

Universidad de Costa Rica
Facultad de Ciencias Básicas
Escuela de Química

**Trabajo Final de Graduación bajo la Modalidad de Proyecto para optar por el grado de
Licenciatura en Química**

**EVALUACIÓN DEL ESTADO DE DETERIORO DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA, EL ACTA
DE LOS NUBLADOS Y EL PACTO DE CONCORDIA CON MOTIVO DE LA CELEBRACIÓN DEL
BICENTENARIO DE LA INDEPENDENCIA DE COSTA RICA**

Preparada por:

Paola Agüero Gamboa

Comité asesor:

Directora: Dra. Mavis Montero Villalobos

Lectora: M.Sc. Paola Fuentes Schweizer

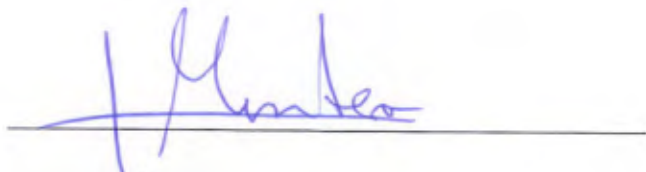
Lector: Dr. Eduardo Libby Hernández

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

San Pedro, Montes de Oca

Julio, 2021

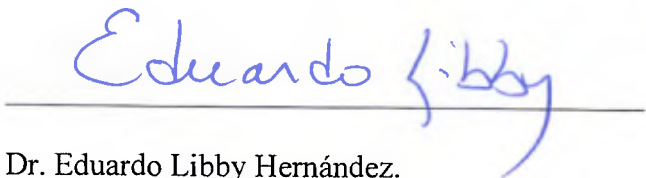
Este trabajo final de investigación fue aceptado por la Comisión de Trabajos Finales de Graduación e Investigación de la Escuela de Química, Facultad de Ciencias Básicas de la Universidad de Costa Rica, como requisito para optar al grado y al título de Licenciatura en Química



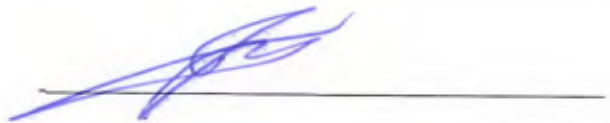
Dra. Mavis Montero Villalobos
Directora del Trabajo Final de Graduación




M.Sc. Paola Fuentes Schweizer
Asesora I



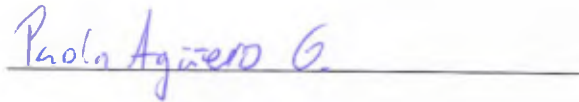
Dr. Eduardo Libby Hernández.
Asesor II



Dr. Jean Sanabria Chinchilla
Miembro del Tribunal



Dr. Juan José Araya Barrantes
Presidente del Tribunal



Paola Agüero Gamboa
Postulante

AGRADECIMIENTOS

Al concluir este proyecto me llena de alegría agradecer a las instancias de la Universidad de Costa Rica involucradas. Mi mayor agradecimiento al LabCultura-CICIMA, al Reforeta-INII, al IIArte, al CIPRONA, al CENIBiot, a la Escuela de Química y a la Vicerrectoría de Investigación. Gracias por el apoyo técnico, humano y económico brindado para el desarrollo del proyecto.

Deseo agradecer de manera especial al Archivo Nacional de Costa Rica, a su director Alexander Barquero Elizondo, al Jefe del Departamento de conservación don Marco Calderón Delgado, y demás miembros de la Institución. Gracias por su gran colaboración y disposición para ejecutar proyectos en pro del patrimonio documental costarricense.

Al Señor Carlos Pacheco Villalobos, restaurador del Archivo Nacional. A quien hoy puedo llamar mi amigo, gracias por el dinamismo y la gran disposición a colaborar.

A mi directora, la Dra. Mavis Lili Montero Villalobos, quien ha sido mi soporte y guía en esta etapa de la vida. Gracias por el acompañamiento, las enseñanzas y las experiencias compartidas. Mi cariño y admiración.

A la M.Sc. Paola Fuentes Schweizer, por su gran visión en el desarrollo de proyectos de investigación. Gracias por los años de amistad compartidos y por formar en mí una profesional en química.

Al Dr. Eduardo Libby Hernández, por sus aportes en la edición del proyecto.

Al Dr. Agustín F. Solano Arguedas, al Dr. Salomón Chaves Badilla, al Dr. Max Chavarría Vargas y a la M.Sc. Camila Hernández Murillo por los aportes científicos al proyecto, su consejo y acompañamiento.

A la Universidad de Costa Rica, por ampliar mi visión del mundo y brindarme nuevas oportunidades. Y a cada una de las profesoras, profesores y maestras que me han acompañado a lo largo de los años, por quienes guardo gran cariño.

Finalmente, agradezco a Dios por su ternura. A Papi, Mami, Vane, Rox, abuela, Adri, Andrés, Jenni, a cada uno de mis amigos y familiares por su cariño y apoyo en esta etapa de mi vida.

DEDICATORIA

En memoria de mi tía, Roxana Gamboa Solís, quien fue mi soporte y amiga.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	12
Antecedentes	12
Objetivos	16
Objetivo General	16
Objetivos específicos	16
Metodología.....	16
1. Muestreo	16
2. Técnicas de Caracterización	18
2.1. Fotografía multiespectral.....	18
2.2. Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	20
2.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (ATR-FTIF)	22
2.4. Microscopía de luz	23
2.5. Mediciones de pH.....	23
3. Desarrollo y aplicación de la propuesta de modelo de daño	24
4. Tratamiento de datos	25
4.1. Generación de bases de datos	25
4.2. Cuadros descriptivos	25
4.3. Pruebas t	25
4.4. Análisis de clústeres	26
4.5. Gráficos de correlación de Spearman	26
Capítulo 1	29
1. Descripción física de los documentos	29
1.1. Acta de la Independencia.....	29
1.2. Acta de los Nublados.....	31
1.3. Pacto de Concordia.....	34
2. Descripción del soporte de Papel de los documentos	35

2.1. Contexto histórico	35
2.2. Caracterización fisicoquímica del soporte de papel de los documentos.....	36
3. Descripción de las tintas de los documentos.....	44
3.1. Contexto	44
3.2. Caracterización fisicoquímica de las tintas presentes en los documentos	47
4. Descripción de los sellos de los documentos	56
4.1. Contexto histórico	56
4.2. Análisis histórico de los sellos presentes en los documentos	56
4.3. Caracterización fisicoquímica de los sellos presentes en los documentos	57
Capítulo 2	66
1. Estudio del deterioro	66
1.1. Factores que influyen en el deterioro	66
1.2. Mecanismos de deterioro.....	67
2. Propuesta de una escala de deterioro	70
2.1. Condición de las tintas y sellos.....	71
2.2. Condición microbiológica del soporte de papel	74
2.3. Condición física del soporte de papel.....	75
3. Aplicación de la escala de deterioro propuesta	76
3.1. Posición de los documentos en la escala de deterioro	76
3.2. Índices de: condición de las tintas, condición física del soporte de papel y condición microbiológica del soporte de papel.....	80
4. Validación de la escala de deterioro Propuesta	83
4.1. Nivel 2: página 2 derecho del Pacto de Concordia.....	83
4.2. Nivel 3: Página 13 reverso Pacto de Concordia	85
4.3. Nivel 4: Acta de los Nublados (folio 2).....	87
4.4. Nivel 5: Acta de los Nublados (folio 1).....	89
4.5. Nivel 6: Página 35 derecho del Pacto de Concordia.....	91

5. Relación de la composición de los documentos con el modelo de deterioro propuesto	93
1. Correlación entre la composición del papel y su deterioro.....	93
2. Correlación entre la composición de las tintas y su deterioro	95
3. Correlación entre la composición de los sellos y su deterioro.....	97
Conclusiones	100
Capítulo 1	100
Capítulo 2	102
Recomendaciones	104
Referencias	105
A. Anexos	112
A.1. Código Curvas de Calibración Hierro y Calcio	112
A.2. Cálculo de Incertidumbre de la extrapolación de las concentraciones de hierro y calcio en las curvas de calibración preparadas	113
A.3. Código para graficar los IRs en ggplot	114
A.4. Código para exportar la información de los cuadros	115
A.5. Código para generar el Heatmap	116
A.6. Código para generar los Corrplots	117
A.7. Fotografía multiespectral del Acta de la Independencia	118
A.8. Protocolo del Acta de la Independencia: Documento del LabCultura, IArte e INII para el Archivo Nacional de Costa Rica	121
A.9. Fotografías del Acta de la Independencia Antes y Después de la intervención	138

Índice de Figuras

Figura 0-1. Curva de calibración del hierro.....	21
Figura 0-2. Curva de calibración del calcio.....	21
Figura 0-3. Área bajo la curva de la Ka de la plata, Kb de la plata, Ka del cobre y Kb del cobre, esto para los seis días de medición 28 de febrero, 1, 2, 3, 5 y 6 de marzo de 2020.	22
Figura 1-1. Foto contraluz de la filigrana del Acta de la Independencia de Costa Rica.....	29
Figura 1-2. Folio 126 del Acta de la Independencia.....	30
Figura 1-3. Folio 127 del Acta de la Independencia.....	30
Figura 1-4. Fotografías contraluz, a la izquierda el sello de agua del folio 1 del Acta de los Nublados, a la derecha el sello de agua del folio 2 del Acta de los Nublados.....	31
Figura 1-5. Folio 1 del Acta de los Nublados.....	32
Figura 1-6. Folio 2 del Acta de los Nublados.....	33
Figura 1-7. Fotografía contraluz del sello de agua de los folios 2 (custodia), 13 (Escudo con cruz) y 35 (sol) del Pacto de Concordia, imágenes ordenadas de izquierda a derecha.....	34
Figura 1-8. Folios 1 reverso y 2 derecho del Pacto de Concordia.....	34
Figura 1-9. Estructura molecular de la celulosa, principal componente del algodón, tomado de Villegas 2020 ⁵⁶ ..	37
Figura 1-10. Espectros Infrarrojos con transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR) del a) Acta de la Independencia, b) Pacto de Concordia (página 3, este espectro coincide con el de las demás páginas), c) Acta de los Nublados (folio 2), y d) Acta de los Nublados (folio 1).....	38
Figura 1-11. Microscopía digital 200X del papel y tinta del Acta de los Nublados (folio 1).....	40
Figura 1-12. Microscopía digital 200X del papel y tinta del Acta de los Nublados (folio 2).....	40
Figura 1-13. Estructura del galeato férrico, tomado de Ponce 2016 ¹⁰	47
Figura 1-14. Fotografía multiespectral de las tintas del folio 127 del Acta de la Independencia, en orden de izquierda a derecha se muestra la fotografía visible (Vis) seguida de la infrarrojo (IR), la Infrarrojo de Color Falso (IRFC), la ultravioleta de reflectancia (UVR) y la ultravioleta de fluorescencia (UVF).	48
Figura 1-15. Heatmap con distancias Manhattan, agrupación con la función hclust bajo el método Ward.D2, para las tintas del Pacto de Concordia.....	55
Figura 1-16. Sello superior a la izquierda, sello inferior a la derecha, de la página 10 reverso del Pacto de Concordia	57
Figura 1-17. Fotografía multiespectral de los sellos del folio 126 del Acta de la Independencia, en orden de izquierda a derecha se muestra la fotografía visible (Vis) seguida de la infrarrojo de color de color falso (IRFC), la ultravioleta de reflectancia (UVR) y la ultravioleta de fluorescencia (UVF).....	58
Figura 2-1. Factores externos e internos que propician la propagación del deterioro, tomado del ICN ⁴⁴	66

Figura 2-2. Mecanismos químicos de deterioro de los documentos con tintas ferrogálicas, tomado del ICN ⁴⁴	67
Figura 2-3. Posición de las posibles reacciones de oxidación en la cadena de celulosa, tomado de Hellstöm 2014 como adaptación de Norimoto 2001 ⁶⁸	68
Figura 2-4. Aislamientos de hongos cultivados en A) Carboximetil Celulosa y B) Agar-Patata-Dextrosa recuperado del Acta de la Independencia de Costa Rica antes del tratamiento de restauración. Foto y análisis cortesía de Max Chavarría, Efraín Escudero, Sofía Vieto.....	69
Figura 2-5. Niveles de deterioro de las tintas ferrogálicas, tomado del ICN ⁴⁴	72
Figura 2-6. Escala para evaluar el deterioro de los documentos con tintas ferrogálicas, tomado del ICN ⁴⁴	73
Figura 2-7. Posición del Acta de la Independencia (folios 126 y 127) en la escala de deterioro generada.....	77
Figura 2-8. Posición del Acta de los Nublados (Folio 1 -A la izquierda, Folio 2 -A la derecha) en la escala de deterioro generada	78
Figura 2-9. Posición en la escala de deterioro generada de las páginas 35 derecho (Imagen de la izquierda, el folio de la derecha) y 1 reverso, 2 derecho (Imagen de la derecha, ambos folios) del Pacto de Concordia.	79
Figura 2-10. Fotografía de ultravioleta de reflectancia (arriba), ultravioleta de fluorescencia (al medio), visible (abajo) de los folios 1 reverso y 2 derecho del Pacto de Concordia.....	84
Figura 2-11. Fotografía de ultravioleta de reflectancia (arriba), ultravioleta de fluorescencia (al medio), visible (abajo) de los folios 13 reverso y 14 derecho del Pacto de Concordia.....	86
Figura 2-12. Fotografías multispectrales del Acta de los Nublados folio 2, a la izquierda la imagen visible, en el medio la imagen de ultravioleta de fluorescencia y a la derecha la ultravioleta de reflectancia.	88
Figura 2-13. Fotografías multispectrales del Acta de los Nublados folio 1, a la izquierda la imagen visible, en el medio la imagen de ultravioleta de fluorescencia y a la derecha la ultravioleta de reflectancia	90
Figura 2-14. Fotografía de ultravioleta de reflectancia (arriba), ultravioleta de fluorescencia (al medio), visible (abajo) de los folios 34 reverso y 35 derecho del Pacto de Concordia.....	92
Figura 2-15. Gráfico de correlación de Spearman del papel del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados (folios 1 y 2) y el Pacto de Concordia.	94
Figura 2-16. Gráfico de correlación de Spearman de las tintas del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados (folios 1 y 2) y el Pacto de Concordia.....	96
Figura 2-17. Gráfico de correlación de Spearman de los sellos inferiores del Acta de la Independencia y el Pacto de Concordia.....	99
Figura 0-1. Fotografía multispectral del folio 127 del Acta de la Independencia, arriba la imagen de ultravioleta de reflectancia, en el medio la fotografía de ultravioleta de fluorescencia y abajo la imagen visible.....	119
Figura 0-2. Fotografía multispectral del folio 127 del Acta de la Independencia, arriba la imagen de color falso de infrarrojo, abajo la imagen contraluz.....	120

Índice de Cuadros

Cuadro 0-1. Clasificación de las páginas de acuerdo con el color observado de las tintas. Las páginas mixtas contienen más de un color de tinta observado.....	17
Cuadro 0-2. Páginas analizadas en cada una de las categorías de color observado En tintas	17
Cuadro 0-3. Parámetros a, b y c de la ecuación de la curva de calibración de hierro y calcio, junto con sus respectivos errores estándar.....	21
Cuadro 1-1. Asignación de bandas del espectro infrarrojo para los papeles a base de algodón, basada en Hajji 2015 ⁴	39
Cuadro 1-2. Elementos cuantificables (C), no cuantificables (NC) y ausentes (A) en el papel del Acta de la Independencia (AI), el Acta de los Nublados folio 1 (N1), el Acta de los Nublados folio 2 (N2), y las 12 páginas muestreadas del Pacto de Concordia	41
Cuadro 1-3. Porcentaje en masa de hierro y calcio en el papel del Acta de la Independencia (AI), Acta de los Nublados folio 1 (N1), Acta de los Nublados folio 2 (N2), y el Pacto de Concordia.	42
Cuadro 1-4. pH del Acta de la Independencia y el Acta de los Nublados (folios 1 y 2).....	43
Cuadro 1-5. Rangos de pH de las 35 hojas del Pacto de Concordia.....	43
Cuadro 1-6. Color de las tintas de acuerdo al polifenol dominante en la receta, basado en Hidalgo 2018 ¹¹	45
Cuadro 1-7. Elementos cuantificables (C), no cuantificables (NC) y ausentes (A) en las tintas del Acta de la Independencia (AI), el folio 1 del Acta de los Nublados (N1), el Folio 2 del Acta de los Nublados (N2) y 24 páginas elegidas al azar del Pacto de Concordia.	50
Cuadro 1-8. Porcentaje de Hierro y Calcio en las tintas del Acta de la Independencia (AI), Acta de los Nublados folio 1 (N1), Acta de los Nublados folio 2 (N2) y 24 páginas elegidas al azar del Pacto de Concordia	51
Cuadro 1-9. Pruebas t entre la concentración de hierro y calcio en las áreas entintadas y el papel.	53
Cuadro 1-10. Elementos cuantificables (C), no cuantificables (NC) y ausentes (A) en los sellos del Acta de la Independencia (AI) y las 6 páginas muestreadas del Pacto de Concordia.....	59
Cuadro 1-11. Porcentaje en masa de hierro y calcio en los sellos del Acta de la Independencia (AI) y el Pacto de Concordia.	61
Cuadro 1-12. Pruebas t para la concentración de hierro y calcio entre el sello superior y el sello inferior, y entre las áreas selladas y el papel	62
Cuadro 2-1. Parámetros considerados para evaluar la condición de tintas y sellos en el documento, la escala de estos parámetros y su peso en el modelo.....	71
Cuadro 2-2. Parámetros considerados para evaluar la condición microbiológica del soporte de papel. la escala de estos parámetros y su peso en el modelo.....	74

Cuadro 2-3. Parámetros considerados para evaluar la condición física del soporte de papel, la escala de estos parámetros y su peso en el modelo.....	75
Cuadro 2-4. Posición de las 35 páginas reverso y 35 páginas vuelto del Pacto de Concordia en la escala de deterioro generada	80
Cuadro 2-5. Índices de: condición de las tintas, condición física del soporte de papel y condición microbiológica del soporte de papel para el Acta de la Independencia y los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados.	81
Cuadro 2-6. Índice condición de tintas de las 35 páginas derecho y 35 páginas reverso del Pacto de Concordia ...	82
Cuadro 2-7. Índice condición microbiológica del soporte de papel de las 35 páginas derecho y 35 páginas reverso del Pacto de Concordia.....	82
Cuadro 2-8. Índice condición física del soporte de papel de las 35 páginas derecho y 35 páginas reverso del Pacto de Concordia.....	83

RESUMEN

En el año 2021, Costa Rica celebra 200 años como república independiente. En conmemoración de este evento se realiza la evaluación del estado de conservación de tres documentos de 1821: el Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia. En este trabajo se emplean técnicas físico-químicas de carácter no destructivo, con el fin de responder cuál es la composición de los papeles, tintas y sellos que constituyen estos documentos, y su vinculación con el estado general de las obras. Se espera que este trabajo pueda dar una guía para la conservación de estos documentos.

ANTECEDENTES

Múltiples documentos de importancia histórico-cultural se han caracterizado en diferentes partes del mundo. Sin embargo, dada la vinculación histórica con el proyecto propuesto, el estudio de Ruvalcaba et al.¹ constituye el principal precedente a nivel latinoamericano. En el estudio no destructivo del Acta de Independencia del imperio mexicano de 1821 se emplea imágenes multiespectrales y fluorescencia de rayos X (XRF) para el estudio de tintas. Para el análisis del papel se utiliza Raman y XRF. Otro estudio donde se da una caracterización completa de papeles, aditivos y tintas es la caracterización mediante Raman de algunos documentos sardos de los siglos XIV-XVI, de Chiriu et al.², en él se caracteriza “La Divina Comedia”, la “Carta De Logu” y otros documentos valiosos de los siglos XV y XVI.

Previo al proceso de restauración de un documento es importante realizar una evaluación del deterioro y conocer la composición del soporte de papel y tintas. González³ aborda la primera de estas tareas. En el diagnóstico del estado de conservación de los libros patrimoniales del siglo XIX de la Biblioteca Pública Provincial “Rubén Martínez Villena” de La Habana se documenta el estado de conservación de algunas de las colecciones más valiosas de esta biblioteca. En este estudio se realiza un muestreo aleatorio estratificado y el daño se clasifica en: soporte amarillento, soporte quebradizo, manchas, roturas, dobleces, suciedad, tintas pálidas, tintas con corrosión y deterioro biológico. Este estudio se basa únicamente en observaciones *in situ*; sin embargo, para este proyecto se propone emplear

la fotografía multiespectral como base para la clasificación de las marcas de deterioro de los documentos de interés.

Para estudiar el soporte de papel se han empleado múltiples técnicas. En el estudio de manuscritos marroquíes de los siglos XVI, XVII y XVIII, de Hajji et al.⁴, se emplea resonancia magnética nuclear de carbono 13 con polarización cruzada bajo giro en ángulo mágico (¹³C CP-MAS NMR), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR FT-IR) y difracción de rayos X (XRD) para caracterizar la estructura orgánica del papel. Para el estudio de los aditivos del papel se emplea espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y microscopía electrónica de barrido (SEM). En el estudio de Chiriu et al.⁵ se evalúa el proceso de degradación del papel a partir de espectros de Raman y se plantea un modelo cinético para la hidrólisis de la celulosa. Mientras que, Hajji y colegas^{6,7} emplean ATR FT-IR para definir las rutas de degradación de la celulosa y estudiar los aditivos del papel. En el caso del trabajo de Trafela et al.⁸ se determina el grado de polimerización del papel, el contenido de aluminio, cenizas, lignina y el pH del papel por métodos destructivos. Posteriormente, se relacionan estos parámetros con las señales de los espectros de ATR FT-IR.

El Acta de la Independencia de Costa Rica, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia fueron redactados en el siglo XIX. Las tintas más comunes durante este periodo histórico fueron las tintas ferrogálicas. El estudio de estas tintas ha cobrado mucho interés pues con el paso del tiempo las áreas entintadas son víctimas de corrosión, lo que puede llevar a la pérdida documental. La Oficina Nacional del Patrimonio Cultural del Ministerio de Educación, Cultura y Ciencia de Holanda, establece protocolos para la restauración de documentos con tintas ferrogálicas.⁹ Es por ello que resulta importante la identificación y caracterización de estas tintas; a fin de entender las reacciones que llevan al deterioro y escoger un protocolo de restauración adecuado para los documentos que las contienen.

En términos generales, las tintas ferrogálicas se preparan a partir de sulfato de hierro(II), ácidos gálicos o tánicos, resinas, agentes emulsificantes y dispersantes.¹⁰ En el trabajo de Hidalgo et al.¹¹ se sintetizan tintas ferrogálicas a partir de diferentes recetas medievales y se documentan los corrimientos de Raman característicos de este tipo de tintas. Lee y colegas^{12,13} emplean Raman para la identificación de tintas ferrogálicas en documentos de los siglos XII, XVIII, XIX y XX. En la investigación de Ponce et al.¹⁰ se sintetiza galato de hierro(III) y se realiza la elucidación estructural mediante espectroscopia infrarroja, Raman, difracción de rayos X, espectroscopia foto electrónica de rayos X y espectroscopia de

Mössbauer. Además, se estudian tintas ferrogálicas presentes en un manuscrito de George Washington. En el trabajo de Thomas et al.¹⁴ se estudian las tintas ferrogálicas mediante XRF y HPLC-PCA (cromatografía líquida de alta resolución con análisis de componentes principales). Mientras que, en la investigación de García et al.¹⁵ se estudian estas tintas exclusivamente mediante XRF y se relaciona la composición con la proveniencia geográfica y el deterioro.

Las técnicas empleadas en este proyecto serán ATR FT-IR, XRF e imágenes multiespectrales. Si bien el Raman aporta información valiosa tanto para el estudio de tintas como de papel, no formará parte del proyecto, pues el equipo portátil no tiene la sensibilidad necesaria para esta tarea. ¹³C CP-MAS, NMR, ICP-AES, HPLC-PCA y los protocolos propuestos por Trafela et al.⁸ no se pueden emplear en el contexto del proyecto por tratarse de técnicas destructivas. Mientras que, en el caso de XRD y SEM, no se cuenta con equipos portátiles.

El procedimiento de imágenes multiespectrales permite identificar pigmentos y tintas importantes en la historia del arte, a partir de fotografías en diferentes zonas del espectro e imágenes de color falso¹⁶. La identificación de tintas ferrogálicas por este medio se basa en que estas tintas son invisibles en el infrarrojo, rojas-púrpuras en la imagen de color falso¹⁷ y muy oscuras en el UV¹. El daño por oxidación se reconoce por la presencia de zonas negras en la imagen de color falso¹⁷. Estas tintas han sido identificadas de este modo por Havermans et al.¹¹, Ruvalcaba et al.¹, Havermans et al.¹⁸, entre otros. Esta técnica ha sido utilizada en otras piezas de patrimonio cultural como la Madonna y el niño de la colección Igels en Suecia¹⁹; la Resurrección de Cristo de Andrea Mantegna y la Crucifixión de Viterbo de Miguel Ángel²⁰; objetos arqueológicos griegos²¹; pinturas del periodo prehispánico, murales, cerámicas y documentos del siglo XX en México²²; entre muchos otros.

La fluorescencia de rayos X resulta especialmente útil, pues permite determinar la composición elemental de las tintas y los aditivos del papel. Esta técnica tiene su fundamento en el efecto fotoeléctrico, donde un átomo es bombardeado por rayos X de alta energía ocasionando la expulsión de un electrón de las capas más cercanas al núcleo. Esto ocasiona una vacante en la capa interna, la cual es ocupada por un electrón de un nivel energético superior. Cuando esto ocurre se emite un fotón de fluorescencia, cuya energía es la diferencia entre el electrón y el nivel energético donde se encontraba la vacante. Cada elemento cuenta con diferentes transiciones energéticas, por lo que cada elemento genera un patrón único que permite su identificación²³.

La principal herramienta para el estudio del soporte de papel en este proyecto será el espectro infrarrojo. Esta técnica tiene su origen en los fotones de la región infrarroja, que son absorbidos por transiciones entre dos niveles vibracionales de una molécula en estado basal²⁴. El infrarrojo resulta particularmente útil dada la naturaleza orgánica de la muestra. Además, aporta información respecto a los aditivos del papel. Los aditivos generalmente son sulfatos o carbonatos, ya sea de calcio, bario o magnesio⁶.

El Acta de los Nublados, el Acta de la Independencia de Costa Rica y el Pacto de Concordia son piezas esenciales del patrimonio documental de nuestra nación. Estos son los únicos documentos que existen en Costa Rica para respaldar el proceso de Independencia. Por esta razón resulta necesario preservarlos y protegerlos ya que cualquier amenaza constituiría una gran pérdida para la nación y para la región²⁵. Hasta la ejecución de este trabajo no se contaba con una evaluación del estado de conservación de estos documentos. Se desconocía la composición del soporte de papel y tintas. Además, no se contaba con un protocolo de conservación y restauración especial para ellos.

Durante años, en nuestro país, la conservación ha estado en manos de profesionales de las humanidades y restauradores técnicos. Es necesario que los profesionales de ciencias básicas nos involucremos de manera más dinámica en esta área, para enfrentar los retos desde el método científico, sin perder de vista la experiencia de los restauradores empíricos y profesionales de diversas áreas del conocimiento²⁶. Es por ello que se plantea hacer una evaluación del estado de deterioro del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia con motivo de la celebración del bicentenario de la Independencia de Costa Rica. Se espera que este trabajo dé una guía para la futura restauración y conservación de los documentos.

El presente trabajo está compuesto por dos capítulos. En el primero de ellos se realiza una descripción de los documentos a nivel físico, posteriormente se describe la composición del soporte de papel, sus sellos y tintas. En el segundo capítulo se propone un modelo para evaluar el deterioro de los documentos. Este instrumento es aplicado a partir de la observación *in situ* bajo luz visible y luz ultravioleta. Los resultados son contrastados con la fotografía multiespectral de los documentos. Finalmente, se realizan gráficas de correlación de Spearman con el fin de relacionar la composición de los documentos con los índices de deterioro del modelo propuesto.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el estado de deterioro del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia mediante la caracterización del papel y tintas que componen estos documentos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Clasificar las marcas de deterioro de los documentos a partir de fotografía multiespectral y observaciones *in situ*.
- Caracterizar el soporte de papel del Acta de la Independencia de Costa Rica, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia mediante mediciones de pH, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada y fluorescencia de rayos X.
- Caracterizar las tintas del Acta de la Independencia de Costa Rica, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia mediante fotografía espectral y fluorescencia de rayos X.

METODOLOGÍA

1. MUESTREO

En el presente proyecto, se analizan el Acta de los Nublados, el Acta de la Independencia y el Pacto de Concordia. El Acta de los Nublados consta de dos pliegos, cada uno de ellos una copia original; el Acta de la Independencia está constituida por las páginas 126 reverso, 127 derecho y 127 reverso del libro de Actas del ayuntamiento de Cartago de 1821; y El Pacto de Concordia cuenta con 35 páginas por ambos lados.

Se realiza un muestreo aleatorio estratificado de los documentos descritos. Dada la extensión del Acta de la Independencia y el Acta de los Nublados todas las páginas son analizadas. En el caso del Pacto de Concordia se analiza el soporte de papel en 12 hojas elegidas al azar. Se analizan las páginas 2, 3, 6, 10, 13, 14, 15, 19, 24, 27, 33 y 35. Los dos sellos de la corona española presentes en el enunciado de la

página se analizan en 6 hojas elegidas al azar. Se analizan las páginas 2, 6, 13, 14, 27 y 35. La tinta de los textos se analiza en 27 páginas elegidas de manera aleatoria y estratificadas por color. El Cuadro 0-1 muestra la clasificación de las páginas del Pacto de Concordia de acuerdo con su color observado. El Cuadro 0-2 indica las páginas que se analizaron. En cada página se analizan entre 2 y 5 puntos de acuerdo con las fichas de muestreo disponibles en:

<https://drive.google.com/drive/folders/1KarAPajxAIL2M4gAOGHI5sqNxQCZbWQY?usp=sharing>

En total se realizan 26 mediciones de papel, 42 mediciones de sellos y 131 mediciones de tintas. El criterio de muestreo fue analizar como mínimo la raíz cuadrada del tamaño de la muestra, en aquellas muestras menores o iguales a 10 objetos, se analizan la totalidad de los objetos.

CUADRO 0-1. CLASIFICACIÓN DE LAS PÁGINAS DE ACUERDO CON EL COLOR OBSERVADO DE LAS TINTAS. LAS PÁGINAS MIXTAS CONTIENEN MÁS DE UN COLOR DE TINTA OBSERVADO.

Categoría de tinta	Páginas incluidas en la categoría
Naranja	1D, 1R, 2R, 5R, 7R, 8D, 9R, 10R, 16D
Dorado	3D, 3R, 4D, 4R, 9D, 13R, 14D, 14R, 15D, 15R, 17R
Dorado-Plateado	11D, 11R, 12D, 12R, 29R, 30D, 30R, 31D, 31R, 33D, 33R, 34D, 34R
Negro	Desde la 18R hasta la 29D
Mixtas	2D, 5D, 6D, 6R, 7D, 8R, 10D, 13D, 16R, 17D, 18D, 32D, 32R, 35D

CUADRO 0-2. PÁGINAS ANALIZADAS EN CADA UNA DE LAS CATEGORÍAS DE COLOR OBSERVADO EN TINTAS

Categoría de tinta	Páginas analizadas
Naranja	1D, 1R, 2R, 5R, 7R, 8D, 9R, 10R, 16D
Dorado	3R, 9D, 14R, 15R
Dorado-Plateado	11D, 12D, 30R, 34R
Negro	18R, 20D, 23R, 26D, 27D
Mixtas	2D, 13D, 32D, 35D

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación, se describan las técnicas de caracterización empleadas en el proyecto

2.1. FOTOGRAFÍA MULTIESPECTRAL

Para la fotografía multiespectral se empleó una cámara Nikon D7200 modificada por Lifepixel. Se tomaron fotografías en el espectro visible (Vis), infrarrojo (IR), ultravioleta de fluorescencia (UVF) y ultravioleta de reflectancia (UVR). Adicionalmente, se generaron imágenes de infrarrojo de color falso (IRFC). Esto para el Acta de la Independencia, los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados y las 35 páginas del Pacto de Concordia. Las imágenes se pueden encontrar en el siguiente enlace:

<https://drive.google.com/drive/folders/1nThelI27dWnslXaOoFeJ59qkZrwZNSMTD?usp=sharing>

Para las fotografías visibles se empleó el equipo de iluminación SAVAGE 500W LED STUDIO LIGHT KIT R. Las condiciones de la cámara empleadas son las siguientes: apertura f/8, tiempo de exposición 1/5s, ISO 200, distancia focal 50mm. Además, se realizaron calibraciones de color con el estándar “ColorChecker”²⁷. Para ello, en el programa “colorchecker Camara calibration”²⁸ se creó el perfil de color para la cámara e iluminación empleadas. En el programa Adobe Photoshop²⁹ se le aplicó este perfil de color a la totalidad de las fotografías. Finalmente, a las fotografías se les aplicó un contraste de 78, brillo -26, y la exposición se ajustó de tal forma que el blanco del fondo en todas las fotografías fuese igual al de la página 1D del Pacto de Concordia. Las condiciones particulares de cada fotografía se detallan en los archivos .xmp, presentes en el enlace:

https://drive.google.com/drive/folders/1ExkoZtjqGZZJ_gpOuvW5RqRd2iOpQ7bu?usp=sharing

Las fotografías visibles resultan útiles para medir el color de las tintas, sellos y papeles, y asociar el color con otros parámetros como pH, composición o deterioro. Se emplea del programa Adobe Photoshop para medir el color de los puntos especificados en las fichas de muestreo (ver sección 1. **Muestreo**). El color se mide en el sistema CIE $L^*a^*b^*$. Donde el parámetro L^* representa la luminosidad desde cero (negro) a 100 (blanco), a^* y b^* son coordenadas cromáticas: a^* representa el color rojo (positivo) y el color verde (negativo), mientras que b^* es el color amarillo (positivo) y el azul (negativo). Adicionalmente, las fotografías visibles brindan un diagnóstico del deterioro en término de rasgaduras, intervenciones, manchas, etc.

Para las fotografías infrarrojas se emplea el mismo equipo de iluminación de la fotografía visible, haciendo cambio por bombillos de tungsteno. Las condiciones de la cámara son las siguientes: apertura f/8, tiempo de exposición 1/5s, ISO 200, distancia focal 50mm. La edición de las fotografías se realiza en Adobe Photoshop, en este programa se selecciona el modo escala de grises y se aumenta el brillo a 100. La fotografía infrarroja permite revelar la respuesta de las tintas respecto a la radiación infrarroja y clasificarlas en transparentes o absorbentes de esta radiación¹⁹.

A partir de la fotografía visible y la fotografía infrarroja se genera la fotografía de infrarrojo de color falso (IRFC). Para ello, se emplea el programa Adobe Photoshop. En el canal correspondiente al rojo se coloca la información de la fotografía infrarrojo. En el canal del verde se coloca el rojo y en el canal del azul se coloca el verde, ambos de la fotografía visible. La fotografía IRFC hace más notorias las diferencias de color y facilita la diferenciación de tintas²².

Las fotografías UVR y UVF permiten diagnosticar manchas de humedad, problemas de orden biológico como colonias de hongos, e identificar porciones de tinta fuera de la línea de escritura. Para las fotografías de ultravioleta de fluorescencia (UVF) y ultravioleta de reflectancia (UVR) se emplea el mismo equipo de iluminación de la fotografía visible, haciendo cambio por bombillos CFL de luz UV de 20 W. Las condiciones de la cámara fueron las siguientes: apertura f/8, tiempo de exposición 5.00 s, ISO 200, distancia focal 50mm. Las fotografías se editaron de tal forma que el blanco del fondo fuese equivalente entre las fotografías. Las condiciones se detallan en los archivos .xmp, presentes en el enlace:

<https://drive.google.com/drive/folders/1nThel27dWnslXaOoFeJ59qkZrwZNSMTD?usp=sharing>

Adicionalmente, se toman fotografías contraluz con el fin de documentar los sellos de agua presentes en los documentos (Figura 1-1, Figura 1-4 y Figura 1-7). Para tomar las fotografías contraluz se coloca el documento contra una pantalla de luz blanca. Las condiciones de la cámara son las siguientes: apertura f 11, tiempo de exposición 1/5s, ISO 200, distancia focal 50mm. La edición de las fotografías se realiza en Adobe Photoshop, en este programa se aplica un filtro de rojo profundo al 43 %, se aumenta el contraste a 78 y se disminuye el brillo a -25.

