

**Importancia de la identificación
de los componentes del color
para la conservación y restauración
del documento gráfico.
Nuevas metodologías de análisis.**

Directores de Tesis:

Dra. Teresa Espejo Arias

Departamento de Pintura

Universidad de Granada

Dra. María del Rosario Blanc García

Departamento de Química Analítica

Universidad de Granada

Dr. José Luis Vílchez Quero

Departamento de Química Analítica

Universidad de Granada

Memoria presentada para optar al grado de

DOCTOR EN BELLAS ARTES

por la Universidad de Granada

Ana M^a López Montes

Granada 2006

Antecedentes, objetivos y metodología

El color ha sido siempre un elemento primordial en todas las culturas. Ha sido empleado para indicar jerarquía y posesión de territorios, así como protagonista de símbolos y tradiciones. De la misma manera, el patrimonio bibliográfico constituye la herencia cultural que las distintas sociedades nos han ido legando a lo largo de la historia. En el patrimonio documental, se han materializado sus pensamientos y conocimientos en cualquiera de sus facetas. Debemos considerar, por tanto, que la pervivencia de los documentos gráficos y del material de archivo es una necesidad.

Desde hace unos años, el área de restauración de documentos de la Universidad de Granada venía colaborando con Instituciones del patrimonio, como el Archivo de la Real Chancillería de Granada, movidos por un mismo interés: la salvaguarda de los documentos gráficos y material de archivo. En esos años se dieron los primeros pasos de lo que hoy ha llegado a ser el actual grupo de investigación que sigue manteniendo este mismo objetivo. Las primeras colaboraciones que se realizaban eran puntuales y se hacían con el fin de rescatar alguna pieza del archivo de especial interés bien por su tipología o su interés histórico, su contenido gráfico.

Empezó a ser evidente que el diálogo entre los distintos profesionales ligados a la obra gráfica era esencial. Los historiadores, archiveros y custodios realizaban un trabajo de investigación sobre el origen de la pieza, el recorrido que había seguido la obra a lo largo de los años, la situación en la que se encontraba en esos momentos y la justificación del estado de conservación. Ante una restauración, tan importante era hacer un examen tanto del estado de conservación como conocer los materiales que componían la pieza, considerando este último parte esencial del trabajo; aquí es donde comenzaron nuevas colaboraciones con centros de investigación y análisis

de materiales. Este era uno de los puntos más débiles de todo el proceso. Las técnicas analíticas empleadas para la identificación de los materiales constituyentes de los documentos gráficos son muy escasas, más incluso que las empleadas para la identificación de los materiales de la obra de arte en general. En documento gráfico disponemos de menos cantidad de muestra que en una pintura mural, en una pintura de caballete o en una escultura policromada. No podemos eliminar ni una sola letra del texto para identificar la tinta y, por supuesto, no podemos borrar parte de una iluminación para saber qué técnica se ha empleado. Además el trabajo se complicaba con la toma y tratamiento de muestra.

La aplicación de los métodos de análisis a las obras de arte en general, y a los documentos en particular, es un proceso que se ha generalizado entre los profesionales que se acercan a ellas, ya sea desde la perspectiva histórica tradicional; desde el interés en bibliotecas y archivos por catalogarlos o clasificarlos para el conocimiento previo a la intervención de conservación o restauración; actividad esta última que fue la que en gran medida impulsó esta nueva forma de investigación aplicada al estudio de las obras de arte.

Entre las técnicas de análisis avanzadas, son escasas las que se emplean en la actualidad en el estudio de documentos. Para aprovechar en lo posible estos avances, se hace necesaria la adaptación de los métodos y, a veces, de los equipos para un uso para el que, en principio, no están pensados. Debemos recordar que si bien el campo de aplicación de muchas de estas metodologías analíticas puede ser muy amplio, en el caso concreto de las obras de arte pueden tener ciertas limitaciones en relación con la cantidad de muestra disponible para el análisis.

A esta problemática se añade la presencia de sustancias orgánicas, como son los colorantes, uno de los elementos que más complejidad presenta a la hora de su identificación. Además, los colorantes son muy sensibles a las actuaciones de restauración, por lo que su identificación es considerado como uno de los puntos en el que más se debe incidir.

Con todos estos interrogantes por delante y con un grupo de especialistas interesados en dar respuesta a esta problemática, se plantea un primer proyecto de Investigación y Desarrollo que en el año 2002 concedió el Ministerio de Ciencia y Tecnología para la aplicación de Nuevas Tecnologías a la Conservación y Restauración del documento gráfico y material de archivo¹ donde comencé colaborando con una beca de investigación.

¹Proyecto de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico. Ref. MAT2002-01903

Al comienzo, el trabajo era difícil porque las referencias eran muy escasas. El primer paso, la disolución de los colorantes, nos estaba retrasando la investigación porque no encontrábamos ningún disolvente adecuado. La mezcla de colorantes era muy heterogénea y se comportaban de manera muy distinta. Después de mucho insistir y preparar cientos de tubos de ensayo que calentábamos, agitábamos, volvíamos a calentar o enfriar... la mesa de trabajo quedaba como un cuadro de Kandinsky. Y qué mejor manera de limpiar una mesa que con agua y detergente. Esta simple actuación, el uso del "detergente" fue la solución a todos los problemas. Las disoluciones acuosas con surfactantes eran las ideales para disolver los colorantes. A partir de esta anécdota toda la investigación se pudo llevar a cabo. A lo largo de esta memoria se podrá comprobar cómo una sustancia surfactante (concretamente el dodecil sulfato sódico) ha sido esencial para la investigación.

El análisis del documento de archivo mediante un equipo interdisciplinar de profesionales permite abordarlo desde un punto de vista que supera lo meramente documental, enriqueciendo notablemente los datos descriptivos con el contexto de producción y la historia de su custodia. Este tipo de investigación implica necesariamente la colaboración entre profesionales e Instituciones.

Así, nuestra investigación sobre el Patrimonio Documental se ha abordado desde un punto de vista puramente científico, uniendo en el mismo equipo de trabajo a los responsables de la custodia del Patrimonio desde las distintas Instituciones, a destacados investigadores y a conservadores y restauradores con el objetivo único de trabajar coordinadamente en la salvaguarda de estos bienes a partir del conocimiento material de los elementos que lo constituyen.

En este proyecto han colaborado el área de *Restauración de Documento Gráfico del Departamento de Pintura de la Universidad de Granada*, el *Departamento de Química Analítica de la Universidad de Granada*, e instituciones del patrimonio como el *Archivo de la Real Chancillería de Granada*, el *Archivo de la Abadía del Sacromonte* y el *Archivo Histórico de la Diputación de Granada*², junto con instituciones de carácter científico como el *Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla* perteneciente al *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* y empresas privadas como *Predela, Conservación y Restauración de Obras de Arte S.A.*, con el objetivo de optimizar el uso de nuevas tecnologías aplicadas al estudio del

²Pertenecientes al Subsistema de Archivos de titularidad estatal y gestión autonómica dentro del Sistema Andaluz de Archivos. Vid. Censara: Censo del Sistema Andaluz de Archivos. www.junta-andalucia.es/agaweb

patrimonio bibliográfico documental.

El trabajo interdisciplinar conjunto ha permitido a los restauradores, a los responsables de la custodia de estos documentos y a los científicos, tomar conciencia de que no se pueden priorizar intensos y agresivos tratamientos para recuperar a toda costa el documento. Durante los procesos de restauración existen riesgos de pérdida de datos. Es por esto, que el apoyo de nuevas tecnologías y la adaptación y aplicación de las técnicas existentes, permiten un mayor conocimiento de los materiales constituyentes de la obra de arte, ayudando a establecer nuevos protocolos de actuación en las intervenciones sobre el patrimonio bibliográfico y mejorar los tratamientos para la conservación y restauración de los documentos.

Técnicas analíticas empleadas

Esta metodología de estudio artístico que se ha dado en llamar de análisis científico³, dio sus primeros pasos en los albores del XIX, cuando M. Chaptal publicó en 1805 en París su obra *La chimie, peut-elle servir aux arts?*. Estas primeras publicaciones específicas aparecen a la vez que se crean los primeros laboratorios en los museos y archivos. Fueron científicos como Ostwald [Ostwald, 1905] y Raehlmann [Raehlmann, 1910] quienes determinaron de una forma clara, ya en el comienzo del siglo XX, las bases para la identificación histórica de soportes, pigmentos y aglutinantes mediante el uso de un estudio microquímico. Este nuevo enfoque del estudio histórico-artístico requirió, por una parte, la necesidad de implantación de procesos de análisis que ofrecieran garantías de calidad y, por otra, la creación de equipos multidisciplinares que hoy se consideran imprescindibles en todo acercamiento a los bienes patrimoniales.

La identificación de los agentes colorantes en las capas de pintura de las obras de arte es compleja por la presencia simultánea de colorantes, pigmentos, otros minerales, polisacáridos, proteínas, aceites y/o resinas. La composición de la matriz, a menudo, crea la necesidad de una separación preliminar de los componentes de los colorantes antes de su identificación. Con respecto a los requerimientos de los métodos de análisis de estos compuestos, se ha de indicar que han de presentar

³Para profundizar en este tipo de análisis se puede recurrir a la obra de MARIJNISSEN, R. H.: "Degradation, conservation et restauration de l'oeuvre d'art", Ed. Arcade, Bruselas, 1967. Recoge más de tres mil referencias básicas, que la obra de CABRERA ORTI: "Los métodos de análisis físico-químicos y la historia del arte", Universidad de Granada, 1994.

suficiente selectividad y sensibilidad debido, por una parte, a la complejidad de las matrices y, por otra, a las bajas cantidades de muestra disponible en el caso de los documentos gráficos. Por estas razones, en la actualidad, estos métodos analíticos son escasos y constituyen un campo de especial interés en la investigación analítica. Aunque existen algunos métodos basados fundamentalmente en el uso de la cromatografía de gases y de líquidos con diferentes detectores, son muy escasos los estudios de caracterización simultánea de pigmentos y colorantes con las técnicas que ofrecen las mejores prestaciones para ello.

Los métodos de análisis para la separación e identificación de colorantes seleccionados para este estudio han sido la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la electroforesis capilar (CE) ambas acopladas a un detector de diodos array (DAD). Técnicas empleadas habitualmente para desarrollar metodología analítica en el sector farmacéutico (estudio de estabilidad de fármacos, identificación y cuantificación de principios activos en fluidos biológicos, identificación, separación y cuantificación de metabolitos...), en el sector alimentario (colorantes, presencia de pesticidas...), y en el sector químico (estudio de proteínas, glucósidos y polisacáridos entre otros). Para su aplicación en el campo del arte y conservación se habían descartado bien por tener que utilizar métodos complejos y laboriosos, o por ser aun relativamente novedosos, como es el caso de la electroforesis capilar y aun no se han experimentado en este campo suficientemente.

Objetivos

El objetivo principal de esta memoria de tesis, es la aplicación de nuevas tecnologías analíticas al estudio e identificación de colorantes como elementos constituyentes de los bienes documentales, gráficos y bibliográficos para su conservación y restauración.

Los objetivos específicos planteados para el desarrollo del trabajo son los siguientes:

- Revisión en profundidad de la literatura existente relacionada con el tema, ya sea relativa a este tipo de aplicación como en otras afines.
- Selección y estudio de los colorantes orgánicos sometidos a estudio para su separación e identificación: carmín, índigo, goma guta, azafrán y raíz de *Rubia tinctoria*.

- Desarrollo de un método de análisis para la identificación de los colorantes seleccionados mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un detector de diodos array. Optimización de las variables implicadas en el proceso cromatográfico.
- Desarrollo de un método de análisis para la identificación de los colorantes seleccionados mediante electroforesis capilar acoplado a un detector de diodos array. Optimización de las variables implicadas en el proceso electroforético.
- Desarrollo de un nuevo procedimiento de toma de muestra adecuado para las técnicas analíticas empleadas y que garantice la integridad física del documento analizado.
- Aplicación y validación de los métodos propuestos en muestras obtenidas de documentos pertenecientes a distintas colecciones. Estudio y selección de los fondos desde los puntos de vista técnico y material, documentando la existencia de aspectos originales, conocimiento de la composición de los mismos, definición de su estado de conservación y valoración de su interés.

Metodología

Después de una revisión en profundidad de la literatura existente relacionada con el tema, ya sea relativa a este tipo de aplicaciones como en otras afines, se realizó la selección de los colorantes sometidos a estudio para su identificación.

Se desarrollaron métodos analíticos para la identificación de estos colorantes tanto por cromatografía líquida de alta resolución como por electroforesis capilar ambas acopladas a un detector de Diodos Array.

Antes de proceder a la identificación de estos colorantes en documentos gráficos y material de archivo, se ideó el protocolo para la toma de muestra directa y el desarrollo de un tratamiento de muestra que permitiera ser analizada por distintas técnicas consiguiendo la mayor cantidad de información posible para reducir los mapas de muestreo

Para aplicar los métodos de identificación de materiales colorantes, se han seleccionado tres colecciones que agrupan los soportes más representativos de los documentos gráficos: papel (celulósico), pergamino (proteínico) y libro (combinación de varios materiales). Además cubren ejemplos realizados con técnicas de

oriente y occidente (la zona occidental correspondiente a la colección del Archivo de Chancillería y del Archivo Histórico de Diputación, y la zona oriental correspondiente a la colección de libros del Archivo de la Abadía del Sacromonte).

Interés

Esta investigación se considera de gran interés para bibliotecarios, archiveros y restauradores porque el conocimiento de la naturaleza y tipo de colorantes que componen los documentos es esencial para clasificar y hacer un uso adecuado de procedimientos de restauración y conservación para preservarlos [Matteini, 2001].

Los resultados nos ayudarán a crear una base de datos y una estadística que permitirá realizar estudios comparativos sobre la utilización de pigmentos, aglutinantes y fibras, su evolución y clasificación.

La aportación, cotejo, recopilación e interpretación de todos los estudios y análisis ponen a disposición y servicio del restaurador un total conocimiento de las obras en todas sus vertientes.

Es evidente, que para este tipo de investigación es necesario un amplio conocimiento en el campo de las técnicas pictóricas y gráficas, restauración y conservación, historia y química muy especialmente. Aquí damos un paso más hacia el acercamiento de la ciencia al servicio de la restauración y defendemos la postura de que el restaurador debe ser algo más que un mero reparador de obras de arte.

Índice general

I	Importancia del color en los documentos gráficos. Historia, materiales y técnicas.	17
1.	Importancia del color en los documentos	19
1.1.	Historia y uso del color	21
1.2.	Materiales y técnicas tradicionales	24
1.2.1.	Soportes	24
1.2.2.	Elementos sustentados	26
1.2.2.1.	Técnicas al seco:	29
1.2.2.2.	Técnicas húmedas	38
1.3.	Clasificación de las sustancias colorantes	41
1.4.	Clasificación de los colorantes naturales	42
1.4.1.	Clasificación según características físicas y tipo de teñido . .	42
1.4.2.	Clasificación según características químicas	43
1.5.	Selección de los colorantes y descripción	44
1.5.1.	Carmín	45
1.5.2.	Índigo	47
1.5.3.	Goma guta	50
1.5.4.	Azafrán	52
1.5.5.	Raíz de <i>Rubia Tinctoria</i>	54
1.6.	Principales causas de la degradación de los colorantes	57
1.6.1.	Agentes físicos	58
1.6.2.	Agentes químicos	59
1.7.	Criterios de intervención	59
1.8.	Identificación de colorantes naturales	61

1.8.1.	Técnicas analíticas aplicadas al estudio y caracterización de pigmentos y colorantes presentes en obras de arte	61
1.8.2.	Técnicas analíticas aplicadas al estudio y caracterización de pigmentos y colorantes presentes en documentos gráficos . .	62
1.8.2.1.	Métodos de identificación de colorantes mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplado a un detector de Diodos Array (HPLC-DAD) . . .	66
1.8.2.2.	Métodos de identificación de colorantes mediante electroforesis capilar acoplado a un detector de Diodos Array (EC-DAD)	70
II	Identificación simultánea de colorantes	73
2.	Estudio preliminar	75
2.1.	Síntesis de los colorantes	75
2.2.	Estudio de solubilidad	78
2.3.	Preparación de las disoluciones de las sustancias de referencia . . .	80
2.4.	Estudio espectrofotométrico	81
2.4.1.	Procedimiento operatorio	85
3.	Identificación de colorantes mediante HPLC	97
3.1.	Cromatografía líquida de alta resolución	97
3.1.1.	La instrumentación en Cromatografía líquida de alta resolución.	98
3.1.2.	Proceso de elución cromatográfica	102
3.1.3.	El cromatograma y su significado	102
3.1.4.	Parámetros de la calidad de la separación	104
3.2.	Optimización de las variables	105
3.2.1.	Condiciones experimentales preliminares	105
3.2.2.	Optimización de las variables experimentales implicadas en el proceso cromatográfico	113
3.2.3.	Resumen de las condiciones óptimas de trabajo	133
3.2.4.	Estudio individual de las muestras patrón de agentes colorantes	135
3.2.5.	Estudio de una mezcla patrón de agentes colorantes	138

