1
Resultado: Negativo



PN 408, Folio 697, prueba nº 2
Resultado: Positivo



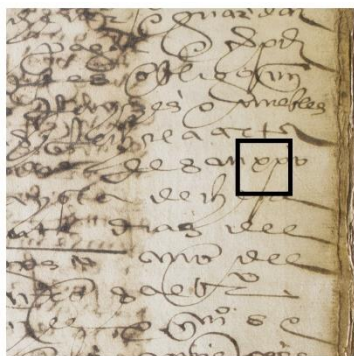
PN 408, Folio 697, prueba nº 3
Resultado: Positivo



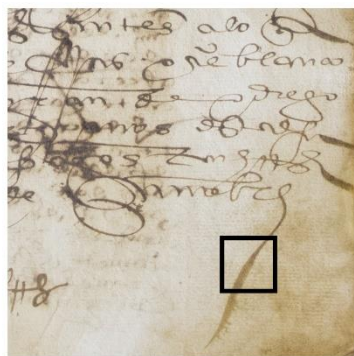
PN 408, Folio 700, prueba nº 1
Resultado: Positivo



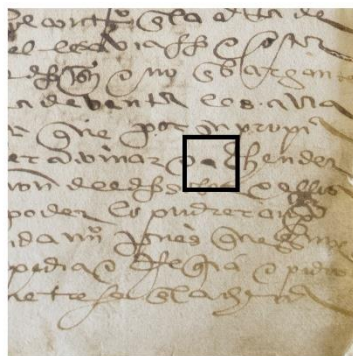
PN 408, Folio 700, prueba nº 2
Resultado: Negativo



PN 408, Folio 703, prueba nº 1
Resultado: Negativo



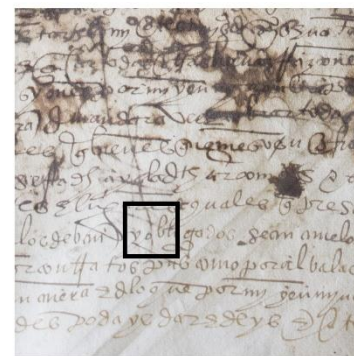
PN 408, Folio 703, prueba nº 2
Resultado: Negativo



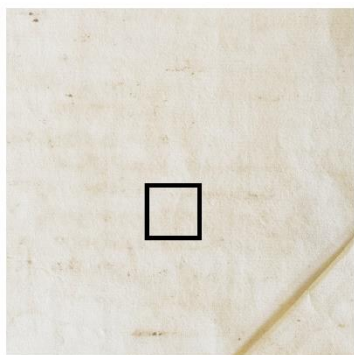
PN 408, Folio 717, prueba nº 1
Resultado: Positivo



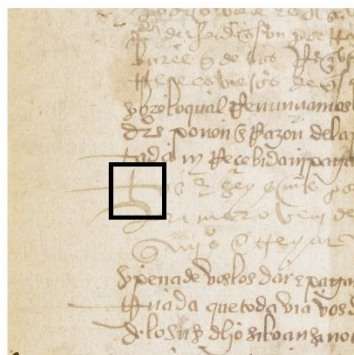
PN 408, Folio 726, prueba nº 1
Resultado: Positivo



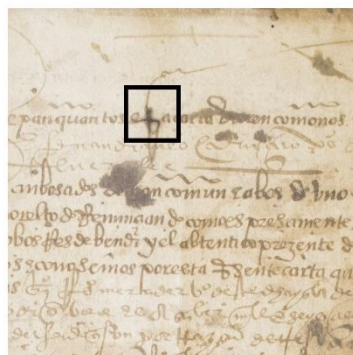
PN 408, Folio 726, prueba nº 2
Resultado: Positivo



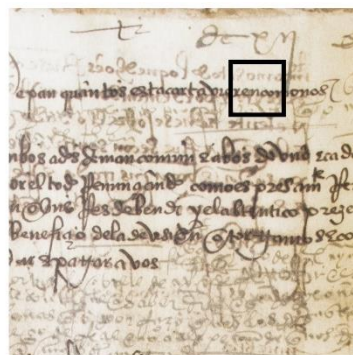
PN 408, Folio 727, prueba nº 1
Resultado: Negativo



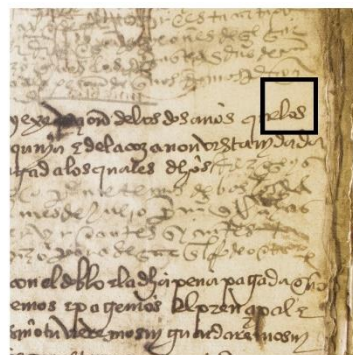
PN 408, Folio 768, prueba nº 1
Resultado: Negativo