2.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)

La fluorescencia de rayos X permite determinar la composición elemental de las tintas, sellos y aditivos del papel. Para esta técnica, las mediciones se realizan en los puntos especificados en las fichas de muestreo (ver sección 1. **Muestreo**). Se emplea el equipo portátil de fluorescencia de rayos X “Elio” de la compañía XGlab. Este equipo se opera con una resolución de energía de 140 eV medida en la línea $K\alpha$ del Manganeso. Se emplea un detector de deriva de silicio (SDD) con un área activa de 25 mm², el haz de fluorescencia se encuentra posicionado a 63.5°, con un ángulo incidente de 90°, y una distancia entre la muestra y el detector de 14 mm. La corriente se ajusta a 80 μ A, el voltaje a 50 KV y el tiempo de medida es de 300 s. En el siguiente enlace se muestran los archivos .MCA obtenidos:

<https://drive.google.com/drive/folders/15ddHJNFO8ymIdOPkN6Tq3bp8UBN0UgNQ?usp=sharing>

Los datos se analizan mediante el software XRS-FP2 de CrossRoads Scientific³⁰, bajo las condiciones de radio señal-ruido 0.5 y tolerancia para identificación de las señales del 60 %. Las señales se dividen en “Ausentes”, debajo del límite de detección del software bajo las condiciones de señal ruido y tolerancia establecidas; “No.Cuantificables”, por encima del límite de detección pero debajo del límite de cuantificación del software; y “Cuantificables”, por encima del límite de cuantificación del software.

Se genera una base de datos que incluye los siguientes elementos: hierro (en la línea $K\alpha$), calcio (línea $K\alpha$), zinc (línea $K\alpha$), potasio (línea $K\alpha$), azufre (línea $K\alpha$), cloro (línea $K\beta$), plomo (línea $L\alpha$), cobre (línea $K\alpha$), manganeso (línea $K\alpha$), silicio (línea $K\alpha$) y bismuto (línea $K\alpha$). Para cada una de las mediciones se indica si cada uno de los elementos mencionados están ausentes, no cuantificables o cuantificables. Para los elementos cuantificables se indica el área bajo la curva integrada mediante el programa XRS-FP2. Para el hierro y al calcio se construyen curvas de calibración, de tal manera que las áreas bajo la curva son cambiadas por concentración en porcentaje en masa de estos elementos.

Para la cuantificación de hierro y calcio se emplean los patrones NIST 70b³¹, 88b³², 688³³ y 99b³⁴. Se realizan 4 mediciones de cada patrón. Con el programa XRS-FP2 se integran las áreas bajo la curva. Con el programa R³⁵ se generan curvas de “porcentaje en masa” (valor certificado en la ficha técnica NIST) vs “área bajo la curva para la línea $K\alpha$ del elemento”. Se emplearon los paquetes ggplot2³⁶ y readr³⁷, el anexo 1 muestra el código utilizado. La Figura 0-1 muestra la curva de calibración del hierro, mientras que la Figura 0-2 muestra la curva de calibración del calcio.

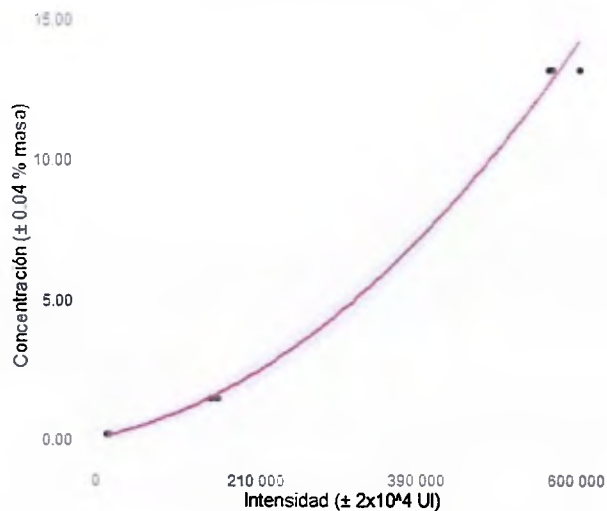


FIGURA 0-1. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL HIERRO

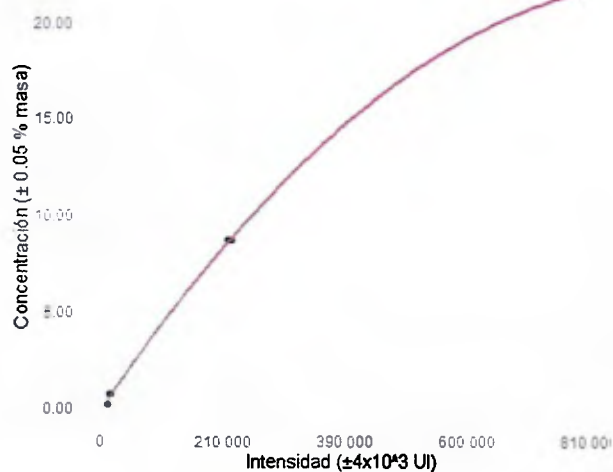


FIGURA 0-2. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL CALCIO

Tanto para el hierro, como para el calcio, se realiza un ajuste polinomial de grado 2. Esto bajo la ecuación: “Cn (% en masa) = a * Área bajo la curva + b (Área bajo la curva)² + c”. El Cuadro 0-3 muestra el valor de los parámetros “a”, “b” y “c” para el hierro y el calcio, junto con su error estándar asociado. A partir de estas ecuaciones se extrapola la concentración de hierro y calcio en las muestras.

CUADRO 0-3. PARÁMETROS A, B Y C DE LA ECUACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE HIERRO Y CALCIO, JUNTO CON SUS RESPECTIVOS ERRORES ESTÁNDAR

Elemento	a	Error std. a	b	Error std. b	c	Error std. c
Fe	5.842 x10 ⁻⁶	2.136x10 ⁻⁶	2.92x10 ⁻¹¹	3.479x10 ⁻¹²	0.02324	0.1421
Ca	4.684 x10 ⁻⁵	4.874 x10 ⁻⁷	-2.462 x10 ⁻¹¹	5.971 x10 ⁻¹³	-0.1293	0.04471

Las mediciones de XRF se realizan entre el 28 de febrero al 3 de marzo de 2020, antes de empezar cada periodo de medición, se mide una misma muestra que contiene plata y cobre, a fin de verificar que la calibración de energía y las áreas bajo la curva se mantengan constantes a lo largo del tiempo. La Figura 0-3 muestra la variación de las áreas bajo la curva del cobre y la plata a través de los 7 días de medición.

Para la Ka de la plata se obtiene un coeficiente de variación del 1.9 %, para la Kb 1.4 %, para la Ka del cobre 7.4 % y para la Kb del cobre 6.6 %.

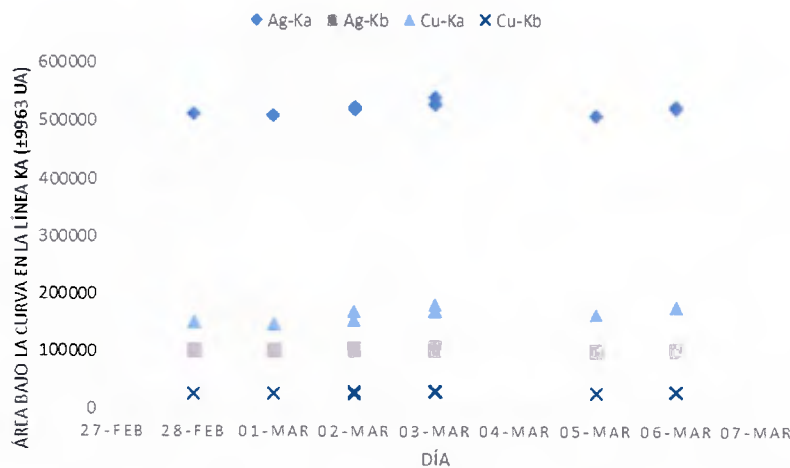


FIGURA 0-3. ÁREA BAJO LA CURVA DE LA KA DE LA PLATA, KB DE LA PLATA, KA DEL COBRE Y KB DEL COBRE, ESTO PARA LOS SEIS DÍAS DE MEDICIÓN 28 DE FEBRERO, 1, 2, 3, 5 Y 6 DE MARZO DE 2020.

En el caso del hierro el coeficiente de variación para las áreas bajo la curva de los patrones NIST oscila entre el 1.1 % y el 3.2 %. Para el calcio este coeficiente de variación oscila entre el 0.6 % y el 2.6 %. La incertidumbre de las áreas bajo la curva de las muestras de hierro y calcio se calcula a partir del coeficiente de variación del patrón NIST cuya área bajo la curva sea más cercana a la muestra. La incertidumbre de la concentración en porcentaje en masa se calcula como una incertidumbre combinada de las operaciones involucradas en la extrapolación. Para ello se emplea el paquete *ScientificErrorAnalysis* del programa maple 17³⁸ (ver código en el anexo 2). Finalmente, se multiplica por $k=2$ para obtener una incertidumbre expandida con un 95 % de confianza bajo una distribución normal.

2.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIF)

En esta investigación se miden los espectros infrarrojos del Acta de la Independencia (14 mediciones), el Acta de los Nublados folio 1 (26 mediciones), el Acta de los Nublados folio 2 (22 mediciones) y las 35 páginas del Pacto de Concordia (162 mediciones). La colección completa de espectros se puede encontrar en el siguiente enlace:

https://drive.google.com/drive/folders/1AW8AUNQ3p2r66RJJl_s5-R5OO6tueb15?usp=sharing

Los espectros incluyen zonas de papel limpio, zonas de *foxing*, zonas de tintas, zonas de corrosión de tintas y sellos. Para efectos de este trabajo el análisis se limita a determinar el sustrato orgánico del papel. La información obtenida se contrasta con la base de datos de infrarrojos *lisa.chem*, del Instituto de Química de la Universidad de Tartu en Estonia³⁹ y registros históricos sobre la composición del papel de la época. Sin embargo, la colección de espectros generada constituye un punto de partida para futuras investigaciones.

Los espectros se obtienen en el modo de reflectancia total atenuada del espectrofotómetro infrarrojo portátil BRUKER ALPHA II, con un accesorio ATR de platino y un cristal de diamante monolítico. Los espectros son tomados con una resolución de 4 cm^{-1} , en un rango de frecuencia entre 400 y 4000 cm^{-1} . Cada espectro está formado por un promedio de 66 escaneos. Los espectros generados son tratados mediante el programa R con el paquete *ggplot2*³⁶, el anexo 3 muestra el código empleado.

2.4. MICROSCOPIA DE LUZ

Para mostrar el estado de los documentos a nivel microscópico se toman fotos con el microscopio digital portátil “500X Professional Handheld LCD Digital Microscope 3”, tanto de las fibras del papel como de tintas y regiones de interés. Posteriormente se les añade la escala a las fotografías por medio del software “PortableCapture”. La colección de fotografías puede encontrarse en el siguiente enlace:

https://drive.google.com/drive/folders/1K6ogz_XA2t7I6n9azA9O3fTWcq_cR6dW?usp=sharing

2.5. MEDICIONES DE pH

Se mide el pH del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados (folios 1 y 2), y las 35 páginas del Pacto de Concordia. Se realiza 1 medición por hoja, pues cada medición introduce humedad en el documento, por lo que se reduce al mínimo el número de mediciones. Se emplea un pHmetro Hanna hi 99171 y se sigue la norma TAPPI T 529 Om-14⁴⁰ para la medición del pH de superficie. El pH de cada folio puede encontrarse en el siguiente enlace:

<https://drive.google.com/file/d/1Gyv78n4sM9CY9PPXxvZ40QPYZhKwRjr5/view?usp=sharing>

3. DESARROLLO Y APLICACIÓN DE LA PROPUESTA DE MODELO DE DAÑO

Para evaluar el deterioro de los documentos se propone un modelo de daño. A la condición de las tintas y sellos se le asigna un peso del 35 %, a la condición microbiológica del soporte de papel se le asigna un peso del 35 % y a la condición física del soporte de papel se le asigna un 30 %. El Cuadro 2-1 muestra los parámetros considerados al evaluar la condición de tintas y sellos. El Cuadro 2-2 muestra los parámetros involucrados al evaluar la condición microbiológica del soporte de papel. Finalmente, el Cuadro 2-3 muestra los parámetros involucrados al evaluar la condición física del soporte de papel.

Cada parámetro tiene una escala y un peso. El valor mínimo de la escala equivale al peso mínimo (0 %), mientras que el valor máximo en la escala equivale al peso máximo. El peso de los valores medios de la escala se calcula por extrapolación, al realizar un ajuste lineal entre el valor mínimo de la escala-peso mínimo, y el valor máximo de la escala-peso máximo.

Para obtener el índice de deterioro del modelo propuesto se realiza la sumatoria de pesos de todos los parámetros involucrados en el modelo. El resultado es un índice del 0 al 10. Adicionalmente, se calcula el índice de condición de las tintas, el índice de condición microbiológica del soporte de papel, y el índice de condición física del soporte de papel. Para calcular estos índices se hace la sumatoria de los pesos de los parámetros involucrados en la condición de tintas y sellos, condición microbiológica del soporte de papel, o condición física del soporte de papel, según corresponda. Posteriormente se reajusta la escala para generar un índice del 1 al 5. Donde 1 significa muy bien, 2 bien, 3 intermedio, 4 mal, 5 muy mal.

Para el Acta de la Independencia (reverso y vuelto del folio), los dos folios del Acta de los Nublados (reverso y vuelto) y los 35 folios del Pacto de Concordia (reverso y vuelto), se evalúan los parámetros involucrados en el modelo de deterioro propuesto. Esto a partir de la observación in situ bajo luz visible y luz ultravioleta. Se realiza la sumatoria de los pesos y se calcula: el índice de deterioro según el modelo de daño propuesto, el índice de condición de las tintas, el índice de condición microbiológica del soporte de papel, y el índice de condición física del soporte de papel. La base de datos generada puede encontrarse en el siguiente enlace:

<https://drive.google.com/file/d/1bxcTYbigYsv4W2u1lYxKHe1et58M25Fz/view?usp=sharing>

La asignación de índice de deterioro según el modelo de daño propuesto se contrasta con la apariencia de los documentos en la fotografía multiespectral. A partir de la fotografía multiespectral se

diagnostican daños en los documentos, y se justifica la posición de 5 folios en la escala de deterioro propuesta.

4. TRATAMIENTO DE DATOS

4.1. GENERACIÓN DE BASES DE DATOS

Se generan 2 bases de datos, una de valores discretos y otra de valores continuos. La base de datos de valores continuos incluye: concentración de hierro; concentración de calcio; área bajo la curva de zinc, potasio, azufre, cloro y plomo; parámetros de color L^* , a^* , b^* ; y pH. La base de datos discreta incluye los parámetros de deterioro evaluados, los índices de deterioro y la indicación si los elementos Fe, Ca, Zn, K, S, Cl, Pb, Cu, Mn, Si y Bi se encuentran ausentes, no cuantificables o cuantificables. Los puntos considerados para la construcción de estas bases de datos son los indicados en las fichas de muestreo (ver sección 1. **Muestreo**). Las bases de datos pueden encontrarse en el siguiente enlace:

<https://drive.google.com/drive/folders/1OvI-A3FY-1yLCqIqIV4YFH5e5PveO9Rf?usp=sharing>

4.2. CUADROS DESCRIPTIVOS

Las mediciones se categorizan en: papeles, tintas y sellos. Para cada categoría se generan cuadros descriptivos, indicando los elementos cuantificables, no cuantificables o ausentes. Adicionalmente, se generan cuadros con los promedios de hierro y calcio, con sus respectivas incertidumbres y desviaciones estándar. Adicionalmente, se confeccionan cuadros indicando el rango de pH de cada una de las páginas de los documentos. Los cuadros son generados mediante el programa R con los paquetes `readr`³⁷, `dplyr`⁴¹ y `ggpubr`⁴², el anexo 4 muestra el código empleado.

4.3. PRUEBAS T

Se realizan pruebas t de dos colas para determinar si existe diferencia estadísticamente significativa entre la concentración promedio de hierro (o calcio) entre el papel y los sellos (o las tintas). En aquellos casos que la diferencia entre los promedios es estadísticamente significativa, se realizan pruebas t de una cola para determinar si la concentración promedio de hierro (o calcio) es significativamente mayor en las tintas (o sellos) que en el papel. Adicionalmente se realizan pruebas t de dos colas entre el sello superior y el sello inferior a fin de determinar si la diferencia en el promedio de concentración de hierro (o calcio) entre

el sello superior o inferior es estadísticamente significativa. Las pruebas permiten diferenciar si un elemento es un aditivo del papel o forma parte de la composición de una tinta (o sello). Además, permite diferenciar si el sello superior se diferencia en composición respecto al sello inferior. Las pruebas t se realizan mediante la calculadora online Social Science Statistics⁴³, a un nivel de confianza del 95%.

4.4. ANÁLISIS DE CLÚSTERES

Se realiza la agrupación de las tintas del Pacto de Concordia a partir de su composición elemental, coordenadas de color, pH e índice de deterioro de las tintas según el ICN⁴⁴. Para realizar esta agrupación se parte los datos de las bases de valores discretos y valores continuos (descritas en la sección 4.1. Generación de bases de datos). Se emplea el programa R con los paquetes readr³⁷, dplyr⁴¹, viridis⁴⁵ y pheatmap⁴⁶. El código utilizado se muestra en el anexo 5.

Para realizar la agrupación en clusters se calculan las distancias de Manhattan. La distancia de Manhattan entre dos puntos $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ e $y = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ en el espacio n-dimensional es la suma de las distancias en cada dimensión. Es decir,⁴⁷

$$d(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{i=1}^n |x_i - y_i|. \quad (1)$$

Para agrupar las muestras en clústeres se emplea la función hclust. Esta función sigue una agrupación jerárquica aglomerativa que funciona de manera ascendente. Es decir, cada objeto se considera inicialmente como un grupo de un solo elemento (hoja). En cada paso del algoritmo, los dos grupos que son más similares se combinan en un nuevo grupo más grande (nodos). Este procedimiento se repite hasta que todos los puntos son miembros de un solo gran clúster (raíz). Para medir la disimilitud entre 2 clústeres de observaciones se sigue el método Ward.D2. El método Ward.D2 se caracteriza por que las disimilitudes se elevan al cuadrado antes de agrupar. El método de varianza mínima de Ward minimiza la varianza total dentro de los clústeres, y en cada paso, se fusiona el par de clústeres con la menor distancia entre ellos⁴⁸.

4.5. GRÁFICOS DE CORRELACIÓN DE SPEARMAN

Los gráficos de correlación de Spearman se construyen con el fin de encontrar relaciones entre la composición elemental, el pH, el color y el deterioro, esto para el papel, las áreas entintadas y las áreas selladas. Se parte de las bases de datos de valores discretos y valores continuos descrita en la sección 4.1.

Generación de bases de datos. Primero se selecciona el tipo de muestra que se analizará, ya sea papel, áreas entintadas o áreas selladas. Luego se seleccionan los parámetros que se correlacionarán. Para todos los tipos de muestras se analizan los parámetros: pH; coordenadas de color L*, a*, b*; concentración de hierro y calcio; y si el zinc, potasio, cloro, plomo, azufre, manganeso, bismuto y cobre se encuentran ausentes, no cuantificables o cuantificables. Para el papel se considera además el índice de deterioro (según el modelo propuesto en la sección 3. **Desarrollo y aplicación de la propuesta de modelo de daño**). Para las áreas selladas se considera el deterioro de los sellos evaluado a partir de la escala del ICN (Figura 2-5). Finalmente, para las áreas entintadas se considera el deterioro de las tintas en el documento a partir de la escala del ICN (Figura 2-6). Para la construcción de los gráficos de correlación de Spearman se emplea el programa R con los paquetes readr³⁷, dplyr⁴¹ y corrplot⁴⁹. El código utilizado se encuentra en el anexo 6.

El rango de correlación de Spearman es una prueba estadística de correlación no paramétrica⁵⁰. La correlación es un análisis bivariable que mide la magnitud de asociación entre dos variables y la dirección de la relación. El valor del coeficiente de correlación varía entre +1 y -1, donde +1 equivale a la correlación positiva máxima entre las variables, -1 equivale a la correlación negativa máxima entre las variables. Cuando la correlación se aproxima a cero la relación entre las variables se vuelve más débil. La ecuación (2) muestra la fórmula a partir de la cual se calcula el coeficiente de correlación de rango de Spearman⁵¹

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (R(x_i) - \overline{R(x)})(R(y_i) - \overline{R(y)})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (R(x_i) - \overline{R(x)})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (R(y_i) - \overline{R(y)})^2}} = 1 \quad (2)$$

$$= \frac{6 \sum_{i=1}^n (R(x_i) - R(y_i))^2}{n(n^2 - 1)}$$

Donde: n es el número de pares, R(x_i) es el rango de x_i, R(y_i) es el rango de y_i, $\overline{R(x)}$ es la media del rango de x, y $\overline{R(y)}$ es la media del rango de y⁵¹.

Este modelo se basa en las siguientes supuestos: los pares de observaciones son independientes, existe una relación monótona entre las variable y, las dos variables se deben medir en una escala ordinal, de intervalo o de razón⁵¹.

En la Figura 2-15, Figura 2-17 y Figura 2-16 los puntos rojos representan correlaciones negativas, mientras que los puntos azules representan correlaciones negativas. Aquellas correlaciones cuyo rango de

correlación de Spearman (ρ) no es significativamente diferentes de cero bajo un nivel de confianza del 95 % son eliminadas. Esto al realizar una prueba t de correlación de Pearson bajo las siguientes hipótesis⁵⁰

H_0 : Los rangos de las dos variables no están linealmente relacionadas ($\rho=0$)⁵⁰

H_A : Los rangos de las dos variables están linealmente relacionadas ($\rho\neq 0$)⁵⁰

CAPÍTULO 1

1. DESCRIPCIÓN FÍSICA DE LOS DOCUMENTOS

En conmemoración de los 200 años de la Independencia de Costa Rica se realiza un estudio del deterioro y la composición del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia. A continuación, se brinda una breve descripción de los documentos objetos de estudio.

1.1. ACTA DE LA INDEPENDENCIA

El Acta de la Independencia de Costa Rica corresponde a los folios número 126 verso y anverso, y 127 verso y anverso, del “Libro de Sesiones del Muy Noble y Muy Leal Ayuntamiento Constitucional de la Ciudad de Cartago”, del año 1821. Los folios se encuentran escritos por el verso y el anverso. Este documento tiene dimensiones de 31.5 cm x 43.5 cm. El papel cuenta con un sello de agua en forma de jarrón con una asa y la inscripción J Montal (Figura 1-1). El folio número 126 contiene seis sellos claramente distinguibles, cuatro propios de la época, dos de cada tipo, idénticos entre sí. Y, además, ambos folios están sellados con un sello azul resiente, sello de propiedad del Archivo Nacional. La Figura 1-2 y la Figura 1-3 muestran los folios 126 y 127 respectivamente.



FIGURA 1-1. FOTO CONTRALUZ DE LA FILIGRANA DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA DE COSTA RICA

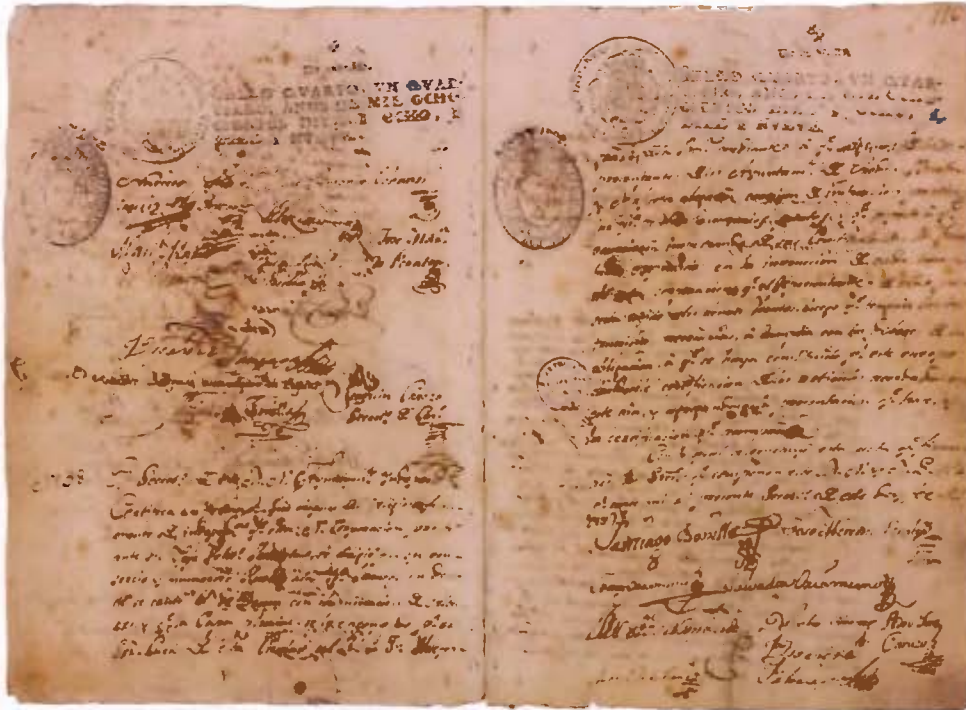


FIGURA 1-2. FOLIO 126 DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA

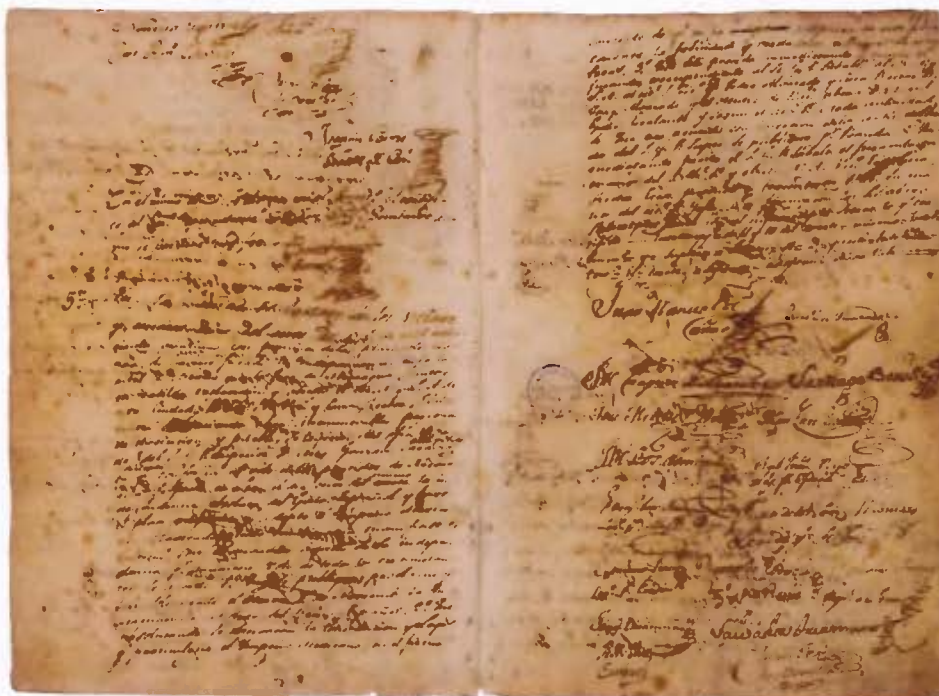


FIGURA 1-3. FOLIO 127 DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA.

1.2. ACTA DE LOS NUBLADOS

El Acta de los Nublados llega a Costa Rica en octubre de 1821 acompañada del Acta de la Independencia de Guatemala. El Acta de los Nublados fue firmada el 28 de septiembre de 1821 en León, Nicaragua⁵². Es una exhortación a no acogerse a la Independencia hasta que se cuente con mayor información y se “aclaren los Nublados del día”. Este documento consta de dos folios idénticos considerados copias originales entre sí. La Figura 1-5 muestra el folio 1, mientras que la Figura 1-6 muestra el folio 2. Ambos pliegos cuentan con una filigrana, la cual presenta la imagen de una sirena y la palabra FARRERAS, tal y como se muestra en la Figura 1-4. Los pliegos tienen dimensiones de 32 x 44 cm.



FIGURA 1-4. FOTOGRAFÍAS CONTRALUZ, A LA IZQUIERDA EL SELLO DE AGUA DEL FOLIO 1 DEL ACTA DE LOS NUBLADOS, A LA DERECHA EL SELLO DE AGUA DEL FOLIO 2 DEL ACTA DE LOS NUBLADOS

Alcaldes de la Prov. de Nicaragua y Guatemala

1º - Que la D. de la D. Provincial e Ilmo. Decido, en virtud de
 la ley de 17 de Mayo de 1812, y en consecuencia el quince del
 corriente se han reunido y deliberado sobre las acusaciones de
 tanta entidad y trascendencia, extendiendo los expedientes
 acordados a la abstracción y total independencia de Guatemala
 que para a la vez se vio en el momento de la independencia del Povo
 con respecto a las leyes y se acuerda en virtud del día y pu
 da sobre esta Provincia con arreglo a lo que se ordena en el
 2º - Que se tome la medida mas eficaz para la conservación del
 orden y cumplimiento de las funciones públicas, previendo
 los el mas eficaz auxilio en la inteligencia de que el Povo
 no castiga severamente a los funcionarios de la tranquilidad
 pública y subordinados a las autoridades. Que se
 publique por bando de acuerdo comunicandole a toda la
 Provincia para su diligencia y observancia, anunciandole
 de la q. necesariamente se previene a los Juntas de
 que oportunamente se tomaran en consideración sin omitir
 trabajo ni fatiga por el bien Religioso y Civil de este Povo.
 Tantas que tantas muestras de confianza han dado a sus auto
 ridades. Lo que se publica para la debida inteligencia del
 Povo, y cumplimiento de las funciones. Dado en la villa de
 Leon a veinte y ocho de Septiembre de mil ochocientos veinte
 y cinco

Juan de Dios Salazar
 Donn. Salazar Man. de la Plaza
 Juan de Dios Salazar
 Juan de Dios Salazar
 Juan de Dios Salazar

FIGURA 1-5. FOLIO 1 DEL ACTA DE LOS NUBLADOS

Actas de las Cortes de la Tier.^a de Navarra y Guipuzcoa

- Visto el Diferencial Provincial e Ilustrísimo Señalado en vista de los acuerdos que han tenido lugar en el presente del año de 1763. se han acordado y deliberado sobre el mismo de tan pronto como se presenten los expedientes de las siguientes Puntos. 1.^o La absoluta, y total independencia de Navarra de la Corte de España. 2.^o La independencia del Rey de Navarra de la Corona de España. 3.^o Que en la Compañía de Navarra se conserve la Libertad y Comercio de los Pueblos de ella. 4.^o Que se tome el partido de no permitir que se ponga en el Reino de Navarra el comercio de los Pueblos de ella. 5.^o Que se tome el partido de no permitir que se ponga en el Reino de Navarra el comercio de los Pueblos de ella.

Yo el Rey. Yo el Conde de Aranda. Yo el Marqués de Aranda.

Yo el Sr. D. Juan de Aranda. Yo el Sr. D. Juan de Aranda. Yo el Sr. D. Juan de Aranda.

FIGURA 1-6. FOLIO 2 DEL ACTA DE LOS NUBLADOS

1.3. PACTO DE CONCORDIA

El 1 de diciembre de 1821 las provincias envían a sus delegados a Cartago en carácter de asamblea constituyente, ellos redactan y firman el Pacto Social Fundamental Interino de Costa Rica o Pacto de Concordia, el cual se considera la primera constitución política de Costa Rica⁵².

El Pacto de Concordia consta de 35 folios en derecho y vuelto, la Figura 1-8 muestra los folios 1 reverso y 2 vuelto de este documento. Los folios tienen dimensiones de 31.5 x 42.5 cm. El señor Carlos Pacheco restaurador del Archivo Nacional indica que el documento cuenta con una encuadernación realizada en la década de los 80. Adicionalmente, el documento presenta injertos con un polímero adhesivo en la totalidad de las páginas. En cuanto a los sellos de agua, el documento exhibe cuatro diseños diferentes de filigranas (Figura 1-7), a) una custodia, b) un sol, c) un escudo con una cruz y un jarrón (idéntico al del Acta de la Independencia, Figura 1-1).

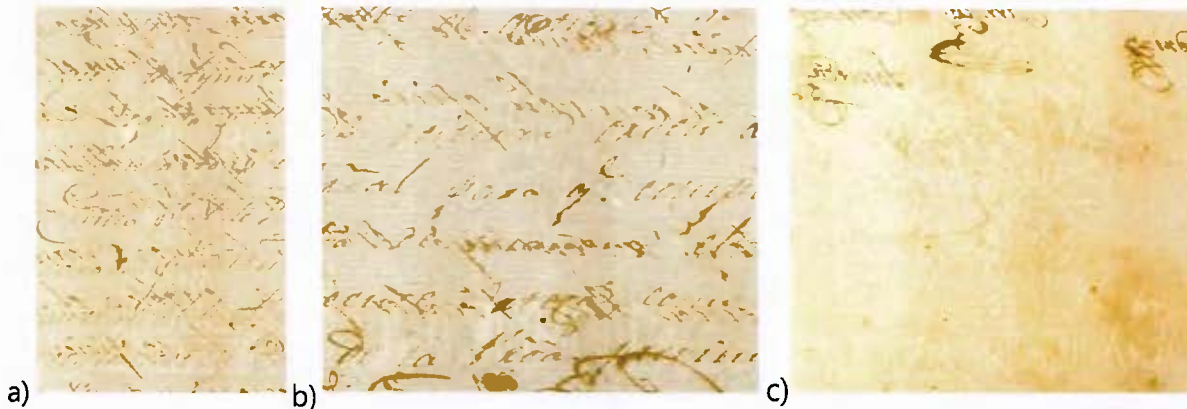


FIGURA 1-7. FOTOGRAFÍA CONTRALUZ DEL SELLO DE AGUA DE LOS FOLIOS 2 (CUSTODIA), 13 (ESCUDO CON CRUZ) Y 35 (SOL) DEL PACTO DE CONCORDIA, IMÁGENES ORDENADAS DE IZQUIERDA A DERECHA

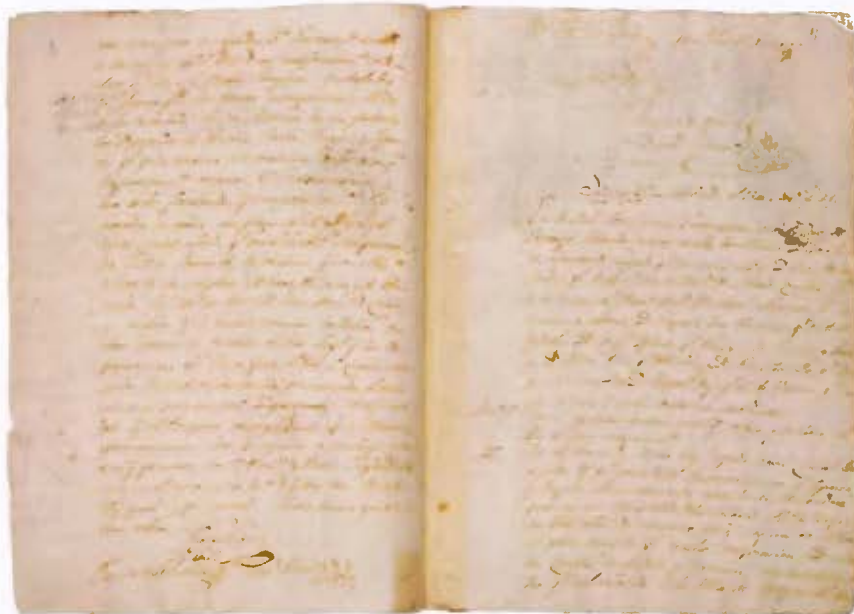


FIGURA 1-8. FOLIOS 1 REVERSO Y 2 DERECHO DEL PACTO DE CONCORDIA

2. DESCRIPCIÓN DEL SOPORTE DE PAPEL DE LOS DOCUMENTOS

2.1. CONTEXTO HISTÓRICO

El papel es el soporte de la mayor parte del material cultural, y su calidad define en gran medida la perdurabilidad del patrimonio. Este material se originó en China entre el año 247 a. C y 194 a. C. El conocimiento en torno a su fabricación llega a los árabes en el siglo VIII, y estos lo lleva a Córdoba España en el siglo X⁵³.

La materia que predomina en los papeles antiguos fabricados en España es la fibra vegetal, estos son conocidos como papel de trapo. En ellos predomina el algodón y el lino, sin embargo, se pueden encontrar fibras de esparto y cáñamo. A mediados del siglo XIX se introduce la madera como materia prima, estos papeles son de menor calidad, pues tienen fibras más cortas y un mayor contenido de lignina (sustancia muy susceptible a la oxidación e hidrólisis ácida). Los papeles producidos a partir de madera pueden seguir un procedimiento mecánico (maceración de madera, introducida en 1882), químico (procedimiento del sulfito de 1867, o procedimiento del sulfato de 1851), o semiquímico (combinación de un procedimiento mecánico con un procedimiento químico) ⁵³.