4. Identificación de colorantes por EC	141
4.1. Electroforesis capilar	141
4.1.1. Principios de la electroforesis capilar	141
4.1.2. Instrumentación en Electroforesis Capilar	148
4.1.3. El electroferograma y su significado	152
4.1.4. Factores que afectan a la separación electroforética	153
4.1.5. Parámetros de calidad	160
4.2. Desarrollo del método	161
4.2.1. Condiciones experimentales preliminares	161
4.2.2. Optimización de las variables experimentales implicadas en el proceso electroforético	164
4.2.3. Estudio individual de las muestras patrón de agentes colorantes	176
4.2.4. Estudio de una mezcla patrón de agentes colorantes	179
4.3. Identificación de la tinta sepia por EC	181
4.3.1. Condiciones experimentales preliminares	182
4.3.2. Optimización de las variables experimentales implicadas en el proceso electroforético	184
4.3.3. Estudio individual de la muestra patrón de tinta sepia	194
4.3.4. Estudio de cuantificación	195
4.3.5. Estudio de estabilidad de las muestras de tinta sepia	196

III Aplicación de los métodos propuestos en documentos gráficos **199**

5. Toma y tratamiento de muestra	201
5.1. Toma y tratamiento de muestras en obras de arte	201
5.1.1. Estudio de colorantes y pigmentos en cerámicas, metales y vidrios	202
5.1.2. Estudio de colorantes y pigmentos en capas pictóricas	202
5.2. Toma y tratamieno de muestras de colorantes	204
5.3. Toma y tratamiento de muestra de colorantes en documentos	208
5.4. Nueva propuesta de toma y tratamiento de muestra	209
5.4.1. Toma de muestra en documentos gráficos	209

5.4.2. Proceso de tratamiento de la muestra procedente de documentos	211
6. Dibujos, Mapas y Planos del Archivo R.Ch.Gr.	215
6.1. Aproximación a la historia de la institución y el edificio	215
6.2. Historia y descripción de la colección	217
6.2.1. Formatos	220
6.2.2. Soportes	224
6.2.3. Técnicas	229
6.3. Estado de conservación	231
6.3.1. Efectos de degradación debidos a factores intrínsecos	233
6.3.2. Efectos de degradación debido a factores ambientales	234
6.3.3. Efectos de degradación debido a factores biológicos	235
6.3.4. Factores de degradación inducidos por el hombre	236
6.4. Estudio de los materiales	239
6.5. Tratamientos de restauración y conservación	253
6.6. Montaje	259
7. Pergaminos del Archivo General Dip. Gr.	265
7.1. Historia de la institución y edificio	265
7.2. Historia y descripción de la colección	268
7.2.1. Formato	268
7.2.2. Soporte	269
7.2.3. Técnicas	269
7.2.4. Sellos pendientes	270
7.3. Estado de conservación	270
7.3.1. Efectos de degradación debidos a factores intrínsecos	270
7.3.2. Efectos de degradación debido a factores ambientales	271
7.3.3. Efectos de degradación debido a factores biológicos	271
7.3.4. Efectos de degradación inducidos por el hombre	271
7.4. Estudio de los materiales	272
7.5. Tratamientos de restauración	286
7.6. Montaje	289

8. Libros Árabes de la Abadía del Sacromonte	291
8.1. Historia de la institución y edificio	291
8.2. Historia y descripción de la colección	293
8.2.1. Encuadernación	294
8.2.2. Soporte del cuerpo de los libros	295
8.2.3. Técnica de ejecución	295
8.3. Estado de conservación	297
8.3.1. Efectos de degradación debido a factores intrínsecos	298
8.3.2. Efectos de degradación debido a factores ambientales	299
8.3.3. Efectos de degradación debido a factores biológicos	302
8.3.4. Efectos de degradación inducidos por el hombre	303
8.4. Estudio de los materiales	304
8.4.1. Identificación del color	305
8.4.2. Identificación del aglutinante	312
8.4.3. Identificación del papel	313
8.5. Restauración	316
8.6. Montaje	317
9. Conclusiones	319
9.1. Sobre el estudio preliminar	319
9.2. Sobre los métodos de identificación de los colorantes	320
9.2.1. Sobre el método de identificación de colorantes por HPLC-DAD	320
9.2.2. Sobre el método de identificación de colorantes por EC-DAD	321
9.2.3. Sobre el método de identificación de tinta sepia por EC-DAD	322
9.3. Sobre la toma de muestra	322
9.4. Sobre la aplicación en documentos gráficos	322
10. Estudio de cuantificación	325
11. Dibujos, Mapas y Planos del R. Ch. Gr.	327
12. Pergaminos de Ar. H. Dip. Gr.	417
13. Libros árabes de la Abadía del Sacromonte	423

14. GLOSARIO DE TÉRMINOS

437

Parte I

Importancia del color en los
documentos gráficos. Historia,
materiales y técnicas.

Capítulo 1

Importancia y uso del color en los documentos gráficos

Si hacemos un intento por imaginar cómo sería la vida en otra época, es inevitable comenzar coloreando nuestra escena. Si nos situamos en la prehistoria, aludimos a los tonos ocres. Si intentamos recrear una escena medieval, la teñiremos de púrpuras, rojos y dorados, y si, por el contrario, pensamos en el futuro, lo llenaremos todo de colores metálicos. Pero estas recreaciones, en la mayoría de los casos, no concuerdan con la realidad de la época.

Es imposible, para nosotros, imaginar los colores del pasado porque el paso del tiempo los ha modificado de manera extraordinaria [Bomford, 1995]. Apenas si quedan restos de los brillantes colores de las esculturas griegas, y muchas de las pinturas murales que han llegado a nuestros días han sufrido graves modificaciones en la tonalidad de sus tintas. El envejecimiento natural, las condiciones ambientales y la mano del hombre, han hecho que estos cambios o pérdidas sean irreparables.

Para poder reconstruir el pasado, entender las culturas, interpretar su simbología... es necesario hacer un estudio exhaustivo del color, elemento unido al hombre desde el principio de los tiempos y al que le ha dado múltiples valores usándolo, incluso, para modificar su apariencia y su entorno natural [Hutchings, 2004].

La término "color" (del latín *color-oris*) ha estado siempre unido a las representaciones artísticas como la pintura, el dibujo y la escritura. El término "grafía" deriva del verbo griego que designa la actividad gráfica tanto en su modalidad de

escritura como de dibujo:

"La escritura asumía cada vez más el carácter de sistema simbólico tradicional, conectado al lenguaje y se convertía en un fenómeno histórico bien determinado y no común a todas las culturas"

(E.U.A., XII, col. 323).

Las representaciones gráficas tanto de pintura, dibujo y escritura nacen de la necesidad del hombre por expresarse, unido siempre a un significado mágico o artístico. Las primeras muestras pertenecen a la época prehistórica, cuando el hombre utilizaba cualquier material para marcar, bien por incisión o por transferencia de color, las diferentes superficies que utilizaba (rocas, piel, su propio cuerpo...). Las técnicas fueron evolucionando a la vez que se descubrían nuevos materiales. Si la pintura comenzó a desarrollarse desde la prehistoria con las pinturas murales, el dibujo y la escritura necesitaron soportes algo más específicos como fueron el papiro, el pergamino y el papel. Antes de estos soportes emplearon otros muchos como las tablillas de barro o cera, hojas de plantas, pieles, etc.

La distinción entre dibujo y pintura no aparecería hasta la época griega en el mundo occidental mientras que en el mundo oriental, en los países de Extremo Oriente, China y Japón, se unifica la pintura, el dibujo y la escritura bajo el mismo término por considerarlos semejantes en cuanto a teoría y técnica como un proceso de formación de imágenes.

Durante los primeros siglos del Imperio Helenístico, en Roma eran muy habituales los dibujos de copias de originales célebres sobre cartones. Más adelante, en los primeros siglos de la Era Cristiana, el dibujo se usó principalmente para la ilustración de libros, como preparación de miniaturas o, simplemente, como una representación gráfica de expresión independiente, sobre todo, a partir del siglo VII d.C. donde encontramos dibujos hechos con tinta y aplicados con pluma sobre pergamino o papiro. Las imágenes que ilustraban los libros, solían tener un valor explicativo y didáctico donde el color estaba cargado de simbolismo.

Desde el siglo VII en adelante, especialmente en el siglo IX con la época del renacimiento carolingio, se encuentran numerosos manuscritos ilustrados con dibujos o parte de miniados. Solían estar muy acabados, ejecutados con tinta (bistre)

o con líneas coloreadas y enriquecidas, a veces, con acuarelas que dejaban pasar la luminosidad del soporte; sólo ocasionalmente se usaban pinturas más opacas. Los dibujos en soportes independientes solían ser copias de originales a color que eran rápidos de realizar y económicos.

Gracias al carácter dinámico y a la improvisación de las líneas en los dibujos, estas representaciones artísticas fueron tomando entidad propia siendo muy apreciadas y demandadas por países como Suiza, Francia e Inglaterra. Junto a estos dibujos que, bien ilustraban un texto, eran copias de miniaturas o servían de modelos para ellas, encontramos, a partir el siglo XI, verdaderos repertorios de motivos iconográficos reunidos en cuadernos que pudieron ser utilizados como modelo para miniaturas, pinturas y otras técnicas artísticas. Los dibujos eran considerados obras menores, de "escasa importancia" y la fragilidad de su soporte ha hecho que la mayoría no hayan perdurado en el tiempo.

1.1. Historia y uso del color

Los colorantes y pigmentos conocidos desde épocas más remotas son las tierras naturales de tonalidad ocre cuyo principal componente es el hierro. Ya en el Paleolítico inferior (350.000 a.C.) se localizan pinturas sobre muros y decoraciones sobre sus propios cuerpos. Distintos análisis realizados para la identificación de estas primeras sustancias colorantes han indicado la presencia de óxidos de hierro, ocre y arenas.

Los colorantes también fueron utilizados para el teñido de fibras textiles. Su uso es probablemente tan antiguo como el de los pigmentos minerales, pero la fragilidad de este tipo de fibras hace que el testigo más antiguo que encontramos pertenezca al Neolítico (6.000 a.C. aproximadamente); se han encontrado algunos granos de gualda en excavaciones de ciudades suizas, restos de índigo en Provenza, algodón teñido con rubia en Mohenjo-Dao (Valle del Indo, 2.500 a.C. al 1.500 a.C.) y fibras teñidas de púrpura de múrce en Creta hacia el 1.600 a.C.

En época egipcia, los colores alcanzaron una gran carga simbólica. Se utilizaban de manera pura o yuxtapuestos, ya que las mezclas carecerían de sentido. En las paletas egipcias aparecieron nuevos colores como el famoso "azul egipcio" fabricado a partir del lapislázuli. Desde el 3.000 a.C. encontramos el sulfuro de arsénico conocido como rejalgar, verdes como la malaquita (carbonato básico de cobre) y la atacamita (dicloruro básico de cobre) entre otros. A partir del Antiguo Imperio

se empieza a utilizar el amarillo oro del oropimente (sulfuro de arsénico) y amarillos pálidos fabricados a partir de barros con alto contenido en sulfatos de hierro, de potasio y de sodio. La búsqueda de otros amarillos es constante, ya que el único amarillo conocido hasta entonces, el ocre, tiene una tonalidad muy apagada. Los egipcios también fueron los inventores de la tinta, del papiro y de uno de los primeros pigmentos sintetizados; el azul de Alejandría. En la época del Antiguo Imperio, en las tumbas del valle del Nilo, se encontró lino teñido con rubia. Plinio el Viejo señala en su *Historia natural* que otros colorantes utilizados por los egipcios para teñir sus telas fueron el índigo, el kermes, la orchilla, la orcaneta, el aladierna, el jugo de la mora y el alazor entre otros.

La época romana se destaca por el particular uso de tierras verdes como la deladonita, de un verde pálido cercano al azul, y el verde de Verona muy estimado por los artistas. Otro color muy utilizado también en esta época es el cinabrio, exhibido de manera ostentosa en los grandes paneles de sus pinturas murales, decoraciones que, según los historiadores, eran utilizadas para demostrar la fortuna de las familias. Para el teñido de sus tejidos utilizaban principalmente la rubia para obtener los rojos, la gualda para los amarillos y el índigo para las tonalidades azules.

A partir de la Edad Media, las técnicas artísticas van evolucionando y los materiales se van sustituyendo por otros que son más fáciles de fabricar y utilizar, menos peligrosos y menos costosos. El violeta de folio y la laca encarnada son dos colorantes de origen vegetal que reemplazan al antiguo púrpura, el verde de resina de cobre suplanta a la malaquita, y el oropimente se sustituye por el amarillo de plomo o estaño. En los soportes, el pergamino y el papel van ganando terreno al papiro y empiezan a aparecer nuevos aglutinantes a partir de aceites y temple. Los alquimistas contribuyeron con nuevos colores artificiales como el bermellón (sulfuro de mercurio) que sustituirá al cinabrio, y verdes traslúcidos y luminosos obtenidos por la mezcla de acetato de cobre, aguarrás y betún. La característica principal de la paleta medieval es el refinamiento de las técnicas de pintura y la sustitución de materiales con una escasa aparición de nuevos pigmentos o colorantes. Los procesos de tintura se van perfeccionando continuamente y hay una clara distinción entre los tintes de los tejidos del pueblo, que son bastante apagados (violeta de moras o arándanos, gualda para amarillos, rubia salvaje para los rojos), y los tejidos de las clases altas con colorantes mucho más intensos y brillantes. Aparecen ilustraciones e iluminaciones muy detallistas realizadas con colorantes y pigmentos

muy sensibles a la exposición de la luz, a los cambios de humedad o a los cambios de pH, que han perdurado en un estado de conservación bastante aceptable, algunos incluso, casi intactos por haber estado protegidos en el interior de los libros.

En el siglo XVI, con el aumento del nivel de vida, se propicia una mayor demanda de materias colorantes. Este interés continuará hasta el siglo XVII cuando los alquimistas, continuando con sus investigaciones sobre nuevos colorantes y pigmentos, fabrican el púrpura de Cassius y el azul del Prusia. En este mismo siglo, los pintores italianos están interesados en ampliar la gama de los amarillos que siguen siendo escasos; se logró la fabricación de amarillo de Nápoles a partir de antimonio de plomo. Más adelante aparecerá el amarillo índio, un amarillo muy vivo obtenido en la India por la concentración de la orina de vaca alimentada con hojas de mango.

En el siglo XIX se comienza a fabricar el amarillo de cromo hidratado a partir del cromato de zinc. Hasta este siglo, todos los colorantes orgánicos empleados eran de origen natural, bien vegetal o animal. Se extraían generalmente con agua en un proceso sencillo, eran poco resistentes y para ser utilizados como tintes necesitaban la ayuda de un mordiente. Éste solía ser una sal metálica capaz de reaccionar con el colorante formando un complejo insoluble llamado laca que es más resistente que el colorante inicial. Los mordientes, además de dar mayor resistencia al color, podían modificar la tonalidad del colorante obteniendo una gama más amplia a partir de una sola sustancia, pero su proceso de obtención era muy laborioso.

Con el descubrimiento de la Mauveine en 1856 por W.H. Perkin, comienza el desarrollo de la industria de los colorantes sintéticos. Los primeros intentos de sintetizar colorantes, se llevaron a cabo a partir de los colorantes naturales para conseguir abaratar su coste y aumentar la pureza. Uno de los primeros colorantes que se sintetizó fue el alizarín o alizarina en 1868, y diez años más tarde, en 1878, se sintetizó el índigo. Estos colorantes sintetizados de bajo coste y mayor pureza desplazarán a los productos naturales del mercado, especialmente en su uso como tintes de fibras textiles y de papel. El índigo sintético resultaba más barato y de mayor calidad que el obtenido de manera natural, así, al cabo de unos años, la mayoría del índigo utilizado como tinte era únicamente de origen sintético. Otra razón por la que los colorantes naturales se fueron sustituyendo por los sintéticos, fue la necesidad de grandes cantidades de sustancias colorantes para el teñido de tejidos y papeles. La cantidad de materia prima necesaria para fabricar un colorante natural es 100 veces superior que la necesaria para la fabricación de los

colorantes sintéticos; la planta *Rubia tinctoria* contiene sólo un 2% de alizarin, el índigo está presente en un 0,4% de la planta *Indigo tinctoria*, se necesitan 3000 conchillas para conseguir 1 gramo de carmín y para conseguir esta misma cantidad de azafrán son necesarios los estigmas de 20 flores de *Crocus sativus L.*

1.2. Materiales y técnicas empleadas para la escritura y la ilustración.

Las técnicas empleadas para el dibujo y la escritura han evolucionado en cuanto a soportes y a elementos sustentados. Hacemos una breve revisión de estas técnicas empleadas a lo largo de la historia.

1.2.1. Soportes

Son muchos los soportes que se han usado a lo largo de la historia para el dibujo y la escritura. A continuación se hace un breve recorrido por los soportes más habituales: pergamino y papel (Tabla 1.1).