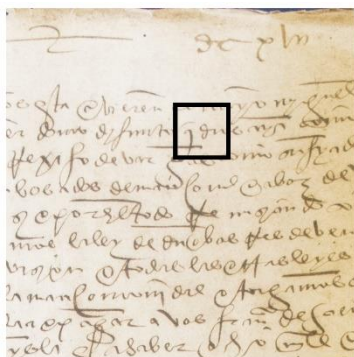
PN 408, Folio 768, prueba nº 2
Resultado: Positivo



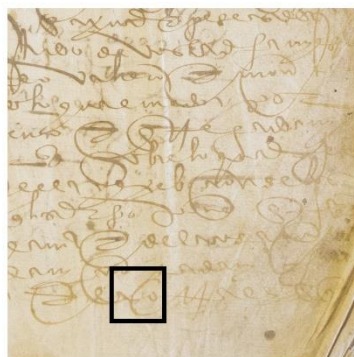
PN 408, Folio 786, prueba nº 1
Resultado: Positivo



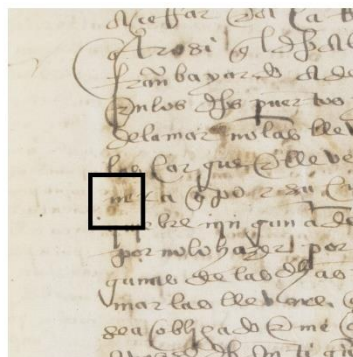
PN 408, Folio 786, prueba nº 2
Resultado: Positivo



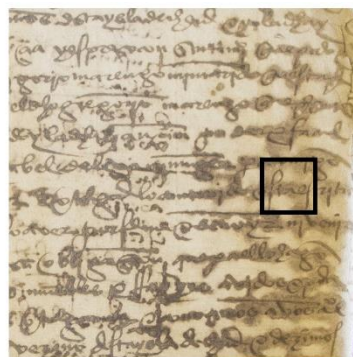
PN 408, Folio 791, prueba nº 1
Resultado: Positivo



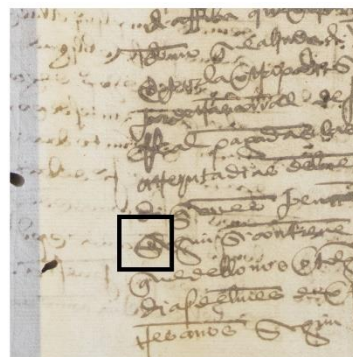
PN 411, Folio 725, prueba nº 1
Resultado: Negativo



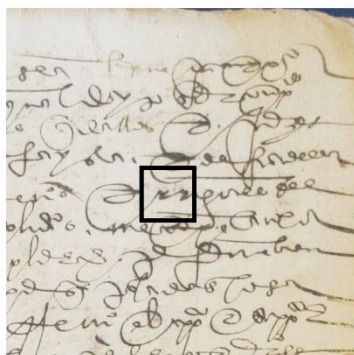
PN 411, Folio 742, prueba nº 1
Resultado: Positivo



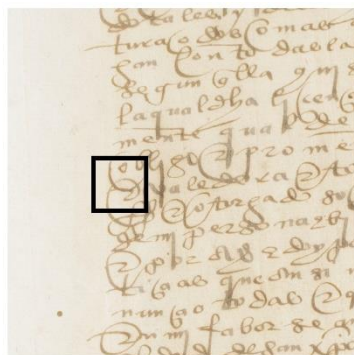
PN 411, Folio 750, prueba nº 1
Resultado: Negativo



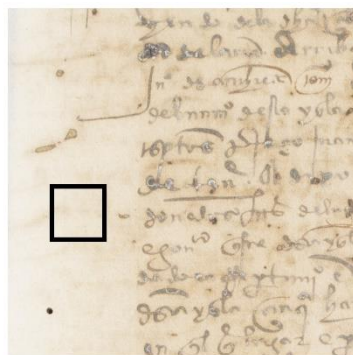
PN 411, Folio 750, prueba nº 2
Resultado: Positivo



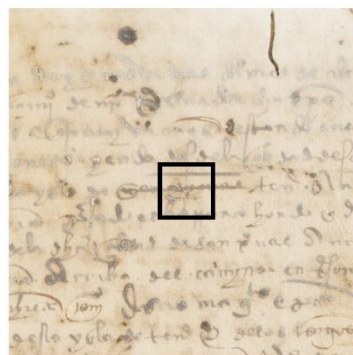
PN 411, Folio 763, prueba nº 1
Resultado: Positivo