El proceso de fabricación de papeles antiguos se inicia con la clasificación y troceado de trapos. Posteriormente se ejecuta el lavado, blanqueado, macerado y bateado, esto para conseguir un material desfibrado y mezclado con agua, el cual se conoce como pulpa. La pulpa pasa a un molde tipo cedazo confeccionado con hilos metálicos entrelazados, llamado forma. Allí se elimina el agua, se prensa y se seca. Debido al uso de la forma se depositará menos pulpa en las regiones en contacto con los hilos metálicos, esto le brinda al papel un efecto verjurado, y permite incorporar un sello de agua o filigrana⁵³

2.1.A. FILIGRANA

Una filigrana o marca al agua es una imagen formada mediante bordados de hilos metálicos muy finos que se realizan en el molde de fabricación de la fibra con el cual se elabora la hoja de papel. El bordado produce una leve diferencia de relieve en el papel, y con ello se percibe a contraluz el diseño con una diferencia de espesor y tono en esa sección. La presencia de filigrana muestra que se trata de un papel de fabricación manual⁵³.

Las filigranas se utilizan para certificar el fabricante del papel y evitar posibles falsificaciones de documentos. Durante la época de la elaboración tradicional del papel, estas marcas, representadas por símbolos, iconos, o escudos, y distinguían entre sí a los fabricantes. Suponen una información importante en la datación y procedencia de un libro.

La Figura 1-1 muestra la filigrana del Acta de la Independencia. Esta presenta la imagen un jarrón con un asa, y la inscripción J MONTAL. La base de datos de Centro Cultural Español sobre filigranas atribuye este sello de agua al fabricante Jaume Montal⁵⁴, procedente de Cataluña⁵⁵. En el Archivo Histórico Nacional de España se guarda registro con este diseño de filigrana de los años 1795 y 1820⁵⁴.

la Figura 1-4 muestra la filigrana del Acta de los Nublados. Esta presenta un diseño de sirena tocando un instrumento musical de viento sobre la inscripción FARRERAS. Este papel es procedente de Coruña. Esta filigrana se encuentra registrada en los Archivos del Reino de Galicia, en los Fondos Privados Eclesiásticos, bajo la fecha 1799⁵⁴.

la Figura 1-7 muestra los diseños de filigrana del Pacto de Concordia. La filigrana con forma de Custodia procede de San Andrés de Teixido, Coruña, y se encuentra documentada en La Coruña Archivo del Reino de Galicia. La filigrana con el Sol, las iniciales JP y la inscripción SAUMELL es procedente de Madrid, se encuentra documentada en el Archivo-Biblioteca de la Real Academia Española de Madrid. El escudo con la Cruz y la inscripción CAPELLADES tiene su origen en el molino CAPELLADES en Barcelona, y se encuentra documentada en el Archivo Histórico Nacional⁵⁴.

2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SOPORTE DE PAPEL DE LOS DOCUMENTOS

En términos generales, el papel es una mezcla heterogénea de fibras de celulosa. La celulosa es un polímero lineal constituido por unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces 1,4-β-glicosídicos (Figura 1-9). Adicionalmente el papel puede contener hemicelulosa, lignina, gelatinas de origen animal como agentes de dimensionamiento de superficie, o minerales como aditivos⁶.

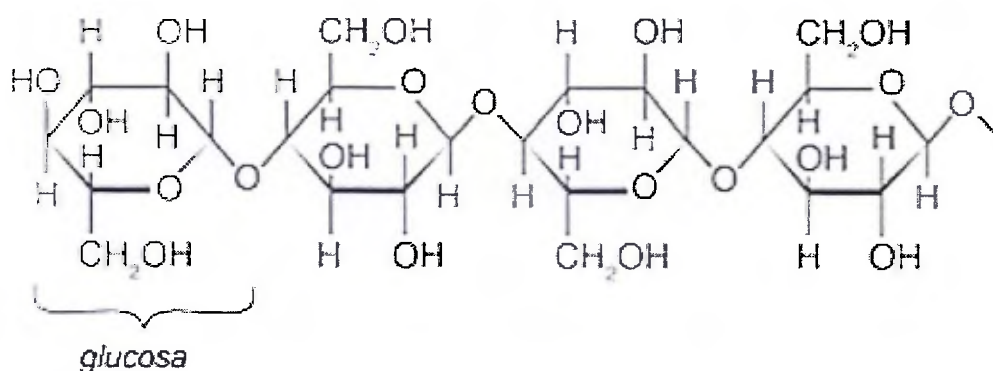


FIGURA 1-9. ESTRUCTURA MOLECULAR DE LA CELULOSA, PRINCIPAL COMPONENTE DEL ALGODÓN,
TOMADO DE VILLEGAS 2020⁵⁶

Con el fin de determinar el sustrato orgánico de los documentos objetos de estudio se realizan espectros infrarrojos por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada. La Figura 1-10 muestra los espectros infrarrojos del **a)** Acta de la Independencia, **b)** El Pacto de Concordia, **c)** Acta de los Nublados folio 2 y **d)** Acta de los Nublados folio 1. Los espectros infrarrojos del Acta de la Independencia, el Pacto de Concordia y el Acta de los Nublados (folio 2), coinciden con el espectro infrarrojo del algodón³⁹. El Cuadro 1-1 muestra la asignación de bandas para estos espectros^{4,39}. Finalmente, la Figura 1-12 confirma que el sustrato de los documentos es algodón, pues no solo se observan fibras gruesas, sino que se pueden ver hilos incrustados en el documento. El algodón es la forma de celulosa más pura disponible en la naturaleza. Entre el 94 % y 96 % de este material está constituido por celulosa, sin embargo, también puede contener proteínas, pectina, ceras, ácidos orgánicos y azúcares. El algodón tiene una estructura multicapa constituida por una pared primaria, una pared primaria y el lumen, y sus buenas propiedades mecánicas se atribuyen a su estructura fibrosa y cristalina⁵⁷.

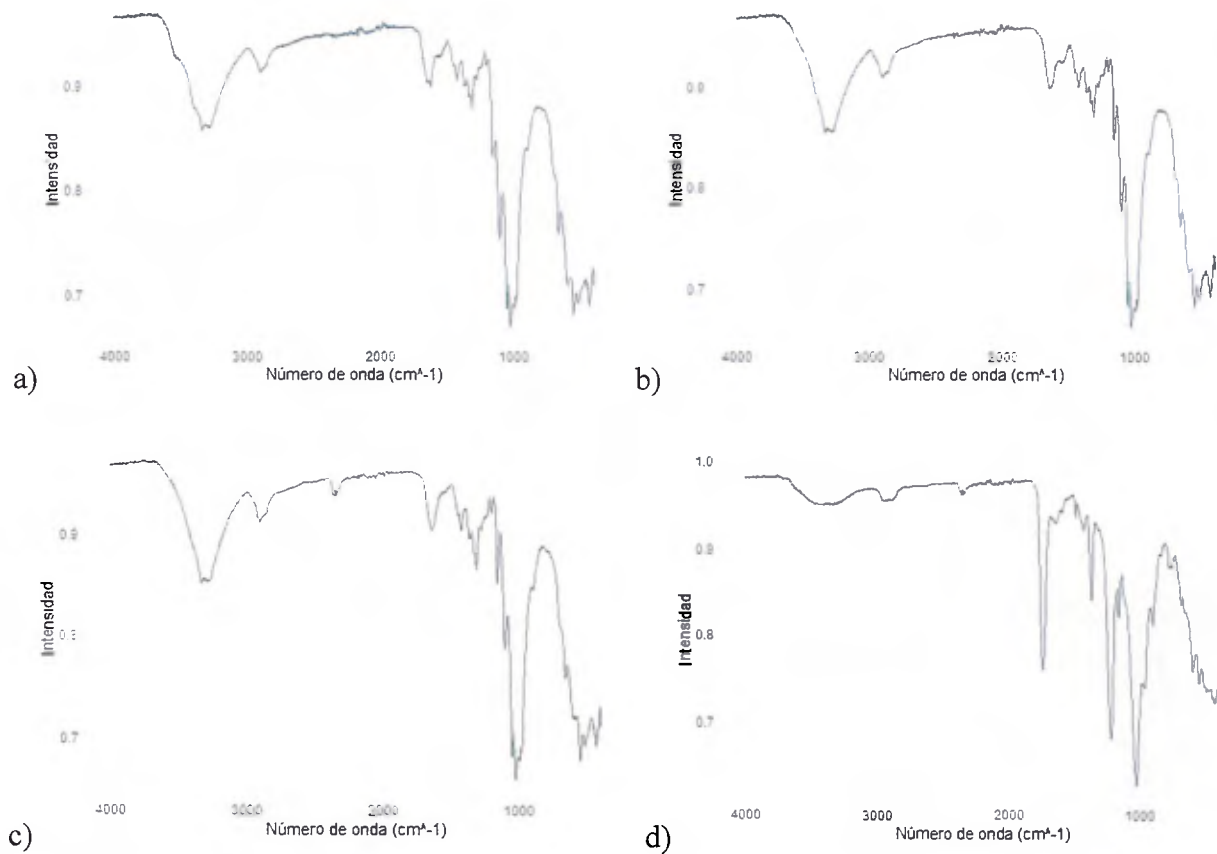


FIGURA 1-10. ESPECTROS INFRARROJOS CON TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR-FTIR) DEL A) ACTA DE LA INDEPENDENCIA, B) PACTO DE CONCORDIA (PÁGINA 3, ESTE ESPECTRO COINCIDE CON EL DE LAS DEMÁS PÁGINAS), C) ACTA DE LOS NUBLADOS (FOLIO 2), Y D) ACTA DE LOS NUBLADOS (FOLIO 1)

CUADRO 1-1. ASIGNACIÓN DE BANDAS DEL ESPECTRO INFRARROJO PARA LOS PAPELES A BASE DE ALGODÓN, BASADA EN HAJJI 2015⁴

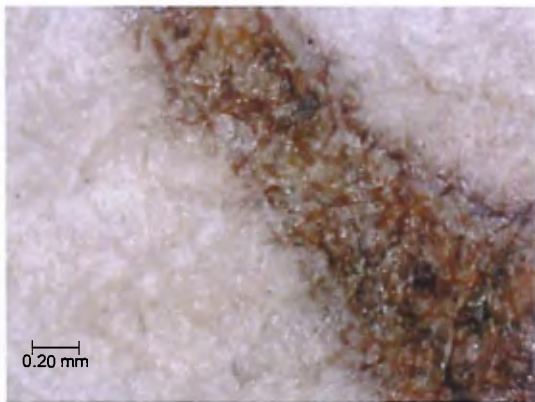
Posición de la Banda (cm ⁻¹)	Asignación*
3338, 3284	$\nu(\text{OH})$: Estiramiento del H unido al grupo OH
2900	$\nu(\text{CH})$: estiramiento de los grupos CH
1652	$\delta(\text{OH})$: Modo de flexión del agua absorbida
1429	$\delta_s(\text{CH}_2)$: Flexión simétrica de CH ₂ en C ₆
1369	$\delta(\text{CH})$: Vibraciones de flexión del CH en el plano
1334	$\delta(\text{OH})$: Flexión en el plano del OH en la celulosa cristalina
1315	$\gamma(\text{CH}_2)$: Balanceo del CH en C ₆ de la celulosa amorfa
1203	$\delta(\text{C-O-H})$: Flexión en el plano en C ₆
1161	$\nu(\text{C-O-C})$: Vibración de tensión del enlace β -glucosídico en la celulosa cristalina
1106	$\nu_a(\text{anillo de glucosa})$: vibración de tensión en el plano del anillo de glucosa
1053	$\nu(\text{C-O})$: vibración de tensión en C ₃
1018	$\nu(\text{C-O}), \nu(\text{C-C})$: Estiramiento de C-O y C-C en C ₆
663	$\delta(\text{C-OH})$: Flexión fuera del plano

* ν : estiramiento, δ : flexión, γ : balanceo, a : asimétrico, s : asimétrico

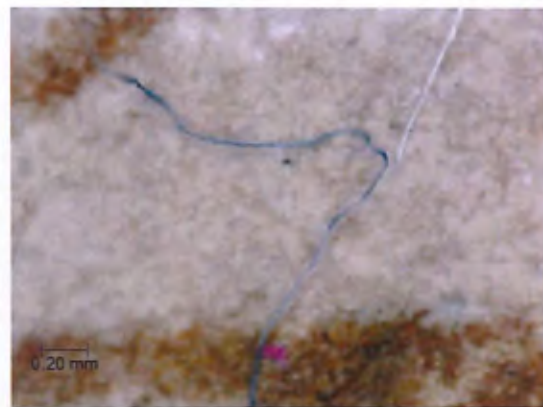
La Figura 1-10 **d**) muestra el espectro infrarrojo del Acta de los Nublados (folio 1), este espectro coincide con el del acetato de celulosa³⁹. En 1934 la NBS (actual NIST) publica una recomendación para el uso de acetato de celulosa en la laminación de papel periódico. Entre 1930 y 1990 se laminaron cerca de 3 millones de documentos en los Estados Unidos. La práctica de laminaciones de acetato de celulosa se encuentra descontinuada pues en presencia de humedad este polímero experimenta hidrólisis ácida e impregna los documentos con ácido acético. Con el paso del tiempo estos documentos se tornan más amarillentos que sus pares. Este fenómeno es más problemático si el documento no fue neutralizado antes de la laminación, pues los ácidos quedan encapsulados y esto cataliza el deterioro⁵⁸.

Los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados cuentan con el mismo sello se agua (Figura 1-4), además ambos folios son de la misma época histórica (sección “1.2. Acta de los Nublados”). Lo que hace suponer que son del mismo fabricante y parten del mismo método de fabricación. Es decir, el sustrato son trapos de algodón, los cuales son convertidos en pulpa y prensados en una forma, según lo descrito sección “2.

Descripción del soporte de Papel”. Como confirmación adicional se cuenta con la Figura 1-11, la cual muestra fibras de celulosa largas y gruesas, lo que coincide con los papeles de fabricación manual con trapos de algodón⁵³. Adicionalmente, el Cuadro 1-2 muestra que los elementos presentes en los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados son los mismos, y el Cuadro 1-4 muestra que ambos documentos presentan un pH similar. A partir de todo esto se concluye que el sustrato del Acta de los Nublados folio 1 es algodón, y su composición original es equivalente a la del folio 2, sin embargo, el folio 1 recibió una laminación de acetato de celulosa, lo que generó una diferenciación en su apariencia física.



**FIGURA 1-11. MICROSCOPIA DIGITAL 200X
DEL PAPEL Y TINTA DEL ACTA DE LOS
NUBLADOS (FOLIO 1)**



**FIGURA 1-12. MICROSCOPIA DIGITAL 200X
DEL PAPEL Y TINTA DEL ACTA DE LOS
NUBLADOS (FOLIO 2)**

El Cuadro 1-2 muestra la composición elemental del papel del Acta de la Independencia, del Acta de los Nublados (folio 1 y 2), y de 12 páginas elegidas al azar del Pacto de Concordia. Este cuadro fue generado a partir de los análisis de fluorescencia de rayos X realizados en los documentos. Es importante resaltar que todas las páginas contienen hierro y calcio, para estos dos elementos se realizó la cuantificación a partir de los patrones NIST 688, 88b, 70b y 278, tal y como se describe en la metodología. Los resultados de estos análisis se muestran en el Cuadro 1-3.

Según el Cuadro 1-2, el Acta de la Independencia contiene Zn, K y Cl en cantidades cuantificables por el programa XRS-FP2, además contiene cobre y manganeso en cantidades superiores al límite de detección, más no cuantificables por XRS-FP2, esto bajo las condiciones de radio señal-ruido 0.5 y tolerancia para identificación de las señales del 60 %. Como ya se mencionó, los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados cuentan con la misma composición elemental. Ambos contienen Zn en cantidades cuantificables, Pb, Cu y Mn en cantidades no cuantificables.

En el caso del Pacto de Concordia las páginas 13 y 14 únicamente contienen Zn y K en cantidades cuantificables. Las páginas 15, 19, 24 y 27 contienen Zn, K y Pb en cantidades cuantificables, Cu, Mn y Bi en cantidades no cuantificables. No existe una agrupación a partir de la composición elemental para las páginas 2, 3, 6, 10, 33, y 35, el Cuadro 1-2 detalla sus respectivas composiciones.

CUADRO 1-2. ELEMENTOS CUANTIFICABLES (C), NO CUANTIFICABLES (NC) Y AUSENTES (A) EN EL PAPEL DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA (AI), EL ACTA DE LOS NUBLADOS FOLIO 1 (N1), EL ACTA DE LOS NUBLADOS FOLIO 2 (N2), Y LAS 12 PÁGINAS MUESTREADAS DEL PACTO DE CONCORDIA

Página	Zn	K	S	Cl	Pb	Cu	Mn	Bi
AI	C	C	A	C	A	NC	NC	A
N1	C	A	A	A	NC	NC	NC	A
N2	C	A	A	A	NC	NC	NC	A
2	C	C	C	C	NC	A	A	A
3	C	C	A	C	C	NC	NC	A
6	A	A	C	C	A	A	A	A
10	A	C	A	A	C	A	A	A
13	C	C	A	A	A	A	A	A
14	C	C	A	A	A	A	A	A
15	C	C	A	A	C	NC	NC	NC
19	C	C	A	A	C	NC	NC	NC
24	C	C	A	A	C	NC	NC	NC
27	C	C	A	A	C	NC	NC	NC
33	A	C	A	A	NC	NC	NC	A
35	A	A	A	C	C	NC	NC	A

A manera de resumen, en el Pacto de Concordia se muestrearon 12 páginas, en ellas: el 83 % contenía K, el 75 % plomo, el 67 % Zn, el 58 % cobre y manganeso, el 33 % cloro, el 33 % bismuto y el 16 % azufre. El cobre, manganeso y bismuto se encuentran en cantidades no cuantificables, el plomo se encuentra en cantidades cuantificables en el 58 % de los casos, no cuantificables en el 17 %, y ausente en el 25 % de los casos. El zinc, potasio, azufre y cloro se encuentran en cantidades cuantificables por el programa XRS-FP2.

El Cuadro 1-3 muestra las concentraciones de hierro y calcio en los documentos objetos de estudio. El Acta de la Independencia tiene una concentración promedio de calcio de 0.7 % en masa con un coeficiente de variación del 15 % para un conjunto de 11 mediciones que incluyen zonas limpias y de *foxing*. El promedio de concentración de hierro y calcio en las zonas de *foxing* no varía respecto a las zonas limpias.

El folio 2 del Acta de los Nublados presenta una concentración de calcio mayor al folio 1 (1.2 % en masa vs 0.6 % en masa, respectivamente). La diferencia en la concentración de hierro se encuentra dentro del margen de incertidumbre (0.2 % en masa en el folio 2, y 0.1 % en masa en el folio 1).

CUADRO 1-3. PORCENTAJE EN MASA DE HIERRO Y CALCIO EN EL PAPEL DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA (AI), ACTA DE LOS NUBLADOS FOLIO 1 (N1), ACTA DE LOS NUBLADOS FOLIO 2 (N2), Y EL PACTO DE CONCORDIA.

Página	Concentración de Ca (± 0.2 % masa)*	Concentración de Fe (± 0.4 % masa)*
AI	0.7**	0.1**
N1	0.6***	0.1***
N2	1.2***	0.2***
2	5.1	0.1
3	1.0	0.2
6	4.7	0.1
10	5.7	0.1
13	3.0	0.2
14	2.4	0.1
15	1.1	0.1
19	1.0	0.1
24	0.9	0.3
27	0.7	0.2
33	0.5	0.3
35	0.7	0.2

*El anexo 2 incluye los cálculos de incertidumbre. **Promedio de 11 mediciones, ***Promedio de 2 mediciones

El rango de concentraciones de calcio en el papel del Pacto de Concordia va desde 5.7 % en masa en el folio 10, hasta 0.5 % en masa en el folio 33, para un promedio de 2.2 % en masa, con un coeficiente de variación del 86 %. La concentración de hierro es de 0.1 % en masa en el 50 % de los folios estudiados, de 0.2 % en masa en el 33 % de los folios, y de 0.3 % en el 17 % restante.

CUADRO 1-4. pH DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA Y EL ACTA DE LOS NUBLADOS (FOLIOS 1 Y 2)

Documento	pH
Acta de la Independencia	5.50
Acta de los Nublados (folio 1)	5.65
Acta de los Nublados (folio 2)	5.63

En el caso del Pacto de Concordia el 14 % de las páginas se encuentra en un pH entre 5.0 y 5.5. El 46 % de las páginas presentan un pH entre 5.5 y 6.0. El 8 % se encuentran en el rango entre 6.0 y 6.5. El 26 % de las páginas tienen un pH entre 6.5 y 7.0. El 3 % entre 7.0 y 7.5. Finalmente, el 3 % restante se encuentra entre 7.5 y 8. Por tanto, el 68 % de las páginas del Pacto de Concordia se encuentran en una condición ácida, el 29 % de las páginas se encuentran en una condición neutra y el 3 % de las páginas presentan un pH levemente básico.

CUADRO 1-5. RANGOS DE pH DE LAS 35 HOJAS DEL PACTO DE CONCORDIA

Rango de pH	Páginas	Porcentaje de las páginas del documento que se encuentra en el rango de pH especificado (%)
[5.0 - 5.5 [19, 20, 22, 25, 34	14
[5.5 - 6.0 [3, 4, 12, 15, 18, 21, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33	46
[6.0 - 6.5 [11, 14, 35	8
[6.5 - 7.0 [1, 5, 6, 7, 9, 10, 13, 16, 17	26
[7.0 - 7.5 [8	3
[7.5 - 8.0 [2	3

El papel se encuentra en una condición estable en un pH entre 6.5 y 7.5. En un pH menor a 6.5 el papel se considera ácido⁵⁸. Los papeles ácidos se encuentran vulnerables ante la hidrólisis ácida y la reacción Fenton (ver secciones “1.2.A.a. Hidrólisis ácida” y “1.2.A.B. Reacción Fenton”). Tal y como se indica en el Cuadro 1-4 el pH del Acta de la Independencia de acuerdo con la norma TAPPI/ANSI T 5029 om-14⁴⁰ es de 5.50. El pH del folio 1 del Acta de los Nublados es de 5,65, mientras que el pH del folio 2 es de 5.63. Ambos documentos se encuentran en una condición ácida.

3. DESCRIPCIÓN DE LAS TINTAS DE LOS DOCUMENTOS

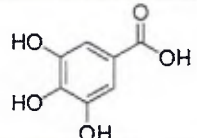
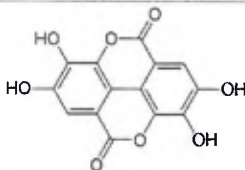
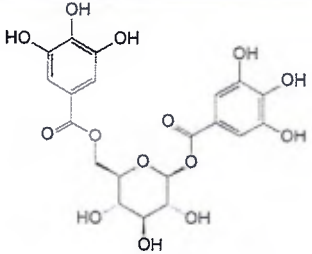
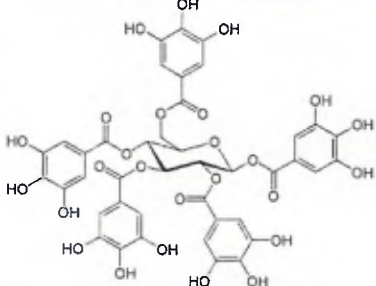
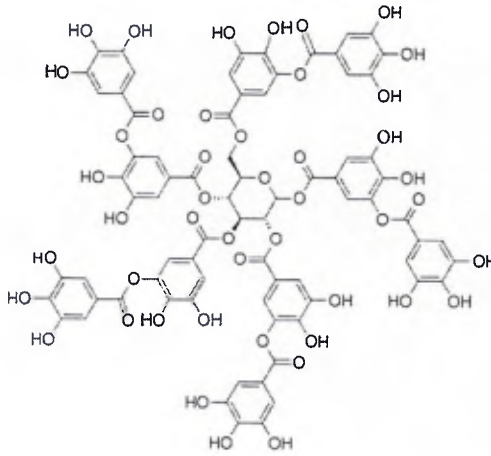
3.1. CONTEXTO

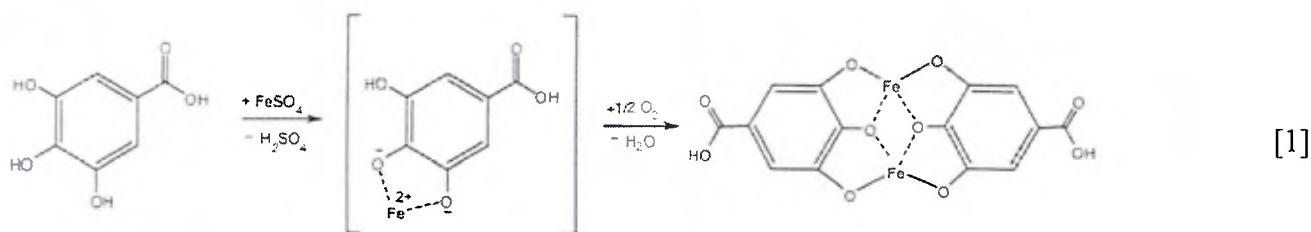
El diccionario de materiales del Patrimonio Cultural menciona tres grupos principales de tintas presentes en el patrimonio documental de España: la tinta China, la tinta de Campeche y las tintas ferrogálicas. La tinta China está compuesta por negro de humo, aceite, añil, alcanfor, goma y cola de pescado. El negro de humo es un pigmento preparado con el hollín de las paredes de hornos y lámparas. Este hollín se obtiene mediante la combustión de maderas, aceites, ceras, resinas y algunas otras sustancias orgánicas⁵⁹.

La tinta de Campeche se prepara a partir del colorante de Campeche (Árbol nativo de Mesoamérica) y sales de hierro. A partir del siglo XIX este fue un sustituto económico para las tintas ferrogálicas⁵⁹. El extracto del árbol de campeche tiene una coloración rojiza, y al combinarse con sales metálicas adquiere una tonalidad negro-azulada. Estas tintas son de naturaleza ácida y oxidable, fotosensibles y susceptibles a la decoloración⁵⁶.

Las tintas ferrogálicas fueron el medio de escritura más utilizado entre la antigüedad tardía y el inicio del siglo XX. Su color varía entre los tonos cafés y negros¹². Sus componentes principales son: un vehículo (generalmente agua o vino), un aglutinante (como la goma arábiga), aditivos (como azúcar, urea o vinagre) y un colorante (como el galeato férrico)⁴⁴. El estudio de las tintas ferrogálicas puede resultar complejo pues existen múltiples recetas, donde varía la composición y proporción de los ingredientes¹².

CUADRO 1-6. COLOR DE LAS TINTAS DE ACUERDO AL POLIFENOL DOMINANTE EN LA RECETA, BASADO EN HIDALGO 2018¹¹

Polifenol principal en la receta	Estructura del polifenol	Color de la tinta
Ácido gálico		Oscuro azulado
Ácido elágico		Amarillo oscuro-verdoso
1,6-Digaloil glucosa		Amarillo oscuro
Pentagaloil glucosa		Rojo azulado oscuro
Ácido tánico		Rojo azulado oscuro



Para la preparación de las tintas ferrogálicas se hace reaccionar el hierro(II) con ácidos gálicos y tánicos presentes en la materia vegetal. Posteriormente, el producto formado se oxida para obtener una tonalidad oscura⁴⁴. El cromóforo de las tintas ferrogálicas es un complejo de hierro-polifenol. El color de la tinta dependerá de los polifenoles mayoritarios en la receta. El Cuadro 1-6 indica el color de las tintas para diferentes recetas medievales reconstruidas por Hidalgo 2018¹¹

Las tintas ferrogálicas generalmente contienen un remanente de sulfato de hierro(II) y un exceso de ácido sulfúrico. Esto les brinda a las tintas una tonalidad oscura y mayor permanencia del color, sin embargo, las vuelve más corrosivas. En algunos casos las tintas tienen un excedente de ácidos gálicos y tánicos, este segundo grupo de tintas tienen una tonalidad más clara (café-amarilla) y no experimentan corrosión. Sin embargo, la acidez de la tinta siempre puede catalizar la hidrólisis ácida del papel, y la tinta es susceptible a decolorarse⁵⁶.

La reacción [1]⁶⁰ describe el método de preparación de las tintas ferrogálicas. En un primer paso el hierro(II) se une a los ácidos gálicos y tánicos, y se da la desprotonación del ácido. Como subproducto se genera ácido sulfúrico. En un segundo paso se da la oxidación de Fe(II) a Fe(III), acoplado a la reducción de oxígeno. La alta constante de estabilidad de los complejos de Fe(III)-polifenol, en comparación con la constante de los complejos de Fe(II)-polifenol, es la fuerza motriz de la reacción REDOX¹¹. La Figura 1-13 muestra la estructura del galeato férrico elucidada por Ponce 2016¹⁰.

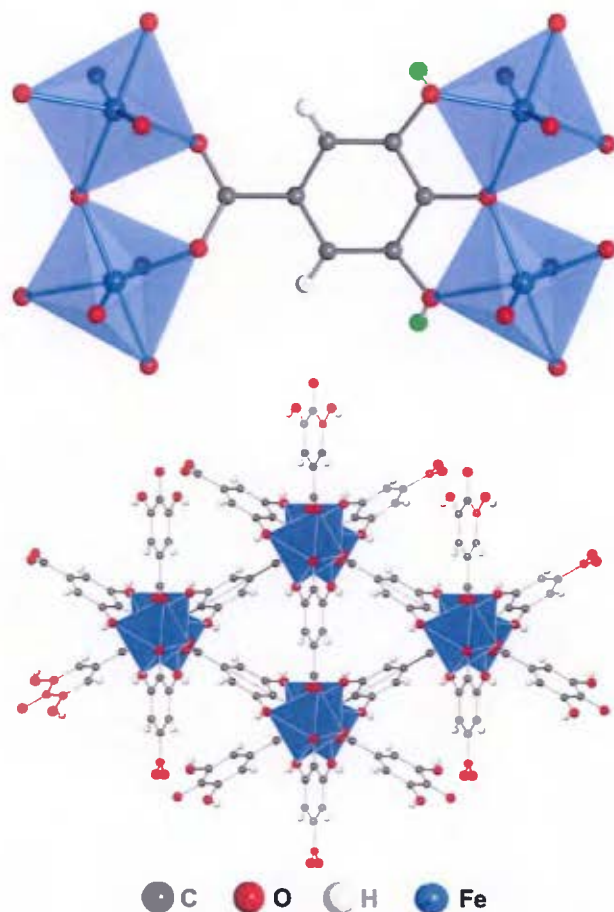


FIGURA 1-13. ESTRUCTURA DEL GALEATO FÉRRICO, TOMADO DE PONCE 2016¹⁰

3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LAS TINTAS PRESENTES EN LOS DOCUMENTOS

3.2.A. FOTOGRAFÍA MULTIESPECTRAL

Las tintas del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia tienen el mismo comportamiento ante la fotografía multiespectral. En esta sección se emplean las fotografías del Acta de la Independencia para ejemplificar el comportamiento típico de estas tintas.

Las tintas de la Figura 1-14 se muestran cafés en la fotografía visible, rojas en la fotografía infrarroja de color falso y muy opacas en la fotografía de ultravioleta de fluorescencia y ultravioleta de reflectancia. Esto concuerda con el comportamiento descrito en la literatura para las tintas ferrogálicas^{1,18}

Para las tintas ferrogálicas la fotografía que mayor información aporta es la de infrarrojo de color falso. Esta fotografía se genera a partir de las fotografías visible e infrarrojo, según lo descrito en la sección

de metodología. En la fotografía de IRFC las tintas ferrogálicas se muestran rojas, dado que estas tintas no absorben en el infrarrojo cercano, y son invisibles en la fotografía IR. Cuando las tintas ferrogálicas corroen el papel, se observan porciones negras en la fotografía de IRFC, pues la celulosa oxidada es un absorbente fuerte de radiación del infrarrojo cercano¹⁸. En la Figura 1-14 (fotografía IRFC) se observan 2 puntos con corrosión de tintas, los cuales se señalan con un círculo azul.

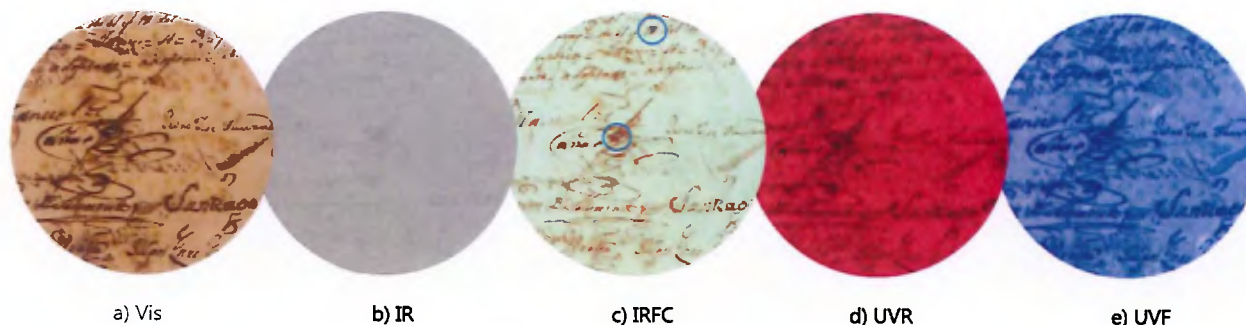


FIGURA 1-14. FOTOGRAFÍA MULTIESPECTRAL DE LAS TINTAS DEL FOLIO 127 DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA, EN ORDEN DE IZQUIERDA A DERECHA SE MUESTRA LA FOTOGRAFÍA VISIBLE (VIS) SEGUIDA DE LA INFRARROJO (IR), LA INFRARROJO DE COLOR FALSO (IRFC), LA ULTRAVIOLETA DE REFLECTANCIA (UVR) Y LA ULTRAVIOLETA DE FLUORESCENCIA (UVF).

Adicionalmente, las tonalidades rojizas en la fotografía de IRFC se pueden asociar con la presencia de goma arábiga y taninos, las porciones amarillas se asocian con remanentes de sulfato de hierro o de taninos. Las porciones con goma arábiga en combinación con sales de sulfato de hierro o sulfato de cobre presentan tonalidades moradas¹⁷. En la Figura 1-14 (fotografía IRFC) las tintas presentan la tonalidad rojiza propia de la goma arábiga en combinación con taninos, además hay porciones levemente amarillas que pueden asociarse con remanentes de sulfato de hierro o de taninos.

Los tonos café más oscuros en la fotografía visible se pueden asociar con un remanente de sulfato de hierro(II) y un exceso de ácido sulfúrico. Mientras que los tonos café-amarillo más claros se pueden asociar con excedentes de ácidos gálicos y tánicos⁵⁶. Adicionalmente, las tintas del Pacto de Concordia y el Acta de la Independencia tienen una tonalidad amarillenta en la fotografía visible, lo que se puede asociar con contenidos mayoritarios de 1,6-Digalolil glucosa en las tintas¹¹.

3.2.B. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El Cuadro 1-7 muestra la composición elemental de las áreas entintadas del Acta de la Independencia, del Acta de los Nublados (folio 1 y 2), y de 24 páginas elegidas al azar del Pacto de Concordia. Este cuadro fue generado a partir de los análisis de fluorescencia de rayos X realizados en los documentos. La clasificación como cuantificable, no cuantificable, se realiza con base a los límites de detección y cuantificación del programa XRS-FP2, bajo las condiciones de radio señal-ruido 0.5 y tolerancia para identificación de las señales del 60 %. Es importante resaltar que todas las páginas contienen hierro y calcio, para estos dos elementos se realizó la cuantificación a partir de los patrones NIST 688, 88b, 70b y 278, tal y como se describe en la metodología. Los resultados de estos análisis se muestran en el Cuadro 1-8. En ambos cuadros, la columna n señala el número de mediciones por página. En total se realizaron 131 mediciones de XRF para las tintas de los documentos objetos de estudio.

Según el Cuadro 1-7 las áreas entintadas del Acta de la Independencia contienen zinc, potasio, azufre y cloro en cantidades cuantificables, mientras que en un 15 % de los puntos muestreados se muestra plomo en cantidades no cuantificables. Las áreas entintadas del folio 1 del Acta de los Nublados contienen zinc, potasio, azufre y plomo en cantidades cuantificables; cobre, manganeso y bismuto en cantidades no cuantificables. El folio 2 del Acta de los Nublados contiene zinc, potasio, azufre y cloro en cantidades cuantificables; cobre y manganeso en cantidades no cuantificables.