Papiro

El papiro es una planta palustre que en tiempo de los egipcios era muy abundante en las marismas del Nilo. Esta planta tenía multitud de aplicaciones, entre ellas destaca el uso como soporte de escritura. El proceso de fabricación era largo y minucioso. Los pasos a seguir eran los siguientes. Se cortaba el tallo y se introducía en agua, después se le quitaba la corteza verde y se cortaba en tiras en sentido longitudinal. Éstas, se extendían sobre una superficie plana una junto a otra y se mojaban con agua. Sobre esta capa, se ponía otra en sentido transversal y se unían mediante presión, dejándolas secar al sol durante un par de días. Después, se aplanaba, pulía y alisaba con un instrumento de marfil. Finalmente se cortaban las hojas al tamaño deseado. Los papiros de mejor calidad tenían una tonalidad clara o ligeramente amarillenta mientras que los de peor calidad eran oscuros. La tinta se aplica sobre la hoja de papiro con una varilla de bambú contada transversalmente. A partir del siglo III a.C. se empezó a emplear una cánula cortada en punta, llamada calamus, que permitía un trazo más fino.

La utilización del papiro fue prácticamente universal hasta que a finales del s. III d. C. empezó a ser sustituido por el pergamino. Seguramente las razones fueron de tipo económico y social. Este cambio provocó la desaparición del papiro como soporte de escritura [Bologna, 1994].

Pergamino

Es difícil situar el origen del pergamino, aunque la mayoría de los autores coinciden al situarlo como soporte para escritura hacia el siglo II a.C. llegando a sustituir al papiro a finales del s. III d.C o principios del s. IV [Bello y Borrell, 1995]. El papiro es una piel de animal (generalmente oveja, cordero, cabra o ternera) semicurtida, limpia de pelo, estirada y encalada. Para la fabricación del pergamino, la piel se introduce durante unos días en cal. Mientras la piel está flexible se afeita para quitar pelo y grasa por ambas caras. A continuación, se pulía con una piedra pómez para alisarlo y se recortaba al tamaño deseado. Es un buen soporte para dibujar o escribir gracias a su superficie lisa, resistente, flexible y fina, características que definen un buen pergamino. Los pergaminos se podían reutilizar borrándolos y volviendo a escribir sobre ellos (palimpsestos). Debido a su proceso de fabricación, es un soporte alcalino, lo que le hace resistente a la degradación producida por las tintas ferrogálicas y a los hongos que se desarrollan en medio ácido. Los romanos acostumbraban a teñirlos de amarillo o rojo quizá porque su blancura se ensuciaba fácilmente y hacía daño a la vista [Bologna, 1994]. Para los códices de lujo se utilizaba el color púrpura con escritura en oro y plata. Esta distinción en el color del soporte nos puede indicar que quizá el motivo de colorear el soporte era de carácter simbólico.

El uso del pergamino disminuyó con la introducción del papel por motivos económicos y funcionales.

Papel

Este material surgió en la búsqueda de un nuevo soporte para escritura que fuera fácil de obtener, de bajo coste y que permitiera la escritura con una cierta facilidad. Tuvo su origen en Oriente, la tradición atribuye su descubrimiento a China a principios del siglo II d.C. cuando se creó una pasta delgada y económica sacada de la corteza de la morera, del castaño y de materiales de desecho de tela y seda. Aunque en realidad la idea puede ser más antigua y fue en ese momento

cuando se perfeccionó [Bologna, 1994]. La fabricación tradicional del papel parte de trapos de cáñamo, algodón y lino macerados y golpeados con mazos hasta reducirlos a una pasta líquida y homogénea. Esta pasta se vertía en una tinaja en la que se introducía la "forma" que consistía en un telar rectangular con alambres entrecruzados que darán la forma a la hoja de papel. Una vez hecha la hoja se secaba con fieltros bajo peso y se exponía al aire. El último proceso era el encolado, alisamiento y satinado.

A través de la ruta de la seda, el papel se extendió a los países árabes durante el siglo VI y VII, y desde ahí a toda Europa, entrando en España en el siglo XII. La madera no se empezó a utilizar como materia prima para la fabricación de este soporte hasta el siglo XIX, material que conllevará numerosos problemas de conservación por la presencia de la celulosa, la lignina, la pectina y otros productos altamente degradables por efectos de la luz y la humedad. El papel está constituido por celulosa cuyos monómeros son la glucosa, otros compuestos orgánicos (colas) y compuestos minerales (sales, cargas, pigmentos...) Para hacer este material óptimo para la escritura se debe impermeabilizar con colas que eviten que la tinta se corra. Las características que definen este soporte son la resistencia y manejabilidad, posee una superficie opaca y lisa.

Soporte	Origen	Composición	Deterioro
Papiro	época egipcia	fibras vegetales	agentes químicos, ambientales y físicos
Pergamino	s. II a.C.	piel de animal	agentes químicos, ambientales y físicos
Papel	s. II d.C.	fibras vegetales y madereras	agentes químicos, ambientales y físicos

Cuadro 1.1: Soportes habituales empleados para documentos gráficos

1.2.2. Elementos sustentados

Toda obra gráfica (clásica) está constituida por dos elementos fundamentales: el soporte y los elementos sustentados. Todo elemento sustentado, y empleado

para el dibujo o la escritura, debe poseer un color que se distinga del soporte, que quede fijado a este de manera resistente y que sea un producto estable y permanente [Bello y Borrell, 2002].

La tinta para escritura

La tinta para escritura fue inventada en China y Egipto en el año 2500 a.C. aprox. La tinta puede ser aplicada con cañas (empleadas estas sobre todo en época cristiana), pluma de oca (empleadas a partir del siglo VI d.C.) y más tarde las plumas de pavo, cuervo y cisne. Todas las personas que solían escribir preparaban, sin duda, las plumas o cañas que utilizaban, por lo que no parece que fuera de gran interés explicar cómo lo hacían y no encontramos ningún testimonio escrito que haga referencia a esto [Hamel, 2001]. La pluma proporciona un trazo firme y nítido. En el siglo XIX se sustituyó por el lápiz.

Podemos encontrar los siguientes tipos de elementos sustentados empleados: tinta china, tinta al carbón, tinta sepia, bistre, tintas ferrogálicas y tintas modernas (Tabla 1.2).

Tinta china

El origen de la tinta china se supone tanto en China como en Egipto. Se fabricaba a partir de un negro de humo en suspensión de aceite, goma y aglutinantes, de color negro brillante que no se altera con la luz. Es un material químicamente estable por la naturaleza del pigmento, pero el exceso de humedad disuelve fácilmente su aglutinante por lo que se puede producir una dispersión del pigmento.

Tinta al carbón

Empleada como tinta de escritura hasta el siglo XIX, especialmente en oriente. Se obtiene a partir del negro de humo o negro de hollín. El hollín se obtiene de las superficies próximas al fuego, como la incineración de maderas o las lámparas de aceite. Este pigmento se mantiene en suspensión por medio de cola, gelatina o goma arábiga. Es una tinta duradera, químicamente estable debido a la naturaleza inerte del carbón. Las alteraciones que normalmente sufre son debidas al desgaste físico por rozamiento. La humedad excesiva puede llegar a disolver el aglutinante. En el siglo XIX se le añadió un mordiente para hacerla más resistente al rozamiento.

Tinta sepia

Obtenida de la glándula del molusco *Sepia officinalis*. Se diluyen en agua y se añade goma arábiga como aglutinante. En función de la concentración se obtendrá diversidad de todos rojizos, marrones o incluso negros. Se puede emplear como una tinta muy cubriente o como aguadas traslúcidas para crear claroscuros. La tinta es poco resistente a la luz y se decolora con facilidad.

Bistre

Es pleado en los siglos XVII y XVIII. Es una tinta muy parecida al negro humo. Se obtiene de la decocción del hollín de madera. Su color varía entre el marrón y el amarillo dependiendo de la madera utilizada como materia prima. Es inestable y muy sensible a la exposición a la luz. Destiñe con mucha facilidad. La variedad común se decolora en poco tiempo; el de mejor calidad aunque tarda más en decolorarse. No llega a ser permanente [Mayer, 1993].

Tintas ferrogálicas

Las tintas ferrogálicas o metaloácidas están compuestas por un metal que actúa como colorante y un compuesto ácido que actúa como oxidante y mordiente. Esta tinta surgió por la necesidad de encontrar tintas más resistentes. Es una tinta permanente, estable ante el agua pero químicamente inestable porque al oxidarse la tinta se degrada afectando directamente que el soporte. El ácido de su composición reacciona con el sulfato ferroso y además de oxidar la celulosa cataliza el dióxido de azufre presente en la atmósfera, que se combina con la humedad ambiental y forma ácido sulfúrico.

Tintas modernas

Estas tintas se suelen obtener a partir de sustancias líquidas grasas obtenidas por la transformación de la gasolina. Son productos tóxicos incoloros que al entrar en contacto con el oxígeno adquiere una tonalidad amarilla oscura. Su uso se generalizó a partir del siglo XIX. Los aditivos más comunes son alcoholes, glicerina, goma arábiga, elementos colorantes, sal común, dextrina y urea, entre otros.

Elemento sustentado	Origen	Composición	Degradación
Tinta china	2500 a.C.?	Negro de humo con gomas aceites	químicamente estable
Tinta al carbón	hasta s. XIX	Negro de humo u hollín con goma arábica o gelatina	mecánicas y químicas
Tinta sepia		de la <i>Sepia officinalis</i> y goma arábica	químicas
Bistre	s. XVII-XVIII	Decocción de hollín de madera	químicas
Tintas ferrogáficas		Metal más ácido	químicas
Tintas modernas	s. XIX	Derivado de la gasolina y aglutinantes	estables

Cuadro 1.2: Elementos sustentados empleados habitualmente en documentos gráficos

Técnicas gráficas

Las técnicas empleadas en documento gráfico también han sido muy variadas y se han ido combinando entre sí. Para su enumeración y breve descripción hacemos una división entre técnicas al seco (Tabla 1.3) y técnicas húmedas (Tabla 1.4).

1.2.2.1. Técnicas al seco:

Punta metálica

Se trata de una varilla de metal empleada como instrumento de dibujo. Las puntas más usadas son las de plata, plomo, cobre y oro. Una degradación muy frecuente ocasionada por este tipo de técnica es un surco sobre la superficie del papel llegando en algunos casos, incluso, a erosionar la preparación del soporte.

- **Punta de plata**

Técnica conocida desde época romana para dibujar en tablillas y pizarras, usada con frecuencia en los siglos XIV y XV para dibujos en pergamino sobre un soporte

duro, y en papel preparado con blanco de china o con un fondo coloreado. Proporciona un trazo delicado y brillante con efectos de sfumados. Leonardo realizó numerosos y maravillosos dibujos con punta de plata, siendo estos un referente inequívoco al hablar de esta técnica (Figura 1.1). Al principio era una técnica para adiestrar la mano y realizar bocetos. Algunos artistas le dieron categoría a sus dibujos realizados con punta de plata añadiendo toques con Albayalde [Rivera y col., 1997]. Cuando la plata se degrada en contacto con el aire, el trazo se vuelve marrón rápidamente.



Figura 1.1: Perfil de guerrero con armadura. Punta de plata sobre papel preparado en color crema. Leonardo da Vinci.

- **Punta de plomo**

Técnica parecida a la anterior pero en este caso la tonalidad conseguida es un trazo negruzco, denso y brillante que se consigue sobre un soporte de papel sin preparar. Con el paso del tiempo vira hacia el marrón por oxidación del plomo.

Para darle mayor dureza a esta punta el plomo se mezclaba con estaño o bismuto. El trazo obtenido es muy difícil de borrar.

- **Punta de cobre**

Este material proporciona un trazo gris a pesar del color rosado del metal. Suele aparecer mezclado con zinc o estaño (bronce) o con plata y oro. Los trazos conseguidos con este metal también se oscurecen al degradarse por el contacto con el aire.

- **Punta de oro**

El oro es un metal amarillo, maleable e inalterable cuando el grado de pureza es elevado. Suele aparecer mezclado con plata o cobre y el trazo originado es de color grisáceo. Este material no se degrada por el contacto con el aire [James y col., 1991].

Grafito

Conocido desde finales del siglo XVI. El grafito es una variedad del carbono, casi puro, de color gris oscuro y brillante. Contiene impurezas como el óxido de hierro, aluminio, silicio y cal [James y col., 1991]. Se usó en Flandes y Holanda a partir del siglo XVII sustituyendo a la punta de plomo y confundido a menudo con ella por su parecido en el trazo más o menos intenso, brillante y espeso. Utilizado desde el siglo XVII, la tonalidad conseguida era excesivamente fría por lo que no fue una técnica muy difundida hasta 1790, cuando Conté modifica la técnica empleando un conglomerado de polvo de grafito y arcillas de distintas durezas. En el siglo XIX el lápiz Conté fue el medio preferido para los dibujos de estudio y los dibujos didácticos, usándose también en combinación con otras técnicas. Ingres apreciaba mucho este lápiz Conté y lo empleó en gran cantidad de sus obras (Figura 1.2).

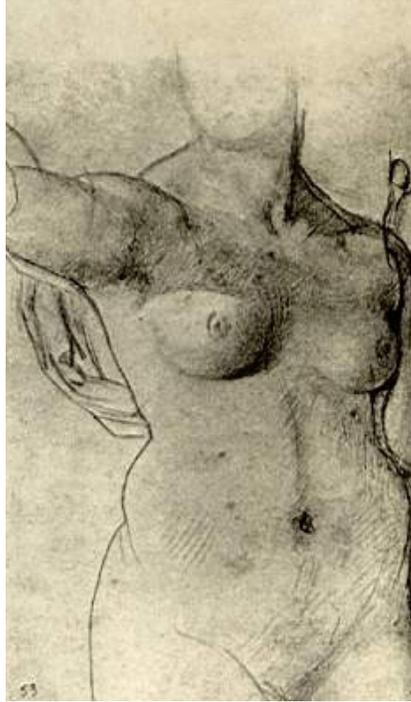


Figura 1.2: Estudio de desnudo. Lápiz Conté sobre papel. Ingres.

Carboncillo

Este material es muy modesto y frágil. Se obtiene por la combustión lenta de bastoncillos de madera de sauce, abedul o mirto, entre otros [Rivera y col., 1997]. Era ya conocido desde época griega y romana usándose para bocetos en pintura mural. Proporciona un trazo de bordes degradados con una tonalidad negra intensa. Debido a la inestabilidad de este material, se usó para apuntes didácticos o para esbozos sobre el muro. Para prolongar su durabilidad se le añadía goma arábica (resina y alcohol desde el siglo XIX). Es un material químicamente estable e inerte.

El carboncillo que conocemos actualmente es un conglomerado de carbón y aglutinante, generalmente goma arábica. Actualmente se usa con mucha asiduidad para esbozos y dibujos de estudio o preparatorios por ser un material económico y fácil de usar que se borra con gran facilidad. Por ello es común el empleo de fijativos (Figura 1.3). Jacopo Tintoretto usaba siempre el carboncillo para realizar sus dibujos.



Figura 1.3: Autorretrato de Rembrandt dibujado a carboncillo.

Piedra de Italia, piedra negra o lápiz negro

La piedra de Italia es un carbonífero arcilloso semiduro de grano compacto con cristales de sílice. Proporciona un trazo negro, ancho y vigoroso [Cennini, 2002]. En el siglo XVII se usó con frecuencia para realizar dibujos junto con lápices blancos o de color, con sanguina o albayalde, que proporcionan corporiedad y luminosidad. El envejecimiento no altera este material. El único inconveniente que presenta es el desgaste mecánico del soporte al raspar el papel por los cristales de sílice que contiene. Entre los primeros autores que emplearon esta técnica destacan Pollaiuolo, Ghirlandaio y Rafael.

Sanguina

Se trata de una barra o lápiz de tonalidad rojiza hecha a base de arcilla ferruginosa. Fue muy usada desde mediados del siglo XV sola o con lápiz negro. Más adelante, también se emplearía la sanguina junto con tizas blancas para añadir luminosidad a los dibujos. Su tono rojizo, cálido y suave, le hace muy apropiada para esbozos, dibujos preparatorios, dibujos de estudio y retratos. La tonalidad depende de la cantidad de óxido de hierro que contenga en su composición. Su trazo propio de la tiza revela el granulado del papel y pierde nitidez fácilmente con el roce. Se disgrega fácilmente con la acción del agua provocando la dispersión de los pigmentos. Leonardo, Pontormo, o Tiépolo son algunos de los autores que usaron la sanguina en sus dibujos con asiduidad.

Yeso o albayalde

Carbonato de calcio [James y col., 1991] conocido como yeso blanco, blanco de plomo, blanco de España o albayalde. Se emplea desde la Edad Media y es muy usado desde el siglo XVII en adelante para iluminar dibujos. Es de color blanco y proporciona una luminosidad sedosa a los dibujos realizados con pasta o tinta. También puede aparecer sobre un soporte de color o con tizas coloreadas, lápiz negro y rojo entre otros materiales. Es químicamente estable aunque muy susceptible de alteración por el roce o la humedad excesiva. Encontramos ejemplos de esta técnica en dibujos de Goya, Watteau y Rubens (Figura 1.4).