PN 411, Folio 797, prueba nº 1
Resultado: Negativo



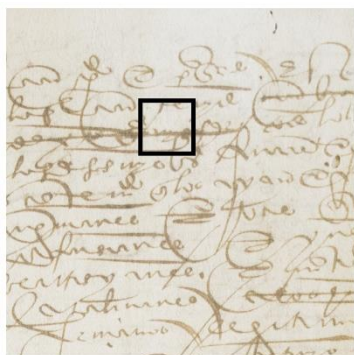
PN 411, Folio 807, prueba nº 1
Resultado: Negativo



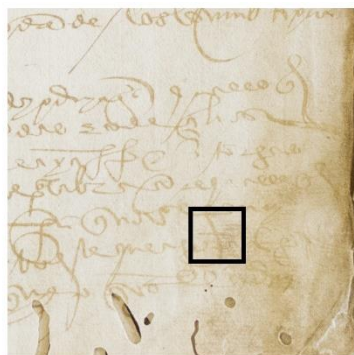
PN 411, Folio 807, prueba nº 2
Resultado: Positivo



PN 411, Folio 816, prueba nº 1
Resultado: Positivo



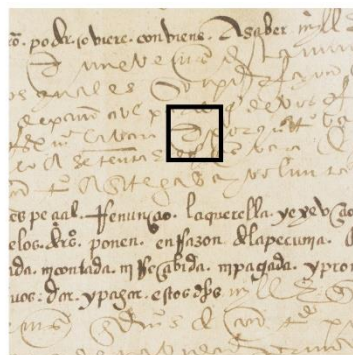
PN 411, Folio 926, prueba nº 1
Resultado: Positivo



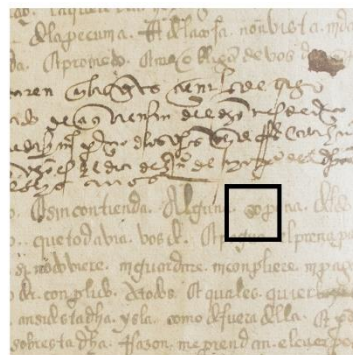
PN 411, Folio 926, prueba nº 2
Resultado: Negativo



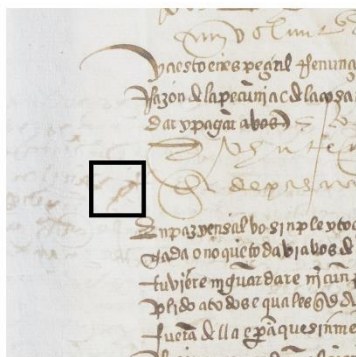
PN 415, Folio 20, prueba nº 1
Resultado: Positivo



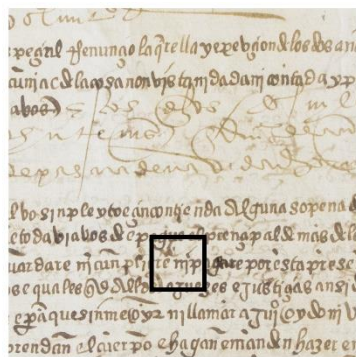
PN 415, Folio 20, prueba nº 2
Resultado: Positivo



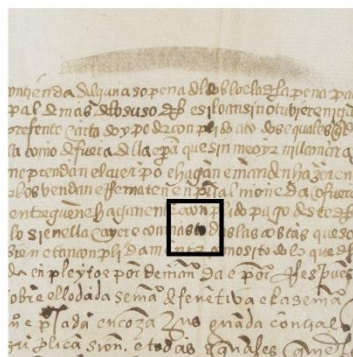
PN 415, Folio 36, prueba nº 1
Resultado: Positivo



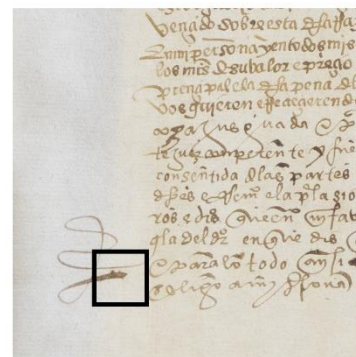
PN 415, Folio 60, prueba n° 1
Resultado: Positivo



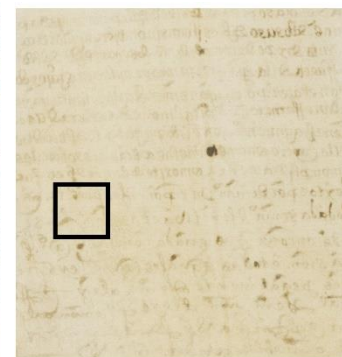
PN 415, Folio 60, prueba n° 2
Resultado: Positivo



PN 415, Folio 92, prueba n° 1
Resultado: Positivo



PN 415, Folio 92, prueba n° 2
Resultado: Negativo



PN 415, Folio 92, prueba n° 2
Resultado: Negativo