Al analizar las áreas entintadas del Pacto de Concordia se concluye que el zinc se encuentra en cantidades cuantificables en todas las páginas muestreadas. El potasio se encuentra en cantidades cuantificable en todas las páginas menos en la página 35, donde está ausente. El azufre se encuentra en cantidades cuantificables en el 58 % de las páginas, y no cuantificables en el 8 % de las páginas muestreadas. El cloro se encuentra en cantidades cuantificables en el 79 % de las páginas del Pacto. El cobre se encuentra en cantidades no cuantificables en el 46 % de las páginas. El manganeso se encuentra en cantidades no cuantificables en el 33 % de las páginas estudiadas, y el bismuto se encuentra en el 21 % de las páginas. Finalmente, el silicio únicamente se encuentra presente en la página 28, en cantidades no cuantificables.

CUADRO 1-7. ELEMENTOS CUANTIFICABLES (C), NO CUANTIFICABLES (NC) Y AUSENTES (A) EN LAS TINTAS DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA (AI), EL FOLIO 1 DEL ACTA DE LOS NUBLADOS (N1), EL FOLIO 2 DEL ACTA DE LOS NUBLADOS (N2) Y 24 PÁGINAS ELEGIDAS AL AZAR DEL PACTO DE CONCORDIA.

Página	n	Zn	K	S	Cl	Pb	Cu	Mn	Si	Bi
AI	19	C	C	C	C, A ^{*****}	A, NC ^{*****}	A	A	A	A
N1	17	C	A, C ^{***}	C, A [*]	A	C, NC, A ^{**}	NC, A [*]	NC, A [*]	A	A, NC ^{*****}
N2	16	C	A, C ^{****}	A, C ^{****}	A, C ^{****}	A	NC, A [*]	NC, A [*]	A	A
1	2	C	C	C, A [*]	C, A [*]	C, A [*]	NC, A [*]	A	A	A
2	2	C	C	A	C, A [*]	C, A [*]	NC	A	A	A
3	3	C	C	C	A, C ^{****}	C	A	NC	A	NC
5	6	C	C	A, C ^{****}	A	C	A	A	A	A
7	3	C	A, C ^{****}	A	C, A ^{****}	C	A	A	A	A
8	4	C	C	A	A	NC, C ^{****}	A	A	A	A
9	5	C	C	C, A ^{***}	A	C	A	A	A	A
10	4	C	C, A [*]	C, A [*]	C, A ^{*****}	C	A	A	A	NC
11	3	C	C	C, A ^{****}	C, A ^{****}	NC, C ^{****}	NC, A ^{****}	A, NC ^{****}	A	A
12	3	C	C	A, C ^{****}	A, C ^{****}	NC, C ^{****}	A	A	A	A
13	10	C	C	A	A, C ^{****}	C	NC, A [*]	A	A	A
14	1	C	C	C	C	C	A	A	A	A
15	1	C	C	C	C	C	A	A	A	A
16	1	C	C	A	A	C	A	A	A	A
18	2	C	C	A	A	C	A	A	A	A
20	3	C	C, A ^{****}	A, C ^{****}	A, C ^{****}	C, A ^{****}	NC	NC	A	NC, A ^{****}
23	2	C	C, NC [*]	NC	C	C, A [*]	NC	NC	A	A
26	3	C	C, NC ^{****}	A, NC ^{****}	A, C ^{****}	C	NC	NC	A	A, NC ^{****}
27	5	C	A, C ^{***}	A	A, C ^{***}	C	NC	NC	A	NC
28	4	C	C, A ^{*****}	A	A, C ^{*****}	C	NC	A	NC, A ^{*****}	A
30	1	C	C	C	C	NC	A	A	A	A
32	3	C	C	A	C	C	A, NC ^{****}	NC, A ^{****}	A	A
34	3	C	A, C ^{****}	A, C ^{****}	C, A ^{****}	NC	NC	NC	A	A
35	4	C	A	A	C, A ^{****}	C	A	A	A	A

n: número de mediciones, *50:50, **50:25:25, ***60:40, ****65:35, *****75:25, *****80:20

CUADRO 1-8. PORCENTAJE DE HIERRO Y CALCIO EN LAS TINTAS DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA (AI), ACTA DE LOS NUBLADOS FOLIO 1 (N1), ACTA DE LOS NUBLADOS FOLIO 2 (N2) Y 24 PÁGINAS ELEGIDAS AL AZAR DEL PACTO DE CONCORDIA

Pag.	n	Cn Fe (% masa)	Desv. Est. (% masa)	Máx. (% masa)	Mín. (% masa)	Cn Ca (% masa)	Desv. Est. (% masa)	Máx. (% masa)	Mín. (% masa)
AI	19	1.4	1.2	4.5	0.2	0.7	0.2	1.3	0.5
N1	17	1.1	1.0	3.2	0.1	1.4	0.5	2.3	0.6
N2	16	2.0	2.6	7.5	0.1	1.5	0.5	2.2	0.7
1	2	3.0	1.0	3.7	2.3	3.9	0.1	3.9	3.8
2	2	1.9	0.7	2.4	1.4	5.2	0.0	5.2	5.2
3	3	1.6	0.9	2.1	0.6	0.7	0.6	1.1	0.1
5	6	1.7	2.0	5.7	0.4	3.0	0.6	4.2	2.4
7	3	1.5	0.6	2.2	1.0	4.2	0.7	4.7	3.4
8	4	1.0	0.6	1.8	0.5	4.9	0.2	5.1	4.7
9	5	1.1	0.5	1.8	0.6	5.9	0.4	6.3	5.3
10	4	1.0	0.4	1.6	0.7	5.6	0.7	6.3	5.0
11	3	1.4	1.0	2.3	0.4	1.5	0.2	1.7	1.3
12	3	1.1	0.4	1.5	0.7	1.4	0.2	1.6	1.2
13	10	1.7	2.5	8.8	0.5	3.2	0.5	3.7	2.0
14	1	0.7	*0.4	0.7	0.7	3.6	*0.2	3.6	3.6
15	1	0.7	*0.4	0.7	0.7	1.6	*0.1	1.6	1.6
16	1	1.4	*0.6	1.4	1.4	4.6	*0.2	4.6	4.6
18	2	1.9	1.4	2.9	0.9	1.8	0.2	2.0	1.6
20	3	1.1	0.5	1.7	0.7	1.0	0.3	1.3	0.7
23	2	0.5	0.1	0.6	0.4	1.2	0.0	1.2	1.1
26	3	1.1	0.5	1.4	0.5	0.9	0.3	1.3	0.7
27	5	1.2	0.6	2.0	0.7	1.3	0.3	1.8	0.9
28	4	1.5	1.0	2.7	0.4	1.2	0.5	1.7	0.6
30	1	2.4	*1.2	2.4	2.4	1.4	*0.1	1.4	1.4
32	3	0.5	0.4	1.0	0.2	1.1	0.2	1.3	0.9
34	3	0.5	0.1	0.6	0.4	1.8	0.3	2.1	1.6
35	4	0.4	0.3	0.7	0.2	2.5	0.5	2.9	2.0

n: número de mediciones, *No es un coeficiente de variación. Se refiere a un cálculo de incertidumbre a partir de las curvas de calibración y la variabilidad propia de la muestra, con una incertidumbre expandida k=2 para un 95 % de confianza.

El Cuadro 1-8 muestra las concentraciones promedio de hierro y calcio en las áreas entintadas de los documentos, junto con su desviación estándar, valores máximos y mínimos. Para el Acta de la Independencia se realizaron 19 mediciones, 17 mediciones para el folio 1 del Acta de los Nublados y 16 mediciones para el folio 2 del Acta de los Nublados.

La concentración de hierro en las áreas entintadas del Acta de la Independencia es muy heterogénea, varía entre un 0.2 % en masa y un 4.5 % en masa. Para un valor promedio de 1.4 % en masa, con una desviación estándar del 1.2 % en masa. La distribución del calcio en las tintas es más homogénea, en este caso, el promedio es de 0.7 % en masa, con una desviación estándar del 0.2 % en masa. En el folio 1 del Acta de los Nublados la concentración de hierro varía entre el 0.1 % en masa y el 3.2 % en masa, para un promedio de 1.1 % en masa con una desviación estándar del 1.0 % en masa. En el folio 2 del Acta de los Nublados la concentración de hierro en las áreas entintadas varía entre el 0.1 % en masa y el 7.5 % en masa, para un promedio de 2.0 % en masa, con una desviación estándar del 2.6 % en masa. En cuanto al contenido de calcio, el folio 1 del Acta de los Nublados tiene una concentración promedio de 1.4 % en masa con una desviación estándar de 0.5 %, y el folio 2 del Acta de los Nublados tiene una concentración promedio de 1.5 % en masa con una desviación estándar de 0.5 % en masa.

En las áreas entintadas del Pacto de Concordia, la máxima concentración de hierro medida fue de 8.8 % en masa, y la menor concentración fue de 0.18 % en masa. El promedio de concentración de hierro en las áreas entintadas fue de 1.3 % en masa con una desviación estándar de 1.2 % en masa, para un total de 77 mediciones. En cuanto a la concentración de calcio en las tintas del Pacto de Concordia, el valor mínimo es de 0.07 % en masa y el valor máximo es de 2.8 % en masa; con un valor promedio de 1.69 % en masa con una desviación estándar de 1.7 % en masa, para un total de 77 mediciones.

En el papel de los 3 documentos analizados el hierro tiene una concentración promedio de 0.15 % en masa con una desviación estándar de 0.05 %, para un total de 26 mediciones. En las áreas entintadas de los tres documentos el hierro tiene una concentración promedio de 1.3 % en masa con una desviación estándar de 1.2 %, para un total de 131 mediciones. En el caso del calcio, el papel tiene una concentración promedio de 1.4 % con una desviación estándar de 1.5 %, para un total de 26 mediciones. Las áreas entintadas tienen una concentración promedio de calcio de 2.8 % en masa, con una desviación estándar de 1.7 %, para un total de 131 mediciones.

El Cuadro 1-9 muestra las pruebas t realizadas entre la concentración media de hierro y calcio en el papel y en las áreas entintadas. Estas pruebas se realizan para determinar si el calcio y el hierro de las áreas entintadas es propio de las tintas o del papel.

CUADRO 1-9. PRUEBAS T ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO Y CALCIO EN LAS ÁREAS ENTINTADAS Y EL PAPEL.

Objetivo de la prueba	Descripción de la prueba	Hipótesis	Resultado	Conclusión
Determinar si existe diferencia estadísticamente significativa entre la concentración media de calcio en el papel y en las áreas entintadas	Prueba t de dos colas bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 26 mediciones de papel y 131 mediciones de áreas entintadas.	<p>H₀: la concentración promedio de calcio en las áreas entintadas es igual a la concentración promedio de calcio en el papel</p> <p>H_a: la concentración de calcio en las áreas entintadas es diferente que la concentración de calcio en el papel</p>	<p>$t = 2.05$ $p = 0.042$</p>	Dado que p es muy cercano a 0.05 no se puede rechazar H_0 , y, por tanto, no se puede afirmar que haya diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de calcio en el papel y la media de concentración de calcio en las áreas entintadas.
Determinar si existe diferencia estadísticamente significativa entre la concentración media de hierro en el papel y en las áreas entintadas	Prueba t de dos colas bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 26 mediciones de papel y 131 mediciones de áreas entintadas.	<p>H₀: la concentración promedio de hierro en las áreas entintadas es igual a la concentración promedio de hierro en el papel</p> <p>H_a: la concentración de hierro en las áreas entintadas es diferente que la concentración de hierro en el papel</p>	<p>$t = -4.29$ $p = 0.000031$</p>	Dado que p es menor a 0.05 se rechaza H_0 , hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de hierro en el papel y la media de concentración de hierro en las áreas entintadas.
Determinar si la concentración de hierro en las áreas entintadas es significativamente mayor que la concentración de hierro en el papel.	Prueba t de una cola bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 26 mediciones de papel y 131 mediciones de áreas entintadas.	<p>H₀: la concentración promedio de hierro en las áreas entintadas es igual a la concentración promedio de hierro en el papel</p> <p>H_a: la concentración de hierro en las áreas entintadas es mayor que la concentración de hierro en el papel</p>	<p>$t = -4.29$ $p = 0.000031$</p>	Dado que p es menor a 0.05 se rechaza H_0 , y se concluye que la concentración de hierro en las áreas entintadas es mayor que la concentración de hierro en el papel.

A partir de estos análisis se concluye que el calcio es un aditivo del papel y no está contenido en las tintas, dado que no hay diferencia significativa entre la concentración de calcio entre las zonas de papel y la concentración de calcio en las áreas entintadas. Mientras que, el hierro está contenido en las tintas pues la concentración de hierro es significativamente mayor en las áreas entintadas, respecto a las zonas de papel. Este mayor contenido de hierro en las tintas confirma la identidad de las mismas como tintas ferrogálicas.

3.2.C. AGRUPACIÓN EN CLÚSTERES DE LAS TINTAS

La Figura 1-15 muestra la agrupación en clústeres de las áreas entintadas del Pacto de Concordia, a partir de los datos de concentración de hierro, concentración de calcio (Cuadro 1-8), presencia de Zn, K, Cl, Pb, S, Mn, Bi, Cu (Cuadro 1-7), pH (Cuadro 1-4 y Cuadro 1-5), coordenadas de color “L, a, b”, e índice de deterioro de las tintas ferrogálicas, según la escala del ICN⁴⁴ (Figura 2-6).

El pH, la concentración de calcio y las coordenadas de color “L*, a*, b*” forman parte de un mismo clúster de variables. El deterioro de las áreas entintadas forma clúster con el cobre, manganeso y cloro. Los demás elementos se agrupan en un tercer clúster. El primer clúster de variables (es decir, El pH, la concentración de calcio y las coordenadas de color “L*, a*, b*”) divide la muestra en 2 grupos. Es importante resaltar que las tonalidades más amarillentas en el Heatmap se refieren a valores mayores de la variable, mientras que las tonalidades moradas-azuladas se refieren a valores menores de la variable

El primer grupo está formado por las áreas entintadas de las páginas: 2, 5, 7, 8, 9, 10 y 34. Las áreas entintadas en estas páginas presentan colores más claros, pHs más básicos, índices de deterioro menores, y menores contenidos de cobre, manganeso y cloro. Esto en comparación con el segundo grupo de áreas entintadas. El segundo grupo de áreas entintadas está formado por las páginas: 3, 11, 12, 13, 15, 20, 26, 27, 28, 32 y 35. Este a su vez se caracteriza por colores más oscuros, pHs más ácidos, índices de deterioro mayores, y mayores contenidos de cobre, manganeso y cloro.

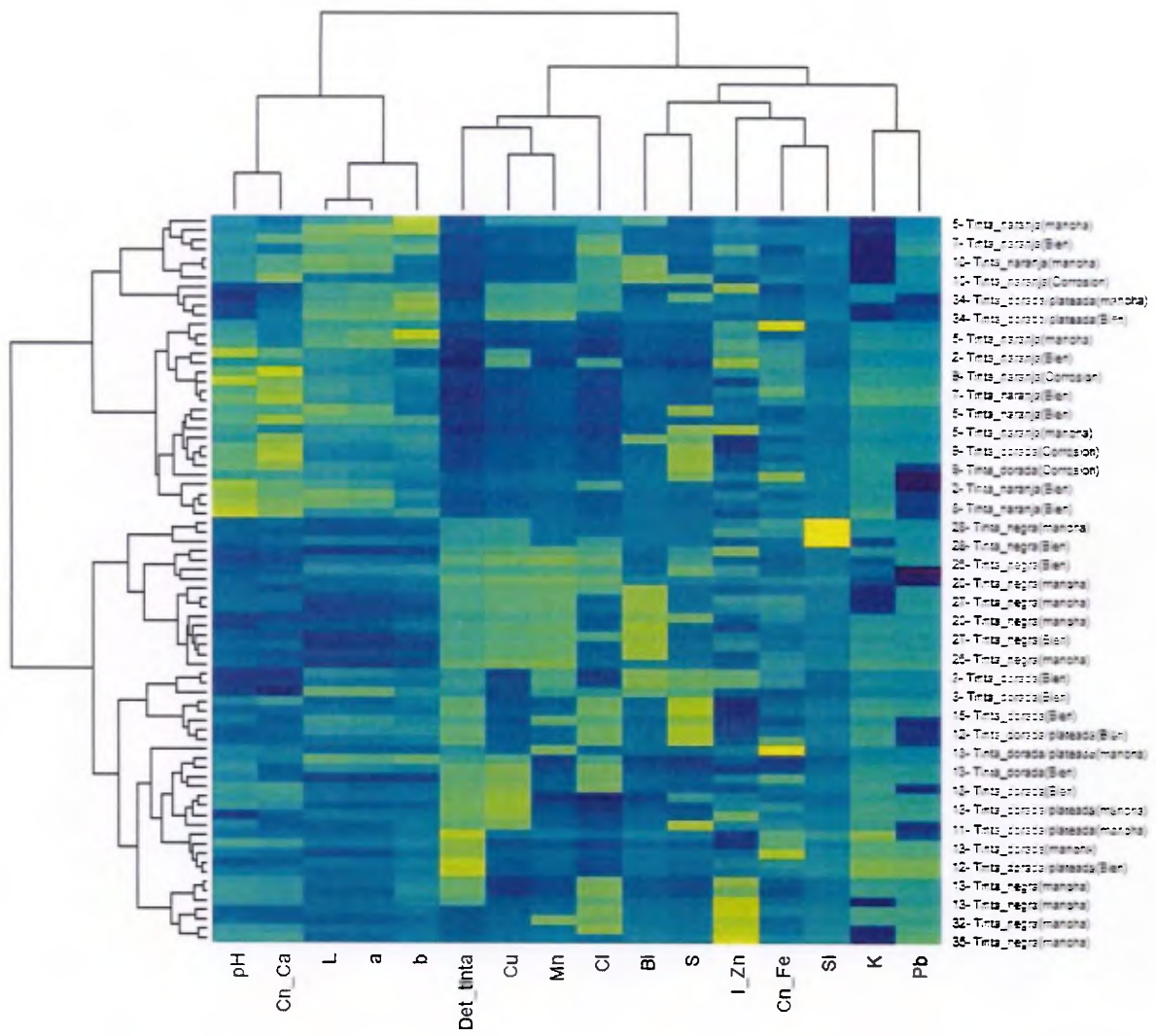


FIGURA 1-15. HEATMAP CON DISTANCIAS MANHATTAN, AGRUPACIÓN CON LA FUNCIÓN HCLUST BAJO EL MÉTODO WARD.D2, PARA LAS TINTAS DEL PACTO DE CONCORDIA.

4. DESCRIPCIÓN DE LOS SELLOS DE LOS DOCUMENTOS

4.1. CONTEXTO HISTÓRICO

El papel sellado fue establecido por el rey Felipe IV el 15 de diciembre de 1636. Su uso fue impuesto como obligatorio en los territorios españoles en América a partir del 28 de diciembre de 1638. El papel sellado fue un instrumento de validación y autenticación de documentos⁶¹. Según Martínez 1986 “Los documentos expedidos en las Indias con este sello adquirirían los mismos caracteres, en cuanto a validación, que si hubieran sido sellados por el Rey en persona”⁶². Estos sellos otorgaban validez jurídica tanto a documentos públicos como privados, por lo que su uso resultaba obligatorio⁶³. El papel sellado tuvo una doble finalidad: evitar falsificaciones y fraudes, y ser una nueva fuente de ingresos para la corona española⁶¹.

Según el precio y uso los sellos se catalogan como: sello primero, sello segundo, sello tercero y sello cuarto. El Sello primero tenía un precio de 24 reales y era utilizado por virreyes, presidentes, gobernadores, ministros de guerra, justicia y hacienda. El sello segundo tenía un valor de 6 reales y era utilizado en escrituras, testamentos y contratos ante un escribano. El sello tercero tenía un valor de 1 real y se empleaba en cuestiones judiciales presentadas ante virreyes, cancillerías, tribunales y audiencias. Finalmente, el sello cuarto tenía un valor de un cuartillo, este era empleado por los denominados en la época “pobres de solemnidad” y los indios en los despachos de oficio⁶¹.

El diseño de los sellos era modificado anualmente. Los moldes de los sellos en un inicio se realizaban en plomo o mediante xilografía (madera tallada). Posteriormente, se implementó la técnica litográfica. La litografía se inventó en 1796 por Aloy Senelfelder. El primer taller litográfico en España es abierto en Madrid en 1819 por José María Cardano⁶⁴. Las tintas litográficas estaban constituidas por negro de humo, cera, jabón, sebo y goma de laca⁵⁹.

4.2. ANÁLISIS HISTÓRICO DE LOS SELLOS PRESENTES EN LOS DOCUMENTOS

La Figura 1-16 muestra los sellos presentes en el folio 10 reverso del Pacto de Concordia. Estos sellos se encuentran presentes en todos los folios del Pacto de Concordia y en el folio 126 del Acta de la Independencia de Costa Rica. El diseño y la inscripción es el mismo en todas las hojas analizadas.

En el sello superior, a la derecha se ve la inscripción: “+ Un quartillo. SELLO QUARTO, UN QVARTILLO, AÑOS DE MIL OCHOCIENTOS DIEZ Y OCHO, Y DIEZ Y NUEVE”, mientras que a la izquierda se muestra un escudo de armas y la inscripción “HISP ET IND REX FERDIN VII D.G”. El sello inferior tiene forma ovalada y cuenta con la inscripción “A 1821 y 1822 + HABILITADO, JURADA POR EL REY LA CONSTITUCION EN FE MARZO DE 1820”.

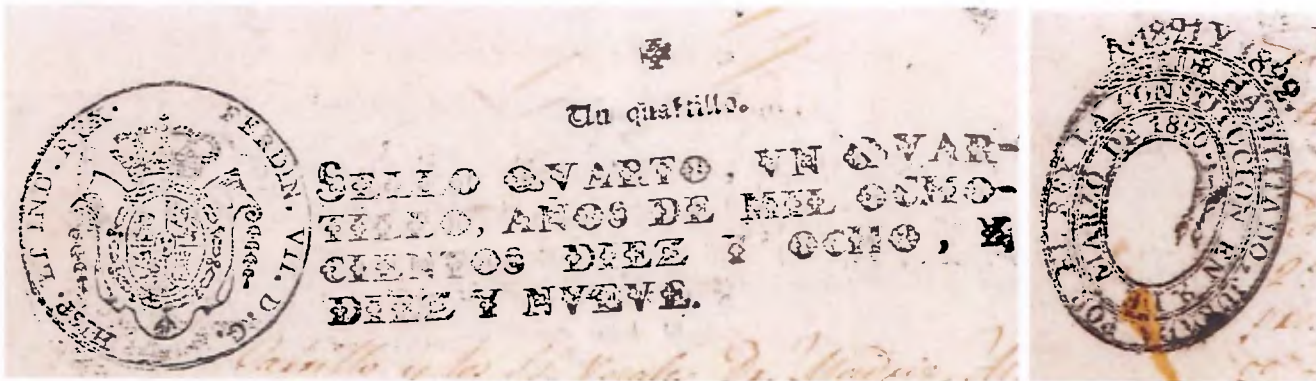


FIGURA 1-16. SELLO SUPERIOR A LA IZQUIERDA, SELLO INFERIOR A LA DERECHA, DE LA PÁGINA 10 REVERSO DEL PACTO DE CONCORDIA

Cabe destacar que el Acta de la Independencia de Costa Rica y la primera constitución política de nuestro país, presentan sellos de la corona española. La función de los sellos era autenticar los documento ante el Rey Fernando VII de España⁶². El sello presente en los documentos era el sello cuarto con un valor de un quartillo, este sello era empleado por los denominados “Pobres de Solemnidad” e Indios⁶¹. La cruz “+” al inicio de los sellos, se conocía como cruz de reutilización, este signo permitía el uso del papel 1 año después de la fecha de expiración. La cruz de reutilización se empleó hasta 1819, este signo está presente en papeles sellados con moldes de plomo o madera, y no se encuentra en los sellos litografiados⁶⁴.

4.3. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS SELLOS PRESENTES EN LOS DOCUMENTOS

4.3.A. FOTOGRAFÍA MULTIESPECTRAL

Las tintas de los sellos del Acta de la Independencia y el Pacto de Concordia tienen el mismo comportamiento ante la fotografía multiespectral. En esta sección se emplean las fotografías del Acta de la Independencia para ejemplificar el comportamiento típico de estas tintas.

Las tintas de los sellos de la Figura 1-17 se muestran negras en la fotografía visible, negras en la fotografía infrarroja de color falso y muy opacas en la fotografía de ultravioleta de fluorescencia y ultravioleta de reflectancia. Este comportamiento coincide con el de las tintas a base de carbón¹⁷. Tomando en cuenta el periodo histórico es posible que las tintas de los sellos sean a base de hollín⁵⁹. También pueden tratarse de tintas mixtas, pues durante el siglo XIX se mezclaban las tintas a base de hollín con tintas ferrogálicas para mejorar la permanencia y estabilidad del color⁵⁶.

La principal diferencia entre la fotografía multiespectral de las tintas a base de carbón y las tintas ferrogálicas, es que el carbón es un fuerte absorbente de radiación en el infrarrojo cercano, y por ende las tintas de carbón serán visibles en la fotografía IR, y se mostrarán negras intensas en la fotografía de IRFC¹⁷.



FIGURA 1-17. FOTOGRAFÍA MULTIESPECTRAL DE LOS SELLOS DEL FOLIO 126 DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA, EN ORDEN DE IZQUIERDA A DERECHA SE MUESTRA LA FOTOGRAFÍA VISIBLE (VIS) SEGUIDA DE LA INFRARROJO DE COLOR DE COLOR FALSO (IRFC), LA ULTRAVIOLETA DE REFLECTANCIA (UVR) Y LA ULTRAVIOLETA DE FLUORESCENCIA (UVF).

4.3.B. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El Cuadro 1-10 muestra la composición elemental de las áreas selladas superior e inferior del Acta de la Independencia, y de 6 páginas elegidas al azar del Pacto de Concordia. Este cuadro fue generado a partir de los análisis de fluorescencia de rayos X realizados en los documentos. La clasificación como cuantificable, no cuantificable, se realiza con base a los límites de detección y cuantificación del programa XRS-FP2, bajo las condiciones de radio señal-ruido 0.5 y tolerancia para identificación de las señales del 60 %. Es importante resaltar que todas las páginas contienen hierro y calcio, para estos dos elementos se

realizó la cuantificación a partir de los patrones NIST 688, 88b, 70b y 278, tal y como se describe en la metodología. Los resultados de estos análisis se muestran en el Cuadro 1-11. En ambos cuadros, la columna n señala el número de mediciones por página. En total se realizaron 42 mediciones de XRF para los sellos de los documentos objetos de estudio.

CUADRO 1-10. ELEMENTOS CUANTIFICABLES (C), NO CUANTIFICABLES (NC) Y AUSENTES (A) EN LOS SELLOS DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA (AI) Y LAS 6 PÁGINAS MUESTREADAS DEL PACTO DE CONCORDIA

Página	Sello	n	Zn	K	S	Cl	Pb	Cu	Mn	Bi
AI	Superior	8	C	C	C	C	A, NC***	NC	NC	NC
AI	Inferior	2	C	C	C	C	NC	NC	NC	NC
2	Superior	7	C	C	C	C, A**	C	NC	A	A
2	Inferior	1	C	C	A	A	C	A	A	A
6	Superior	4	C	C	C	C, A****	C	NC	A	A
6	Inferior	1	C	C	C	A	C	A	A	A
13	Superior	4	C, A*	C	C	C	C	C, NC*	A, NC****	A
14	Superior	4	C, A*	C	C, A****	C, A*	C	NC	A	A
14	Inferior	1	C	C	C	C	C	NC	A	A
27	Superior	4	C, A****	C	A	C	C	NC	NC, A****	A
27	Inferior	1	C	C	A	A	C	NC	NC	A
35	Superior	4	A	A	A, C****	C	C	C, NC*	NC, A*	NC, A****
35	Inferior	1	C	A	C	C	NC	NC	NC	NC

n: número de mediciones, *50/50, **57/43, ***63/18, ****75/25

Las áreas selladas superior e inferior del Acta de la Independencia contienen zinc, potasio, azufre y cloro en cantidades cuantificables; plomo, cobre, manganeso y bismuto en cantidades no cuantificables. En el Pacto de Concordia la totalidad de las áreas selladas muestreadas contienen plomo en cantidades cuantificables, solo el área sellada inferior de la página 35 contiene plomo en cantidades no cuantificables. La presencia de plomo en las áreas selladas, se puede deber al uso de láminas de plomo en el siglo XIX como moldes de sellos⁶⁴.

Todas las áreas selladas del Pacto de Concordia contienen zinc en cantidades cuantificables menos el área sellada superior de la página 35. Adicionalmente todas las áreas selladas contienen potasio en cantidades cuantificables menos las áreas selladas de la página 35. El azufre y el cloro se encuentra en cantidades cuantificables en el 73 % de las áreas selladas muestreadas. El cobre se encuentra en cantidades cuantificables en el área sellada superior de la página 13 y en el área sellada superior de la página 35, mientras que está ausente en el área sellada inferior de la página 2 y en el área sellada inferior de la página 6; en los folios restantes (64 % de las áreas selladas analizadas) el cobre se encuentra en cantidades no cuantificables. Finalmente, el manganeso se encuentra en cantidades no cuantificables en el 45 % de las áreas selladas muestreadas en el Pacto de Concordia, y el bismuto se encuentra en cantidades no cuantificables únicamente en las áreas selladas superior e inferior del folio 35 del Pacto de Concordia.

El Cuadro 1-11 muestra el porcentaje de hierro y calcio en las áreas selladas del Acta de la Independencia y el Pacto de Concordia. En el Acta de la Independencia las áreas selladas superior e inferior tienen una concentración promedio de hierro de 0.2 % en masa con una desviación estándar de 0.1 % en masa para el área sellada superior superior y una incertidumbre expandida del 0.4 % en masa para el área sellada inferior. En cuanto a la concentración de calcio, el área sellada superior tiene una concentración promedio de calcio de 0.9 % en masa con una desviación estándar del 0.3 % en masa, y el área sellada inferior tiene una concentración del 0.7 % en masa con una incertidumbre expandida del 0.1 % en masa.

Para el Acta de la Independencia y el Pacto de Concordia, la concentración promedio de hierro en las áreas selladas superiores es de 0.16 % en masa con una desviación estándar del 0.08 % en masa, para un total de 35 mediciones. La concentración promedio de hierro en las áreas selladas inferiores es de 0.3 % en masa con una desviación estándar del 0.1 % en masa, para un total de 7 mediciones.

De igual manera, para el Acta de la Independencia y el Pacto de Concordia, la concentración promedio de calcio en las áreas selladas superiores es de 2.7 % en masa con una desviación estándar de 1.7 % en masa, para un total de 35 mediciones. La concentración promedio de calcio en las áreas selladas inferiores es de 2.4 % en masa con una desviación estándar del 1.8 % en masa, para un total de 7 mediciones.

CUADRO 1-11. PORCENTAJE EN MASA DE HIERRO Y CALCIO EN LOS SELLOS DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA (AI) Y EL PACTO DE CONCORDIA.

Pagina	Sello	n	Promedio Cn Fe (% en masa)	Desviación estándar (% en masa)	Promedio Cn Ca (% en masa)	Desviación estándar (% en masa)
AI	Superior	8	0.2	0.1	0.9	0.3
AI	Inferior	2	0.2	*0.4	0.7	*0.1
2	Superior	7	0.1	0.0	5.2	0.2
2	Inferior	1	0.2	*0.4	5.2	*0.2
6	Superior	4	0.2	0.1	4.3	0.5
6	Inferior	1	0.2	*0.4	4.2	*0.2
13	Superior	4	0.2	0.04	3.0	0.1
14	Superior	4	0.1	0.00	2.7	0.1
14	Inferior	1	0.2	*0.4	3.0	*0.2
27	Superior	4	0.2	0.1	0.9	0.2
27	Inferior	1	0.4	*0.4	1.1	*0.1
35	Superior	4	0.2	0.1	2.1	0.2
35	Inferior	1	0.5	*0.4	2.1	*0.2

n: número de mediciones, *No es un coeficiente de variación. Se refiere a un cálculo de incertidumbre a partir de las curvas de calibración y la variabilidad propia de la muestra, con una incertidumbre expandida $k=2$ para un 95 % de confianza.

El Cuadro 1-12 muestra las pruebas t realizadas entre la concentración media de hierro y calcio en el sello superior y en el sello inferior. Esto para determinar si la formulación del sello superior difiere de la formulación del sello inferior. Adicionalmente, este cuadro muestra las pruebas t realizadas entre la concentración media de hierro y calcio en el papel y en las áreas selladas. Este segundo grupo de pruebas se realizan para determinar si el calcio y el hierro de las áreas selladas es propio de los sellos o del papel.

CUADRO 1-12. PRUEBAS T PARA LA CONCENTRACIÓN DE HIERRO Y CALCIO ENTRE EL SELLO SUPERIOR Y EL SELLO INFERIOR, Y ENTRE LAS ÁREAS SELLADAS Y EL PAPEL

Objetivo de la prueba	Descripción de la prueba	Hipótesis	Resultado	Conclusión
Determinar si existe una diferencia estadísticamente significativa entre la concentración media de calcio en el sello superior y el sello inferior.	Prueba t de dos colas bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 35 mediciones de sello superior y 7 mediciones de sello inferior.	<p>H₀: la concentración promedio de calcio en el sello superior es igual a la concentración promedio de calcio en el sello inferior</p> <p>H_a: la concentración promedio de calcio en el sello superior es diferente a la concentración promedio de calcio en el sello inferior</p>	<p>$t = -0.44$ $p = 0.66$</p>	Dado que p es mayor a 0.05 se retiene H_0 , no hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de calcio en el sello superior y la media de concentración de calcio en el sello inferior
Determinar si existe una diferencia estadísticamente significativa entre la concentración media de hierro en el sello superior y el sello inferior.	Prueba t de dos colas bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 35 mediciones de sello superior y 7 mediciones de sello inferior.	<p>H₀: la concentración promedio de hierro en el sello superior es igual a la concentración promedio de hierro en el sello inferior</p> <p>H_a: la concentración promedio de hierro en el sello superior es diferente a la concentración promedio de hierro en el sello inferior</p>	<p>$t = 2.52$ $p = 0.015$</p>	Dado que p es menor a 0.05 se rechaza H_0 , hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de hierro en el sello superior y la media de concentración de hierro en el sello inferior.
Determinar si la concentración de hierro en el sello inferior es significativamente mayor que la concentración de hierro en el sello superior.	prueba t de una cola bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 35 mediciones de sello superior y 7 mediciones de sello inferior.	<p>H₀: la concentración promedio de hierro en el sello inferior es igual a la concentración promedio de hierro en el sello superior</p> <p>H_a: la concentración de hierro en el sello inferior es mayor que la concentración de hierro en el sello superior</p>	<p>$t = 2.53$ $p = 0.0077$</p>	Dado que p es menor a 0.05 se rechaza H_0 , y se concluye que la concentración de hierro en el sello inferior es mayor que la concentración de hierro en el sello superior.
Determinar si existe una diferencia estadísticamente significativa entre la concentración promedio de calcio en las áreas selladas y la concentración	Prueba t de dos colas bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 42 mediciones de áreas selladas y 26	<p>H₀: no hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de calcio en las áreas selladas y la media de</p>	<p>$t = 3.08$ $p = 0.0031$</p>	Dado que p es menor a 0.05 se rechaza H_0 , hay diferencia estadísticamente

promedio de calcio en el papel.	mediciones de papel	concentración de calcio en el papel H_a : hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de calcio en el papel y la media de concentración de calcio en las áreas selladas.	significativa entre la media de concentración de calcio en las áreas selladas y la media de concentración de calcio en el papel.
Determinar si la concentración de calcio en las áreas selladas es significativamente mayor que la concentración de calcio en el papel.	Prueba <i>t</i> de una cola bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 42 mediciones de áreas selladas y 26 mediciones de papel	H₀ : la concentración promedio de calcio en las áreas selladas es igual a la concentración promedio de calcio en el papel H_a : la concentración de calcio en las áreas selladas es mayor que la concentración de calcio en el papel	Dado que <i>p</i> es menor a 0.05 se rechaza <i>H₀</i> , y se concluye que la concentración de calcio en las tintas es mayor que la concentración de calcio en el papel.
Determinar si existe una diferencia estadísticamente significativa entre la concentración promedio de hierro en las áreas sellas del sello superior y la concentración promedio de hierro en el papel.	Prueba <i>t</i> de dos colas bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 35 mediciones de áreas selladas del sello superior y 26 mediciones de papel	H₀ : no hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de hierro en las áreas selladas del sello superior y la media de concentración de hierro en el papel H_a : hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de hierro en el papel y la media de concentración de hierro en el área sellada del sello superior	Dado que <i>p</i> es mayor a 0.05 se retiene <i>H₀</i> , no hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de hierro en el sello superior y la media de concentración de hierro en el papel.
Determinar si existe una diferencia estadísticamente significativa entre la concentración promedio de hierro en las áreas sellas del sello inferior y la concentración promedio de hierro en el papel.	Prueba <i>t</i> de dos colas bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 7 mediciones de áreas selladas del sello inferior y 26 mediciones de papel	H₀ : no hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de hierro en las áreas selladas del sello inferior y la media de concentración de hierro en el papel	Dado que <i>p</i> es menor a 0.05 se rechaza <i>H₀</i> , hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de hierro en el papel y la

		H_a : hay diferencia estadísticamente significativa entre la media de concentración de hierro en el papel y la media de concentración de hierro en el área sellada del sello inferior		media de concentración de hierro en el sello inferior.
Determinar si la concentración de hierro en el área sellada del sello inferior es significativamente mayor que la concentración de hierro en el papel	Prueba t de una cola bajo un nivel de confianza del 95 %. Incluye 7 mediciones de áreas selladas del sello inferior y 26 mediciones de papel	H₀ : la concentración promedio de hierro en el área sellada del sello inferior es igual a la concentración promedio de hierro en el papel H_a : la concentración de hierro en el área sellada del sello inferior es mayor que la concentración de hierro en el papel	$t = -3.5$ $p = 0.00071$	Dado que p es menor a 0.05 se rechaza H_0 , y se concluye que la concentración de hierro en el área sellada inferior es mayor que la concentración de hierro en el papel.