Figura 1.4: Desastre 30. Estragos de la guerra. Aguada de tinta de hollín a pluma y pincel y lápiz negro.

Pastel

El pastel es otra de las variantes del dibujo con lápiz de color. Se obtiene empastando el pigmento en polvo con agua mezclada con aglutinantes como la goma arábica, y diferentes sustancias según el color y la dureza que se quiera conseguir. Los materiales más empleados para modificar estas características de dureza han sido el agua de cocer cebada o lino, la goma arábica y el jabón de Marsella. La gradación de la tonalidad se realiza añadiendo arcilla blanca o hematina negra. Fue usado durante los siglos XV y XVI para dar el toque final a los retratos hechos con punta de plata o sanguina. Los soportes más habituales son el papel y el cartón de superficies ásperas y rugosas. La fijación y la pérdida de textura tiene lugar en el momento en que entra en contacto con sustancias acuosas o gelatinas. El color no cambia o cambia levemente por el envejecimiento. La carga de carbonato empleada para fabricar los bastoncillos de pastel protegen al papel de la acidez.

El poco aglutinante que contiene limita el poder de adherencia y el mínimo roce hace desaparecer el color. Sólo Hans Holbein el Joven lo usó sistemáticamente. En el siglo XVIII, durante la época Rococó, alcanzó su máxima difusión para realizar retratos. Destacan los dibujos y pinturas al pastel de Degas, pintor que consiguió renovar la técnica empleando nuevos materiales para volverla más resistente, y representando nuevos temas figurativos(Figura 1.5).



Figura 1.5: Mujer en su baño. Pastel sobre papel. Edgar Degas

Técnica	Origen	Composición	Degradación
Punta metálica	s. XIV-XV	Plata, plomo, oro, estaño, cobre	químicas
Carboncillo	época griega y romana	combustión de bastoncillos de madera y goma arábica	mecánicas
Piedra negra	s. XVII	roca metamórfica	mecánicas
Sanguina	s. XV	óxido de hierro rojo y creta	mecánicas
Yeso	Edad Media	carbonato de calcio	químicamente estable
Grafito	s. XVII	polvo de grafito y arcillas	químicamente estable
Pastel	s. XV	pigmento en polvo y goma arábica	mecánicas

Cuadro 1.3: Técnicas "al seco" empleadas habitualmente en documentos gráficos

▪ El grabado

Aunque el grabado tal y como se entiende hoy no es una técnica empleada en la escritura o decoración de los documentos, fue el primer intento de hacer copias de textos con sus elementos decorativos de una manera rápida y económica. Rápidamente fue ganando protagonismo ligado a la ilustración de los libros hasta convertirse en una técnica con carácter propio.

El grabado comprende básicamente tres tipos de procedimientos: la xilografía, el grabado en cobre y la litografía. El procedimiento más antiguo es la Xilografía desarrollada en los Países Bajos durante el siglo XV. Ligado al libro ilustrado, el empleo de xilografías era la versión económica de los manuscritos miniados. Durero realizó numerosísimos y famosos grabados con esta técnica (Figura 1.6). Después cayó en el olvido hasta el siglo XIX.

El grabado en cobre se desarrolló desde mediados del XV hasta el segundo decenio del siglo XIX, cuando comenzó la litografía. Estas técnicas permitían la reproducibilidad de la misma imagen rápidamente y con bajo costo. Los grabados pueden encontrarse bien realizados a color con una o varias tintas, o bien coloreados posteriormente según el gusto del autor o comprador.

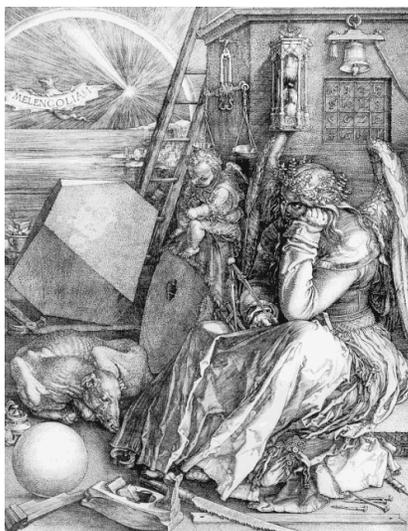


Figura 1.6: Melancolía. Grabado de Dürero.

1.2.2.2. Técnicas húmedas

Acuarela

Es una pasta acuosa cuya característica principal es la transparencia. Para estas técnicas se suelen usar pigmentos y colorantes aglutinados con goma arábiga, junto con goma de tragacanto, azúcar y otros aglutinantes solubles en agua. Además, contiene humectantes naturales (hiel de buey) y sintéticos [Knut, 1998]. El soporte sobre el que se emplea es, generalmente, papel. La lignina del papel puede alterar los colores de las acuarelas ya que se degrada con la luz y hace que el papel amarillee. También se puede aplicar sobre pergamino desgrasando previamente la superficie para que el pigmento se adhiriera mejor. Hasta el siglo XVIII no se puede hablar de la acuarela como una técnica bien definida. Se solían utilizar para dar veladuras o añadir detalles en los cuadros. Muy usadas en los dibujos con temas botánicos o zoológicos explicativos. En Dürero encontramos las primeras acuarelas con sentido moderno. En el siglo XVII los pintores flamencos y holandeses adoptan

esta técnicas por la capacidad que tiene para reproducir la atmósfera paisajista, y entre los siglos XVIII y XIX llega su gran esplendor en Inglaterra. Uno de los mayores acuarelistas es Turner (Figura 1.7).



Figura 1.7: Velero llegando a puerto. Acuarela. Turner.

Gouache

Es una pintura opaca y cubriente compuesta por un pigmento y un aglutinante que, en ocasiones, es el mismo que el empleado en la acuarela. Para darle mayor pastosidad y opacidad, se le añaden cargas blancas como blanco de plata, de zinc, de plomo o yeso. Hasta el siglo XVIII no se puede hablar de propiamente de gouache como técnicas bien definida e independiente (Figura 1.8). La capa pictórica suele ser más gruesa que la acuarela, por lo que tiende a craquelarse cuando existen movimientos en el soporte. Con una sola gota de agua se consigue solubilizar esta tinta debido al tipo de aglutinante, y su color suele alterarse oscureciéndose cuando se ha empleado una carga con plomo en su composición. La capa pictórica también puede perder adhesión con el soporte por la solubilización del aglutinante.

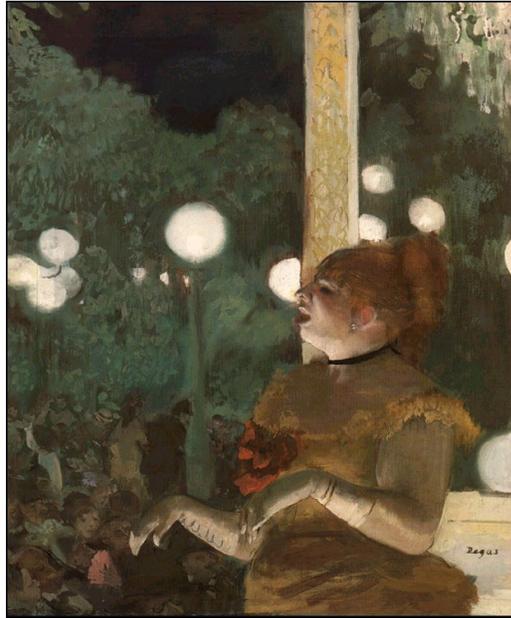


Figura 1.8: La canción del perro. Guache y pastel. Degas.

Acrílicos

Técnica que aparece en 1950 en Estados Unidos. Para su fabricación se emplean colores artificiales de dispersión soluble al agua, compuestos por pigmentos ligados mediante polímeros acrílicos o resinas sintéticas.

Técnicas grasas

Las más utilizadas en documentos gráficos son el óleo o la encáustica, aunque son técnicas no recomendadas sobre este tipo de soporte porque producen manchas y hay problemas de adhesión. Rembrandt y Delacroix las experimentaron sobre papel pero antes lo impermeabilizaban con colas vegetales.

Técnica	Origen	Composición	Degradación
Acuerele	s. XVIII	pigmentos, goma arábica y aditivos	químicas
Gaouache	s. XVIII	pigmentos, carga blanca y goma arábica	químicas y mecánicas
Acrílicos	1950	pigmentos y aglutinantes sintéticos	químicamente estables
Técnicas grasas	1400	pigmentos, cera y aceite	mecánicas

Cuadro 1.4: Técnicas "húmedas" empleadas en documentos gráficos

1.3. Clasificación de las sustancias colorantes

La clasificación de las sustancias colorantes ha sido tema de discusión a lo largo de la historia del arte [Gómez, 2000]. Diferentes nomenclaturas para un mismo color y confusiones por las distintas traducciones e interpretaciones que se han hecho de los recetarios antiguos han creado gran confusión. En esta memoria se presenta una clasificación atendiendo a su origen, y a las características físicas y químicas de las sustancias colorantes que los componente de manera rigurosa.

1. Pigmentos

Materiales coloreados insolubles en el medio, que forman dispersiones coloidales al quedar suspendidos en el aglutinante. Partículas finamente divididas perceptibles a simple vista o al microscopio óptico. El diámetro del grano es mayor que 200 nm. Forman capas cubrientes de pintura.

2. Colorantes

Son sustancias capaces de transferir color a las fibras que pueden ser de naturaleza celulósica o proteínica. Forman disoluciones transparentes en las que las partículas de soluto son imperceptibles al ultramicroscopio. Su diámetro es inferior a 1 nm. No cubren la superficie a la que da color, sino que están inmersos en ella. También son llamados tintes.

3. Lacas

Compuestos de naturaleza mixta, formados por un colorante natural o sintético que se suele fijar sobre una carga inerte o soporte, o llegar a mezclarse directamente con el aglutinante formando disoluciones o emulsiones viscosas. Forman capas de pintura más transparentes que los pigmentos. Se emplean sobre todo en veladuras.

4. Tintas

Para preparar las tintas de color, los escribas e iluminadores partían de los mismos pigmentos o colorantes que para las ilustraciones, pero cambiando la proporción del aglutinante. Su composición básica es un pigmento aglutinado con goma o cola e incluso clara de huevo. Los colores más habituales son negro, rojo y azul, ya que debían ser colores muy cubrientes y suficientemente oscuros para que la lectura fuera sencilla.

1.4. Clasificación de los colorantes naturales

Los colorantes naturales los clasificaremos según sus características físicas respecto al tipo de teñido , y según la composición química.

1.4.1. Clasificación según características físicas y tipo de teñido

Si atendemos a las características física respecto al tipo de teñido de las sustancias colorantes podemos clasificarlas en los siguientes grupos [Pérez, 2001]:

A. COLORANTES DIRECTOS

Son los grupos de colorantes de autocianina, carotinoide derivados de la calcona. Los colorantes se obtienen de una solución acuosa y se utilizan directamente para pintar o teñir. Se pueden añadir ácidos o sales como modificadores de color, transparencia... Pertenece a este grupo el azafrán.

B. MORDENTADOS

Para poder utilizar estos colorantes como tintes, es necesaria la utilización de sales metálicas solubles llamadas mordientes que reaccionen con la fibra. Los

mordientes más habituales son el aluminio, el hierro y, más tarde, se comenzaría a usar el cromo [Balfour-Paul, 1998]. El uso de mordientes es necesario para teñir con la mayoría de colorantes vegetales como son la rubia, palo Campeche o la madera de brasil.

C. DE REDUCCIÓN

Derivados del indol. La sustancia colorante se encuentra en el interior de vegetales o animales. Son insolubles pero, para cambiar esta propiedad, se les aplican sustancias reductoras, obteniéndose una solución incolora, que una vez oxidada, queda coloreada. Pertenecen a este grupo el índigo.

1.4.2. Clasificación según características químicas

Si hacemos una clasificación de los colorantes a partir de sus características químicas encontramos las siguientes divisiones:

A. Colorantes flavonoides

Son pigmentos naturales presentes en los vegetales. La particularidad de los vegetales de este grupo es que contienen agente colorantes en prácticamente la totalidad de la planta concentrados, especialmente, en las flores y los frutos.

Tabla 1.5.

Grupo	Color	Procedencia
Flavonol	Amarillo	Bidens
Flavonona	Crema amarillo	Perejil
Calcona	Rojo y amarillo	Cártamo
Antocianina	Rojo y violeta	Tinantía

Cuadro 1.5: Colorantes flavonoides

B. Colorantes carotenoides

Son las sustancias responsables de las coloraciones amarillas y anaranjadas. Es pueden encontrar en vegetales y animales.

Tabla 1.6.

Grupo	Color	Procedencia
Caroteno	Amarillo	Zanahoria
Xentofila	Amarillo	Achicote

Cuadro 1.6: Colorantes carotenoides

C. Colorantes tipo quinona

Sustancias que confieren color procedentes de vegetales y animales. Se utilizan habitualmente para el teñido textil, químico y cosmético.

Tabla 1.7.

Grupo	Color	Procedencia
Antraquina	Rojo	Rubia, cochinilla
Antraquinona ¹	Violeta	Henna

Cuadro 1.7: Colorantes tipo quinona

1.5. Selección de los colorantes y descripción

Como se ha descrito anteriormente, el número de colorantes que se emplean en textos y decoración de documentos gráficos es bastante amplio, por lo que el criterio de selección se basó en los siguientes puntos:

- Colorantes de naturaleza orgánica habituales en la escritura y decoración de documentos.

- Colorantes que hayan sido usados de manera habitual en el marco cronológico de las colecciones documentales a examinar.
- Colorantes de relativa facilidad de obtención (síntesis) y de habitual comercialización.

Por ello los colorantes seleccionados son: carmín, índigo, goma guta, azafrán y raíz de Rubia Tinctoria (Tabla 1.8).

Cromógeno	Colorante	Origen	Agente colorante	Color	Reino
Antraquinona	Carmín	Coccus cacti	Ácido carmínico	Rojo	Animal
Índigo	Añil, índigo, pastel	Insatis tinctoria	Indigotín	Azul	Vegetal
¿?	Goma guta	Garcinia Hambüru	Ácido gamboico	Amarillo	Vegetal
Carotenoides	Azafrán	Crocus sativus L.	Crosetín	Amarillo	Vegetal
Antraquinona	Alizarina, rubia	Rubia tinctoria	Alizarín	Rojo	Vegetal
Antraquinona	Rubia	Rubia tinctoria	Purpurín	Amarillo rojizo	Vegetal

Cuadro 1.8: Identificación de coloranes naturales seleccionados

1.5.1. Carmín

El carmín procedente de la cochinilla² (Figura 1.9) o el Kermes es uno de los colorantes más apreciados desde la antigüedad. Procede fundamentalmente de América. Los indígenas mejicanos ya cosechaban cochinillaes de las que extraían el color para teñir sus tejidos, ya que éste daba un color rojo muy intenso resistente al agua y a la luz. En época medieval, los rojos de insectos son los tintes más preciados y más caros. Hay tres especies de la que se puede extraer el color. Se diferencian en la proporción de ácido carmínico y ácido kermésico que contienen [Delamare, 2000].

El componente principal de la cochinilla es el ácido carmínico [Woulter y Verhecken, 1989]. El ácido carmínico es un β -C-glycopyranosyl derivado de antraquinona

²De la familia de las Cocodideas. Son insectos parásitos de distintas plantas como pueden ser el cactus, el roble, el alcornoque o la encina.

extraído directamente del insecto disecado, calentándolo con agua para extraer esta sustancia que se encuentra alojada en la zona del abdomen de los insectos hembra (el 20 % del total de la masa del cuerpo de los insectos hembras es ácido carmínico [Lozano y col., 1999]) y puede dar dos tonalidades, un púrpura o un escarlata brillante (Figura 1.10).

La mayor diferencia con el Kermes, es que éste contiene gran cantidad de ácido kermésico, colorante muy parecido al ácido carmínico tanto en composición (estructura molecular), coloración y resistencia. En 1550 los españoles empezaron a exportar la cochinilla como sustituto del kermes ya que contenía diez veces más materia colorante.

Ambos colorantes del grupo de las antraquinonas cambian fácilmente de coloración dependiendo del pH del medio, pasando de una amarillo anaranjado en medio ácido hasta el violeta en medio básico, de ahí que también se encuentre en textos como púrpura o escarlata.

También se conoce como sangre de San Juan porque en esa festividad comienza la recolección de estos insectos. El máximo valor de este colorante como tinte textil llega cuando el papa Paplo II decide en 1467 que las vestiduras de los cardenales, antes teñidas de púrpura, sean teñidas con el rojo extraído de la cochinilla .