A partir de estos análisis se concluye que el sello inferior se diferencia del sello superior por un mayor contenido de hierro. Las tintas del sello superior no tienen hierro añadido, pues el promedio de hierro en el sello superior no se diferencia del promedio de hierro del papel. Mientras que las tintas del sello inferior tienen hierro añadido, pues el promedio de hierro en el sello inferior es significativamente superior al promedio de hierro en el papel. Finalmente, el promedio de calcio en los sellos superior e inferior es significativamente mayor al promedio de calcio en el papel, por lo que las tintas de los sellos tienen calcio añadido. Este mayor contenido de calcio en las tintas es típico del pigmento negro humo¹⁶.

A manera de resumen, desde una perspectiva histórica, los sellos generalmente estaban formados por el pigmento negro humo⁵⁹. Tanto el sello superior como el inferior tienen el comportamiento típico de las tintas negro humo en la fotografía multiespectral, pues el carbón es un fuerte absorbente de radiación del infrarrojo cercano¹⁷. Ambos sellos contienen calcio de acuerdo a los análisis de XRF, lo que coincide con el pigmento negro humo¹⁶. El sello inferior contiene hierro en los análisis de XRF, lo que coincide con las tintas ferrogálicas. Además al observar el sello inferior bajo luz ultravioleta su mecanismo de degradación coincide con el de las tintas ferrogálicas documentado por el ICN (ver Figura 2-5)⁴⁴. Es importante resaltar que en el siglo XIX era común la mezcla de pigmentos negro humo con tintas ferrogálicas⁵⁶.

Tomando en consideración la fotografía multiespectral, la observación in situ bajo luz ultravioleta, los estudios de fluorescencia de rayos X y el contexto histórico se concluye que el sello superior está formado por negro humo y el sello inferior es una combinación de negro humo con tintas ferrogálicas.

CAPÍTULO 2

1. ESTUDIO DEL DETERIORO

1.1. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL DETERIORO

Los factores que afectan la propagación del daño se dividen en factores externos e internos. Los factores externos incluyen almacenamiento y uso, mientras que los factores internos se refieren a la composición del documento, y se dividen en tinta y papel. La Figura 2-1 muestra los principales factores de deterioro y los parámetros de los que dependen en mayor medida⁴⁴. En este trabajo se estudiarán con mayor profundidad los factores internos, dada la incidencia de la química en esta área, y la ausencia de un registro de los factores externos a los que han estado sometidos los documentos a través del tiempo.



FIGURA 2-1. FACTORES EXTERNOS E INTERNOS QUE PROPICIAN LA PROPAGACIÓN DEL DETERIORO, TOMADO DEL ICN⁴⁴.

1.2. MECANISMOS DE DETERIORO

Los mecanismos de deterioro dependen tanto de factores externos como internos. La composición de las tintas y papeles determinará las reacciones de deterioro que pueden ocurrir, mientras que los factores externos como el uso y el almacenamiento catalizarán estas reacciones. Los mecanismos de deterioro pueden ser químicos o mediados por microorganismos.

1.2.A. MECANISMOS DE DETERIORO QUÍMICO

La hidrólisis de la celulosa catalizada por excesos de ácido sulfúrico y la oxidación de la celulosa catalizada por los iones hierro(II), este último fenómeno conocido como reacción Fenton (Figura 2-2)⁴⁴, son los principales mecanismos de deterioro químico en documentos con tintas ferrogálicas.

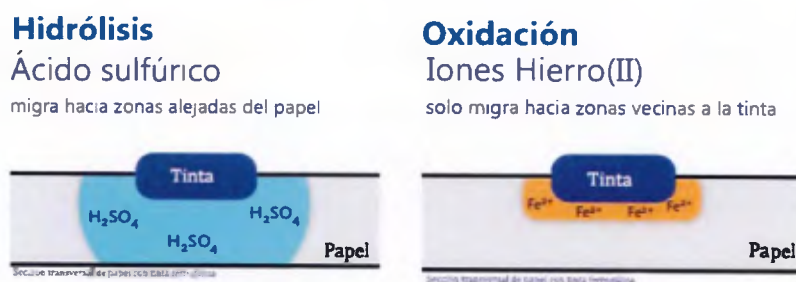
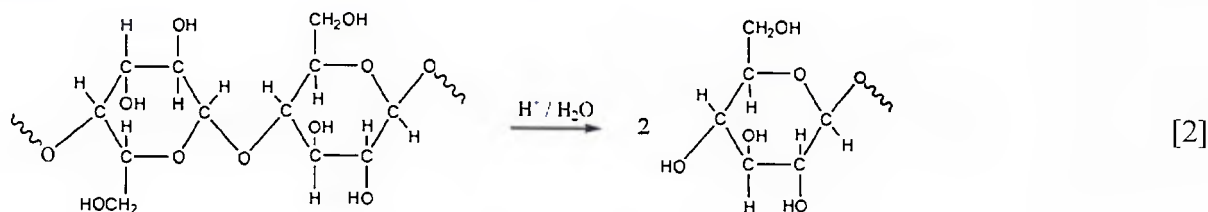


FIGURA 2-2. MECANISMOS QUÍMICOS DE DETERIORO DE LOS DOCUMENTOS CON TINTAS FERROGÁLICAS, TOMADO DEL ICN⁴⁴.

1.2.A.A. HIDRÓLISIS ÁCIDA

Generalmente, las recetas de tintas ferrogálicas contienen ácido sulfúrico. Este ácido migra a hacia regiones alejadas del papel, como se muestra en la Figura 2-2, y cataliza la reacción de hidrólisis (reacción [2]⁶⁵). Esto ocasiona despolimerización y resulta en la pérdida de fuerza mecánica⁴⁴.



1.2.A.B. REACCIÓN FENTON

La reacción Fenton fue descubierta por Henry Fenton en 1894⁶⁶. En esta reacción los metales de transición como el hierro y el cobre catalizan la oxidación de la celulosa por un mecanismo de radicales libres. En una primera etapa se da la formación de peróxidos en medio ácido, acoplado a la oxidación de Fe(II) (reacciones [3] y [4]), en una segunda etapa se da la descomposición homolítica de peróxidos con transición de iones metálicos (reacciones [5] y [6]). La reacción [5] es conocida como reacción Fenton, en ella se forma el radical OH[·]. Si el ion metálico involucrado en la reacción es diferente de Fe(II) se denomina reacción tipo Fenton, como en el caso de la reacción [6]⁶⁷. Posteriormente el radical OH[·] reacciona con la celulosa para generar los productos descritos en la Figura 2-3, se debe resaltar que el producto formado dependerá del ambiente químico y condiciones ambientales⁶⁸.

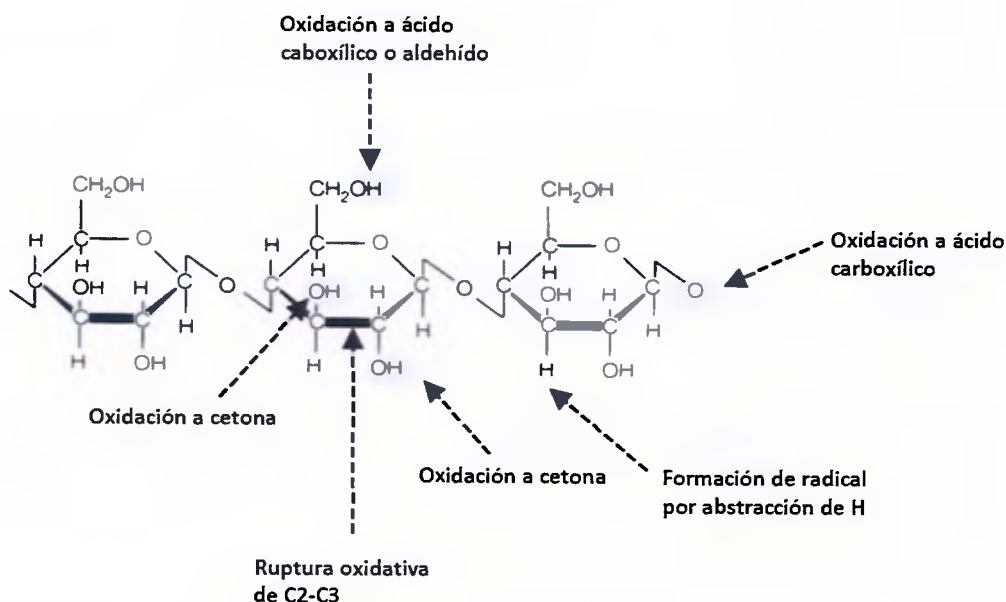


FIGURA 2-3. POSICIÓN DE LAS POSIBLES REACCIONES DE OXIDACIÓN EN LA CADENA DE CELULOSA, TOMADO DE HELLSTÖM 2014 COMO ADAPTACIÓN DE NORIMOTO 2001⁶⁸

La oxidación de la celulosa ocasiona escisión de la cadena y reticulación del polímero. Lo que resulta en una reducción de la absorción de agua, aparición de fluorescencia, adquisición de una tonalidad café por parte de la hoja, pérdida de la elasticidad, pérdida de la fuerza mecánica, y finalmente rupturas en zonas de tintas. Estos daños ocurren en regiones cercanas a la tinta, pues el Fe(II) no migra grandes distancias (Figura 2-2)^{44,69}.

1.2.B. MECANISMOS DE DETERIORO MEDIADOS POR MICROORGANISMOS

En el presente apartado se discute el fenómeno *foxing* dada la incidencia del mismo en los documentos objetos de estudio

1.2.B.A. FOXING

Los puntos de *foxing* aparecen en el papel como manchas café-rojizas, cafés o amarillentas, generalmente son de dimensiones pequeñas, bordes finos e irregulares, en la mayoría de los casos muestran fluorescencia bajo luz UV. Estas marcas se asocian con el crecimiento de hongos y bacterias en presencia de hierro⁷⁰. La Figura 2-4 muestra los hongos cultivados a partir de la toma de muestra en zonas de *foxing* del Acta de la Independencia.

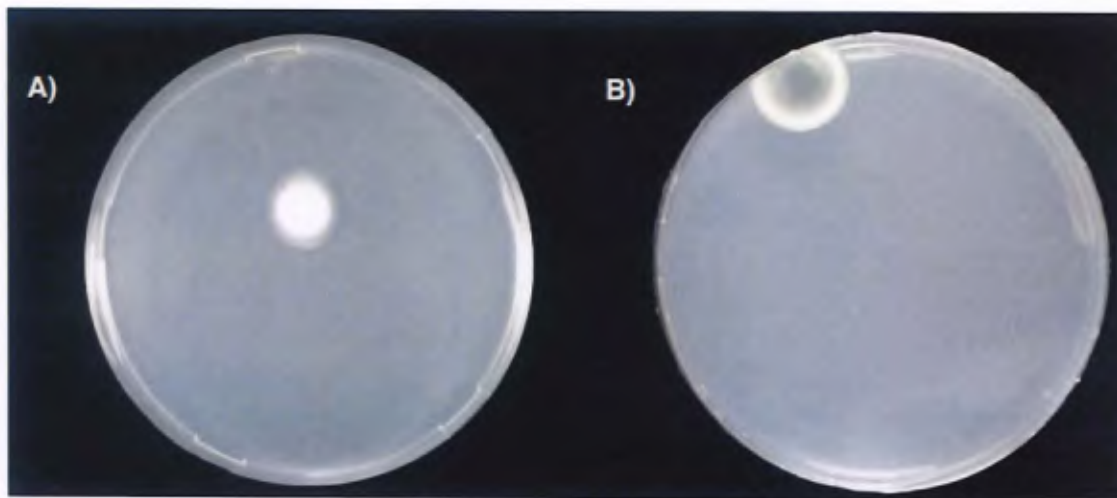


FIGURA 2-4. AISLAMIENTOS DE HONGOS CULTIVADOS EN A) CARBOXIMETIL CELULOSA Y B) AGAR-PATATA-DEXTROSA RECUPERADO DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA DE COSTA RICA ANTES DEL TRATAMIENTO DE RESTAURACIÓN. FOTO Y ANÁLISIS CORTESÍA DE MAX CHAVARRÍA, EFRAÍN ESCUDERO, SOFÍA VIETO.

En las etapas iniciales los puntos de *foxing* muestran una luminiscencia intensa bajo luz UV, y no se observan bajo luz visible. En una segunda etapa se observan manchas amarillentas bajo luz visible, con bordes luminiscentes en luz UV. En una etapa final las manchas se muestran café-rojizas en luz visible con reducción de la fluorescencia en luz UV⁷¹.

La aparición de estas manchas dependerá del método de producción del papel, el nivel de exposición a la luz, los contaminantes de hierro a los que pueda estar expuesto, la temperatura y humedad⁷¹. Las zonas de *foxing* se asocian con la oxidación de Fe(II) a Fe(III) y con la oxidación del sustrato orgánico que constituya el papel⁷⁰.

2. PROPUESTA DE UNA ESCALA DE DETERIORO

Con el fin de evaluar el nivel de deterioro de los documentos objetos de estudio se desarrolla un modelo de daño. Este modelo realiza una ponderación del deterioro partir del estudio de la condición de las tintas, la condición física del soporte de papel y la condición microbiológica del soporte de papel. La condición de las tintas incluye legibilidad de los textos, condición de las tintas de los sellos y condición de las tintas de los textos (cuadro II). La condición física del soporte de papel contempla la presencia de huecos, suciedad, roturas y dobleces (cuadro III). Finalmente, la condición microbiológica del soporte de papel considerará el fenómeno *foxing*, las manchas de humedad y la presencia de otras colonias de hongos (cuadro IV).

A la condición de las tintas y sellos se le asigna un peso del 35 %, a la condición microbiológica del soporte de papel se le asigna un peso del 35 % y a la condición física del soporte de papel se le asigna un 30 %. Se le brinda un peso mayor a los factores químicos y microbiológicos, pues estos se asocian con mecanismos de degradación como la hidrólisis ácida, reacción Fenton o el *foxing*, que progresan en el tiempo y son capaces de generar un daño significativamente mayor a futuro.

2.1. CONDICIÓN DE LAS TINTAS Y SELLOS

CUADRO 2-1. PARÁMETROS CONSIDERADOS PARA EVALUAR LA CONDICIÓN DE TINTAS Y SELLOS EN EL DOCUMENTO, LA ESCALA DE ESTOS PARÁMETROS Y SU PESO EN EL MODELO

Parámetro	Escala	Peso máximo en el modelo (%)
Legibilidad del texto	1- Completamente legible 2- Mayoritariamente legible 3- Mayoritariamente ilegible	10
Condición de la tinta del texto y firmas	Del 1 al 7, de acuerdo con la escala del ICN, Figura 2-5 ³	7.5
Condición de la tinta del sello superior	1- Sin indicios de deterioro significativo o mecanismo de deterioro en curso 2- Con indicios de mecanismo de deterioro en curso 3- Con deterioro significativo	2.5
Condición de la tinta del sello inferior	Del 1 al 7, de acuerdo con la escala del ICN, Figura 2-5 ³	2.5
Condición del documento respecto a las tintas	Del 1 al 4, de acuerdo con la escala del ICN, Figura 2-6 ³	12.5

El Cuadro 2-1 muestra los parámetros considerados para evaluar la condición de las tintas y sellos. La unión de estos parámetros tiene un peso del 35 % en el modelo de daño. Este porcentaje se distribuye en legibilidad del texto (10 %), condición de las tintas del texto y firmas (7.5 %), condición de las tintas de sellos (2.5 % es sello superior y 2.5 % el sello inferior) y condición del documento respecto a tintas (12.5 %). Dado que el Acta de los Nublados no contiene sellos el porcentaje de los sellos se le transfiere a condición de las tintas del texto y firmas (llega a valer 10 %), y a la condición del documento respecto a tintas (pasa a valer 15 %)

El modelo se aplica de la siguiente manera. A cada parámetro se le asigna un valor en la escala de acuerdo con su condición. Por ejemplo si el parámetro es condición de las tintas de los sellos se sigue la escala de la Figura 2-5 y se establece el valor que mejor describa a los sellos del documento. Si el valor

en la escala fuese 7 esto equivaldría a 2.5 % (el peso máximo del sello respectivo en el modelo), si el valor de la escala fuese 1 el peso sería 0 %. A los puntos medios de la escala se les asigna un peso mediante una interpolación lineal entre el valor de escala máximo-peso máximo y el valor de escala mínimo-peso mínimo. Esto se aplica para todos los parámetros, tanto de condición de las tintas y sellos, como condición microbiológica y condición física del soporte de papel, que se discutirán en las siguientes secciones.

El sello superior está formado por negro humo. El principal problema que enfrenta este material es su fijación al soporte⁵⁶, sin embargo, no es posible evaluar la porción de negro humo que ha abandonado el soporte a través del tiempo, pues no hay registro fotográfico del documento en épocas anteriores. Por lo que la evaluación del estado del sello superior será más vaga (ver Cuadro 2-1). Para valorar el nivel de deterioro de las tintas y los sellos inferiores en los documentos objeto de estudio, se emplea la escala del Instituto de Colección de los Países Bajos (ICN por sus siglas en neerlandés). Esta institución establece 7 niveles de deterioro para las tintas ferrogálicas. La escala abarca desde el nivel 1 -No degradado, hasta el nivel 7 -Sería pérdida de material. La Figura 2-5 muestra una representación gráfica cada uno de los niveles de deterioro, en conjunto con sus respectivos elementos identificativos. Al aplicar esta escala se escoge el punto de mayor deterioro en la hoja y se documenta el valor⁴⁴.



FIGURA 2-5. NIVELES DE DETERIORO DE LAS TINTAS FERROGÁLICAS, TOMADO DEL ICN⁴⁴.

Dado que la degradación no progresa de manera homogénea por todo el folio, y en cambio algunas líneas de tinta se degradan en mayor medida que otras, la ICN propone una escala para evaluar el deterioro del folio como un todo (Figura 2-6). Para su aplicación se inspecciona la parte trasera del documento bajo la luz visible y se aplica el criterio que la zona más degradada tendrá el mayor peso al evaluar el documento

como un todo. En el nivel 1 (buena condición) no hay manchas en zonas de tintas en la región trasera del documento. En el nivel 2 (Condición justa) hay manchas cafés en la parte trasera de zonas de tintas, pero no hay daño mecánico. En el nivel 3 (Condición pobre) hay daño mecánico en zonas de tintas. Finalmente, en el nivel 4 (mala condición) hay una pérdida importante de material.

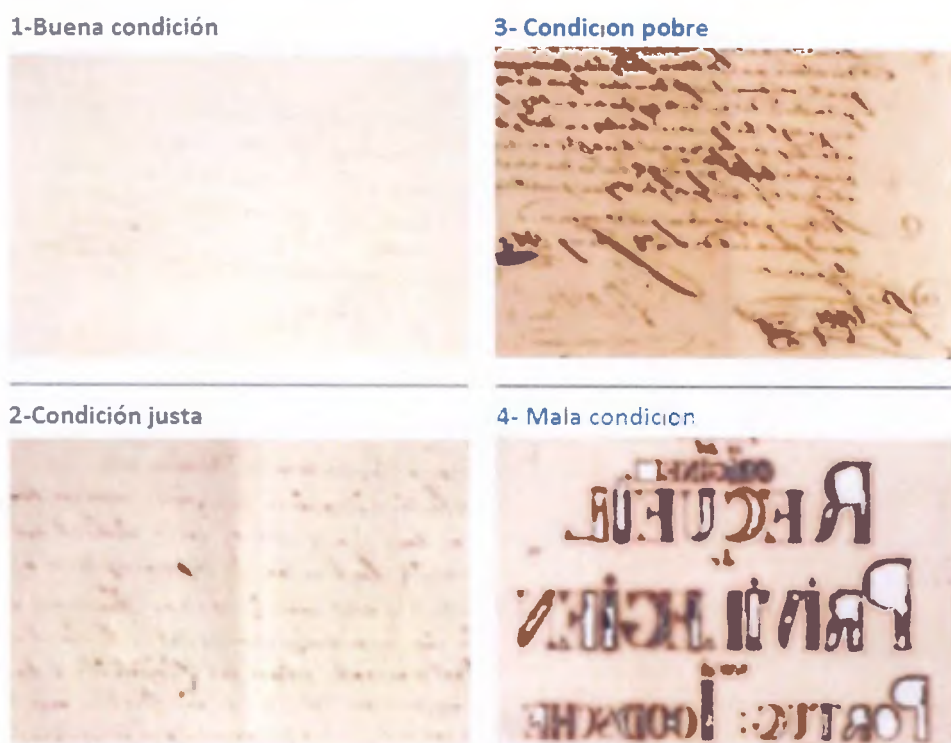


FIGURA 2-6. ESCALA PARA EVALUAR EL DETERIORO DE LOS DOCUMENTOS CON TINTAS FERROGÁLICAS, TOMADO DEL ICN⁴⁴

El mayor peso en el modelo de condición de tintas y sellos pertenece a la condición del documento respecto a las tintas, pues engloba la condición de las tintas del documento completo. El segundo parámetro de mayor importancia será la legibilidad de las tintas, pues una afectación en la legibilidad impide acceder a la información, lo que es el fin último de un documento. El tercer parámetro de mayor peso es la condición de las tintas de textos y firmas, pues esta tinta ocupa el mayor espacio en el documento. Finalmente, la condición de los sellos tiene un peso menor en el modelo, pues los sellos ocupan una porción menor de la hoja.

2.2. CONDICIÓN MICROBIOLÓGICA DEL SOPORTE DE PAPEL

La condición microbiológica del soporte de papel tiene un peso del 35 % en el modelo de daño. Se evalúan los parámetros (Cuadro 2-2): *foxing* (15 %), presencia de otras colonias de hongos (10 %) y manchas de humedad (10 %). Se le brinda un mayor peso al *foxing*, pues el avance de este fenómeno no solo daña el soporte de papel, sino que llega a afectar significativamente la legibilidad. Este es evaluado mediante observación in situ bajo luz visible y luz ultravioleta, tomando como base las etapas del *foxing* descritas en la sección 1.2.B.A. Foxing⁷¹. La presencia de otras colonias de hongos es evaluada mediante observación in situ bajo luz ultravioleta, al igual que las manchas de humedad. Se decide considerar manchas de humedad dentro de condición microbiológica, pues la humedad propicia la formación de futuras colonias. La asignación del peso de acuerdo con el valor de la escala se realiza por interpolación lineal, tal y como se describe en la sección anterior “2.1. Condición de las tintas y sellos”.

CUADRO 2-2. PARÁMETROS CONSIDERADOS PARA EVALUAR LA CONDICIÓN MICROBIOLÓGICA DEL SOPORTE DE PAPEL, LA ESCALA DE ESTOS PARÁMETROS Y SU PESO EN EL MODELO

Parámetro	Escala	Peso máximo en el modelo (%)
<i>Foxing</i>	1- Ausente	15
	2- Solo fluorescencia bajo luz UV	
	3- Manchas claras en luz visibles	
	4- Manchas oscuras en luz visible	
(Escala adaptada de Rebrikova 2000 ⁷¹)		
Otras colonias de hongos	1- Ausentes	10
	2- De 1 a 5 colonias pequeñas	
	3- De 5 a 10 colonias pequeñas o 2 colonias grandes	
	4- Más de 10 colonias pequeñas o más de 2 colonias grandes	
Manchas de humedad	1- Ausentes	10
	2- Débil	
	3- Fuerte	
	4- Muy fuerte	

2.3. CONDICIÓN FÍSICA DEL SOPORTE DE PAPEL

La condición física del soporte de papel tiene un peso del 30 % en el modelo de daño. Se evalúan los parámetros: huecos (5 %), suciedad (5 %), roturas (10 %) y dobleces (10 %). Estos parámetros se asocian principalmente con factores externos como uso y almacenamiento, y no se relacionan con mecanismos de deterioro químico o microbiológico. El Cuadro 2-3 muestra la escala bajo la cual se evalúan estos parámetros. La asignación del peso de acuerdo con el valor de la escala se realiza por interpolación lineal, tal y como se describe en la sección “2.1. Condición de las tintas y sellos”.

CUADRO 2-3. PARÁMETROS CONSIDERADOS PARA EVALUAR LA CONDICIÓN FÍSICA DEL SOPORTE DE PAPEL, LA ESCALA DE ESTOS PARÁMETROS Y SU PESO EN EL MODELO

Parámetro	Escala	Peso máximo en el modelo (%)
Huecos	1- Ausentes	5
	2- Menos de 5 huecos de menos de 2 mm de diámetro	
	3- Mayor o igual a 5 huecos de menos de 2 mm de diámetro	
Suciedad	1- Escasa	5
	2- Abundante	
Roturas	1- Ausentes	10
	2- En bordes o esquinas	
	3- Atraviesa el documento de un lado a otro o significa la pérdida de un sector importante del documento	
Dobleces	1- Ausentes	10
	2- En bordes o esquinas	
	3- Recorren el documento de un lado al otro	

Huecos se refiere a pequeñas perforaciones debido a la encuadernación, insectos o mal uso. En cuanto a suciedad, todos los documentos tienen un cierto nivel de suciedad acumulada en el tiempo, aquellos casos en que se registra suciedad abundante se refiere a manchas negras en las esquinas, posiblemente por el contacto con los dedos de los usuarios al manipular el documento a través del tiempo. Las roturas se refieren a la pérdida de una porción del documento y por ello se le asigna un peso mayor.

Algunos ejemplos de roturas grado 3 son el folio 35 del Pacto de Concordia el cual carece de la porción derecha del folio, el folio 1 del Acta de los Nublados que cuenta con una rotura circular en el medio de la hoja, donde se pierde una porción de la información, o el Acta de los Nublados folio 2 que cuenta con una rotura en su parte inferior que atraviesa de un lado al otro del folio. A los dobleces se les asigna un peso importante, pues con el paso del tiempo estos pueden llevar a roturas.

3. APLICACIÓN DE LA ESCALA DE DETERIORO PROPUESTA

En la presente sección se describen los resultados de aplicar la escala de deterioro propuesta a los documentos objetos de estudio. La evaluación de los documentos se realiza a partir de la observación *in situ* bajo luz visible y luz ultravioleta.

3.1. POSICIÓN DE LOS DOCUMENTOS EN LA ESCALA DE DETERIORO

El resultado final de la escala de deterioro descrita en la sección anterior “2. Propuesta de una escala de deterioro” es un número del 0 al 10, donde 0 representa el menor deterioro y 10 el mayor deterioro. Esta escala fue empleada para evaluar el nivel de deterioro del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia. El Acta de la Independencia se encuentra en el nivel 5 de la escala de deterioro generada (Figura 2-7). Mientras que, el Acta de los Nublados folio 1 se encuentra en nivel 5, y el folio 2 se encuentra en nivel 4 (ver Figura 2-8).

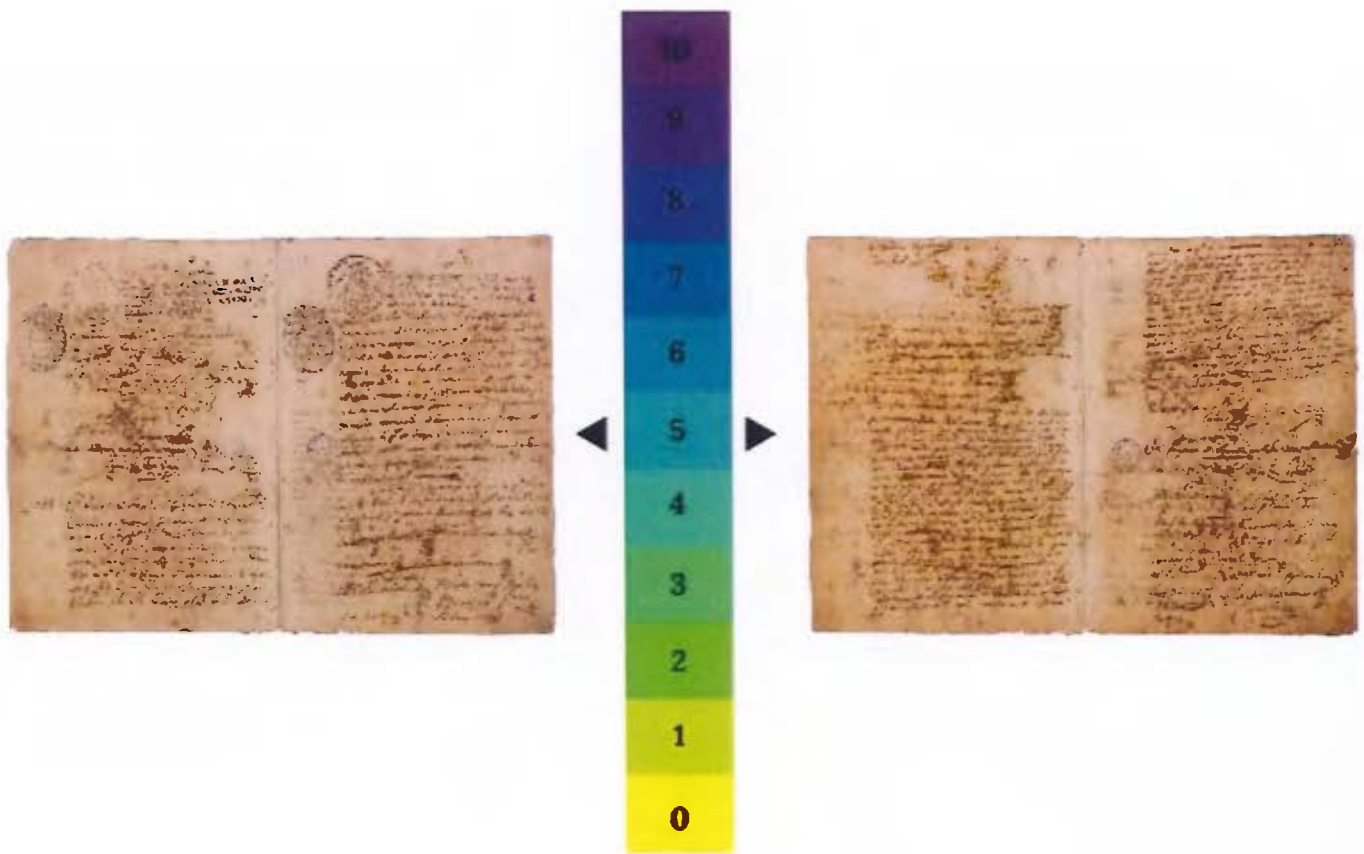


FIGURA 2-7. POSICIÓN DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA (FOLIOS 126 Y 127) EN LA ESCALA DE DETERIORO GENERADA



FIGURA 2-8. POSICIÓN DEL ACTA DE LOS NUBLADOS (FOLIO 1 -A LA IZQUIERDA, FOLIO 2 -A LA DERECHA) EN LA ESCALA DE DETERIORO GENERADA



FIGURA 2-9. POSICIÓN EN LA ESCALA DE DETERIORO GENERADA DE LAS PÁGINAS 35 DERECHO (IMAGEN DE LA IZQUIERDA, EL FOLIO DE LA DERECHA) Y 1 REVERSO, 2 DERECHO (IMAGEN DE LA DERECHA, AMBOS FOLIOS) DEL PACTO DE CONCORDIA.

El Pacto de Concordia tiene 35 páginas derecho y 35 páginas vuelto. El nivel de deterioro de estas páginas va desde 2 hasta 6, tal y como se muestra en la Figura 2-9. El 16 % de las páginas del Pacto de Concordia se encuentran en el nivel 2 de deterioro. La mayoría de las páginas, un 46 % de ellas, se encuentran en el nivel 3 de deterioro. El 36 % de las páginas se encuentran el nivel 4 y solo el 2 % se encuentra en el nivel 6. Tal y como se describe en el Cuadro 2-4.

CUADRO 2-4. POSICIÓN DE LAS 35 PÁGINAS REVERSO Y 35 PÁGINAS VUELTO DEL PACTO DE CONCORDIA EN LA ESCALA DE DETERIORO GENERADA

Índice de deterioro	Páginas*	Porcentaje (%)
1	-----	0
2	1, 2, 5 R, 7, 8, 16	16
3	3 D, 4, 5 D, 6, 9, 10, 13 14, 15, 17, 19, 21, 24, 25 D, 26, 27, 28 R, 30 D, 31R	46
4	3 R, 11, 12, 18, 20, 22, 23, 25 R, 28 D, 29, 30 R, 31R, 32, 33, 34	36
5	-----	0
6	35	2
7, 8, 9, 10	-----	0

*D: derecho, R: reverso, si no tiene indicación incluye derecho y reverso

3.2. ÍNDICES DE: CONDICIÓN DE LAS TINTAS, CONDICIÓN FÍSICA DEL SOPORTE DE PAPEL Y CONDICIÓN MICROBIOLÓGICA DEL SOPORTE DE PAPEL

Los parámetros involucrados en la condición de las tintas (ver Cuadro 2-1) se sumaron, manteniendo el peso establecido para cada uno de ellos dentro del modelo de daño, y se redimensionaron a una escala del 1 al 5, donde,

1 significa **Muy bien**,

2 significa **Bien**,

3 significa **Intermedio**,

4 significa **Mal**, y

5 significa **Muy mal**

Este procedimiento se repitió para la condición física del soporte de papel y la condición microbiológica del soporte de papel. El Cuadro 2-5 muestra los resultados para el Acta de la Independencia y los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados.

CUADRO 2-5. ÍNDICES DE: CONDICIÓN DE LAS TINTAS, CONDICIÓN FÍSICA DEL SOPORTE DE PAPEL Y CONDICIÓN MICROBIOLÓGICA DEL SOPORTE DE PAPEL PARA EL ACTA DE LA INDEPENDENCIA Y LOS FOLIOS 1 Y 2 DEL ACTA DE LOS NUBLADOS.

Documento	Índice condición de tintas	Índice condición microbiológica del soporte de papel	Índice condición física del soporte de papel
Acta de la Independencia	3	3	2
Acta de los Nublados (folio 1)	2	3	5
Acta de los Nublados (folio 2)	2	2	5

De acuerdo con el Cuadro 2-5, la condición de deterioro de las tintas y la condición microbiológica del soporte de papel del Acta de la Independencia es intermedia. En cambio, la condición física del soporte de papel del Acta de la Independencia es buena. En el caso del Acta de los Nublados (folios 1 y 2), la condición de las tintas es buena, y la condición física del soporte de papel es muy mala (esto por la presencia de roturas de gran tamaño y dobleces que pueden llevar al desarrollo de roturas futuras). Los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados se diferencian entre sí por la condición microbiológica del soporte de papel, donde el folio 1 tiene una condición intermedia, y el folio 2 tiene una condición buena.

El Cuadro 2-6 muestra el Índice de condición de tintas, el Cuadro 2-7 muestra el índice condición microbiológica del soporte de papel, y el Cuadro 2-8 muestra el índice condición física del soporte de papel, esto para las 35 páginas derecho y 35 páginas reverso del Pacto de Concordia.

La condición de las tintas del 40 % de las páginas del Pacto de Concordia es muy buena, y la condición del 60 % restante es buena. La condición microbiológica del soporte de papel en el 9 % de las hojas es buena, en el 74 % del documento es intermedia, y en el 17 % restante es mala. Finalmente, la condición

física del soporte de papel en el 3 % del documento es muy buena, el 77 % de las hojas tienen una condición buena, el 17 % intermedia y el 3 % restante intermedia.