Figura 1.9: Insectos cochinilla. *Coccus cacti*

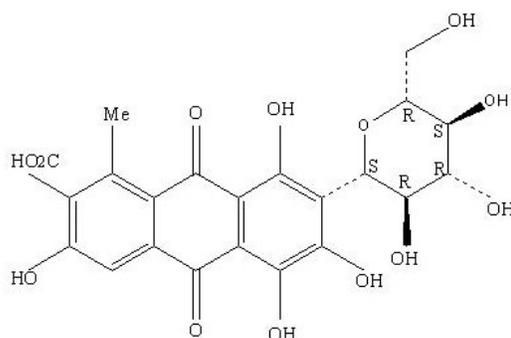


Figura 1.10: Estructura molecular del ácido carmínico

1.5.2. Índigo

El índigo es completamente diferente a otros colorantes naturales. Se puede clasificar como colorante y como pigmento. No necesita de un mordiente, es insoluble, y se deposita en las fibras con partículas microscópicas sin necesidad de formar rigurosos enlaces químicos con ellas³.

Este colorante procede de la planta conocida como pastel o *Indigófera tinctoria*⁴ (Figura 1.11). El índigo o añil, contiene indirrubina o rojo de índigo, indiumina o pardo de índigo, sustancias gelatinosas, materiales nitrogenados y sales minerales, silicato, calcio, potasio, magnesio, hierro, etc. El componente principal es el indigotín (Figura 1.13), y se puede encontrar en otras muchas plantas de la familia de las indigoferas. Producen el mismo azul después del proceso de extracción independientemente del lugar de origen de la planta. Cada especie tiene sus características distintivas y distinto método de producción. El origen de la planta es incierto debido al continuo mercado de este colorante a lo largo de la historia por distintos pueblos y continentes [Balfour-Paul, 1998].

³Las investigaciones sobre la composición del índigo comienzan en el siglo XVIII con Woulfe, pero fue Von Bayer fue el primer investigador que determinó la estructura y las posibles síntesis de este colorante.

⁴Familia de las Leguminosas. Es un arbusto subtropical procedente de la India o África.

El colorante se encuentra situado en las hojas de la planta. Las hojas y ramas se depositan en una pila de macerado en un baño alcalino a 50°C hidrolizando el glucósido natural incoloro llamado indicán (también conocido como fécula) que dará el color. La solución será incolora, pero tras dejarla reposar durante 12 ó 14 horas, fermentará hasta conseguir una especie de nata tornasolada sobre la superficie del agua y la solución tendrá un ligero tono verde azulado debido a ésta hidrólisis enzimática. El siguiente paso es la oxigenación. Para ello se abre la válvula que conecta la pila de macerado con la de oxigenación. El proceso se lleva a cabo con una bomba achicadora que succiona y retorna el agua a la vez que se agita el baño con la misma manguera de la bomba hasta que aparece una espuma de color blanco. El procedimiento se prolonga hasta que ésta desaparece, lo que sucede en aproximadamente una hora. Se deja reposar hasta el siguiente día para, después, proseguir con la descarga del agua. Ya que el procedimiento para recolectar el índigo es por sedimentación, al quedar la pila vacía, éste se precipita en el fondo y, usando esponjas, se acumula en el depósito ahuecado para su posterior traslado a la bodega.

El índigo es recogido en baldes ya que presenta un estado semilíquido y se traslada a la bodega para su filtrado, realizado tradicionalmente con una manta a manera de filtro. Finalmente, queda una pasta de color azul oscuro que se calienta al fuego hasta llegar a su ebullición y se mantiene durante unos 30 minutos para extraer el agua restante. Después, se enfría y se coloca en unas bateas de madera colocadas al sol para su último secado. La pasta, ya endurecida al sol, es pulverizada y compactada a modo de roca, o bien se guarda en fibras teñidas (Figura 1.12). La calidad de colorante estará en función de la concentración de indigotín, su pureza y homogeneidad.

Aún no se puede decir con certeza qué es lo que realmente ocurre, qué cambio químico exacto se produce para que aparezca este azul. Sólo se ha comprobado que variando uno solo de los parámetros, el resultado no es el mismo. Deben darse todas las condiciones en el proceso de extracción del índigo para conseguir un azul de buena calidad.

Desde que apareció el índigo sintético en 1897, se han preparado cientos de sus derivados aunque ninguno de ellos aún han alcanzado la importancia del índigo. El uso del índigo es muy diverso. Se utiliza como colorante, especialmente en textiles, a partir del siglo XII, por ser un pigmento insoluble en agua y por su apreciada tonalidad azul oscura [Gilabert, 2003]. Fue el único tinte azul empleado

durante años. También es habitual su uso en cerámicas y murales, en pinturas para niños, alimentos, cosméticos y también como medicamento. Puede utilizarse para teñir papel, madera, corcho y fibras naturales en general. Se conoce su utilización como sustancia pictórica desde época prehistórica y no se llegó a comercializar libremente hasta el siglo XVIII.

Fue empleado especialmente en miniaturas y en pinturas renacentistas. Es utilizado en técnicas como el óleo, acuarela y témpera, y desaconsejado para pintura mural tanto al fresco como al seco.



Figura 1.11: Planta *Indigofera tinctoria*



Figura 1.12: Proceso de teñido con índigo

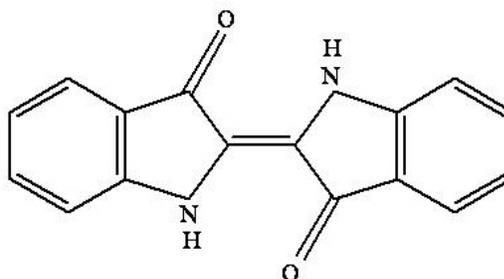


Figura 1.13: Estructura molecular del indigotín

1.5.3. Goma guta

El nombre original de esta resina es "Gamboge", procedente de Camboya, llamado antiguamente Camboja. Se extrae de una variedad del árbol de la *Garcinia* (Figura 1.14). Es un pigmento de origen orgánico, vegetal y sintético.

En sus obras, Plinio ya nos habla de este colorante, aunque posiblemente no fue hasta el siglo XVII cuando se comenzó a utilizar este pigmento, aún en pequeñas cantidades, en la zona de Europa, concretamente en Inglaterra. La manera de transporte era en tubos huecos de bambú donde se compactaba.

La goma guta se extrae directamente de la resina del árbol haciéndole una pequeña incisión preferiblemente en época de lluvia. La composición de la Goma guta es un 70 % de resina de *Garcinia*, 25 % de resina, 1 % de goma y aceites esenciales [Montagna, 1993]. Su aspecto es transparente y es parcialmente soluble en agua. Es totalmente soluble en alcohol y éter. La sustancia que le da el color amarillento es el ácido gamboico (Figura 1.15).

Para la práctica artística se ha encontrado tanto como un color en las paletas de óleo, en acuarelas e, incluso, otros autores lo citan como un amarillo transparente usado para la tinta de copias en libros durante la segunda mitad del siglo XVII. Debido a su amarillo claro y poco cubriente, es muy utilizado en veladuras y corladuras. En contadas ocasiones, también se ha encontrado para pintura al fresco y encáustica.

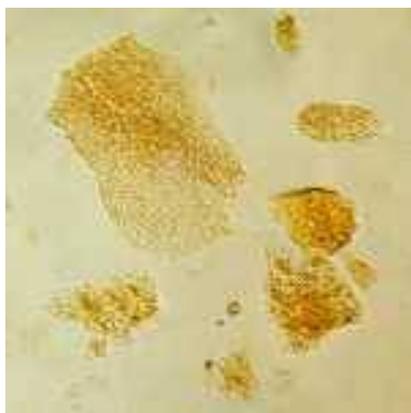


Figura 1.14: Resina de la *Garcinia hambüru*

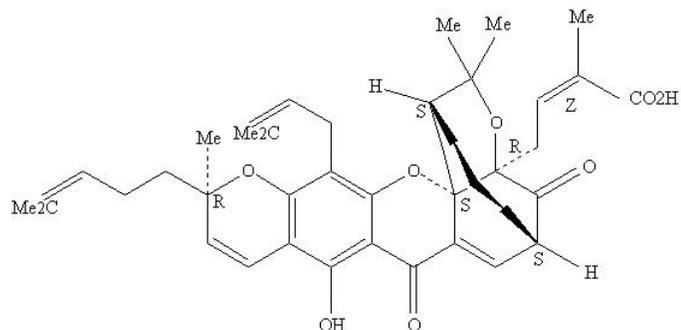


Figura 1.15: Estructura molecular del ácido gamboico

1.5.4. Azafrán

Se extrae de la flor del azafrán (Figura 1.16). La flor está formada por seis pétalos de color violeta y, dentro, se encuentran los pistilos y los estigmas de los que se extrae el tinte. Los estigmas se dejan secar al sol o en estufas. Una vez terminado este proceso conocido como "tostado del azafrán" se guarda en algún lugar que lo proteja de la humedad. Da una coloración amarilla intensa.

El principio tintóreo es el carotenoide. El azafrán se extrae de los estigmas del *Crocus sativus L.*⁵, una de las sustancias más caras y utilizada como especie culinaria y colorante. Posee propiedades terapéuticas. España es uno de los principales productores. El componente que da el color al azafrán son los crocins, una familia de inusuales carotenoides solubles en agua mono y di-glicosil ésteres de un ácido polyene dicarboxylic llamado crocetin (Figura 1.17), donde D-glucose y D-gentobiose aparecen como residuos carbohidratos. El digentiobiosyl ester de crocetin llamado α -crocín es el componente mayoritario. También destaca el safranal con un aceite volátil responsable de las características aromáticas del azafrán.

Es una sustancia muy cara y poco resistente a la luz. No se encuentra ni en pintura sobre tabla ni en pintura mural, pero sí en manuscritos. Su uso se

⁵Familia de las Iridáceas.

conoce desde hace 3500 años. Se ha encontrado restos de este colorante en todas las grandes civilizaciones antiguas del mediterráneo. Es un color dotado de gran valor, por lo que en las distintas épocas se ha reservado para uso exclusivo del emperador y para las novias [Delamare, 2000]. Es uno de los pocos colorantes que se exportan desde Europa.

A finales del siglo XVIII el azafrán era mencionado de vez en cuando en los libros del siglo, pero desde entonces y durante principios del siglo XIX el nombre del azafrán era mal usado para designar un color rojo.



Figura 1.16: Flor del azafrán o *Crocus sativus* L.

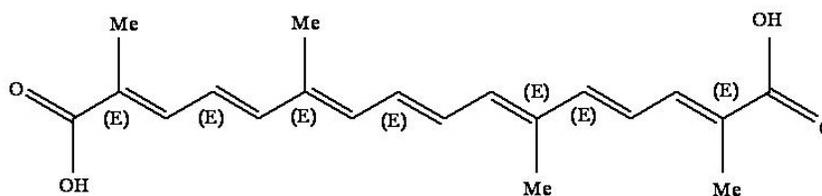


Figura 1.17: Estructura molecular del crocetín

1.5.5. Raíz de *Rubia Tinctoria*

Es una planta rastrera, originaria de Persia. Los dos principales componentes son alizarín y purpurín. El color está situado en la raíz de la hierba aunque toda ella colorea (Figura 1.18). Para su comercialización se arranca la planta y se trocea guardándola en bolsas de papel o de tela alejado de la humedad (Figura 1.19). Para obtener el color se debe calentar la raíz a temperaturas muy bajas para que el alizarín salga lentamente. En caso contrario conseguiríamos un color terroso. Mordentado con alumbre aparece como un color rojo vivo que fue muy apreciado de la Edad Media como tinte textil. Se tienen noticias de este colorante en la zona del valle del Nilo, en el Génesis y en el libro de David. Y su uso se extiende desde Roma en época del Imperio, hasta Armenia, el cercano Oriente y la India. En la Edad Media, Normandía exportaba Raíz de *Rubia Tinctoria*⁶ hasta Inglaterra.

Madder o rubia es por el nombre que se le suele conocer al colorante procedente de esta planta [Puchalska y col. 2004]. Ofrece uno de los rojos orgánicos más resistentes. Muy utilizado en pintura sobre madera. Es posiblemente uno de los tintes más antiguos, Plinio, Herodoto y Discórides ya lo describían. Además de sus propiedades tintóreas, se le atribuyen virtudes medicinales [Delamare 2000].

La rubia también se puede encontrar en las raíces de otras plantas de la familia de las Rubiaceae: *Rubia Peregrina*, *R. Cordifolia* y *R. Mundista* entre otras. Junto con el alizarín y el purpurín encontramos otros compuestos interesantes como munjistín, pseudopurpurin, xanthopurpurin, ruberythric acid y rubiadin.

⁶Familia de las Rubiáceas

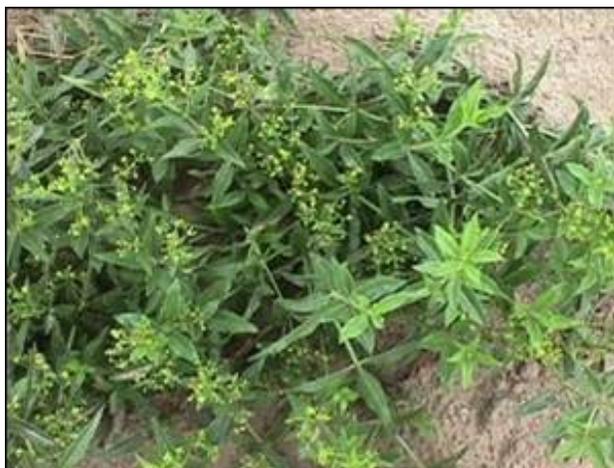


Figura 1.18: Planta *Rubia tinctoria*



Figura 1.19: Sección de la raíz de la planta *Rubia tinctoria*

Alizarín

El alizarín, es el colorante principal presente en la raíz de Rubia Tinctoria. Al seccionar el tallo se distingue por ser la zona más rojiza (Figura 1.20). En un medio alcalino fuerte, se coloreará de violeta azulado, mientras que en un ácido fuerte se presentará como un rojo amarillento. Es por esto que es muy utilizado como indicador de pH .

El alizarín se conoce desde época antigua. Fue encontrado en excavaciones en Pompeya, en textiles egipcios desde 1567 a.C. y en Corinto a partir de 146 a.C. En la Edad Media el uso de la Rubia ya era muy común aunque no fue utilizado en papel hasta mucho más tarde, como es el ejemplo de la ilustración de los años 1465-1489 en la biblioteca de unos abogados en Edimburgo.

Su uso para la acuarela no aparece hasta 1891 en obras de artistas como Turner. La alizarina es un pigmento bastante permanente que es bastante afín al agua, los disolventes alcohólicos y el aceite. Su uso más común en pintura es como un esmalte. Es un colorante muy barato con una coloración muy resistente, dando distintas tonalidades de lacas con diversos mordientes.

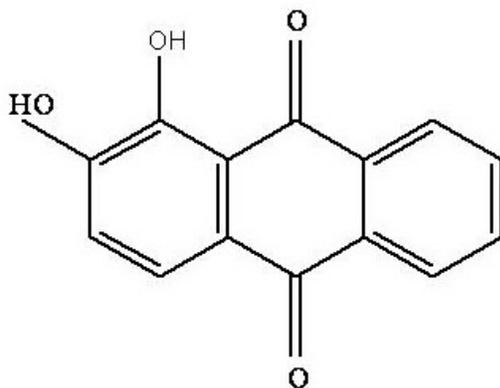


Figura 1.20: Estructura molecular del alizarín

Purpurín

El purpurín es otro de los componentes principales de esta raíz (Figura 1.21). Viene de la raíz de la planta más colorada. Su tonalidad tiende a ser rosácea [Puchaslka, 2004]. Alizarín y purpurín son antraquinonas .

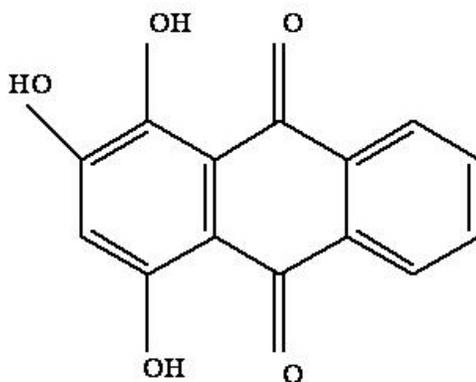


Figura 1.21: Estructura molecular del purpurín

1.6. Principales causas de la degradación de los colorantes

La degradación de los colorantes se puede deber a efectos producidos por la acción combinada de los agentes causantes del deterioro por lo que no pueden estudiarse de manera independiente. El deterioro producido no se puede explicar como una simple suma de efectos. Los principales agentes que pueden provocar la degradación de los colorantes son de naturaleza física o química.

1.6.1. Agentes físicos

La luz

Los colorantes orgánicos son especialmente sensibles a la luz y el calor. Tienden a empalidecer debido a los rayos ultravioletas llegando, incluso, a desvanecer [Matteini y Moles, 2001]. La degradación provocada por los rayos infrarrojos aumenta la temperatura de la materia, esto provoca la variación de la humedad desestabilizando el posible equilibrio. El efecto de la acción conjunta de la luz y el calor potencian su degradación hasta generar la energía necesaria para que se produzca la ruptura de enlaces [Gómez, año].