En resumen, la condición de tintas del Pacto es muy buena o buena, la condición microbiológica del soporte de papel es mayoritariamente intermedia, y la condición física del soporte de papel es mayoritariamente buena. Las páginas 18, 19, 21, 23, 34, 35 son las de peor condición microbiológica del soporte de papel, su condición es clasificada como mala. Por otro lado, la página 35 es la de peor condición física del soporte de papel, su condición es igualmente clasificada como mala.

CUADRO 2-6. ÍNDICE CONDICIÓN DE TINTAS DE LAS 35 PÁGINAS DERECHO Y 35 PÁGINAS REVERSO DEL PACTO DE CONCORDIA

Índice condición de tintas	Páginas*	Porcentaje (%)
1	1, 2, 3 D, 4, 5 R, 7, 8, 9, 10, 16, 17, 19, 21, 30 D, 31 R, 32 D, 34 D	40
2	3 R, 5 D, 6, 11, 12, 13 14, 15, 18, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 R, 31D, 32 R, 33, 34 R, 35 D	60
3, 4, 5	-----	0

*D: derecho, R: reverso, si no tiene indicación incluye derecho y reverso

CUADRO 2-7. ÍNDICE CONDICIÓN MICROBIOLÓGICA DEL SOPORTE DE PAPEL DE LAS 35 PÁGINAS DERECHO Y 35 PÁGINAS REVERSO DEL PACTO DE CONCORDIA

Índice condición microbiológica del soporte de papel	Páginas*	Porcentaje (%)
1	-----	0
2	8, 13, 16	9
3	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 17, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33	74
4	18, 19, 21, 23, 34, 35	17
5	-----	0

*D: derecho, R: reverso, si no tiene indicación incluye derecho y reverso

CUADRO 2-8. ÍNDICE CONDICIÓN FÍSICA DEL SOPORTE DE PAPEL DE LAS 35 PÁGINAS DERECHO Y 35 PÁGINAS REVERSO DEL PACTO DE CONCORDIA

Índice condición física del soporte de papel	Páginas	Porcentaje (%)
1	1	3
2	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29	77
3	22, 30, 31, 32, 33, 34	17
4	35	3
5	-----	0

4. VALIDACIÓN DE LA ESCALA DE DETERIORO PROPUESTA

La validación de la escala de deterioro se realiza a partir del análisis de la fotografía multiespectral. Para ampliar el tema se puede recurrir al Anexo 7.

4.1. NIVEL 2: PÁGINA 2 DERECHO DEL PACTO DE CONCORDIA

La Figura 2-10 muestra la fotografía multiespectral de la página 2 derecho del Pacto de Concordia (folio derecho en la imagen). Esta página se encuentra en el nivel 2 de la escala de deterioro. A continuación, se discute la condición de las tintas, la condición microbiológica del soporte de papel y la condición física del soporte de papel a partir de la fotografía visible, ultravioleta de fluorescencia y ultravioleta de reflectancia.

1. Esta página tiene un nivel muy bueno en la **condición de las tintas** (Cuadro 2-6), lo que coincide con lo observado en la fotografía visible, no se perciben puntos de corrosión de las tintas, además en la fotografía de ultravioleta de fluorescencia no se observan porciones elevadas de tinta fuera de la línea de escritura. De acuerdo con la escala de ICN⁴⁴ las tintas de esta página se encuentran en un nivel 1 (Figura 2-5) como deterioro máximo, y la condición del documento respecto a tintas se encuentra en el nivel 1 (Figura 2-6). El mayor deterioro es el del sello inferior, el cual se encuentra en nivel 4 según la escala del ICN⁴⁴ (Figura 2-5)
2. El folio presenta una **condición microbiológica del soporte de papel** intermedia (Cuadro 2-7). En la fotografía de ultravioleta de reflectancia se observa una mancha de humedad en la esquina superior derecha. En la observación in situ bajo luz ultravioleta se observan entre 5 y 10 colonias pequeñas de hongos. Las manchas de *foxing* solo se pueden observar bajo luz ultravioleta, por lo que están en su primera etapa de formación.

3. Finalmente, la **condición física del soporte de papel** es muy buena (Cuadro 2-8). En la fotografía visible no se observan huecos, roturas, dobleces, ni suciedad.



FIGURA 2-10. FOTOGRAFÍA DE ULTRAVIOLETA DE REFLECTANCIA (ARRIBA), ULTRAVIOLETA DE FLUORESCENCIA (AL MEDIO), VISIBLE (ABAJO) DE LOS FOLIOS 1 REVERSO Y 2 DERECHO DEL PACTO DE CONCORDIA

4.2. NIVEL 3: PÁGINA 13 REVERSO PACTO DE CONCORDIA

La Figura 2-11 muestra la fotografía multiespectral de la página 13 reverso del Pacto de Concordia (folio izquierdo en la imagen). Esta página se encuentra en el nivel 3 de la escala de deterioro. A continuación, se discute la condición de las tintas, la condición microbiológica del soporte de papel y la condición física del soporte de papel a partir de la fotografía visible, ultravioleta de fluorescencia y ultravioleta de reflectancia.

1. Esta página tiene un nivel bueno en la **condición de las tintas** (Cuadro 2-6), lo que coincide con lo observado en la fotografía visible, la mayoría de la tinta del documento se encuentra en buenas condiciones, sin embargo hay regiones donde se ha iniciado el proceso de corrosión de la tinta. Es posible identificarlas en la fotografía de ultravioleta de fluorescencia pues se observan manchas oscuras de tinta, con la región exterior en tonalidad celeste indicando la fluorescencia. De acuerdo con la escala de ICN⁴⁴ las tintas de esta página se encuentran en un nivel 4 (Figura 2-5) como deterioro máximo, y la condición del documento respecto a tintas se encuentra en el nivel 2 (Figura 2-6). El sello inferior se encuentra en nivel 4 según la escala del ICN⁴⁴ (Figura 2-5).
2. El folio presenta una **condición microbiológica del soporte de papel** buena (Cuadro 2-7). En la fotografía de ultravioleta de reflectancia se observa una mancha de humedad en la esquina superior izquierda, sin embargo el resto del folio se ve libre de colonias (Figura 2-11). En la observación in situ bajo luz ultravioleta no se observan colonias de hongos. Las manchas de *foxing* solo se pueden observar bajo luz ultravioleta, por lo que están en su primera etapa de formación.
3. Finalmente, la **condición física del soporte de papel** es buena (Cuadro 2-8), las únicas afectaciones son la suciedad en la esquina inferior izquierda y algunos huecos pequeños en el borde inferior y cerca del margen de la costura (fotografía visible).



FIGURA 2-11. FOTOGRAFÍA DE ULTRAVIOLETA DE REFLECTANCIA (ARRIBA), ULTRAVIOLETA DE FLUORESCENCIA (AL MEDIO), VISIBLE (ABAJO) DE LOS FOLIOS 13 REVERSO Y 14 DERECHO DEL PACTO DE CONCORDIA

4.3. NIVEL 4: ACTA DE LOS NUBLADOS (FOLIO 2)

La Figura 2-12 muestra la fotografía multiespectral del folio 2 del Acta de los Nublados. Esta página se encuentra en el nivel 4 de la escala de deterioro. A continuación, se discute la condición de las tintas, la condición microbiológica del soporte de papel y la condición física del soporte de papel a partir de la fotografía visible, ultravioleta de fluorescencia y ultravioleta de reflectancia.

1. Esta página tiene un nivel bueno en la **condición de las tintas** (Cuadro 2-5), lo que coincide con lo observado en la fotografía visible, la mayoría de la tinta del documento se encuentra en buenas condiciones, sin embargo hay regiones donde se ha iniciado el proceso de corrosión de la tinta, en la luz visible se observa un halo amarillo alrededor de la línea de escritura. Es posible identificarlas en la fotografía de ultravioleta de fluorescencia pues se observan manchas oscuras de tinta, con la región exterior en tonalidad celeste indicando la fluorescencia. De acuerdo con la escala de ICN⁴⁴ las tintas de esta página se encuentran en un nivel 4 (Figura 2-5) como deterioro máximo, y la condición del documento respecto a tintas se encuentra en el nivel 2 (Figura 2-6).
2. El folio presenta una **condición microbiológica del soporte de papel** buena (Cuadro 2-5). En la fotografía de ultravioleta de reflectancia no se observan manchas de humedad. En la observación in situ bajo luz ultravioleta no se observan colonias de hongos. Las manchas de *foxing* solo se pueden observar bajo luz ultravioleta, por lo que están en su primera etapa de formación.
3. Finalmente, la **condición física del soporte de papel** es muy mala (Cuadro 2-5), el documento presenta algunos huecos, suciedad, 4 dobleces de arriba abajo y 3 dobleces de derecha a izquierda. Esto acompañado por una rotura desde el extremo inferior izquierdo hasta el extremo inferior derecho (fotografía visible).



FIGURA 2-12. FOTOGRAFÍAS MULTIESPECTRALES DEL ACTA DE LOS NUBLADOS FOLIO 2, A LA IZQUIERDA LA IMAGEN VISIBLE, EN EL MEDIO LA IMAGEN DE ULTRAVIOLETA DE FLUORESCENCIA Y A LA DERECHA LA ULTRAVIOLETA DE REFLECTANCIA.

4.4. NIVEL 5: ACTA DE LOS NUBLADOS (FOLIO 1)

La Figura 2-13 muestra la fotografía multiespectral del folio 1 del Acta de los Nublados. Esta página se encuentra en el nivel 5 de la escala de deterioro. A continuación, se discute la condición de las tintas, la condición microbiológica del soporte de papel y la condición física del soporte de papel a partir de la fotografía visible, ultravioleta de fluorescencia y ultravioleta de reflectancia.

1. Esta página tiene un nivel bueno en la **condición de las tintas** (Cuadro 2-5), lo que coincide con lo observado en la fotografía visible, la mayoría de la tinta del documento se encuentra en buenas condiciones, sin embargo hay regiones donde se ha iniciado el proceso de corrosión de la tinta, en la luz visible se observa un halo amarillo alrededor de la línea de escritura. Es posible identificarlas en la fotografía de ultravioleta de fluorescencia pues se observan manchas oscuras de tinta, con la región exterior en tonalidad celeste indicando la fluorescencia. De acuerdo con la escala de ICN⁴⁴ las tintas de esta página se encuentran en un nivel 5 (Figura 2-5) como deterioro máximo, y la condición del documento respecto a tintas se encuentra en el nivel 2 (Figura 2-6).
2. El folio presenta una **condición microbiológica del soporte de papel** intermedia (Cuadro 2-5). En la fotografía de ultravioleta de reflectancia no se observan manchas de humedad. Sin embargo, en la fotografía visible, ultravioleta de fluorescencia y ultravioleta de reflectancia se observa *foxing* en grado 4 (Cuadro 2-2), esto en la totalidad del documento. En la observación in situ bajo luz ultravioleta no se observan colonias de hongos de otra naturaleza.
3. Finalmente, la **condición física del soporte de papel** es muy mala (Cuadro 2-5), el documento presenta algunos huecos, suciedad, 1 dobles de arriba abajo y 1 dobles de derecha a izquierda. Esto acompañado por una rotura circular en el centro del documento, donde se pierde una porción de la información (fotografía visible).



FIGURA 2-13. FOTOGRAFÍAS MULTIESPECTRALES DEL ACTA DE LOS NUBLADOS FOLIO 1, A LA IZQUIERDA LA IMAGEN VISIBLE, EN EL MEDIO LA IMAGEN DE ULTRAVIOLETA DE FLUORESCENCIA Y A LA DERECHA LA ULTRAVIOLETA DE REFLECTANCIA

4.5. NIVEL 6: PÁGINA 35 DERECHO DEL PACTO DE CONCORDIA

La Figura 2-14 muestra la fotografía multiespectral de la página 35 derecho del Pacto de Concordia (folio derecho en la imagen). Esta página se encuentra en el nivel 6 de la escala de deterioro. A continuación, se discute la condición de las tintas, la condición microbiológica del soporte de papel y la condición física del soporte de papel a partir de la fotografía visible, ultravioleta de fluorescencia y ultravioleta de reflectancia.

1. Esta página tiene un nivel bueno en la **condición de las tintas** (Cuadro 2-6), lo que coincide con lo observado en la fotografía visible, no se perciben puntos de corrosión de las tintas, además en la fotografía de ultravioleta de fluorescencia no se observan porciones de tinta fuera de la línea de escritura. Sin embargo, hay una reducción de la legibilidad en el borde superior derecho debido a la humedad. De acuerdo con la escala de ICN⁴⁴ las tintas de esta página se encuentran en un nivel 3 (Figura 2-5) como deterioro máximo, y la condición del documento respecto a tintas se encuentra en el nivel 1 (Figura 2-6). El sello inferior se encuentra en nivel 3 según la escala del ICN⁴⁴ (Figura 2-5).
2. El folio presenta una **condición microbiológica del soporte de papel** mala (Cuadro 2-7). En la fotografía de ultravioleta de reflectancia se observa una mancha fuerte de humedad en la esquina superior derecha, que se extiende por el borde derecho hasta llegar a la esquina inferior derecha. En la fotografía visible, ultravioleta de fluorescencia y ultravioleta de reflectancia se observa *foxing* en grado 3 (Cuadro 2-2), esto en la totalidad del documento. En la observación in situ bajo luz ultravioleta se observan más de 10 colonias de hongos de otra naturaleza.
3. Finalmente, la **condición física del soporte de papel** es mala (Cuadro 2-8), el documento presenta algunos huecos, suciedad, pequeños dobleces y una rotura importante en el borde derecho (fotografía visible).



FIGURA 2-14. FOTOGRAFÍA DE ULTRAVIOLETA DE REFLECTANCIA (ARRIBA), ULTRAVIOLETA DE FLUORESCENCIA (AL MEDIO), VISIBLE (ABAJO) DE LOS FOLIOS 34 REVERSO Y 35 DERECHO DEL PACTO DE CONCORDIA

5. RELACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS DOCUMENTOS CON EL MODELO DE DETERIORO PROPUESTO

1. CORRELACIÓN ENTRE LA COMPOSICIÓN DEL PAPEL Y SU DETERIORO

La Figura 2-15 muestra el gráfico de correlación de Spearman para las variables: concentración de hierro, concentración de calcio (Cuadro 1-3), presencia de Zn, K, Cl, Pb, S, Mn, Bi, Cu (Cuadro 1-2), pH (Cuadro 1-4y Cuadro 1-5), coordenadas de color “L, a, b”, y el índice de deterioro a partir del modelo de daño propuesto en este trabajo (Cuadro 2-4). Esto para el papel del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia. Las correlaciones positivas se muestran en color azul, las correlaciones negativas se muestran en color rojo, aquellas correlaciones cuyo rango de correlación de Spearman (ρ) no es significativamente diferente de cero bajo un nivel de confianza del 95 % son eliminadas. Cada correlación muestra su respectivo valor de ρ .

En la Figura 2-15 se observa como los índices de deterioro se correlacionan negativamente con el pH ($\rho = -0.64$). Lo que quiere decir que a valores menores de pH (papel ácido) el deterioro es mayor. Igualmente, existe una correlación negativa con el calcio ($\rho = -0.45$), a mayor concentración de calcio menor deterioro. Adicionalmente, el calcio se correlaciona positivamente con el pH ($\rho = 0.49$). Esto se debe a que al papel se le añade carbonato de calcio como reserva alcalina al momento de su fabricación. Un aumento en el contenido de carbonato de calcio genera una elevación del pH, lo que impide la hidrólisis ácida y la reacción Fenton, y esto inhibe la propagación del deterioro.

Existe una correlación positiva entre el índice de deterioro y el contenido cloro en el papel ($\rho = 0.49$), es decir, la presencia de cloruros propicia el deterioro del papel. Los cloruros se asocian a los procesos de blanqueamiento de los trapos de algodón al fabricar el papel⁵³. Debido a la escases de trapos blancos, en la antigüedad, fue necesario introducir el uso de sustancias cloradas para blanquear los trapos de color⁷². Estas sustancias cloradas son agentes oxidantes y por ende pueden acelerar el deterioro del papel.

El plomo y el bismuto se correlaciona negativamente con el índice de deterioro ($\rho = -0.47$ y $\rho = -0.40$, respectivamente). Esto se puede deber a la correlación negativa del plomo y el bismuto con el azufre ($\rho = -0.40$ y $\rho = -0.31$, respectivamente), donde el azufre se asocia con la presencia de ácido sulfúrico que cataliza la hidrólisis ácida o sulfato de hierro(II) que propicia la reacción Fenton. Adicionalmente, el

plomo y el bismuto pueden inhibir el crecimiento microbiano⁷³, lo que podría retardar el avance de los mecanismos de deterioro microbiológico.

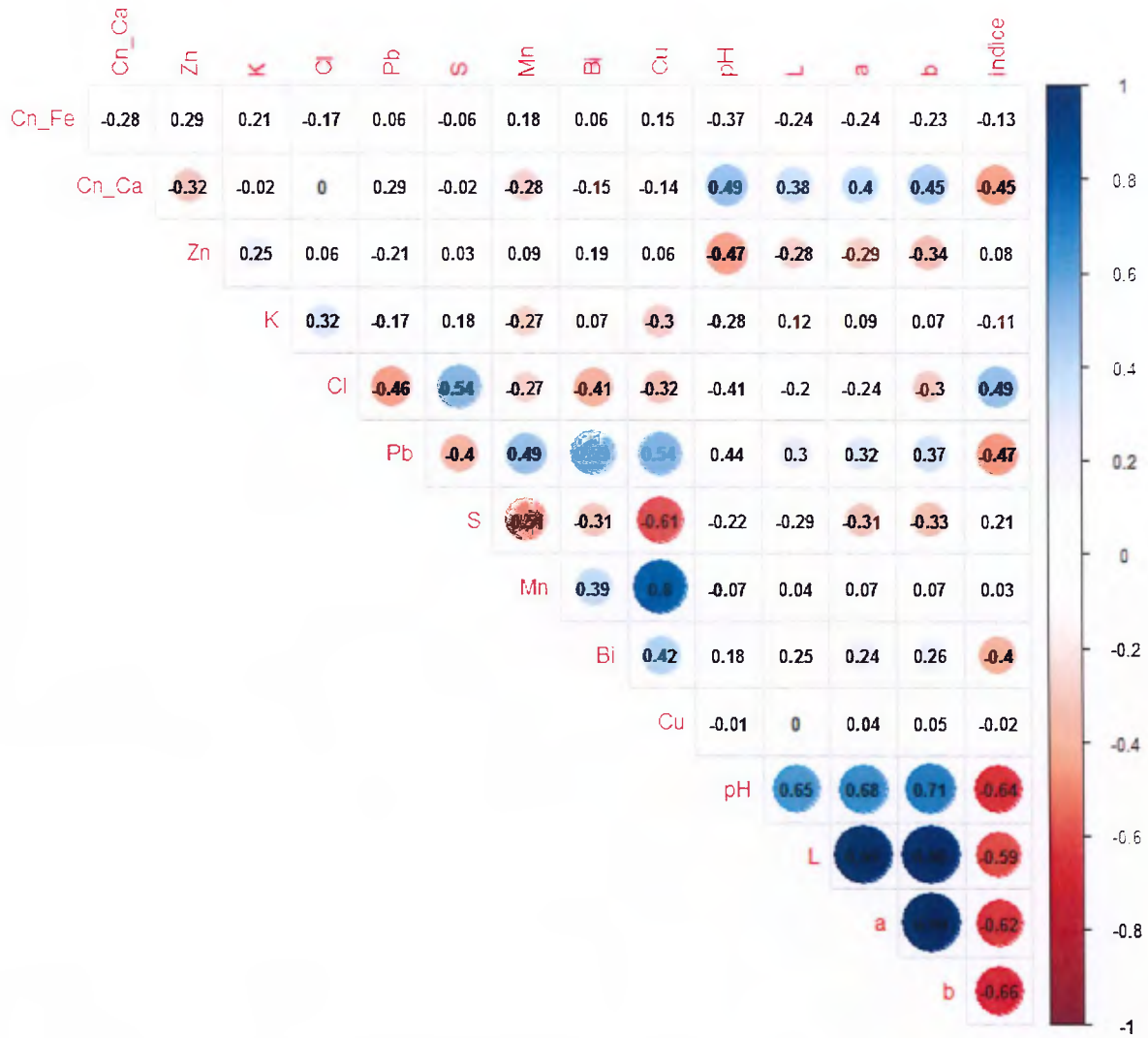


FIGURA 2-15. GRÁFICO DE CORRELACIÓN DE SPEARMAN DEL PAPEL DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA, EL ACTA DE LOS NUBLADOS (FOLIOS 1 Y 2) Y EL PACTO DE CONCORDIA.

2. CORRELACIÓN ENTRE LA COMPOSICIÓN DE LAS TINTAS Y SU DETERIORO

La Figura 2-16 muestra el gráfico de correlación de Spearman para las variables: concentración de hierro, concentración de calcio (Cuadro 1-8), presencia de Zn, K, Cl, Pb, S, Mn, Bi, Cu (Cuadro 1-7), pH (Cuadro 1-4 y Cuadro 1-5), coordenadas de color “L, a, b”, e índice de deterioro de las tintas ferrogálicas, según la escala del ICN (Figura 2-6). Las correlaciones positivas se muestran en color azul, las correlaciones negativas se muestran en color rojo, aquellas correlaciones cuyo rango de correlación de Spearman (ρ) no es significativamente diferente de cero bajo un nivel de confianza del 95 % son eliminadas. Cada correlación muestra su respectivo valor de ρ .

En la Figura 2-16 se observa como el deterioro de las tintas se correlaciona negativamente con el pH y el contenido de calcio ($\rho = -0.71$ y $\rho = -0.75$, respectivamente), y a su vez, el pH se correlaciona positivamente con el contenido de calcio ($\rho = 0.79$). Por lo que, mayor concentración de calcio implica un mayor pH y menor deterioro de las tintas ferrogálicas.

El deterioro se correlaciona positivamente con el contenido de zinc ($\rho = 0.44$), y a su vez el contenido de zinc se correlaciona negativamente con el contenido de calcio ($\rho = -0.44$). El óxido de zinc es un aditivo del papel empleado como anti fúngico y antimicrobiano⁷⁴. Los resultados del corrplot hacen sospechar que a las páginas que se les añadió óxido de zinc se les añadió un contenido menor de carbonato de calcio, y a largo plazo el carbonato de calcio fue un mejor preservante del deterioro ácido que el óxido de zinc. Esto se puede deber a la reserva alcalina que el carbonato de calcio aporta, mientras que el zinc es un antimicrobiano.

La presencia de azufre en las tintas se debe principalmente a excesos de ácido sulfúrico y sulfato de hierro(II) que se les añadía a las tintas ferrogálicas para que adquirieran tonalidades más oscuras y mejorar la permanencia del color⁵⁶. En la Figura 2-16 se observa como el azufre correlaciona positivamente con el deterioro de las tintas ($\rho = 0.41$), esto se debe a que el ácido sulfúrico cataliza la hidrólisis ácida del papel, y el sulfato de hierro(II) puede catalizar la oxidación de la celulosa por medio de la reacción Fenton⁴⁴.

Finalmente, el plomo correlaciona negativamente con el índice de deterioro de las tintas ferrogálicas y con el contenido de azufre ($\rho = -0.48$ y $\rho = -0.38$, respectivamente). De lo que se concluye que las recetas con mayor contenido de plomo tenían un menor contenido de ácido sulfúrico y sulfato de hierro(II), por lo que se manifiestan en menor medida los mecanismos de deterioro que estas dos sustancias catalizan.

Las coordenadas de color “L, a, b” se correlacionan negativamente con el deterioro de las tintas ferrogálicas ($\rho = -0.41$, $\rho = -0.43$ y $\rho = -0.39$, respectivamente), es decir las tintas ferrogálicas más deterioradas presentan tonalidades más oscuras. Adicionalmente, estas coordenadas de color se correlacionan negativamente con el contenido de hierro ($\rho = -0.35$, $\rho = -0.36$ y $\rho = -0.30$, respectivamente), y se correlaciona positivamente con el contenido de calcio ($\rho = 0.36$, $\rho = 0.37$ y $\rho = 0.37$, respectivamente). Es decir, las tintas con mayor contenido de hierro presentan tonalidades más oscuras y las tintas en hojas con mayor contenido de calcio presentan tonalidades más claras.

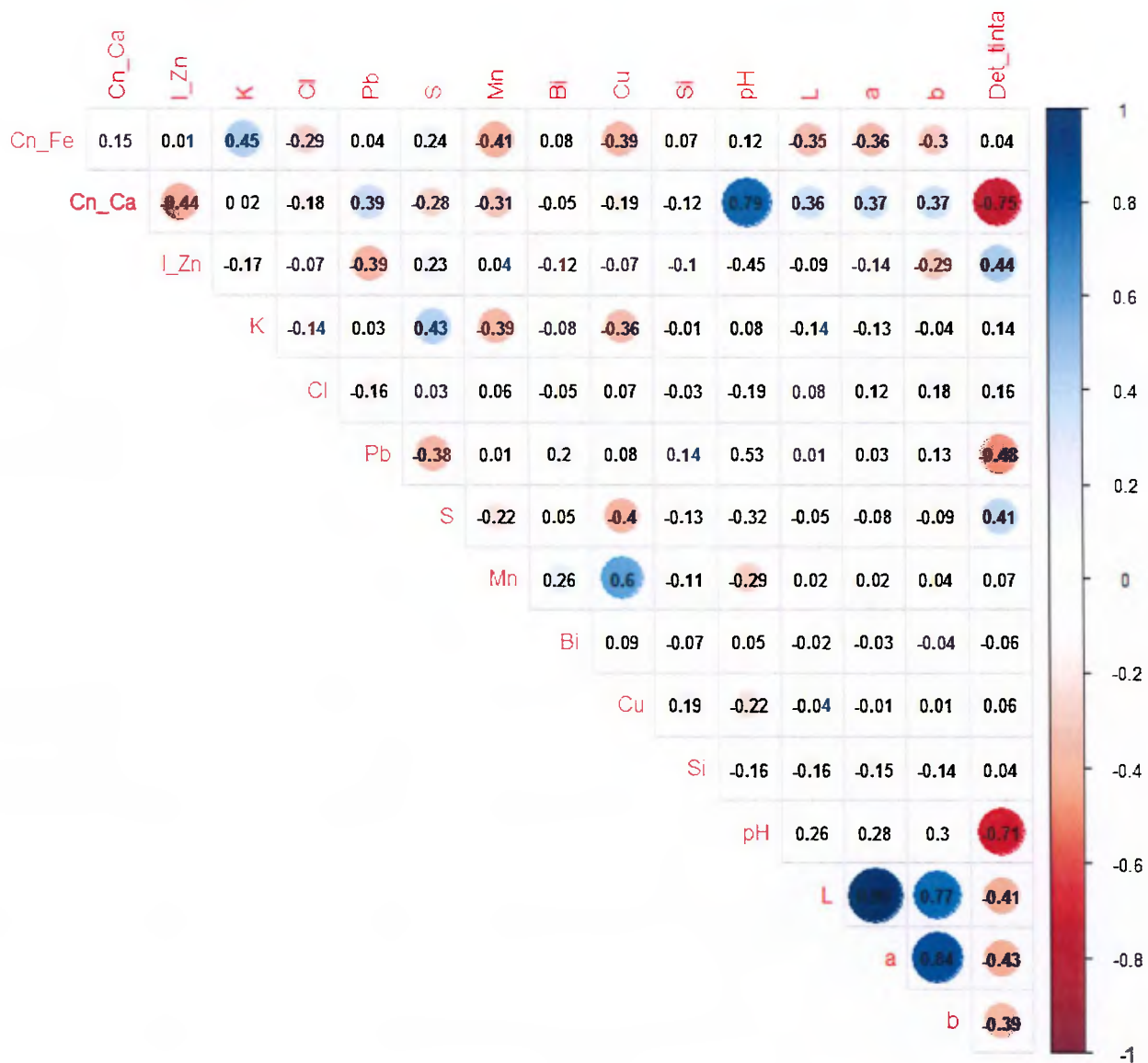


FIGURA 2-16. GRÁFICO DE CORRELACIÓN DE SPEARMAN DE LAS TINTAS DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA, EL ACTA DE LOS NUBLADOS (FOLIOS 1 Y 2) Y EL PACTO DE CONCORDIA.

3. CORRELACIÓN ENTRE LA COMPOSICIÓN DE LOS SELLOS Y SU DETERIORO

La Figura 2-17 muestra el gráfico de correlación de Spearman para las variables: concentración de hierro, concentración de calcio (Cuadro 1-11), presencia de Zn, K, Cl, Pb, S, Mn, Bi, Cu (Cuadro 1-10), pH (Cuadro 1-4 y Cuadro 1-5), coordenadas de color “L, a, b”, e índice de deterioro del sello inferior, según la escala del ICN (Figura 2-5). Las correlaciones positivas se muestran en color azul, las correlaciones negativas se muestran en color rojo, aquellas correlaciones cuyo rango de correlación de Spearman (ρ) no es significativamente diferente de cero bajo un nivel de confianza del 95 % son eliminadas. Cada correlación muestra su respectivo valor de ρ .

Los sellos inferiores de los documentos son una mezcla de negro humo con tintas ferrogálicas, Para establecer el deterioro de los mismos se empleó la escala del ICN para evaluar el deterioro de las tintas ferrogálicas (Figura 2-5). Para futuras investigaciones se recomienda ahondar en los mecanismos de degradación de tintas mixtas de negro humo con tintas ferrogálicas, para poder emplear escalas más específicas.

En la Figura 2-17 el índice de deterioro de los sellos correlaciona negativamente con el contenido de hierro ($\rho = -0.48$), es decir, los sellos con un mayor contenido de hierro (y posiblemente una mayor porción de tinta ferrogálica) tienen un menor deterioro. Adicionalmente, el índice de deterioro de los sellos correlaciona positivamente con el contenido de calcio y el pH ($\rho = 0.88$ y $\rho = 0.92$, respectivamente), es decir los sellos con menor índice de deterioro se encuentran en papeles con pHs más ácidos. La correlación positiva entre el contenido de calcio y el índice de deterioro de los sellos, también se puede deber a la correlación negativa entre el contenido de calcio y el contenido de hierro ($\rho = -0.51$), es decir los sellos menos deteriorados tienen una menor porción de calcio (atribuible al negro humo) y una mayor proporción de hierro (atribuible a la tinta ferrogálica).

El índice de deterioro de los sellos correlaciona negativamente con el contenido de manganeso y bismuto ($\rho = -0.72$ y $\rho = -0.67$, respectivamente). Esto se puede deber en parte a que el manganeso y el bismuto correlacionan positivamente con el hierro ($\rho = 0.40$ y $\rho = 0.29$, respectivamente). Posiblemente, la fuente de hierro empleada para la formulación de las tintas ferrogálicas, contenía trazas de manganeso y bismuto; y como ya se discutió las tintas mixtas con mayor contenido de tinta ferrogálica muestran un menor deterioro.

El índice de deterioro de los sellos se correlaciona positivamente con el contenido de plomo ($\rho = 0.81$). Los sellos más deteriorados contienen una mayor porción de plomo, de igual manera, el plomo correlaciona positivamente con el contenido de calcio ($\rho = 0.66$) y correlaciona negativamente con el contenido de hierro ($\rho = -0.27$), bismuto ($\rho = -0.64$) y manganeso ($\rho = -0.59$), por lo que el plomo se asocia con la porción de negro humo de la tinta y no con la porción de tinta ferrogálica.

Caso contrario, el cloruro se correlaciona negativamente con el índice de deterioro de los sellos ($\rho = -0.43$). Los sellos menos deteriorados tienen un mayor contenido de cloruro. El cloruro correlaciona negativamente con el calcio ($\rho = -0.38$), y positivamente con el manganeso ($\rho = 0.26$) y el bismuto ($\rho = 0.33$), por lo que se asocia el cloruro con la porción de tinta ferrogálica en la tinta mixta de los sellos.

Finalmente, las coordenadas de color "L, a, b" correlacionan negativamente con el contenido de hierro ($\rho = -0.30$, $\rho = -0.29$ y $\rho = -0.10$, respectivamente), manganeso ($\rho = -0.42$, $\rho = -0.38$ y $\rho = -0.37$, respectivamente), bismuto ($\rho = -0.57$, $\rho = -0.44$ y $\rho = -0.37$, respectivamente) y cobre ($\rho = -0.14$, $\rho = -0.28$ y $\rho = -0.34$, respectivamente). La presencia de estos cuatro metales genera colores más oscuros en los sellos. Mientras que la presencia de calcio ($\rho = 0.59$, $\rho = 0.53$ y $\rho = 0.30$, respectivamente) y plomo ($\rho = 0.64$, $\rho = 0.55$ y $\rho = 0.38$, respectivamente) correlaciona positivamente con las coordenadas de color, por lo que estos sellos presentan colores más claros.

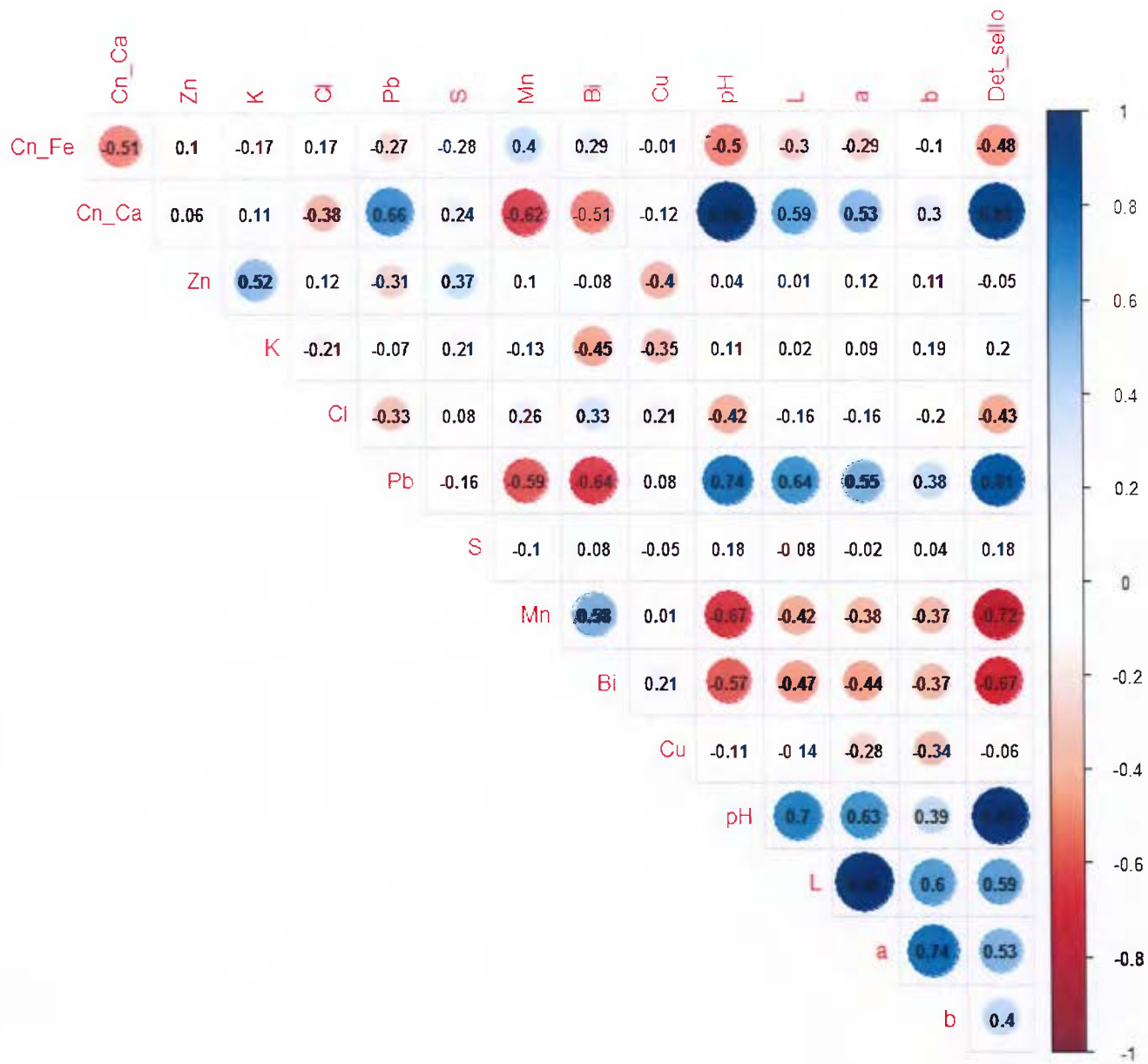


FIGURA 2-17. GRÁFICO DE CORRELACIÓN DE SPEARMAN DE LOS SELLOS INFERIORES DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA Y EL PACTO DE CONCORDIA

CONCLUSIONES

CAPÍTULO 1

En este primer capítulo se concluye que,

- El papel empleado en el Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia es de fabricación manual a partir de trapos, esto se deduce de la presencia de una filigrana.
- De acuerdo con el diseño de la filigrana, el papel del Acta de la Independencia es procedente de Cataluña España. El papel de los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados procede de Coruña España. Finalmente, el papel del Pacto de Concordia procede de Cataluña, Coruña, Madrid y Barcelona, España.
- El papel del Acta de la Independencia, los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados y los 35 folios del Pacto de Concordia están formado por algodón, esto de acuerdo con los estudios de ATR-FTIR.
- De acuerdo con los análisis de ATR-FTIR el folio 1 del Acta de los Nublados presenta un recubrimiento de acetato de celulosa. Actualmente, La práctica de laminaciones de acetato de celulosa se encuentra descontinuada pues a largo plazo impregna los documentos con ácido acético⁵⁸.
- De acuerdo con los análisis de XRF en los documentos objeto de estudio están presentes los siguientes elementos: Fe, Ca, Zn, K, S, Cl, Pb, Mn, Bi, Cu y Si. El hierro y el azufre provienen del sulfato de hierro(II) empleado en la fabricación de las tintas ferrogálicas⁴⁴. La presencia de cobre se puede deber a la adición de sulfato de cobre(II) a las tintas ferrogálicas al momento de su preparación¹⁷. El calcio proviene principalmente del carbonato de calcio añadido al papel al momento de su fabricación como reserva alcalina⁷. El zinc proviene del blanco de zinc (óxido de zinc) añadido al papel como antimicrobiano⁷⁴. El potasio y el cloro pueden asociarse con la presencia de silvina (KCl)⁵⁹, que es un mineral empleado como aditivo del papel⁷. La presencia de plomo puede asociarse con el uso de blanco plomo, este es un carbonato de plomo empleado como aditivo del papel⁷⁵. Adicionalmente el plomo era empleado para la fabricación de tinteros y planchas para plasmar sellos en los documentos. La presencia de manganeso puede asociarse con el uso ampelita en la formulación de las tintas ferrotánicas. El bismuto era añadido a las tintas para lograr un aspecto plateado, se empleaba para generar tintas metálicas que imitaran la plata y el oro⁵⁹.

- De acuerdo con los análisis de XRF el papel del Acta de la Independencia contiene Zn, K y Cl en cantidades cuantificables. El papel de los folios 1 y 2 del Acta de los Nublados cuentan con la misma composición elemental. Ambos contienen Zn en cantidades cuantificables, Pb, Cu y Mn en cantidades no cuantificables. En el Pacto de Concordia el 83 % de los papeles muestreados contienen potasio, el 75 % plomo, el 67 % Zn, el 58 % cobre y manganeso, el 33 % cloro, el 33 % bismuto y el 16 % azufre. Esto en cantidades cuantificables o no cuantificables.
- El papel de los documentos objeto de estudio tiene una concentración promedio de calcio de 1.4 % en masa con una desviación estándar de 1.5 % en masa. Mientras que el hierro tiene una concentración promedio de 0.15 % en masa con una desviación estándar de 0.05 % en masa, para un total de 26 mediciones.
- El papel del Acta de la Independencia y el Acta de los Nublados se encuentra en una condición ácida y por ende susceptible a experimentar hidrólisis ácida. En el Pacto de Concordia el 68 % de las páginas se encuentran en condición ácida, el 29 % de las páginas se encuentran en una condición neutra y el 3 % de las páginas presentan un pH levemente básico.
- Las tintas de los textos del Acta de la Independencia, el Acta de los Nublados y el Pacto de Concordia, son tintas ferrogálicas. Esto se deduce a partir de los estudios de fotografía multiespectral, fluorescencia de rayos X, observación bajo luz UV y la contextualización histórica
- La tonalidad café-amarilla de las tintas presentes en los documentos se puede asociar con excedentes de ácidos gálicos y tánicos, y/o contenidos mayoritarios de 1,6-Digaloil glucosa.
- A partir de los estudios de cuantificación con XRF se concluye que el calcio es un aditivo del papel y no está contenido en las tintas. Mientras que, el hierro está contenido en las tintas lo que confirma la identidad de las mismas como tintas ferrogálicas.
- Tomando en consideración la fotografía multiespectral, la observación in situ bajo luz ultravioleta, los estudios de fluorescencia de rayos X y el contexto histórico se concluye que el sello superior presente en los documentos está formado por negro humo, mientras que el sello inferior es una combinación de negro humo con tintas ferrogálicas.
- La agrupación jerárquica de las tintas por el método Ward.D2 con cálculo de distancias bajo el método Manhattan agrupa las tintas en 2 clusters. El primer grupo está formado por las páginas: 2, 5, 7, 8, 9, 10 y 34. El segundo grupo está formado por las páginas: 3, 11, 12, 13, 15, 20, 26, 27, 28, 32 y 35. El primer grupo de tintas se caracterizan por colores más claros, y se encuentran en páginas de pHs más básicos. Adicionalmente, cuentan con índices de deterioro menores, junto con

menores contenidos de cobre, manganeso y cloro. El segundo grupo tiene el comportamiento contrario.

CAPÍTULO 2

En el segundo capítulo,

- Se propone una escala de deterioro para evaluar la condición de los documentos. Esta escala tiene un rango de 0 a 10, donde 10 es el deterioro máximo. De acuerdo con esta escala el Acta de la Independencia se encuentre en un nivel 5 de deterioro. El Acta de los Nublados folio 1 se encuentra en nivel 5 de deterioro, mientras que el folio 2 de encuentra en nivel 4.
- En el caso del Pacto de Concordia, el 16 % de las páginas se encuentran en el nivel 2 de deterioro. La mayoría de las páginas, un 46 % de ellas, se encuentran en el nivel 3 de deterioro. El 36 % de las páginas se encuentran el nivel 4 y solo el 2 % se encuentra en el nivel 6.
- Se plantearon 3 índices adicionales, un índice de condición de las tintas, condición física del soporte de papel y condición microbiológica del soporte de papel. Estos índices tienen una escala del 1 al 5. Donde, 1 (muy bien), 2 (bien), 3 (intermedio), 4 (mal) y 5 (muy mal). Se concluye que, la condición de deterioro de las tintas y la condición microbiológica del soporte de papel del Acta de la Independencia es intermedia. En cambio, la condición física del soporte de papel del Acta de la Independencia es buena. En el caso del Acta de los Nublados (folios 1 y 2), la condición de las tintas es buena, y la condición física del soporte de papel es muy mala. En cuanto a la condición microbiológica del soporte de papel, el folio 1 tiene una condición intermedia, y el folio 2 tiene una condición buena.
- La condición de las tintas del Pacto es muy buena o buena, la condición microbiológica del soporte de papel es mayoritariamente intermedia, y la condición física del soporte de papel es mayoritariamente buena. Las páginas 18, 19, 21, 23, 34, 35 son las de peor condición microbiológica del soporte de papel, su condición es clasificada como mala. Por otro lado, la página 35 es la de peor condición física del soporte de papel, su condición es igualmente clasificada como mala.
- A partir de los gráficos de correlación de Spearman se concluye que los papeles menos deteriorados se asocian con mayores contenidos de calcio, plomo y bismuto, y menores contenidos de cloro. Adicionalmente, pH más básicos propician un menor deterioro del papel.

- Las tintas menos deterioradas se asocian con mayores contenidos de calcio, plomo, y pHs más básicos. Las tintas más deterioradas se asocian con mayores contenidos de azufre y zinc.
- De acuerdo con los Corrpplots el contenido de hierro no tiene una influencia estadísticamente significativa sobre el deterioro de las tintas ni el papel, esto bajo un nivel de confianza del 95 %. La mayoría de las áreas entintadas muestreadas presentan tonalidades café-amarillo, lo que se asocia con tintas con excedentes de ácidos gálicos y tánicos. Este grupo de tintas no experimentan la reacción Fenton. De acuerdo con la literatura, las tintas más corrosivas son aquellas con excedentes de ácido sulfúrico y sulfato de hierro(II). Para reevaluar la influencia del hierro sería importante ampliar la muestra.
- La principal influencia del hierro es sobre el color de las tintas, las tintas con mayor contenido de hierro son más oscuras.
- Finalmente, los sellos menos deteriorados contienen una mayor proporción de hierro, cloro, manganeso y bismuto. Mientras que los más deteriorados contienen un contenido mayor de calcio y plomo.
- A diferencia del papel y la tinta de los textos, la tinta de los sellos se encuentra más deteriorada a pHs más básicos.

RECOMENDACIONES

- Llevar un registro detallado de las intervenciones realizadas a los documentos, tanto de las intervenciones húmedas como secas. Adjuntar la ficha técnica de las sustancias aplicadas o de los injertos insertados, junto con el procedimiento seguido.
- Llevar un registro del deterioro de los documentos en el tiempo, para poder monitorear su avance de manera más precisa.
- Estudiar con mayor profundidad los mecanismos de deterioro de los sellos, para poder establecer escalas de deterioro más rigurosas
- Para futuras investigaciones se sugiere que se amplíe la muestra de documentos en la que se aplique la escala de deterioro propuesta. Además, se sugiere que la escala sea aplicada por parte de otros usuarios. Esto, a fin de emprender la validación de la misma o efectuar mejoras que faciliten su uso y alcance.
- Adicionalmente, se recomienda que la escala de deterioro sea aplicada y evaluada por restauradores. Con el fin de contar con su criterio para asociar los niveles de la escala de deterioro con criterios de restauración. Para de esta manera generar un instrumento más completo y de mayor alcance.
- En términos de conservación se recomienda monitorear y controlar el pH de los documentos, pues el pH es el principal factor que influye en el deterioro. Dado que el ácido cataliza la hidrólisis ácida y la reacción Fenton. Se recomienda mantener el pH de los documentos entre 6.5 y 7.5.
- Se recomienda aplicar reservas alcalinas en base no acuosa, para evitar los riesgos asociados con humedecer los documentos, como reducción de la cantidad de tinta fijada sobre el soporte de papel o el desarrollo de colonias de hongos.
- Finalmente, se recomienda reevaluar la influencia del hierro en el deterioro de las áreas entintadas con tintas ferrogálicas. Para efectuar este estudio se recomienda ampliar la muestra de documentos analizados. Incorporar documentos con mayores y menores índices de deterioro de las tintas. Además, ampliar la diversidad de recetas de tintas ferrogálicas analizadas, para contar tanto con tintas con excesos de sulfato de hierro(II) y ácido sulfúrico, como con tintas con excesos de ácidos gálicos y tánicos.

REFERENCIAS

- (1) Ruvalcaba Sil, J. L.; Grediaga, M.; González Tirado, C.; Hernández Vázquez, E.; Aguilar Melo, V.; Ramírez Miranda, D.; Espinosa Pesqueira, M. Non-Destructive Study of the Independence Act of the Mexican Empire of 1821. *MRS Proc.* **2011**, *1319* (9), mrsf10-1319-ww02-02. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.922>.
- (2) Chiriu, D.; Ricci, P. C.; Cappellini, G. Raman Characterization of XIV–XVI Centuries Sardinian Documents: Inks, Papers and Parchments. *Vib. Spectrosc.* **2017**, *92*, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2017.05.007>.
- (3) González Álvarez, E. Diagnóstico Del Estado de Conservación de Los Libros Patrimoniales, Antiguos, Raros y Valiosos Del Siglo Xix de La Biblioteca Pública Provincial “Rubén Martínez Villena” de La Habana. *Bibl. An. Investig.* **2013**, *8–9* (8–9), 132–143.
- (4) Hajji, L.; Boukir, A.; Assouik, J.; Kerbal, A.; Kajjout, M.; Doumenq, P.; De Carvalho, M. L. A Multi-Analytical Approach for the Evaluation of the Efficiency of the Conservation-Restoration Treatment of Moroccan Historical Manuscripts Dating to the 16th, 17th, and 18th Centuries. *Appl. Spectrosc.* **2015**, *69* (8), 920–938. <https://doi.org/10.1366/14-07688>.
- (5) Chiriu, D.; Ricci, P. C.; Cappellini, G.; Carbonaro, C. M. Ancient and Modern Paper: Study on Ageing and Degradation Process by Means of Portable NIR μ -Raman Spectroscopy. *Microchem. J.* **2018**, *138*, 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.024>.
- (6) Hajji, L.; Boukir, A.; Assouik, J.; Lakhiari, H.; Kerbal, A.; Doumenq, P.; Mille, G.; De Carvalho, M. L. Conservation of Moroccan Manuscript Papers Aged 150, 200 and 800 Years. Analysis by Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS). *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *136* (PB), 1038–1046. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.127>.
- (7) Hajji, L.; Boukir, A.; Assouik, J.; Kerbal, A.; Kajjout, M.; Doumenq, P.; De Carvalho, M. L. A Multi-Analytical Approach for the Evaluation of the Efficiency of the Conservation-Restoration Treatment of Moroccan Historical Manuscripts Dating to the 16th, 17th, and 18th Centuries. *Appl. Spectrosc.* **2015**, *69* (8), 920–938. <https://doi.org/10.1366/14-07688>.

- (8) Trafela, T.; Strlič, M.; Kolar, J.; Lichtblau, D. A.; Anders, M.; Mencigar, D. P.; Pihlar, B. Nondestructive Analysis and Dating of Historical Paper Based on IR Spectroscopy and Chemometric Data Evaluation. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (16), 6319–6323. <https://doi.org/10.1021/ac070392t>.
- (9) Oficina Nacional del Patrimonio Cultural Ministerio de Educación Cultura y Ciencia, A. The Iron Gall Ink Website https://irongallink.org/igi_indexc752.html (accessed Jul 23, 2020).
- (10) Ponce, A.; Brostoff, L. B.; Gibbons, S. K.; Zavalij, P.; Viragh, C.; Hooper, J.; Alnemrat, S.; Gaskell, K. J.; Eichhorn, B. Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (10), 5152–5158. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00088>.
- (11) Hidalgo, D.; Sci, H.; Javier, R.; Hidalgo, D.; Córdoba, R.; Nabais, P.; Silva, V.; Melo, M. J.; Pina, F.; Teixeira, N.; Freitas, V. New Insights into Iron - Gall Inks through the Use of Historically Accurate Reconstructions. **2018**, 1–15.
- (12) Lee, A. S.; Mahon, P. J.; Creagh, D. C. Raman Analysis of Iron Gall Inks on Parchment. *Vib. Spectrosc.* **2006**, *41* (2), 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.11.006>.
- (13) Lee, A. S.; Otieno-alego, V.; Creagh, D. C. Identification of Iron-Gall Inks with near-Infrared Raman Microspectroscopy. **2008**, No. May, 1079–1084. <https://doi.org/10.1002/jrs>.
- (14) Thomas, R.; Alcantára-García, J.; Wouters, J. A Snapshot of Viennese Textile History Using Multi-Instrumental Analysis: Benedict Codecasa's Swatchbook. *MRS Adv.* **2017**, *2* (63), 3959–3971. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.604>.
- (15) García, J. A.; Ruvalcaba Sil, J. L.; Meeren, M. Vander. XRF Study of Mexican Iron Gall Inks: Historical and Geographical Overview of Their Chemistry. *MRS Proc.* **2014**, *1618*, 31–41. <https://doi.org/10.1557/opl.2014.453>.
- (16) Cosentino, A. Pigments Checker <https://chsopensource.org/pigments-checker/> (accessed Mar 26, 2020).
- (17) Havermans, J. Non Destructive Detection of Iron Gall Inks by Means of Multispectral Imaging Part I: Development of the Detection System. **2014**, No. August. <https://doi.org/10.1515/REST.2003.55>.

- (18) Havermans, J.; Aziz, H. A.; Scholten, H. Non Destructive Detection of Iron Gall Inks by Means of Multispectral Imaging. Part 1: Development of the Detection System. *Restaurator* **2003**, *24* (1), 55–60. <https://doi.org/10.1515/REST.2003.55>.
- (19) Cosentino, A. Identification of Pigments by Multispectral Imaging; a Flowchart Method. *Herit. Sci.* **2014**, *2* (1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/2050-7445-2-8>.
- (20) Laureti, S.; Colantonio, C.; Burrascano, P.; Melis, M.; Calabrò, G.; Malekmohammadi, H.; Sfarra, S.; Ricci, M.; Pelosi, C. Development of Integrated Innovative Techniques for Paintings Examination: The Case Studies of The Resurrection of Christ Attributed to Andrea Mantegna and the Crucifixion of Viterbo Attributed to Michelangelo's Workshop. *J. Cult. Herit.* **2019**, *40*, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.05.005>.
- (21) Alexopoulou, A.; Kaminari, A. A.; Moutsatsou, A. Multispectral and Hyperspectral Studies on Greek Monuments, Archaeological Objects and Paintings on Different Substrates. Achievements and Limitations. In *Transdisciplinary Multispectral Modeling and Cooperation for the Preservation of Cultural Heritage*; Springer International Publishing, 2019; Vol. 962, pp 443–461. https://doi.org/10.1007/978-3-030-12960-6_31.
- (22) Aguilar-Téllez, D. M.; Ruvalcaba-Sil, J. L.; Claes, P.; González-González, D. False Color and Infrared Imaging for the Identification of Pigments in Paintings. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2014**, *1618*, 3–15. <https://doi.org/10.1557/opl.2014.451>.
- (23) *Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis*; Janssens, K., Adams, F., Rinbdy, A., Eds.; Wiley: Sussex, 2000.
- (24) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A*, 6a. ed.; Wiley: Hoboken, 2009.
- (25) Dirección General del Archivo Nacional, A. Documentos relativos al proceso de Independencia https://www.archivonacional.go.cr/index.php?option=com_content&view=article&id=294&Itemid=154 (accessed Mar 25, 2020).
- (26) *Historical and Philosophical Issues in the Conservation of Cultural Heritage*; Price, N., Taller, M. K., Vaccaro, A. M., Eds.; Getty Conservation Institute: Washington D.C., 1996.
- (27) Learner, T. (*Sackler NAS Colloquium*) *Scientific Examination of Art*; National Academies Press:

- Washington, D.C., 2005. <https://doi.org/10.17226/11413>.
- (28) X-Rite. ColorChecker Camera Calibration. Michigan 2019.
- (29) Faulkner, A.; Chavez, C. Adobe Photoshop CC. 2017.
- (30) CrossRoads Scientific. XRS-FP2. Middletown 2018.
- (31) Gonzalez, C. A.; Robert L Watters, J. Certificate of Analysis Standard Reference Material® 70b Potassium Feldspar This. National Institute of Standards & Technology: Gaithersburg 2013, pp 4–7.
- (32) Gills, T. Certificate of Analysis Standard Reference Material 88b Dolomitic Limestone. National Institute of Standards & Technology: Gaithersburg 1994.
- (33) Uriano, G. Standard Reference Material 688 Basalt Rock. Office of Standard Reference Materials: Washington D.C 1981.
- (34) Stephen A. Wise; Watters, R. L. Certificate of Analysis Standard Reference Material® 99b Soda Feldspar. National Institute of Standards & Technology Certificate: Gaithersburg 2011, pp 99–101.
- (35) R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing: Vienna, Austria 2020.
- (36) Wickham, H. *Ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*; Springer-Verlag New York, 2016.
- (37) Wickham, H.; Hester, J. Readr: Read Rectangular Text Data. 2020.
- (38) Maplesoft. ScientificErrorAnalysis. Maple Inc: Waterloo 2013.
- (39) Vahur, S.; Teearu, A.; Peets, P.; Joosu, L.; Leito, I. ATR-FT-IR Spectral Collection of Conservation Materials in the Extended Region of 4000-80 Cm^{-1} . *Anal. Bioanal. Chem.* **2016**, *408* (13), 3373–3379. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9411-5>.
- (40) TAPPI. T 529 Om-14: Surface PH Measurement of Paper. *ANSI* **2014**, 9–12.
- (41) Müller, H. W. and R. F. and L. H. and K. Dplyr: A Grammar of Data Manipulation. 2021.
- (42) Kassambara, A. Ggpubr: “ggplot2” Based Publication Ready Plots. 2020.
- (43) Stangroom, J. T-Test Calculator for 2 Independent Means. Social Science Statics 2021.

- (44) Reißland, B.; Hofenk de Graaff, J. Condition Rating for Paper Objects with Iron-Gall Ink. *ICN-Information* **2001**, *1*, 1–4.
- (45) Garnier; Simon; Ross; Noam; Rudis; Robert; Camargo; Pedro; Sciaini; Marco; Cédric; Scherer. {viridis} - Colorblind-Friendly Color Maps for R. 2021. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4679424>.
- (46) Kolde, R. Pheatmap: Pretty Heatmaps. 2019.
- (47) Fürnkranz, J.; Chan, P. K.; Craw, S.; Sammut, C.; Uther, W.; Ratnaparkhi, A.; Jin, X.; Han, J.; Yang, Y.; Morik, K.; Dorigo, M.; Birattari, M.; Stützle, T.; Brazdil, P.; Vilalta, R.; Giraud-Carrier, C.; Soares, C.; Rissanen, J.; Baxter, R. A.; Bruha, I.; Baxter, R. A.; Webb, G. I.; Torgo, L.; Banerjee, A.; Shan, H.; Ray, S.; Tadepalli, P.; Shoham, Y.; Powers, R.; Shoham, Y.; Powers, R.; Webb, G. I.; Ray, S.; Scott, S.; Blockeel, H.; De Raedt, L. Manhattan Distance. In *Encyclopedia of Machine Learning*; Springer US: Boston, MA, 2011; pp 639–639. https://doi.org/10.1007/978-0-387-30164-8_506.
- (48) University of Cincinnati. Hierarchical Cluster Analysis https://uc-r.github.io/hc_clustering (accessed Jul 26, 2021).
- (49) Wei, T.; Simko, V. R Package “Corrplot”: Visualization of a Correlation Matrix. 2021.
- (50) The University of Texas at Austin. Spearman’s Rank Correlation <http://sites.utexas.edu/sos/guided/inferential/numeric/bivariate/rankcor/> (accessed Jul 5, 2021).
- (51) StackExchange. Pearson vs Spearman vs Kendall <https://datascience.stackexchange.com/questions/64260/pearson-vs-spearman-vs-kendall> (accessed Jul 5, 2021).
- (52) Dirección General del Archivo Nacional, A. ENTRADA DESCRIPTIVA CON LA APLICACIÓN DE LA NORMA INTERNACIONAL ISAD (G) FONDO: PROVINCIAL INDEPENDIENTE.
- (53) Vergara Peris, J. Conservación y Restauración de Material Cultural En Archivos y Bibliotecas. 2002, p 197.
- (54) Brinquis, M. del C. H. Filigranas Hispánicas https://www.cultura.gob.es/filigranas/buscador_init (accessed Jul 2, 2021).
- (55) Luchetti, M. Corpus de Filigranas de la Documentación de los Archivos y Bibliotecas de

http://www.cahip.org/aproximacion_estudio_papel.pdf (accessed Jul 11, 2021).

- (56) Villegas, R. *Papel y Tintas En El Patrimonio Documental. Evolución a Largo Plazo, Deterioro y Propuestas de Conservación y Estabilización*, Universidad de Sevilla, 2020.
- (57) DOCHIA, M.; SIRGHIE, C.; KOZŁOWSKI, R. M.; ROSKWITALSKI, Z. *Cotton Fibres*; Woodhead Publishing Limited, 2012. <https://doi.org/10.1533/9780857095503.1.9>.
- (58) McGath, M. Cellulose Acetate Lamination: History. *Waac Newsl.* **2017**, *39* (1), 16–20.
- (59) Gobierno de España: Ministerio de Cultura y Deporte. Tesoros del Patrimonio Cultural de España <http://tesoros.mecd.es/tesoros/materias/1029274#c-190057649> (accessed Jul 10, 2021).
- (60) Wilson, H. Analysis of the Current Research into the Chemistry of Iron Gall Ink and Its Implications for Paper Conservation, St Anne's College, 2007. <https://doi.org/10.13140/2.1.4803.2000>.
- (61) Pérez, D. L. G. El papel sellado en Nueva España <https://apami.home.blog/2019/09/18/el-papel-sellado-en-nueva-espana/> (accessed Jul 10, 2021).
- (62) Martínez, M. L. *La Implantación Del Impuesto Del Papel Sellado En Indias*; Academia Nacional de la Historia: Caracas, 1986.
- (63) Baltar Rodríguez, J. F. NOTAS SOBRE LA INTRODUCCION Y DESARROLLO DE LA RENTA DELPAPEL SELLADO EN LA MONARQUIAESPANOLA (SIGLOS XVII Y XVIII). *Anu. Hist. del derecho español* **1996**, *66*, 519–560.
- (64) Pericia Documental. El papel sellado <https://www.periciadocumental.es/index.php/2017/10/15/el-papel-sellado/> (accessed Jul 10, 2021).
- (65) Lelekakis, N.; Wijaya, J.; Martin, D.; Susa, D. The Effect of Acid Accumulation in Power-Transformer Oil on the Aging Rate of Paper Insulation. *IEEE Electr. Insul. Mag.* **2014**, *30* (3), 19–26. <https://doi.org/10.1109/MEI.2014.6804738>.
- (66) Grau-Bové, J.; Budič, B.; Cigić, I. K.; Thickett, D.; Signorello, S.; Strlič, M. The Effect of Particulate Matter on Paper Degradation. *Herit. Sci.* **2016**, *4* (1), 4–11. <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0071-8>.
- (67) Poggi, G.; Giorgi, R.; Toccafondi, N.; Katur, V.; Baglioni, P. Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper. *Langmuir* **2010**,

26 (24), 19084–19090. <https://doi.org/10.1021/la1030944>.

- (68) Hellström, Pia; Heijnesson-Hultén, Anette; Paulsson, Magnus; Håkansson, Helena; Germgård, U. The Effect of Fenton Chemistry on the Properties of Microfibrillated Cellulose. *Springer Sci.* **2014**, *21* (3), 1489–1503. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0243-1>.
- (69) Baglioni, P.; Chelazzi, D.; Giorgi, R. Deacidification of Paper, Canvas and Wood. In *Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2015; pp 117–144. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9303-2_5.
- (70) Bicchieri, M.; Ronconi, S.; Romano, F. P.; Pappalardo, L.; Corsi, M.; Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V.; Salvetti, A.; Tognoni, E. Study of Foxing Stains on Paper by Chemical Methods, Infrared Spectroscopy, Micro-X-Ray Fluorescence Spectrometry and Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2002**, *57* (7), 1235–1249. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00056-3](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00056-3).
- (71) Rebrikova, N. L.; Manturovskaya, N. V. Foxing – A New Approach to an Old Problem. *Restaurator* **2000**, *21* (2), 85–100. <https://doi.org/10.1515/REST.2000.85>.
- (72) Delgado, M. C. Conservación Preventiva de Documentos. *Bibl. An. Investig.* **2008**, *XXVI* (2).
- (73) Joseph, E. *Microorganisms in the Deterioration and Preservation of Cultural Heritage*; Joseph, E., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2021. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-69411-1>.
- (74) Franco Castillo, I.; García Guillén, E.; M. de la Fuente, J.; Silva, F.; Mitchell, S. G. Preventing Fungal Growth on Heritage Paper with Antifungal and Cellulase Inhibiting Magnesium Oxide Nanoparticles. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7* (41), 6412–6419. <https://doi.org/10.1039/C9TB00992B>.
- (75) Reyden, D. van der. HISTORY, TECHNOLOGY, AND TREATMENT OF SPECIALTY PAPERS FOUND IN ARCHIVES, LIBRARIES AND MUSEUMS: TRACING AND PIGMENT-COATED PAPERS. *J. Am. Inst. Conserv.* **1993**, *10*, 22–27.

A. ANEXOS

A.1. CÓDIGO CURVAS DE CALIBRACIÓN HIERRO Y CALCIO

```
library(ggplot2)
library(readr)

setwd("c:/users/usuario/Dropbox/Tesis/DATOS XRF/Tratamiento")

##### Fe
Curva_Fe_xlsx <- read_delim("Curva_Fe.xlsx.csv",
                           +      ";", escape_double = FALSE, trim_ws = TRUE)

  cols(
    concentración = col_double(),
    Intensidad = col_double()
  )
view(Curva_Fe_xlsx)

Polinomio_Fe<-lm(concentración ~ poly(Intensidad, 2, raw = TRUE), data = Curva_Fe_xlsx)
summary(Polinomio_Fe)

ggplot(Curva_Fe_xlsx, aes(x=Intensidad, y=concentración) ) +
  geom_point() +
  stat_smooth(color='#AA4371', method = lm, formula = y ~ poly(x, 2, raw = TRUE)) +
  theme_minimal()+
  xlab("Intensidad ( $\pm 2 \times 10^4$  UI)") + ylab("concentración ( $\pm 0.04$  % masa)") +
  scale_y_continuous(labels = scales::number_format(accuracy = 0.04)) +
  scale_x_continuous(labels = scales::number_format(accuracy = 3e4))

##### Ca
Curva_Ca <- read_delim("Curva_Ca.csv",
                       +      ";", escape_double = FALSE, trim_ws = TRUE)

  cols(
    concentración = col_double(),
    Intensidad = col_double()
  )
view(Curva_Ca)

Polinomio_Ca<-lm(concentración ~ poly(Intensidad, 2, raw = TRUE), data = Curva_Ca)
summary(Polinomio_Ca)

ggplot(Curva_Ca, aes(x=Intensidad, y=concentración) ) +
  geom_point() +
  stat_smooth(color='#AA4371', method = lm, formula = y ~ poly(x, 2, raw = TRUE)) +
  theme_minimal()+
  xlab("Intensidad ( $\pm 4 \times 10^3$  UI)") + ylab("Concentración ( $\pm 0.05$  % masa)") +
  scale_y_continuous(labels = scales::number_format(accuracy = 0.04)) +
  scale_x_continuous(labels = scales::number_format(accuracy = 3e4))
```


A.2. CÁLCULO DE INCERTIDUMBRE DE LA EXTRAPOLACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE HIERRO Y CALCIO EN LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN PREPARADAS

```

> with(ScientificErrorAnalysis):
> # DatosCurvas
> intersepto_Fe := Quantity(2.324·10-2, 1.421·10-1); PrimerTermino_Fe := Quantity(5.842·10-6, 2.136·10-6);
  SegundoTermino_Fe := Quantity(2.920·10-11, 3.479·10-12)
  intersepto_Fe := Quantity(0.02324000000, 0.1421000000)
  PrimerTermino_Fe := Quantity(0.000005842000000, 0.000002136000000)
  SegundoTermino_Fe := Quantity(2.920000000 10-11, 3.479000000 10-12) (1)
> intersepto_Ca := Quantity(-1.293·10-1, 4.471·10-2); PrimerTermino_Ca := Quantity(4.684·10-5, 4.874·10-7);
  SegundoTermino_Ca := Quantity(-2.462·10-11, 5.971·10-13)
  intersepto_Ca := Quantity(-0.1293000000, 0.04471000000)
  PrimerTermino_Ca := Quantity(0.00004684000000, 4.874000000 10-7)
  SegundoTermino_Ca := Quantity(-2.462000000 10-11, 5.971000000 10-13) (2)
> #Áreas bajo la curva
> Area_Fe := Quantity(201363, 6443); Area_Ca := Quantity(87013, 2262)
  Area_Fe := Quantity(201363, 6443)
  Area_Ca := Quantity(87013, 2262) (3)
> #Concentraciones
> Cn_Fe := combine(PrimerTermino_Fe·(Area_Fe) + SegundoTermino_Fe·(Area_Fe)2 + intersepto_Fe, errors);
  Cn_Ca := combine(PrimerTermino_Ca·(Area_Ca) + SegundoTermino_Ca·(Area_Ca)2 + intersepto_Ca, errors)
  Cn_Fe := Quantity(2.383576733, 0.4877993444)
  Cn_Ca := Quantity(3.759984445, 0.1143858574) (4)

```

A.3. CÓDIGO PARA GRAFICAR LOS IRS EN GGPLOT

```
library(ggplot2)

acta <- read.delim("C:/Users/usuario/Dropbox/Tesis/IRS/dpt_acta/C4.0.dpt", header=FALSE)

ggplot(acta) +
  geom_line(aes(x=v1, y=v2), color="#2d886f") +
  theme_minimal()+scale_x_reverse() +
  xlab("Número de onda (cm-1") + ylab("Intensidad")

pacto <- read.delim("C:/Users/usuario/Dropbox/Tesis/IRS/dpt_pacto/P3D1.0.dpt", header=FALSE)

ggplot(pacto) +
  geom_line(aes(x=v1, y=v2), color="#2d886f") +
  theme_minimal()+scale_x_reverse() +
  xlab("Número de onda (cm-1") + ylab("Intensidad")

nubladosuno <- read.delim("C:/Users/usuario/Dropbox/Tesis/IRS/Acta_nublados/hr2.0.dpt", header=FALSE)

ggplot(nubladosuno) +
  geom_line(aes(x=v1, y=v2), color="#2d886f") +
  theme_minimal()+scale_x_reverse() +
  xlab("Número de onda (cm-1") + ylab("Intensidad")

nubladosdos <- read.delim("C:/Users/usuario/Dropbox/Tesis/IRS/Acta_nublados/hoja_rota/d3.0.dpt",
                          header=FALSE)

ggplot(nubladosdos) +
  geom_line(aes(x=v1, y=v2), color="#2d886f") +
  theme_minimal()+scale_x_reverse() +
  xlab("Número de onda (cm-1") + ylab("Intensidad")
```

A.4. CÓDIGO PARA EXPORTAR LA INFORMACIÓN DE LOS CUADROS

```
library(readr)
#library(ncclust)
library(dplyr)
#install.packages("viridis")
library(ggpubr)
#####
setwd("C:/users/Sala 113E/Desktop/XRF-en_tratamiento")
###Cargar_base
valores_continuos <- read_csv("valores continuos.csv", col_types = cols(Pagina = col_character()),
                             na = "NA")
valores_discretos<- read_csv("valores discretos.csv")
pHs <- read_csv("pHs.csv")
Modelo_deterioro<- read_csv("Modelo de daño.csv")
view(Modelo_deterioro)
#-----Cuadro pHs-----
pH1<-filter(pHs, pH<5.5)
print(pH1)

pH2<-filter(pHs, pH<6.0 & pH>=5.5)
print(pH2)

pH3<-filter(pHs, pH<6.5 & pH>=6.0)
print(pH3)

pH4<-filter(pHs, pH<7.0 & pH>=6.5)
print(pH4)

pH5<-filter(pHs, pH<7.5 & pH>=7.0)
print(pH5)

pH6<-filter(pHs, pH<8.0 & pH>=7.5)
print(pH6)

#-----Cuadros deterioro-----
deterioro<-filter(Modelo_deterioro, indice==3)
view(deterioro)

deterioro_q<-filter(Modelo_deterioro, indice_textos==3)
view(deterioro_q)

deterioro_b<-filter(Modelo_deterioro, indice_microbiologico==5)
view(deterioro_b)

deterioro_f<-filter(Modelo_deterioro, indice_fisico==5)
view(deterioro_f)

#-----Cuadro XRF-----
PapelXRF<-filter(valores_discretos, Tipo == "sello")
#%>%select(Pagina, Zn, K, S, Cl, Pb, Cu, Mn, Si, Bi)
view(PapelXRF)
write.csv(PapelXRF, "cuadroSelloxrf.csv")

PapelXRF_c<-filter(valores_continuos, Tipo == "sello" & categoria == "sello_superior")%>%
  select(Pagina, Categoria, Subcategoria, Cn_Fe, Cn_Ca)
view(PapelXRF_c)
write.csv(PapelXRF_c, "sellosuperior.csv")
```

A.5. CÓDIGO PARA GENERAR EL HEATMAP

```
library(readr)
library(dplyr)
#install.packages("viridis")
library(viridis)
#install.packages('pheatmap')
library(pheatmap)
#-----Cargar datos-----
setwd("C:/Users/Sala_113E/Desktop/XRF-en_tratamiento")

valores_continuos <- read_csv("valores continuos.csv", col_types = cols(Pagina = col_character()),
                             na = "NA")
valores_discretos<- read_csv("Discreta completa.csv")
Base_d_caracter<- read_csv("valores discretos.csv", col_types = cols(Pagina = col_character()))

Base_completa<-cbind.data.frame(valores_continuos, valores_discretos[6:28])
#view(Base_completa)
#-----Discreto-----
Tinta_c<-filter(Base_completa, Tipo == "Tinta"& Documento=="Pacto de Concordia")%>%
  select(Cn_Fe, Cn_Ca, I_Zn, K, Cl, Pb, S, Mn, Bi, Cu, Si, pH, L, a, b, Det_tinta)

Tinta_t<-filter(Base_completa, Tipo == "Tinta")%>%
  select(Cn_Fe, Cn_Ca, I_Zn, K, Cl, Pb, S, Mn, Bi, Cu, Si, pH, L, a, b, Det_tinta)

#-----Continuo y discreto con categorías-----
Tinta_et_c<-filter(Base_d_caracter, Tipo == "Tinta" & Documento== "Pacto de Concordia")

Tinta_et_t<-filter(Base_d_caracter, Tipo == "Tinta")

#-----Modificar-----
colores <-# plasma(2000)
          viridis(2000)
          # magna(2000)
Etiquetas<- Tinta_et_c
            # Tinta_et_t

variable_clust<- ( Tinta_c
                  # Tinta_t
                  )
#view(variable_clust)
#-----
datos <- scale(variable_clust)
heatmap(x = datos, scale = "row",col = colores,
        distfun = function(x){dist(x, method = "manhattan")},
        hclustfun = function(x){hclust(x, method = "ward.D2")},
        cexRow = 0.7, labRow=Etiquetas$Etiqueta_completa)
```

A.6. CÓDIGO PARA GENERAR LOS CORRLOTS

```
library(readr)
library(dplyr)
#install.packages("viridis")
library(viridis)
library(corrplot)

colores <- #plasma(2000)
#viridis(2000)
#magma(2000)
#####
setwd("C:/Users/Sala 113E/Desktop/Documentos tesis Paola Agüero/XRF-en-tratamiento")
##cargar_base
valores_continuos <- read_csv("valores_continuos.csv", col_types = cols(Pagina = col_character()),
                             na = "NA")
valores_discretos<- read_csv("Discreta completa.csv")
#view(valores_discretos)
#view(valores_continuos)
Base_completa<-cbind.data.frame(valores_continuos, valores_discretos[6:28])
#view(Base_completa)

##-----Pearson-----
Tinta_c<-filter(valores_continuos, Tipo == "Tinta")%>%select(Cn_Fe, Cn_Ca, I_Zn, L, a, b, pH)
Papel_c<-filter(valores_continuos, Tipo == "Papel")%>%select(Cn_Fe, Cn_Ca, L, a, b, pH)
Sello_c<-filter(valores_continuos, Tipo == "Sello")%>% select(Cn_Fe, Cn_Ca, L, a, b, pH)

variable_continua<-Tinta_c

corr.p=cor(variable_continua,method="pearson")
res1 <- cor.mtest(variable_continua, conf.level = .95)
corrplot(corr.p, type = "upper",#col = colores,
         diag = T, p.mat = res1$p, sig.level = .2, insig='blank')

##-----Spearman-----
Tinta_d<-filter(Base_completa, Tipo == "Tinta")%>%
  select(Cn_Fe, Cn_Ca, I_Zn, K, Cl, Pb, S, Mn, Si, Cu, pH, L, a, b, Det_tinta)
Papel_d<-filter(Base_completa, Tipo == "Papel")%>%
  select(Cn_Fe, Cn_Ca, Zn, K, Cl, Pb, S, Mn, Si, Cu, pH, L, a, b, indice)
Sello_d<-filter(Base_completa, Tipo == "Sello")%>%
  select(Cn_Fe, Cn_Ca, Zn, K, Cl, Pb, S, Mn, Si, Cu, pH, L, a, b, Det_sello)

variable_d<-Sello_d
corr.s=cor(variable_d,method="spearman")
res.d <- cor.mtest(variable_d, conf.level = .95)
corrplot(corr.s, type = "upper", #col = colores,
         p.mat = res.d$p, sig.level = .2, insig='blank', addCoef.col = 'gray1', number.cex = 0.8, diag=FALSE)
```

A.7. FOTOGRAFÍA MULTIESPECTRAL DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA

La fotografía multiespectral es una serie de fotografías en diferentes zonas del espectro electromagnético que brindan información complementaria. La Figura 0-1 junto a la Figura 0-2 muestran la fotografía multiespectral del folio 127 del Acta de la Independencia.