La humedad

Todos los materiales orgánicos tienen estructuralmente un porcentaje determinado de humedad que forma parte de sus características constitutivas. Ese porcentaje se conoce como "humedad de equilibrio" y recibe este nombre porque se encuentra siempre en equilibrio en relación a la humedad relativa. El material desprenderá humedad o la absorberá para mantener el nivel de equilibrio interno. Cuando el equilibrio interno de los materiales se rompe debido a las modificaciones de los niveles de humedad relativa, se producen variaciones estructurales de los mismos como la disolución, fragilidad y descamaciones, según se produzca un exceso o falta de humedad.

Así, la humedad relativa alta (mayor de un 65 %), puede causar la condensación del agua, depositándose en la superficie de las tintas degradándolas incluso llegando a oxidarlas. Este exceso de humedad también sirve de medio de cultivo de los microorganismos, algunos de los cuales pueden asentarse en determinados colorantes, disgregándolos. Esta alteración también provoca sangrados y corrimientos de tintas. A humedades relativas bajas (menor de un 40 %), los aglutinantes de las tintas y los colorantes pierden flexibilidad y pueden escamarse. Esta falta de humedad puede producir movimientos en el soporte que darán lugar a desprendimientos de la capa pictórica y pérdida de adhesión al soporte.

1.6.2. Agentes químicos

El oxígeno

El oxígeno del aire tiene propiedades oxidantes que pueden producir el empaldecimiento o cambio de coloración de muchos de los colorantes de origen orgánico. La presencia de los aglutinantes suele atenuar la posible acción degenerativa producida por este agente, ya que envuelve al colorante aislándolo y protegiéndolo del contacto con el aire [Matteini y Moles, 2001].

El pH

Las modificaciones de pH en el soporte, bien por degradación de éste o por los posibles tratamientos de restauración que se le hayan podido aplicar a la obra, pueden ocasionar cambios en la tonalidad de los colorantes. Algunos de los colorantes, como pueden ser el carmín y la rubia, son especialmente sensibles a las variaciones del pH del medio. Cambios en la acidez o alcalinidad del medio en el que se encuentren, modifican por completo la tonalidad de estos colorantes. En general, todos los colorantes son inestables en medio básico por lo que no se recomienda su uso en pintura al fresco.

1.7. Criterios de intervención para la recuperación de documentos gráficos

Cualquier documento gráfico posee un inestimable valor, no sólo por su contenido gráfico, sino por la información que podemos obtener de la obra en sí. De ellos, tanto del contenido como del continente, podemos obtener una rica información técnica, histórica, social, económica, política, religiosa, estética... La fragilidad de los materiales empleados en los documentos ha dado, como resultado, la necesidad de aplicar tratamientos de restauración que aseguren la pervivencia de estas obras.

Los criterios de actuación seguían técnicas estandarizadas o mecanizadas que no siempre eran las más adecuadas. Se han realizado, de manera sistemática, reencuadraciones, laminaciones, lavados y eliminación de elementos que se consideraban añadidos o errores, además de otras intervenciones. Con estos tratamientos se han eliminado multitud de información que, debe considerarse, como historia

propia del documento. No se puede olvidar que la Restauración trabaja con objetos de naturaleza historiográfica y documental, pero también artística, sentimental, religiosa y simbólica entre otras muchas características [Muñoz, 2003]. Una de las actuaciones más habituales, era la eliminación de trabajos de restauradores antiguos al considerarlos "no científicos". Sin duda, uno de los aspectos más desconocidos de la restauración documental es el de su historia técnica y evolutiva. Es cierto, que hay estudios profundos acerca de los criterios de intervención y su evolución desde el siglo XIX, pero cuando descendemos a un estudio técnico de la restauración, los trabajos son bastantes escasos y, generalmente, de difícil acceso [Sánchez, 2006].

Esta falta de información se puede deber a la falta de documentos escritos relativos a este tema, a la aparente tosquedad de antiguas intervenciones despreciadas por el restaurador actual y el interés en la investigación de nuevos materiales y técnicas de restauración dejando a un lado su historia.

Por estos motivos, se está comenzando a buscar nuevas fuentes de investigación tecnológica que no estén basados solamente en los documentos escritos [Kroustallis, 2006]. Una fuente de tecnología artística puede ser la obra en sí, por lo que debe respetarse en su totalidad adoptando el criterio de la mínima intervención.

El criterio de la "mínima intervención" se basa en el hecho de que hay que conservar el objeto antiguo actual en sus múltiples facetas y no recuperar valores supuestamente originales. Presenta ventajas para el conservador, el investigador y, sobre todo, para el documento [Sánchez, 2006]. La intervención mínima no supone rebajar el nivel técnico de las restauraciones; las intervenciones mínimas exigen un alto nivel de especialización y conocimiento de los materiales.

Llegando a este punto, y haciendo un recorrido por el conocimiento y las posibilidades de las técnicas analíticas para la identificación de los materiales constituyentes de los documentos, comprobamos cómo son muy escasas, especialmente, las técnicas empleadas para el estudio de componentes orgánicos. El mayor vacío aparece en el estudio de los colorantes orgánicos empleados tanto en escritura como en ilustraciones. De ahí, que tratemos éste punto como principal objetivo de esta Memoria de Tesis.

1.8. Identificación de los colorantes naturales mediante diversas técnicas analíticas

1.8.1. Técnicas analíticas aplicadas al estudio y caracterización de pigmentos y colorantes presentes en obras de arte

La determinación por medio de análisis químicos de la naturaleza de pigmentos y colorantes que pudieron ser utilizados desde la antigüedad es una tarea compleja. El porcentaje de colorante o pigmento presente en una capa pictórica o en una fibra textil es muy baja, y las cantidades disponibles para su análisis son realmente pequeñas. La composición de los colorantes naturales difieren según sea su lugar de origen, los procedimientos de extracción empleados y el modo de aplicación, incluso pueden alterarse fácilmente sus propiedades fisicoquímicas con el paso del tiempo por el mal estado de conservación o por intervenciones de restauración.

M. Clarke [Clarke, 2000] hace una revisión de la evolución de las técnicas empleadas para la identificación de pigmentos y colorantes en manuscritos medievales europeos. El primero y más sencillo de los exámenes que se realizaban era una inspección visual comparando con muestras conocidas. En algunas ocasiones se llegaba a recurrir incluso a sencillos exámenes químicos "a la gota". El estudio era tan rudimentario que en la mayoría de los casos se caía en interpretaciones erróneas. En 1914, Laurie comenzó a realizar los primeros exámenes de pigmentos in situ con microscopio y unos años después, en 1949, analizó unas pequeñas muestras procedentes de manuscritos con análisis microquímicos. Otras de las primeras técnicas analíticas habituales era el análisis por espectrometría visible aunque presentaba un gran problema. Un mismo espectro visible podían corresponder a pigmentos o colorantes con composición química distinta e incluso el paso del tiempo, entre otras alternaciones, podían modificar el espectro visible del colorante o pigmento.

En 1968 Flieder [Flieder, 1968] dio un gran paso en este campo al usar la cromatografía en capa fina (TLC) para identificar aglutinates, espectroscopia de emisión atómica para identificar sustancias metálicas y espectrometría infrarroja (IR) para colorantes orgánicos, aunque este último presentaba grandes problemas por las impurezas, los aglutinantes y los diferentes soportes.

También se utilizaron procedimientos clásicos para la identificación de agentes colorantes como son la digestión ácida [Schweppe, 1979] y la espectrofotometría ultravioleta, visible y en la región de los infrarrojos [Hofenk-de Graaff, 1969].

Otras técnicas habituales son la espectrofotometría UV-vis e IR [Guineau y col., 1998] [Wallert, A., 1986] [Burant, 1994], espectrometría Raman [Clark y Gibas, 1998], espectrometría de fluorescencia, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detector de diodos array y detector de fluorescencia [Vest y Wouters, 1999] [Orska-Gawrys y col., 2003] [Szostek y col., 2003] [Blanc y col., 2006], HPLC con detección de espectrometría de masas [Trojanowicz y col., 2004], electroforesis capilar con detector de diodos array y espectrómetro de masas con electrospray, pirosilisis-gas cromatografía acoplado con espectrometría de masas [Puchalska y col., 2003] y voltamperometría abrasiva [Sonoda, 1999] [Casas-Catalán y Doménech-Carbó, 2005] [Doménech-Carbó y col., 2005] y voltamperometría [Grygar y col., 2003]. Orska-Gawrys y col. identifican colorantes naturales usando HPLC con detección UV-vis, detección fluorescente y cromatografía líquida con espectrometría de masas (LC-MS) [Orska-Gawrys y col. 2003] [Szostek y col. 2003] [Trojanowicz y col. 2004] en textiles. Pyrolysis-gas cromatografía ha sido usada para la caracterización de azo-pigmentos orgánicos en muestras de pintura [Sonoda, 1999]. Doménech-Carbó y col. ha identificado colorantes naturales por pyrolysis-gas cromatografía acoplado a un espectrómetro de masas y voltamperometría abrasiva con electrodos de grafito modificados en muestras de obras de arte [Casas-Catalán y Doménech-Carbo, 2005] [Doménech-Carbó y col., 2005].

Se han aplicado también diversos métodos acoplados [Poteck-Pawlak, Mojski y Jarros 2002] [Poteck-Pawlak y Jarosz, 2002] que son aparentemente muy eficientes para el análisis de muestras pequeñas y complejas, como es el caso de EC acoplado con un espectrómetro de masas de ionización por electrospray (CE/ESI/MS) para la identificación de colorantes en obras de arte [biblio 20].

En la tabla 1.9 se puede ver la relación de métodos empleados para la identificación de pigmentos y colorantes.

1.8.2. Técnicas analíticas aplicadas al estudio y caracterización de pigmentos y colorantes presentes en documentos gráficos

Las técnicas empleadas para el estudio analítico de pigmentos y colorantes en documentos gráficos se ha visto incrementado recientemente (Tabla 1.10). Guineau y col. Examinaron los pigmentos en un manuscrito francés del siglo XV usando UV-vis in reflection [B. Guineau y col. 1998]. Wallert describe el uso de UV-vis in

Técnica empleada	Aplicación
Inspección visual comparativa	Materiales artísticos
Análisis "a la gota"	Materiales artísticos
Microscopía óptica	Materiales artísticos
Análisis microquímicos	Materiales artísticos
Espectrometría visible	Pigmentos y colorantes
Cromatografía en capa fina (TLC)	Aglutinantes
Espectroscopía de emisión atómica	Sustancias metálicas
Espectrometría infrarroja	Colorantes orgánicos
Digestión ácida	Colorantes
Espectrofotometría ultravioleta, visible y de infrarrojos	Colorantes
Espectrometría Raman	Colorantes
Espectrometría de fluorescencia	Colorantes
HPLC-MS	Materiales artísticos
EC-DAD / espectrometría de masas con electrospray	Colorantes
Pirolisis-gas cromatografía / espectrometría de masas	Colorantes
Voltamperometría abrasiva	Colorantes
Voltamperometría	Colorantes
HPLC-DAD	Colorantes en textiles
HPLC-FLD	Colorantes en textiles
LC-MS	Colorantes en textiles
Pyrolysis	Azo-pigmentos
CE/ESI/MS	Colorantes

Cuadro 1.9: Técnicas empleadas para el estudio y caracterización de pigmentos y colorantes en obras de arte.

solution, difracción de RX (XRD) y espectrometría infrarroja para la identificación de rojos orgánicos en tres manuscritos italianos del siglo XV [Wallert, 1986]. Burandt hace una discusión del uso de la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para identificar tintas en dibujos [Burandt, 1994]. Clark y Gibas también examinan pigmentos en un manuscrito sirio-bizantino del siglo XIII usando espectrometría Raman [Clark y Gibbs, 1998]. La espectrometría de fluorescencia y la espectrometría de fluorescencia tridimensional han sido usadas para el análisis de amarillos y púrpuras orgánicos por Quandt y Wallet [Quandt y col., 1998]. La cromatografía en capa fina (TLC) ha sido a menudo empleada para la separación de componentes químicos de colorantes naturales, pero la detección, identificación y análisis cuantitativo realizados son limitados. Estos límites se han ido reduciendo significativamente aplicando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección UV-vis. Vest y Wouters usan estas técnicas para identificar lacas, indigos, madder y taninos en 54 encuadernaciones de manuscritos y libros impresos datados en época medieval hasta el final del siglo XVIII [Vest y Wouters, 1999]. Algunos autores citan el uso de aditivos para mejorar la fluorescencia de los componentes e incrementar la sensibilidad en HPLC. La electroforesis capilar con UV-vis detector de diodos array (DAD) y electrospray mass spectrometric (ESI-MS) detección ha se emplearon para la identificación de antraquinonas, agentes colorantes presentes en la composición de las cochinillas, las lacas rojas y el madder [Puchalska y col., 2003].

El estudio de los pigmentos es, actualmente, relativamente sencillo, la técnica más novedosa empleada en los últimos años es la microcopía Raman. Permite identificar muestras muy pequeñas e incluso mezclas sin la necesidad de toma de muestra [Biblio 6]. Es una técnica muy sensible. Otras técnicas que se han empleado para el estudio de pigmentos han sido el microscopio electrónico de barrido (SEM), la fluorescencia de RX (XRF), espectroscopía y microcopía óptica [Biblio 7]. Otras técnicas muy efectivas para la identificación de pigmentos en documentos son la energía dispersiva de RX(EDX) [Vest y Wouters, 1999], fluorescencia de RX [Klockenkamper, von Bohlen y Moens, 2000] y por partículas inducidas por emisión de RX (PIXE) [Denoel y col., 1999].

Técnica empleada	Aplicación
UV-vis reflection	Rojos orgánicos
Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	Tintas en dibujos
Espectrometría Raman	Pigmentos
Espectrometría de fluorescencia	Amarillos y púrpuras orgánicos
Espectrometría de fluorescencia tridimensional	Amarillos y púrpuras orgánicos
Cromatografía en capa fina (TLC)	Colorantes
HPLC-FLD	Colorantes
Espectrometría de masas con electrospray (ESI-MS)	Antraquinonas (rojos)
Fluorescencia de rayos X (XRF)	Pigmentos
Partículas inducidas por emisión de rayos X [RX(PIXE)]	Colorantes
Espectroscopía óptica	Colorantes
Microscopía óptica	Colorantes

Cuadro 1.10: Técnicas analíticas aplicadas al estudio y caracterización de pigmentos y colorantes en documentos gráficos.

1.8.2.1. Métodos de identificación de colorantes mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplado a un detector de Diodos Array (HPLC-DAD)

Se presenta una relación de los métodos empleados para identificación de colorantes mediante HPLC-DAD (Tabla 1.11).

- Jan Wouters y André Verhecken publican un trabajo sobre la identificación de colorantes procedentes de insectos (pero no especifican el método empleado por HPLC). [Wouters y Verhecken, 1989] Identifican entre otros ácido carmínico.
- Jan Wouters presenta un estudio de antraquinonas como agentes colorantes extraídos de plantas e insectos utilizados como colorantes textiles mediante HPLC-DAD. Para la separación se usó una columna C-18 (Macherey and Ángel) de 4.1 x 150 mm. Para la elución se usó metanol y agua con un 1 % de ácido fórmico (v/v). La concentración de metanol varió entre 25 a 70 % durante 35 minutos. El flujo fue 1.5 ml/min y la temperatura de trabajo entre 21 y 25°C. La monitorización se realizó con un detector de Diodos Array a 155, 415 y 500 nm. Se identificó entre otras antraquinonas: ácido carmínico, alizarín y purpurin. [Wouters, 1985]
- Algunos de los componentes de colorantes naturales azules y violetas, entre ellos el indigotín, fueron identificados mediante HPLC por Wouters y col. (no se especifica el método)[Wouters y Verhecken, 1991].
- Wouters y Chirinos proponen un método para el análisis de colorantes en textiles mediante HPLC usando una columna de 4.6 x 100 mm Spherisorb ODS2, 3 μ m (RSL, Eke, Belgium). Los disolventes de la fase móvil son a) agua, b) metanol y c) 5 % de ácido fosfórico en agua (w/v). El programa de elución es 66A/24B/10C: 2 minutos con un gradiente lineal hasta 0A/90B/10C: 27 minutos; 0A/90B/10C: 3 minutos con un flujo de 1.2 ml/minutos. La temperatura de trabajo se estabiliza entre 20 y 22°C. La detección se realizó con un detector de Diodos Array a 275, 255 y 288 nm. Se identificaron ácido carmínico, alizarín, purpurín e indigotín entre otros. [Wouters y Rosario-Chirinos 1992]

- Oxspring y col. utilizan HPLC y EC para la separación e identificación de seis colorantes reactivos en textiles. Comparando resultados entre ambas técnicas (no se describe el método)[Oxspring y col. 1994].
- Para la caracterización de colorantes orgánicos, Halpine utiliza un método por HPLC usado en el departamento de investigación científica de la Galería Nacional de Arte de Washinton DC, usando a)agua y b)acetoneitrilo con un 0.1% de ácido trifluoroacético en ambas fases. Utilizó una columna de fase reversa C-18 marrow-bore (Spheri-5 ODS $5\mu m$, 100 x 2.1mm y precolumna) con un programa gradiente de 40 minutos de 5 a 95% de acetoneitrilo. La temperatura de trabajo fue 38°C y el flujo 0.6 ml/min. El volumen de inyección 20 μl y la detección con detector de Diodos Array en un rango de 200 a 600 nm. Se identificaron entre otros: ácido carmínico, alizarin, indigotín, purpurín y ácido gamboico [Halpine , 1996]. Halpine hace también una presentación sobre la utilidad del HPLC para el análisis de materiales presentes en las obras de arte, como pueden ser pinturas, dibujos, esculturas y textiles [Halpine, 1998].
- Hong y col. desarrollan un método para la identificación de indigo e indirubin como componentes del índigo natural mediante HPLC. La columna utilizada fue una Alltima C-18 con una fase móvil de metanol con 0.1% HOAc (73:27). La detección se realizó con un Detector de Diodos Arra a 285 y 292 nm [Hong y col., 1999].
- Vest y Wouters emplea HPLC-DAD y LV-SEM/EDX para la identificación de pigmentos y colorantes en unacolección de encuadernaciones entre el siglo XII y XVIII de procedencia europea. Las condiciones del método de HPLC fueron las siguientes. Una columna de 0.4 x 125 mm de Lichrosorb-RP18, $5\mu m$ de Merck. Como fase móvil se empleó A: agua, B: metanol y C: 5% de ácido fosfórico en agua (w/v). El programa gradiente: 60A/30B/10C: 3 minutos con un gradiente lineal hasta 10A/80B/10C: 26 mintos. El flujo 1.2ml/min, la temperatura entre 20 y 22°C. Se identificaron entre otros el indigo [Vest y Wouters, 1999]
- Sun y col. Proponene un método para la identificación de índigo e indirubin mediante RP-HPLC. Las condiciones para HPLC fueron las siguientes:

Columna Spherisorb C-18 (4.6 mm x 250 mm); fase móvil Metanol:agua (62:38); longitud de onda de detección 280 nm [Sun y col., 2000].

- Se realiza un análisis cualitativo del precursores Indigo mediante HPLC-ELSD y HPLC-MS (no se especifica el método) [Gilbert y col., 2000].
- Dávila-Jiménez y col. estudian la degradación de colorantes de fibras mediante HPLC-DAD (versión breve, no desarrolla el método). Identifica el índigo entre otros [Dávila-Jiménez y col., 2000].
- Xu Yan y col. Proponen un método mediante HPLC bajo distintas longitudes de onda UV-vis para identificar 3 tipos de componente de la gardenia, uno de ellos el crocetín, que será identificado a 440nm. La columna utilizada fue una Phenomenex Luna C-18 (250 mm x 4.6 mm d.i. $5\mu m$) con una gradiente lineal de elución de metanol-acetonitrilo (9:1) y 0.3 % de ácido fórmico en disolución acuosa [Xu y col., 2003].
- Szostek y col. presentan una investigación sobre colorantes naturales en fibras textiles mediante HPLC-UV-vis y mass spectrometric. El método empleado es el siguiente: columna Agilent C-18 de 150 x 2,1 mm y $5\mu m$. Como fase móvil A: Agua con un 0.3 % de ácido fórmico (v/v) y B: acetonitrilo. El programa gradiente consistía en los dos primeros minutos con un 5 % de fase B, después un aumento lineal hasta el minuto 30 alcanzando el 30 % de disolvente B, se vuelve a incrementar hasta el minuto 35 en un 100 % de disolvente B y se mantiene hasta el minuto 60. El flujo fue de 0.2 ml/min, la temperatura de trabajo 30 y 40°C inyectando 50 μl de muestra. Entre otros colorantes se identifica alizarin y purpurin.[Szostek y col., 2003].
- Vickackaite, Vida y col. proponen un estudio sobre la degradación del azafrán como uno de los materiales pictóricos artísticos mediante cromatografía, espectrometría y un estudio fluorimétrico. La separación e identificación de seis de los componentes del azafrán entre ellos los crocins, fue realizada mediante HPLC y caracterizados por su espectro de absorción y emisión [Vickackaite y col., 2004].
- Goverdina y col. desarrollan un método por HPLC-UV para la determinación cuantitativa de antraquinonas presentes en la raíz de *Rubia Tinctoria*. El

análisis se realizó con una columna C-18 (250 x 4.6 mm d.i. 5 μ m) con pre-columna. La fase móvil consistía en formiato amónico-ácido fórmico (0.2 M a pH 3) conteniendo EDTA (30 mg/L) como disolvente A, y acetonitrilo como disolvente B. el programa gradiente empleado fue lineal e isocrático en los 6 primeros minutos con 27 % de B; del minuto 6 al 20 se incrementaba hasta el 60 % de B; del 20 al 23 gradiente isocrático con 60 % de B; del minuto 23 al 25 una incremento lineal hasta 70 % de B; del minuto 25 al 35 isocrático con 70 % de B; del 35 al 40 decrece linealmente hasta un 27 % de B. El flujo empleada durante el análisis fue de 1.0 ml/min y los picos fueron registrados a 254 nm [Goverdina y col., 2004].

- Trojanowicz realiza una investigación enfocada en la identificación de colorantes procedentes de fibras textiles mediante HPLC-DAD, HPLC-FLD y HPLC-MS confirmando los datos por LC-UV y análisis de los elementos usando por SEM-EDS. Para el método de identificación por HPLC-DAD se empleó una columna Luna C-18 (250 x 4.6 mm, 5 μ m). Los disolventes para la fase móvil fueron acetonitrilo y una disolución acuosa con 0.1 % de ácido trifluoroacético con un flujo de 1.2 ml/min y un gradiente de metanol 25 mM de buffer fosfato a pH 2.5 con un flujo de 1 ml/min. La separación se hizo a 40°C y el volumen de inyección fueron 20 μ l. Se identificaron una serie de colorante muy amplia [Trojanowicz y col., 2004].
- Orska-Gawry´s y col realizan un estudio sobre la identificación de colorantes en textiles egipcios por cromatografía líquida y detector de Diodos Array. La columna empleada fue una C-18 Luna de 5 μ l, 25 cm x 4.6 mm (Phenomenex). La temperatura de trabajo fue de 40°C con un gradiente de disolvente A: 5 % de Acetonitrilo con 0.1 % de ácido trifluoroacético en agua hasta un 100 % de B que consite en 0.1 % de ácido trifluoroacético en acetonitrilo. El segundo gradiente para la identificación de índigo consistía en A:agua/acetonitrilo/tetrahidrofluorano (50:45:5); Disolvente B: tetrahidrofluorano/acetonitrilo (5:95). El programa gradiente fue 80 % de A frente a 20 % de B durante 9 minutos, y un gradiente lineal hasta 100 % de B hasta el minuto 15. Se recogieron los datos en un tramo entre los 200 y 700 nm haciendo a 255 nm la detección. Determinan entre otros: ácido carmínico, alizarín, purpurín e indigotín [Orska-Gawrys y col., 2002].
- En el 22nd Informal Meeting on Mass Spectrometry celebrado en Tokaj

(Hungria) en 2004, M. Puchalska y col. presentan un método para identificar colorantes indigoides usados en objetos históricos artísticos mediante HPLC acoplado a un espectrómetro de masas con ionización por electrospray. El método fue aplicado a muestras de textiles procedentes de un tapizado japonés del siglo XIX [Puchalska y col., 2004].

- Hofmann y van Bommel analizan 61 muestras de colorantes rojos y violetas en fibras de algodón mediante HPLC, TLC y un test microquímico para la identificación del índigo. Energía dispersiva de RX con espectrometría de fluorescencia (ED-XRD) fue empleada para determinar el mordiente en 12 de la muestras. Alizarín fue encontrado en el 27 % de las muestras. El indigotín también fue detectado con el test microquímico [Hofmann-de Keijzer y van Bommel, 2005].
- Maarten van Bommel propone un método para el análisis de colorantes mediante HPLC acoplado a un detector de Diodos Drray y un detector de fluorescencia. Para este método emplea una columna Luna C-18 (100 x 2 mm d.i. Phenomenex) protegida por una precolumna, con un gradiente de agua, metanol y ácido fosfórico en un 5 % con un flujo de 0.2 ml/min. El gradiente constaba de 74 % de A 16 % de B y 5 % de C en el minuto 0 llegando a 90 % de B y 10 % de C en el minuto 15. Se mantiene en esas condiciones hasta el minuto 20, y hasta el 23 se pasa a un 100 % de B manteniéndolo hasta el minuto 27. De ahí hasta el minuto 30 se pasará a 74 % A, 16 % de B y 10 % de C manteniendo constante esta proporción hasta el final del análisis en el minuto 45. Las sustancias identificadas durante este estudio fueron, entre otros, la cochinilla, el purpurín y madder [van Bommel, 2005].

1.8.2.2. Métodos de identificación de colorantes mediante electroforesis capilar acoplado a un detector de Diodos Array (EC-DAD)

Se presenta una relación de los métodos empleados para identificación de colorantes mediante EC-DAD (Tabla 1.12).

- Oxspring y col. utilizan HPLC y EC para la separación e identificación de seis colorantes reactivos en textiles. Comparando resultados entre ambas técnicas (no se describe el método)[Oxspring y col. 1994].

Agentes colorantes	Matriz	Detector	Referencia
Ác. carmínico, ác. kermésico	insectos	DAD	Wouters y Verhecken, 1989
Ác. carmínico, alizarín, purpurín	vegetales e insectos	DAD	Wouters, 1985
Indigotín	vegetales	DAD	Wouters y Verhecken, 1991
Ác. carmínico, alizarín, purpurín, indigotín	fibras textiles	DAD	Wouters y Chirinos, 1992
Sin especificar	fibras textiles	DAD	Oxspring y col., 1994
Ác. carmínico, alizarín, purpurín, índigo y ác. gamboico			
Índigo, indirubin	vegetales	DAD	Hong y col, 1998
Índigo	encuadernaciones	DAD	Vest y Wouters, 1999
Índigo, indirubin	vegetales	DAD	Sun y col., 2000
Índigo	vegetales	ELSD y MS	Gilbert y col., 2000
Índigo	fibras textiles	DAD	Dávila-Jiménez y col. 2000
Crocetín	vegetales	DAD	Xu y col, 2003
Alizarín, purpurín	fibras textiles	DAD y MS	Szostek y col. 2003
Crocetín	vegetales	DAD y FLD	Vickackaile y col., 2003
Alizarín y purpurín	vegetales	UV	Goverdine y col., 2004
Sin especificar	fibras textiles	DAD, FLD y MS	Trojanowich, 2004
Ác. carmínico, alizarín, purpurín e indigo	fibras textiles	DAD	Orska-Gauwys, 2002
sin especificar	fibras textiles	MS	Puchalska y col., 2004
Índigo, alizarín	fibras textiles	DAD	Hofman y Bommel, 2005
Ácido carmínico, purpurín, alizarín	vegetares e insectos	DAD y FLD	Bommel, 2005

Cuadro 1.11: Métodos de identificación de colorantes mediante HPLC-DAD

Agente colorante	Matriz	Detector	Referencia
Sin especificar	Fibras textiles	DAD	Oxspring y col., 1994
Ác. carmínico, ác. kermésico, alizarín y purpurín	Capa pictórica	DAD	Puchalska y col. 2003

Cuadro 1.12: Métodos de identificación de colorantes mediante EC-DAD

- M. Puchalska y col. identifican las antraquinonas presentes en colorantes naturales rojos de cochinillas, laca roja y madder normalmente usados en pinturas antiguas mediante espectroscopía de masas acoplado a electroforesis capilar con detector de Diodos Array. Se empleó un capilar de sílice con ventana de detección de burbuja de 55cm de longitud y $75\mu\text{m}$ de d.i. con una disolución electroforética de fostato sódico 5 mM a pH 8.5. El voltaje fue de 25kV y el tipo de inyección de la muestra fue hidrodinámica de 50mbar durante 4 segundos. [Puchalska y col., 2003].

Parte II

Identificación simultánea de colorantes

Capítulo 2

Estudio preliminar: solubilidad y comportamiento espectrofotométrico de los colorantes

2.1. Síntesis de los colorantes

Seleccionada la serie de colorantes naturales que vamos a estudiar, y recogida toda la información acerca de sus propiedades físicas y químicas, se comenzó con el estudio para la preparación de las disoluciones de las sustancias de referencia que serían analizadas por cromatografía líquida de alta resolución y electroforesis capilar.

Estos agentes colorantes naturales usados como sustancias de referencia fueron obtenidos mediante extracción de los diferentes especies tanto de origen animal como vegetal que los contienen.

El ácido carmínico se obtuvo del insecto *Coccus Cacti*, el indigotin de una pieza de índigo procedente de las hojas prensadas de *Isatis Tinctoria*, el crocetin de los estigmas de la flor del *Crocus sativus L.*, el ácido gamboico de la resina de la *Garcinia hambüru*, y el alizarín y purpurín de la raíz de la *Rubia tinctoria*.

Los insectos *Coccus cacti*, la pieza de índigo de *Isatis tinctoria*, los estigmas de

la flor del azafrán, la resina de la *Garcinia hambüru* y la raíz de la *Rubia tinctoria* fueron suministrados por Kremer-Pigmente (Krakovia, Polonia).

El alizarin suministrado por Merck (Darmstadt, Alemania) y purpurín suministrado por Fluka (Buchs SG, Switzerland) fueron usados como patrones para obtener su espectro UV-vis y poder diferenciar los dos componentes básicos de la raíz de *Rubia tinctoria*.

La tinta sepia se obtuvo diariamente de la bolsa alojada en el interior del molusco *Sepia officinalis*. La tinta sepia es un caso particular y el estudio se ha realizado de manera independiente a la serie de colorantes. La extracción de la tinta sepia para preparar la muestra es semejante al procedimiento tradicional utilizado para fabricar la tinta de escritura. Con ayuda de un bisturí se abrió la bolsa alojada en el cuerpo del molusco *Sepia officinalis* y se extrajo rápidamente la tinta para evitar en lo posible la exposición directa con el aire ya que pierde rápidamente sus propiedades. Este método de extracción de la tinta sepia es similar al proceso empleado por los artista y escribanos. Ellos extraían la tinta de la bolsa que contiene el molusco en su interior. La extracción debía hacerse rápidamente para que el contacto directo con el aire fuese el mínimo posible. Una vez extraída, se debe preparar añadiéndole un aglutinante que normalmente será goma arábiga y agua. La relación es aproximadamente 1 parte de agua por 1000 partes de tinta. Una vez la tinta es aglutinada está lista para ser utilizada bien aplicándola con pincel o con caña. La tinta debe guardarse en un recipiente limpio y seco, y mantenerlo alejado de la luz.

Si obtuviéramos estos colorantes en el mercado, posiblemente estarían adulterados con otras sustancias como sustancias colorantes de menor valor, cargas inertes incoloras, podrían haber sufrido reacciones de formación de complejos metálicos (lacas), hidrólisis y oxidación para modificar la tonalidad, hacerlo más resistente y estable. En definitiva, se habrían modificado las características del colorante natural.

Por este motivo se parte del origen del colorante de la especie animal o vegetal de la cual provienen en todos los casos a excepción del índigo que se partirá de la pieza de colorantes por los motivos que se han mencionado anteriormente.

El método seguido para la extracción de los colorantes es el mismo que pudo realizar el artista en su taller, con la única diferencia de que cada uno de los parámetros implicados fue minuciosamente medido y los disolventes utilizados de la máxima pureza para descartar la presencia de otras sustancias que pudieran

contaminar las disoluciones de los colorantes.

El ácido carmínico fue extraído colocando los insectos *coccus cacti* (5 insectos) en un vaso de precipitado con agua calidad Milli-Q (50 ml) a temperatura moderada de 50°C durante 15 minutos. La disolución coloreada fue filtrada con papel de filtro neutro y el filtrado se transfirió a un cristizador para su evaporación llevándolo a sequedad con corriente de nitrógeno. El extracto obtenido se introdujo en el recipiente adecuado.

Alizarín y purpurín fueron extraídos de la raíz de *Rubia tinctoria* triturada colocando 4 gr. en un vaso de precipitado con 50 ml de agua Milli-Q a 30°C durante 15 min. Estos compuestos no deben extraerse rápidamente a alta temperatura porque no se extraería el purpurín y la solución se volvería muy oscura. La disolución coloreada fue filtrada con papel de filtro neutro y el filtrado se transfirió a un cristizador para su evaporación, llevándolo a sequedad con corriente de nitrógeno. El extracto obtenido se introdujo en el recipiente adecuado.

El crocetín fue extraído de los estigmas de la flor del azafrán colocando 5 de ellos en un vaso de precipitado con 50 ml de agua calidad Milli-Q. Dejándolo reposar, la solución se colorea fácil y rápidamente de un amarillo intenso y brillante. Se extraen los estigmas y la disolución transfiere a un cristizador para su evaporación llevándola a sequedad con corriente de nitrógeno. El extracto se introdujo en el recipiente adecuado.