La fotografía visible cuenta con una calibración de color, a fin de constatar que los colores mostrados coinciden con los propios del documento. En esta fotografía se observan las tintas oscurecidas y el soporte de papel de color marrón oscuro. Además, se aprecian machas café oscuras, que en la literatura son descritas como *foxing* y se asocian con colonias de hongos.

La fotografía de ultravioleta de fluorescencia es particularmente útil para el estudio de las tintas, en esta se observa la difusión de la tinta en sectores más allá de las líneas de escritura. Adicionalmente, la apariencia fuerte de la tinta en esta fotografía es un rasgo distintivo de las tintas ferrogálicas (como se discutirá en el tercer capítulo).

La fotografía de ultravioleta de reflectancia (UVR) aporta información asociada con fenómenos microbiológicos. En la fotografía UVR del Acta de la Independencia las colonias de hongos resaltan como puntos negros en la totalidad de la hoja.

La fotografía de color falso de infrarrojo (IRFC) es generada a partir de la fotografía infrarroja y la fotografía visible, esta resulta particularmente útil para el estudio de tintas. En el caso de los sellos de la corona española ubicados en la parte superior de la hoja, la fotografía infrarroja los muestra con gran claridad y estos se muestran de color negro en la imagen de color falso. Mientras que la tinta del texto es escasamente visible en la fotografía infrarroja, solo las zonas con corrosión de tintas son visibles en esta imagen. De hecho, la fotografía IRFC del Acta de la Independencia muestra como puntos negros las zonas del texto que se hayan corroídas.



FIGURA 0-1. FOTOGRAFÍA MULTIESPECTRAL DEL FOLIO 127 DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA, ARRIBA LA IMAGEN DE ULTRAVIOLETA DE REFLECTANCIA, EN EL MEDIO LA FOTOGRAFÍA DE ULTRAVIOLETA DE FLUORESCENCIA Y ABAJO LA IMAGEN VISIBLE.

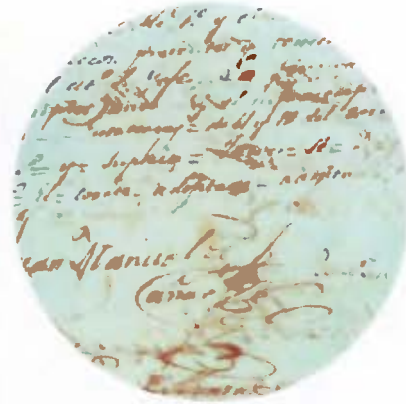


FIGURA 0-2. FOTOGRAFÍA MULTIESPECTRAL DEL FOLIO 127 DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA, ARRIBA LA IMAGEN DE COLOR FALSO DE INFRARROJO, ABAJO LA IMAGEN CONTRALUZ.

A.8. PROTOCOLO DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA: DOCUMENTO DEL LABCULTURA, IARTE E INII PARA EL ARCHIVO NACIONAL DE COSTA RICA



Informe sobre el estado del deterioro del Acta de la Independencia y sugerencias sobre su protocolo de restauración

En el marco del convenio firmado entre la Universidad de Costa Rica y el Archivo Nacional R-CON-011-2020 : *Caracterización fisicoquímica y prospección microbiológica de documentos gráficos de papel con interés histórico-cultural y desarrollo de hidrogeles especializados en su limpieza*, se han realizado una serie de estudios fisicoquímicos, así como búsquedas bibliográficas y consultas a expertos nacionales e internacionales, con el fin de establecer el estado del deterioro del documento que contiene el Acta de la Independencia de nuestro país. A continuación, se presentan los resultados primordiales, y sugerencias de protocolos para realizar su conservación.

Descripción general del documento

El Acta de la independencia de Costa Rica corresponde a los folios número 126 verso y anverso, y 127 verso y anverso, del “Libro de Sesiones del Muy Noble y Muy Leal Ayuntamiento Constitucional de la Ciudad de Cartago”, del año 1821. Los folios se encuentran escritos por el verso y el anverso. El folio número 126 contiene 6 sellos claramente distinguibles, 4 propios de la época, dos de cada tipo idénticos entre sí. Y, además, ambos folios están sellados con un sello azul resiente, sello de propiedad del Archivo Nacional. Figura 1 y 2



Figura 1. Detalle de sellos presentes en el Acta de la Independencia de Costa Rica.



Folio 126



Folio 127

Figura 2. Fotografía de estado actual del Acta de la Independencia de Costa Rica



La presencia de filigrana muestra que se trata de un papel de fabricación manual¹. Una filigrana o marca al agua es una imagen formada mediante bordados de hilos metálicos muy finos que se realizan en el molde de fabricación de la fibra con el cual se elabora la hoja de papel. El bordado produce una leve diferencia de relieve en el papel, y con ello se percibe a contraluz el diseño con una diferencia de espesor y tono en esa sección.

Las filigranas se utilizan para certificar el fabricante del papel y evitar posibles falsificaciones de documentos. Durante la época de la elaboración tradicional del papel, estas marcas, representadas por símbolos, iconos, o escudos, y distinguían entre sí a los fabricantes. Suponen una información importante en la datación y procedencia de un libro.

La filigrana del Acta muestra un Jarrón con un asa, y la palabra J MONTAL. La base de datos de Centro Cultural Español sobre filigranas (<http://www.mecd.es>) muestra 2 figuras similares del fabricante Jaume Montal de 1795 y 1820.



Figura 3: Filigrana encontrada en las hojas del Acta de la Independencia.



Datos físicos:

El documento fue analizado para determinar distintas propiedades físicas del papel. Los ensayos que se muestran en la Tabla 1 fueron realizados en el Laboratorio de Celulosa y Papel de la Unidad de Recursos Forestales del Instituto de Investigaciones en Ingeniería, en la Universidad de Costa Rica. Los ensayos se hicieron con los métodos internos del laboratorio, que a su vez tienen como base normas TAPPI, y fueron ejecutados con la supervisión de los encargados del laboratorio.

Tabla 1. Propiedades físicas y ópticas de las hojas analizadas.

Largo (mm)	315.0±0.5
Ancho (mm)	435.0±0.5
Espesor (mm)	1.58±0.05
Masa (g)	9.0180 ±0.0001
Gramaje (g/m²)	65.8±0.1
Permeabilidad al aire (µm/Pa·s)	30.4±8.2
Color	L: 71.8±2.7
Se reportan los valores con el sistema de color CIE L*a*b* (D65, 10°). (ver nota 3 para interpretación)	a*: 5.7±1.0 b*: 19.8±2.5
Brillo ISO	29.4±2.7

Notas

- 1) Los resultados declarados son únicamente válidos para los especímenes de ensayo analizados y en las condiciones ambientales bajo las cuales se realizaron los ensayos: es decir, a una temperatura promedio de 23.4 °C y una humedad relativa promedio del 57.3%.
- 2) Los valores reportados para espesor, permeabilidad al aire, color y brillo ISO son el valor promedio de 10 o más repeticiones, y se reportan con su respectiva desviación estándar.
- 3) En el sistema de color CIE L*a*b*, el parámetro L* representa la luminosidad desde cero (negro) a 100 (blanco), a* y b* son coordenadas cromáticas: a* representa el color rojo (positivo) y el color verde (negativo) mientras que b* es el color amarillo (positivo) y el azul (negativo).

Figura 4.

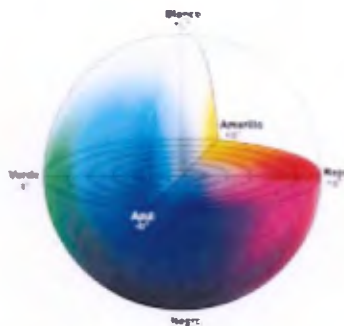


Figura 4. Sistema de color CIE L*a*b*. (Konika Minolta Sensing Americas, Inc. Tomado de: <https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>, accedido 23/10/2020).

Análisis Físicoquímicos:

El documento fue inspeccionado con técnicas no destructivas como son la espectroscopia infrarroja, y de Fluorescencia de Rayos X, el objetivo de esta parte fue determinar el tipo de papel usado, tipo de tinta, y la composición química elemental de estos materiales, con el fin de sugerir aspectos relevantes para su conservación.

De acuerdo con los espectros infrarrojos (ATR-FTIR), el sustrato orgánico del documento es en su mayoría algodón, por lo que es un papel a base de fibra textil de algodón.



Los elementos presentes en tintas en mayor medida son hierro, calcio, zinc y potasio, esto de acuerdo con los estudios de fluorescencia de rayos X (XRF) Figura 6.



Figura 6. Composición química elemental por XRF.



Composición de Fe y Ca en los sellos.

% en masa Fe	% en masa Ca
0.19	1.22
0.15	1.08



Composición de Fe y Ca en distintos puntos del Papel

% en masa Fe	% en masa Ca
0.19	0.87
0.20	0.77
0.18	0.72
0.17	0.60
0.17	0.76
0.18	0.50
0.16	0.67

% en masa Fe	% en masa Ca	
2.71	0.52	tinta corroída
1.18	1.28	tinta en buen estado

Composición de Fe y Ca en las tintas

Las tintas son ferrogálicas, también conocidas como tinta de corteza de roble. Estas tintas son elaboradas a partir de sales de hierro(II), ácidos gálicos o tánicos, resinas, agentes emulsificantes y dispersantes. Existe un amplio número de recetas, cuya coloración varía entre



púrpura-negro y marrón-negro. Las tintas ferrogálicas fueron la tinta estándar y de la escritura en Europa, desde el siglo V hasta XIX, y se mantuvo su uso hasta bien entrado el siglo XX. Los sellos de la época, presentes en el documento tienen una composición diferente a las tintas de la escritura, con un menor contenido de hierro, y mayor presencia de calcio.

Análisis del deterioro

Las principales reacciones que llevan al deterioro del papel son la hidrólisis ácida, la hidrólisis básica y la oxidación mediada por iones metálicos, siguiendo un mecanismo de radicales libres (reacción Fenton)². En el caso del Acta de la Independencia de Costa Rica, el documento tiene un pH de 5.50, medido con base en la norma TAPPI T-529-2014³, por lo que el documento se encuentra susceptible a experimentar hidrólisis ácida. Además, con base en los estudios de XRF hay presencia de hierro en todo el documento, no solo en tintas y puntos cercanos a tintas. Este hierro constituye un riesgo pues cataliza la oxidación del sustrato orgánico. El documento presenta foxing en estado avanzado. Esta característica se manifiesta como manchas cafés bajo luz visible y puntos de fluorescencia en luz ultravioleta (UV). Este fenómeno foxing se ha asociado con la oxidación del sustrato orgánico del papel y la oxidación del hierro(II) presente en el documento a hierro(III).

Basados en la escala para evaluar la condición de papeles con tintas ferrogálicas publicadas por el Netherlands Institute for Cultural Heritage-ICN⁴, donde se clasifica desde no deteriorada como 1, hasta 7 como muy deteriorada con pérdida de material. Para ello se hizo una evaluación del grado de deterioro, lo que implica una evaluación visual, y usando la observación de fluorescencia bajo radiación ultravioleta.

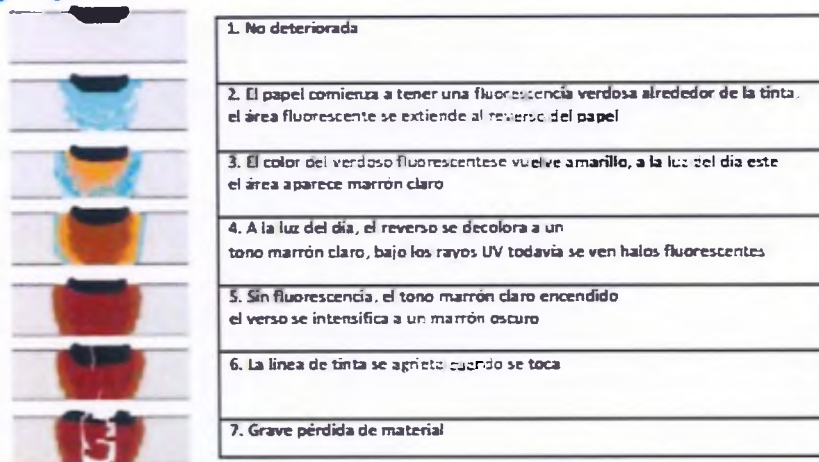


Figura 7. Esquema de corrosión tomado de referencia 4. para clasificación del deterioro.

El nivel de corrosión de las tintas es 6 y el documento se encuentra en condición pobre, pues ya hay pequeñas zonas perdidas en áreas localizadas que tienen tinta. Adicionalmente, el documento presenta suciedad generalizada y algunas intervenciones anteriores con papeles modernos de bajo gramaje.



Figura 8. Detalle de foxing, zonas con pérdida de material, y detalle al microscopio de corrosión por la tinta.



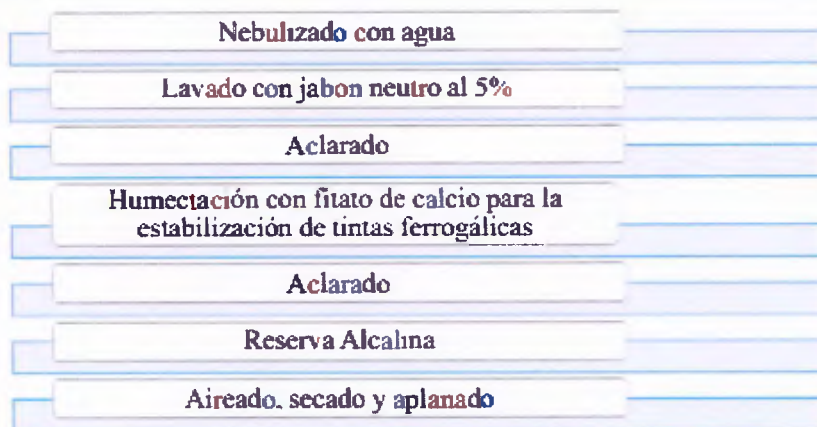
Sugerencias generales sobre cambios en el protocolo de conservación que actualmente se aplica en el Archivo Nacional de Costa Rica para documentos que contienen tintas ferrogálicas.

1. El detergente actual contiene lauril éter sulfato de sodio, el cual es un surfactante iónico. Además, contiene aroma. Se recomienda cambiar este producto por un detergente no iónico, neutro y sin aroma, a nivel comercial hay detergentes especializados para restauración de papel que cumplen con estos requerimientos. Algunas opciones de proveedores de materiales de conservación que pueden resultar de utilidad son los siguientes:
 - <http://www.talasonline.com/>
 - <http://www.universityproducts.com/>
 - <http://www.dickblick.com/categories/conservation/>
 - <http://www.museumsservicescorporation.com/>
2. La disolución de detergente no debe superar el 5%. Es decir, agregar 5 mL de jabón y disolver con agua hasta llegar a 100 mL. Es importante medir estas cantidades, para controlar el efecto y evitar residuos. Es muy importante no frotar, no someter a tracción mecánica, y dejar en la disolución jabonosa 10 minutos aproximadamente, dependiendo del grado de suciedad y estado del documento.
3. Es necesario nebulizar los documentos con agua, para relajar las fibras, y luego fijarlos al soporte antes de sumergirlos al baño de agua, evitando burbujas que lleven al rompimiento de zonas frágiles.
4. Para el tratamiento de zonas perdidas por corrosión de tintas ferrogálicas se debe procurar la estabilidad química antes de aplicar injertos, pues los injertos no resuelven el problema de fondo y alteran la dispersión de los gases formados en la reacción de oxidación, lo que acelera la autodegradación⁴.
5. Para la estabilización química de las tintas ferrogálicas se recomienda incorporar un paso de humectación con fitato de calcio, de acuerdo con el protocolo de la Agencia de Patrimonio Cultural de Holanda⁶, cuya traducción se adjunta en los anexos de este documento.



6. En cuanto al orden de los procesos se recomienda iniciar con el lavado con detergente y finalizar con la reserva alcalina. La reserva alcalina siempre debe ser el último paso del protocolo.
7. Medir el pH de la disolución de hidróxido de calcio, esta debe estar en 10. Si el pH fuera mayor se debe diluir con agua hasta llegar a 10. Las disoluciones se deben filtrar para evitar un residuo blancuzco en la superficie del papel. El pH final del papel debe ser 7, es importante que se mida este valor
8. Emplear agua destilada para la preparación de disoluciones
9. Cambiar el procedimiento de secado, incorporar un paso de aireado por 15 minutos y colocar entre membranas, papeles secantes y tableros con peso. Los secantes se cambiarán regularmente durante 3 días. Esto para evitar la colonización de hongos.
10. En el caso específico del documento que contiene el Acta de la Independencia no se debe agregar alcohol, pues el sello azul de propiedad del Archivo Nacional se disuelve en este solvente, y puede llevar a manchar el documento
11. También en este caso específico, y por su grado de deterioro, no se recomienda la desinfección con tmsen, es suficiente con el jabón neutro y la reserva alcalina. Acá la filosofía de trabajo es obtener el mayor grado de conservación con la menor intervención o impacto

Esquema de trabajo sugerido para las hojas ajenas al Acta de la independencia.





Protocolo propuesto para la restauración del folio del Acta de la Independencia en el contexto de la celebración del bicentenario de la independencia.

Se recomienda conservar el folio del Acta de la Independencia a parte del resto del documento y brindarle un protocolo de restauración especial dada la importancia histórica y patrimonial de este documento en particular. A continuación, se enumeran los pasos del protocolo propuesto. Para la aplicación del mismo se recomienda el uso de guantes y emplear agua destilada.

1. **Limpieza en seco:** con un bisturi de punta redonda, de manera cuidadosa se deben retirar residuos de gomas y manchas de suciedad superficial prominentes. Luego, se deben aplicar gomas de borrar no abrasivas y no grasosas, pueden ser en sólido o polvo. Para la aplicación de gomas de borrar en polvo se añade una pequeña cantidad de las mismas al documento y se esparce con movimientos circulares con un algodón, el cual una vez sucio se debe sustituir. Una vez finalizado el proceso se emplea una brocha de acuarela para eliminar los residuos. La brocha de acuarela se emplea pues su pelo es suave, y por ende menos abrasivo.
2. **Pruebas de solubilidad de tintas o material de escritura:** se realiza en una zona marginal, con información escasa y poco relevante, el tamaño de la zona elegida no debe superar los dos centímetros. El documento se coloca sobre papel secante (una opción es papel acuarela de 200g) y se rota una torunda mojada ejerciendo una presión leve. Esta torunda debe tener una tercera parte del algodón que tendría un aplicador normal. En caso de no quedar residuos de tinta en el algodón (observar con lupa o microscopio) se puede proseguir con los pasos húmedos.
3. **Humectación:** Se coloca la obra en un vidrio, seguido por una membrana "remay" o una tela sintética de Tergal más grande que la obra y encima el documento. Para humectarlo se usa una aspersión de gotas muy finas de agua, esta se puede obtener con un nebulizador ultrasónico o un vaporizador para conservación. Esto tiene dos propósitos, que el documento se adhiera a la membrana y que las fibras de papel se relajen antes de ser



sumergido a un baño es decir reducir el riesgo de rasgaduras en zonas frágiles. Para la manipulación se sujeta la membrana, y se evita tocar la obra.

4. Aplicación de reactivo reductor: Se aplica una disolución de borohidruro de sodio al 2-5% con una brocha o pincel de acuarela sobre el documento que se encuentra fijado a una membrana, sobre un vidrio. Se pone otro vidrio, pero de 5mm de espesor con pesos adicionales, esta vez sobre el documento. Se deja reposar por 30 minutos antes de aplicar una nueva capa de disolución borohidruro de sodio. Cada hora se debe destapar, reaplicar una nueva capa y tapar, por un periodo máximo de 6 horas. Este proceso se debe llevar a cabo con estricta vigilancia y se debe detener en caso de que se perciba que está iniciando la disolución de tintas o se formen burbujas en la fibra del papel. Para preparar la disolución de borohidruro de sodio se agrega agua a un gramo de la sal hasta completar los 50 mL de disolución y se agita cuidadosamente hasta disolver completamente. Las cantidades se deben medir de manera precisa, pues una disolución más diluida es menos efectiva, y una disolución más concentrada podría dañar el papel. La aplicación de este reactivo busca convertir los grupos oxidados (aldehídos y cetonas) en nuevos grupos OH, es decir revertir la oxidación de la macromolécula. También reduce el hierro(III), que brinda una coloración café, a hierro(II). El efecto general será un blanqueamiento de la hoja. Existen otros agentes blanqueadores, pero la mayoría de ellos son oxidantes, no se deben usar agentes oxidantes con el cloro pues dañan la estructura de la macromolécula que compone el papel, lo que finalmente cataliza el deterioro².
5. Baño con detergente neutro no iónico: preparar una disolución de jabón al (2-5)% es decir entre 2 y 5 mL de jabón en 100 mL de agua. El jabón debe estar bien disuelto antes de aplicarlo a la obra. Esta disolución se debe preparar con agua entre 23°C y 30°C y la obra se sumerge por 10 minutos. La aplicación de jabón permite eliminar grasas, suciedad y residuos de reactivo.
6. Aclarados: la obra fijada a la membrana se retira de la disolución de jabón, se coloca en un vidrio mientras se llena la bandeja con agua limpia, se sumerge nuevamente la obra. Se repite nuevamente, hasta que no se aprecien residuos jabonosos.
7. Aplicación de fitato de calcio: Sumergir el documento en una disolución de fitato de calcio 1.75 mmol/L durante 20-30 minutos. Luego sumergir en agua destilada por 2-3 minutos.

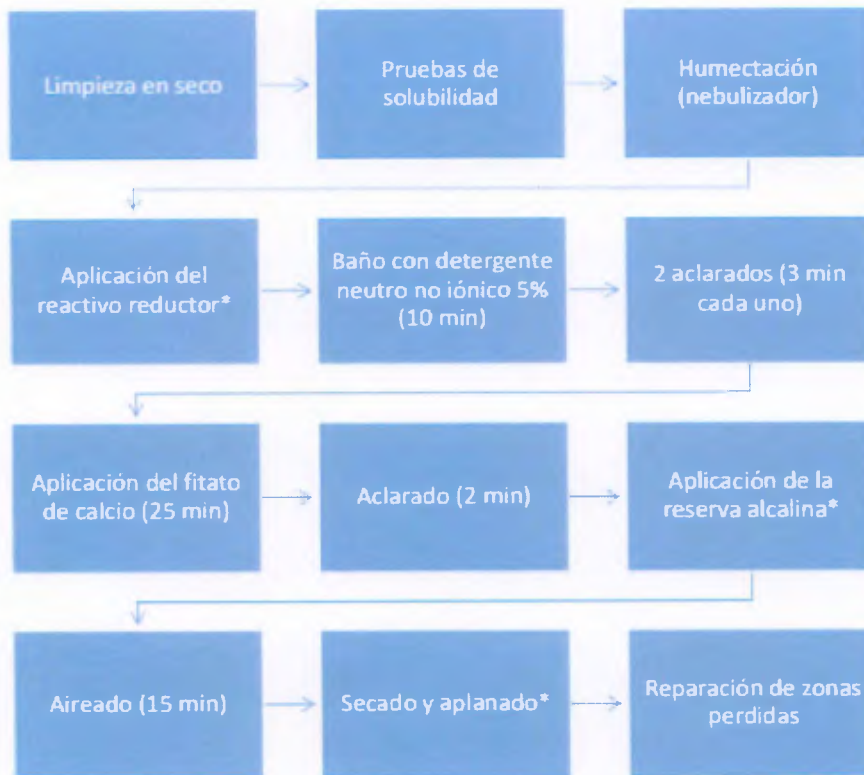


para evitar la formación de un precipitado blancuzco de fitato de hierro. Para preparar la disolución de fitato de calcio se pesan 2.30 g de ácido fítico al 50%, se disuelven a un litro de agua y se agregan 0.44 g de carbonato de calcio luego se ajusta el pH entre 5.0 y 5.8 con amoníaco. El objetivo de aplicar el fitato de calcio es quelar el hierro(II) para inactivarlo y evitar que oxide el sustrato orgánico del papel por medio de la reacción de Fenton⁶.

8. Aplicación de la reserva alcalina: Con un pincel acuarela aplicar la disolución de nanopartículas de hidróxido de magnesio preparadas según lo descrito por Poggi, G *et al*². Estas nanopartículas detienen la hidrólisis ácida y la reacción de Fenton, por lo que preservan las tintas y el sustrato orgánico del papel de manera simultánea². Otra alternativa para la reserva alcalina es el hidróxido de calcio al 2%, preparado con 12 horas de anticipación, decantado filtrado y diluido hasta ajustar el pH en 10, el documento se sumerge por 10 minutos. Este paso detiene la hidrólisis ácida, pero no protege de la reacción de Fenton
9. Aireado El documento se coloca en una superficie plana por 15 minutos en un espacio aireado para reducir el contenido de humedad y relajar las fibras, antes del secado.
10. Secado y aplanado. para el secado el posicionamiento es el siguiente: mesa, papel secante (puede ser papel acuarela de 200 g), membrana, el documento, otra membrana, otro papel secante, tablero y peso Se deja por 15 minutos, luego se cambian los papeles secantes y se vuelve a cerrar Esto se repite media hora después, una hora después y dos horas después Al día siguiente se cambia el papel secante en la mañana, a medio día y al final de la tarde esto se repite por 3 o 5 días
- 11 Reparación de zonas perdidas: los injertos se realizan con papel japonés libre de ácido y metil celulosa. Una vez realizados se debe prensar y secar otra vez. El acomodo para secar es el mismo que se describió en la sección “secado y aplanado”



Esquema de trabajo sugerido para el Acta de la independencia



*Para la descripción detallada de como llevar a cabo cada proceso referirse a la sección anterior "Protocolo propuesto para la restauración del fono del Acta de la Independencia en el contexto de la celebración del bicentenario de la independencia"



Recomendaciones posteriores a la restauración

1. Emplear de manera estricta guantes para la manipulación del documento: pues, la manipulación sin guantes deposita grasas y suciedad
2. Usar recipientes de plástico o de vidrio que puedan ser bien cerrados para guardar las sustancias químicas, no de metal.
3. Para los folios que contienen el Acta de la Independencia de Costa Rica no se recomienda la encuadernación. Se recomienda separarlos del resto del documento y guardarlos entre dos papeles libres de ácido en un contenedor apropiado de alta resistencia y durabilidad. Esto por ser un documento único e irremplazable, que debe ser conservado en función de su valor histórico. El encuadernado volvería a someter el documento a estrés mecánico. Formar parte de un documento mayor aumentaría sus posibilidades de deterioro por microorganismos, humedad encapsulada, corrosión o acidez.
4. Se recomienda almacenar el resto del documento en un contenedor independiente del Acta, bajo las mismas condiciones y guardarlo junto al Acta. En caso de encuadernarlo se debe evitar el uso de materiales que promuevan la formación de hongos, y aceleren su deterioro. El material del encuadernado debe ser de un pH neutro, para no promover la hidrólisis ácida.
5. El documento se debe almacenar en la obscuridad, la exposición a la luz cataliza las reacciones que llevan al deterioro. No debe almacenarse de manera vertical, pues la obra tiene peso, y la tracción mecánica lleva a la deformación.
6. Conservar en condiciones de temperatura y humedad controladas. Se recomienda $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa⁷. Un alto grado de humedad, temperaturas elevadas y las fluctuaciones en las condiciones de almacenamiento aceleran el deterioro de la obra. Se recomienda el uso de un Armario deshumidificador utilizado para guardar cámaras fotográficas similar a este: <https://www.amazon.es/FORSPARK-Armario-deshumidificador-silencioso-Energ%C3%ADa/dp/B07FNJXHLM>. Son eficientes, de bajo costo y pueden albergar varios documentos, controlando temperatura y humedad automáticamente. En este armario se puede almacenar el Acta de la independencia al lado del libro de Actas del Ayuntamiento de Cartago de 1821.



7. Se recomienda hacer **varias** copias facsímiles del Acta de la Independencia, copias fidedignas, muy precisas, impresas en papeles del mismo color y gramaje. **Que** sean estas copias las que se exhiban, junto a una traducción de la misma.

ANEXOS

Protocolo para el tratamiento de documento con tintas ferrogálicas mediante el uso de fitato de calcio⁶

Antes de aplicar este procedimiento se deben realizar pruebas de solubilidad de tintas en agua y en etanol

1. Pre-humedecimiento con alcohol. Rocíar con etanol 70% hasta humedecer completamente y de manera gradual. Este paso es importante para que las secciones hidrofóbicas no se rompan al humedecer con agua. Además, esteriliza el documento. *No se aplicaría al caso del documento del Acta por la presencia del sello azul. Para aplicar este paso se debe verificar la solubilidad de las tintas en alcohol, en caso de haber tintas solubles cambiar por un nebulizado con agua.*

2. Humedecimiento con agua destilada. El objetivo es remover o inactivar metales de transición y el ácido sulfúrico. Como efecto colateral elimina el carbonato de calcio, que debería permanecer en el papel, para evitarlo el agua puede contener CaCO_3 , añadir alcohol ayuda con el proceso de secado. Si las tintas no son solubles se puede sumergir 5-10 min, si las tintas fueran solubles se rocía con un spray en una mesa de succión. Hacer por triplicado, el tiempo total de este tratamiento no debe exceder los 30 min, para probar la efectividad se puede medir la conductividad del líquido sobrenadante. *Este paso se puede sustituir por el lavado con jabón neutro, no tónico. Disolución al 5 %, por 10 minutos; con los subsecuentes aclarados.*

3. Tratamiento con fitato de calcio, el objetivo es inactivar el Fe (III) y solubilizar el Cu. Esta es una disolución de fitato de calcio 1.75 mmol/L. Durante este tratamiento las tintas ferrogálicas permanecen intactas. Este tratamiento se sigue hasta que la prueba de Fe(II) de negativa. La duración mínima son 10 min y no debe excederse los 30 min. Para preparar la disolución de fitato de calcio se pesan 2.30 g de ácido fítico al 50%, se disuelven a un litro de agua y se agregan 0.44 g de carbonato de calcio, luego se ajusta el pH entre 5.0 y 5.8 con amoníaco

4. Tratamiento con agua: Sumergir unos 2-3 minutos en agua para que el fitato no deje un precipitado blanco, este paso se puede omitir si se quiere dejar el fitato como reserva oxidativa



5. Decalcificación con bicarbonato de calcio: Ayuda a prevenir la hidrólisis ácida en el futuro. Se trabaja con una disolución saturada, el pH debe ser menor a 8.5 y la hoja se sumerge entre 20 y 30 min. *Se puede cambiar por la disolución de hidróxido de calcio de pH 10, decantada y filtrada.*

6. Aireado: La hoja debe quedar un poco húmeda y no completamente, se puede secar entre fieltros bajo cierto peso, también se puede hacer en una mesa de succión. El objetivo de este paso es preparar para el dimensionamiento de la superficie.

7. Dimensionamiento de superficie: El objetivo es aplicar una capa protectora entre la atmósfera y la superficie del papel y las tintas, mejorar la resistencia mecánica y la flexibilidad del papel y encerrar los iones hierro. Se rocía una disolución de gelatina tipo B al 1% sobre el lado en donde no se harán las reparaciones, luego sobre el lado donde se harán las reparaciones.

8. Reparar con papel japonés

9. Secado entre fieltros naturales, bajo presión

Para la preparación de las disoluciones, los sólidos se deben pesar en balanza y las cantidades de líquido se deben medir en equipo volumétrico.

Para información adicional visitar la página https://irongallink.org/igi_index752.html

Referencias

- (1) Vergara Peris, J. *Conservación y Restauración de Material Cultural En Archivos y Bibliotecas*. 2002, p 197.
- (2) Poggi, G.; Giorgi, R.; Toccafondi, N.; Katur, V.; Baglioni, P. Hydroxide Nanoparticles for Deacidification and Concomitant Inhibition of Iron-Gall Ink Corrosion of Paper. *Langmuir* 2010, 26 (24), 19084–19090. <https://doi.org/10.1021/la1030944>
- (3) TAPPI T 529 Om-14: Surface PH Measurement of Paper. *ANSI* 2014 9–12.
- (4) Reißland, B.; Hofenk de Graaff, J. Condition Rating for Paper Objects with Iron-Gall Ink. *ICN-Information* 2001, 1, 1–4
- (5) Tacón Clavain, J. *La Restauración En Libros y Documentos: Técnicas de Intervención*. Ollero y Ramos: Madrid 2009.
- (6) Oficina Nacional del Patrimonio Cultural Ministerio de Educación Cultura y Ciencia, A. The Iron Gall Ink Website https://irongallink.org/igi_index752.html (accessed Jul 23, 2020).
- (7) Atkinson, J. K. Environmental Conditions for the Safeguarding of Collections: A Background to the Current Debate on the Control of Relative Humidity and Temperature. *Stud. Conserv.* 2014, 59 (4), 205–212. <https://doi.org/10.1179/2047058414Y.0000000141>

A.9. FOTOGRAFÍAS DEL ACTA DE LA INDEPENDENCIA ANTES Y DESPUÉS DE LA INTERVENCIÓN

Las fotografías antes y después de la intervención se encuentran en el siguiente enlace:

<https://drive.google.com/drive/folders/10OgIDsb-819a1hJ2zfrazhgowwCf5wVN?usp=sharing>