El ácido gamboico fue extraído de la resina de la *Garcinia hambüru* colocando 5 gr. en un vaso de precipitado con 50 ml de metanol en una baño de ultrasonidos durante 20 minutos. La disolución coloreada fue filtrada con papel de filtro neutro y el filtrado se transfirió a un cristizador para su evaporación, llevándolo a sequedad con corriente de nitrógeno. El extracto obtenido se introdujo en el recipiente adecuado.

El indigotín fue extraído de una pieza de índigo obtenida a partir de las hojas prensadas de la planta *Indigofera tinctoria*. No partimos directamente de la hoja porque el proceso para obtener el colorante es complejo, laborioso y el artista tampoco lo realizaba en su taller. También partía de las piezas de índigo prensadas que encontraba en el mercado. El indigotín era extraído colocando 2 gr. de índigo en un vaso de precipitado con 50 ml de ácido acético (99 % pureza) en un baño de ultrasonidos durante 45 minutos. La disolución se transfirió a un cristizador para su evaporación llevándola a sequedad con corriente de hidrógeno. El extracto obtenido se introdujo en el recipiente adecuado. En este punto del proceso, la

disolución había ganado una tonalidad más rojiza y el indigotín era perfectamente soluble en SDS. La tonalidad azul oscura del índigo depende del medio y la fase en el que se encuentre. Pasará de un rojo en fase vapor hasta un violeta en disolución o un azul en estado sólido. La naturaleza polimérica y la alta polaridad del índigo son las causas de su baja solubilidad y su alto punto de fusión (390-392 °C). Sublima sin descomponerse y puede cristalizar con disolventes polares de alto punto de ebullición, como nitrobenzono o anilina, dando prismas de color rojo cobre iridiscente .

2.2. Estudio de solubilidad

El objetivo de este estudio es obtener un disolvente común para todos los colorantes y así poder identificarlos simultáneamente.

Los disolventes ensayados para llevar a cabo el estudio de solubilidad fueron: agua calidad milli-Q, etanol, agua-etanol (1:1, v/v), metanol, agua-metanol (1:1, v/v), 1-propanol, acetonitrilo, agua-acetonitrilo (1:1, v/v), ácido acético (99 % pureza), 100mM SDS (pH 2.5), 100mM SDS (pH 4), 100mM SDS (pH 10) y piridina.

Una porción de los extractos de los agentes colorantes, se introdujeron en un volumen adecuado de cada tipo de disolvente. El pH fue ajustado potenciométricamente al valor deseado agregando pequeñas cantidades de HCl 0,1 M ó NaOH 0,1 M.

Los resultados se pueden observar en la tabla 2.1.

Disolventes	Ácido carmínico	Indigotín	Ácido gamboico	Crocetín	Alizarín y purpurín	Sepia
Agua Milli-Q	++	-	+	++	++	+
Etanol	+	-	++	+	++	-
Etanol/agua Milli-Q 1:1 (v:v)	+	-	++	+	++	+
Metanol	+	-	++	+	++	-
Metanol/agua Milli-Q 1:1 (v:v)	+	-	++	-	-	+
1-propanol	+	-	++	++	++	-
Acetonitrilo	+	-	+	+	++	-
Acetonitrilo/agua Milli-Q 1:1 (v:v)	+	-	++	++	+	+
Ácido acético	+	++	++	++	+	-
SDS pH 2.5	++	-	++	++	++	++
SDS pH 4	++	-	++	++	++	++
SDS pH 10	++	-	++	++	++	++
Piridina		++				

Cuadro 2.1: Estudio de solubilidad de las sustancias colorantes. (-) no soluble; (+) poco soluble, disolución coloreada con precipitado; (++) soluble

Como se muestra en la tabla, todos los agentes colorantes, excepto el indigotín, son solubles en 100mM de SDS (pH 2.5), SDS (pH 4) y SDS (pH 10). El indigotín es solamente soluble en ácido acético y piridina, cualidad que se modifica al completar el proceso de obtención del indigotín desarrollado anteriormente.

La tinta sepia procedente de la sepia officinalis presentó buena disolución en agua y en SDS 0.1 M.

Por esta razón, los extractos de ácido carmínico, alizarín, purpurín, crocetín, ácido gamboico, indigotín y la tinta sepia fueron disueltos en 100mM de SDS (pH 4) para ser analizados por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y electroforesis capilar (CE).

2.3. Preparación de las disoluciones de las sustancias de referencia

Las disoluciones de los agentes colorantes siempre se prepararon en una concentración igual a 100 mg/l, para ello se pesaba una porción del extracto obtenido y se disolvía en el volumen adecuado de SDS 0,1M. Así se actuó para preparar las disoluciones de ácido carmínico, ácido gamboico, crocetín, alizarín y purpurín. La disolución de indigotín se preparó en una concentración de 200 mg/l porque la señal obtenida durante los análisis en una concentración de 100 mg/l era demasiado pequeña.

Estas concentraciones son relativas, puesto que al extraer las sustancias colorantes de cada una de sus especies naturales, también extraemos otros compuestos que no son de nuestro interés pero que están presentes en la materia. Por lo tanto, al realizar la pesada del extracto tendremos gran cantidad del componente de interés con otros elementos en minoría.

Realizar la síntesis de estos colorantes para obtenerlos totalmente puros carece de interés en este estudio porque partimos de la premisa de obtener los mismos colorantes que utilizaban los autores en sus obras. Para ello, no era necesario tener el colorante totalmente puro y el artista carecía del material necesario para llevar a cabo el proceso de purificación en sus talleres.

Estas sustancias no modificaron los resultados de los análisis y en ningún caso interfirieron en los datos finales. Nuestras sustancias de referencia se comportarán de la misma manera que las muestras que tomemos de documentos originales. Evitando la purificación de los colorantes y simplificando el proceso de tratamiento, también estamos simplificando el proceso de tratamiento de la muestra del documento original.

Para comprobar que las disoluciones de las sustancias de referencia son reproducibles, se realizaron réplicas instrumentales y experimentales de todos los agentes colorantes en la misma concentración: 100 y 200 mg/l según el caso.

Los resultados obtenidos fueron óptimos. Tanto el área de los picos cromatográficos y electroferográficos, la curva del espectro UV-vis y la intensidad de los máximos de absorción, eran reproducibles.

Se hizo un estudio cuantitativo obteniendo las rectas de calibrado para estudiar la linealidad y reproducibilidad del método propuesto por cromatografía líquida de alta resolución. Los resultados fueron muy positivos. Estos estudios de concen-

tración no son aplicables en esta memoria de tesis, pero hemos querido incluir los resultados en el *Anexo I*, porque serán de utilidad en futuras investigaciones y pueden ser un buen referente.

2.4. Estudio espectrofotométrico

Para caracterizar cada uno de los agentes colorantes, se comenzó con un estudio espectrofotométrico.

La espectrofotometría es un método de análisis óptico que nos da información sobre el espectro de absorción de sustancias. Normalmente, los espectros de absorción se obtienen empleando radiaciones ultravioletas (UV), visibles e infrarrojas (IR).

Los análisis se realizan con un espectrofotómetro (Figura 2.1), dispositivo que utiliza una rejilla para dispensar un espectro. Contiene una rendija de entrada para definir el área de la fuente que se va a observar. Una apertura grande en la salida permite que un amplio intervalo de longitudes de onda incida en un detector de múltiples longitudes de onda.

El equipo consta de:

- Una fuente de radiación que tiene intensidad constante en el rango de longitud de onda que cubre, con una lámpara de tungsteno para luz visible y una lámpara de deuterio para la luz ultravioleta.
- Un compartimento para la muestra donde se situará una cubeta de cuarzo.
- Un monocromador que separa la banda de longitud de onda deseada del resto del espectro y la dispersa al compartimento de la muestra.
- Un fotodetector que mide cuantitativamente la radiación que pasa por la muestra.

Las espectroscopia UV-vis permite determinar la absorción de luz en una muestra en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 190 y 1100 nm. Para la determinación de la región ultravioleta es necesario emplear cubetas de cuarzo porque no absorben en esta zona del espectro.

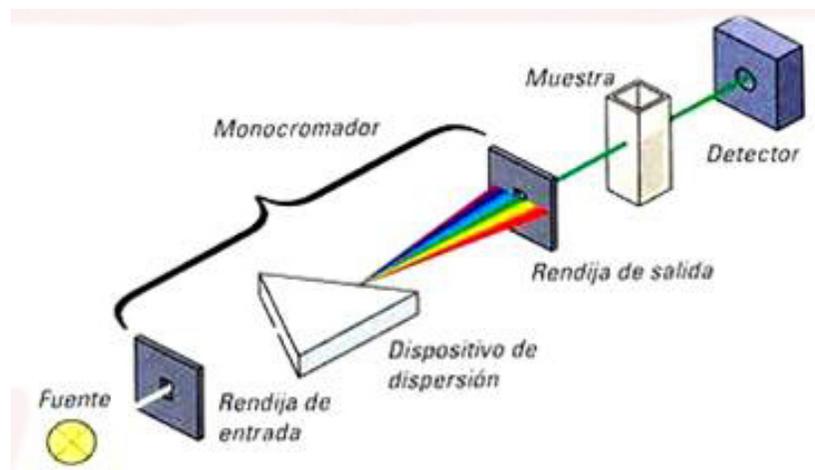


Figura 2.1: Esquema de un equipo espectrofotométrico

Un espectro UV-vis es la representación gráfica de la radiación absorbida por la muestra en función de la longitud de onda (Figura 2.2).

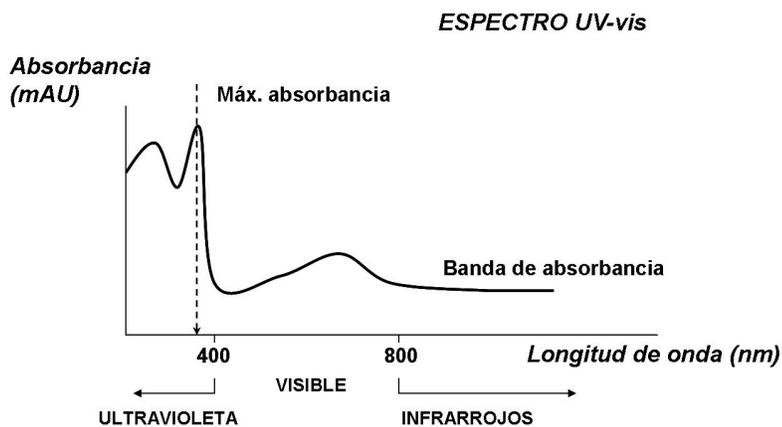


Figura 2.2: Esquema de un espectro UV-vis

Las ventajas que presenta esta técnica son: rápida, precisa, versátil, fácil de usar, económica y se pueden realizar análisis cualitativos y cuantitativos.

Su principal desventaja es que interacciona con partículas que interfieren el paso de la luz. Las disoluciones han de estar exentas de sólidos en suspensión.

El objetivo de la espectroscopia UV-vis es medir la longitud de onda a la cual una sustancia absorbe la máxima radiación y medir también la intensidad de dicha radiación absorbida.

El tono percibido es complementario del color de la radiación absorbida, así podemos hacer una tabla aproximada del tono que observamos y la longitud de onda a la que absorbe ese color (Tabla 2.2).

Longitud de onda de absorbanca (nm)	Color absorbido	Color observado
380-420	Violeta	Amarillo-violeta
420-440	Azul-violeta	Amarillo
440-470	Azul	Naranja
470-500	Verde-Azul	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Verde-amarillo	Violeta
550-580	Amarillo	Azul-violeta
580-620	Naranja	Azul
620-680	Rojo	Verde-Azul
680-780	Púrpura	Verde

Cuadro 2.2: Color de la luz absorbida y tono percibido

En el caso de los colorantes negros o muy oscuros, como es el caso de la sepia, darán una banda que cubra la totalidad del espectro siendo similares las absorciones en cada punto.

Cuando se altera el agente colorante, la banda de absorción puede desplazarse hacia el violeta o el rojo. Cuando la absorción se desplaza a mayores longitudes de onda se dice que se ha producido un efecto batocrómico, mientras que si disminuye la longitud de onda de máxima absorción se produce un efecto hipsocrómico (según terminología anglosajona). Habrá que tener también en cuenta que cuanto mayor sea el ancho de banda, el color será más intenso.

Cada agente colorante tendrá una banda de absorción característica, aunque la misma banda puede corresponder a colorantes de igual tono, saturación y luminosidad pero de distinto origen. Esto quiere decir que el espectro UV-vis de un agente colorante no nos da información sobre la naturaleza del mismo aunque será una característica fundamental en nuestro estudio de identificación de los colorantes tanto por cromatografía líquida de alta resolución como por electroforesis capilar. De hecho, para corroborar la señal de un agente colorante, atenderemos a su tiempo de retención (en HPLC), tiempo de migración (en CE) y espectro UV-vis obtenido en el ápice de los picos cromatográficos (en HPLC) y en el ápice de los picos electroferográficos (en CE).

2.4.1. Procedimiento operatorio

Para llevar a cabo el estudio espectrofotométrico individual de cada agente colorante, se prepararon las disoluciones de estos en aquellos disolventes en los que son solubles y en la misma concentración.

Para el ácido carmínico se prepararon disoluciones en agua Milli-Q y en SDS 0,1 M en una concentración de 100 mg/l.

Para el indigotín se prepararon disoluciones en ácido acético (99 % pureza) y en SDS 0,1M en una concentración de 200 mg/l.

Para el ácido gamboico se prepararon disoluciones en metanol (calidad HPLC) y en SDS 0,1M en una concentración de 100 mg/l.

Para el crocetín se prepararon disoluciones en agua calidad Milli-Q y en SDS 0,1M en una concentración de 100 mg/l.

Para identificar los dos agentes colorantes de la raíz de *Rubia tinctoria*, se necesitaron patrones puros de alizarín y purpurín, suministrados por casas comerciales. El espectro UV-vis de la disolución coloreada de la raíz de *Rubia tinctoria* ofrecía la suma de los espectros de las dos sustancias colorantes. Los espectros UV-vis independientes de alizarín y purpurín nos ayudarán en la identificación de los picos cromatográficos y electroferográficos. Para identificar el alizarín se prepararon disoluciones en agua calidad Milli-Q y en SDS 0,1M en una concentración de 100 mg/l. Para identificar el purpurín se prepararon disoluciones en etanol y en SDS 0,1M en una concentración de 100 mg/l.

Para la identificación de la sepia se prepararon disoluciones en agua calidad Milli-Q y en SDS 0,1M.

Se prepararon disoluciones blanco con el disolvente utilizado para cada caso sin la sustancia colorante para obtener la absorbancia de los disolventes. A continuación, se registraron los espectros de cada disolución de sustancias de referencia, y de las disoluciones blanco, y se restaron las señales de absorbancia de cada uno de los disolventes.

Los resultados obtenidos para cada colorante se muestran en las figuras 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 y 2.9.

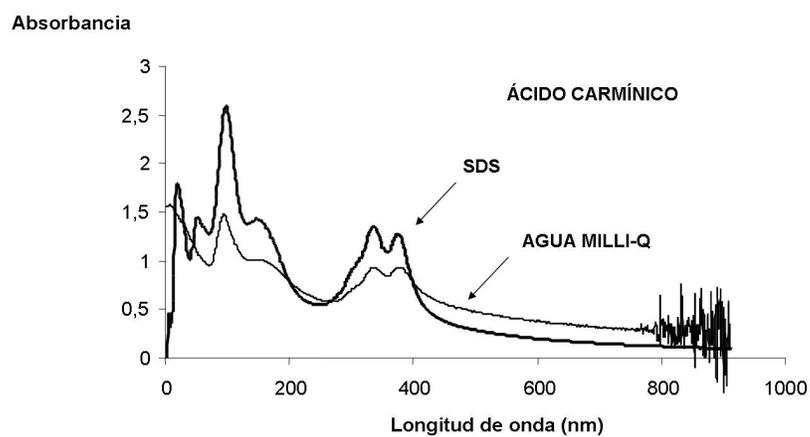


Figura 2.3: Estudio espectrofotométrico del ácido carmínico

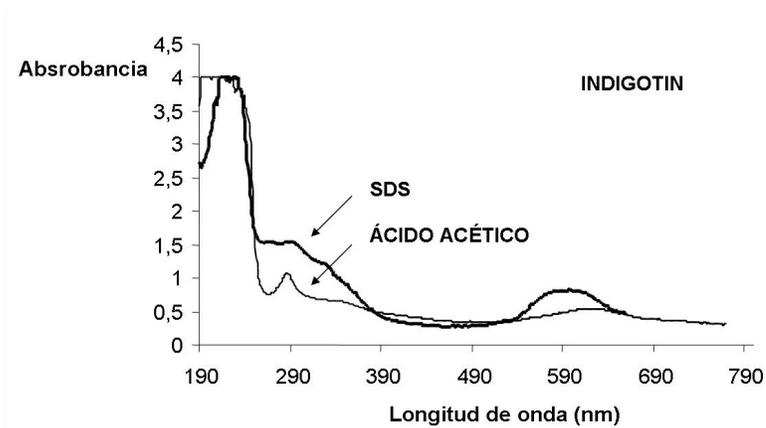


Figura 2.4: Estudio espectrofotométrico del indigotín

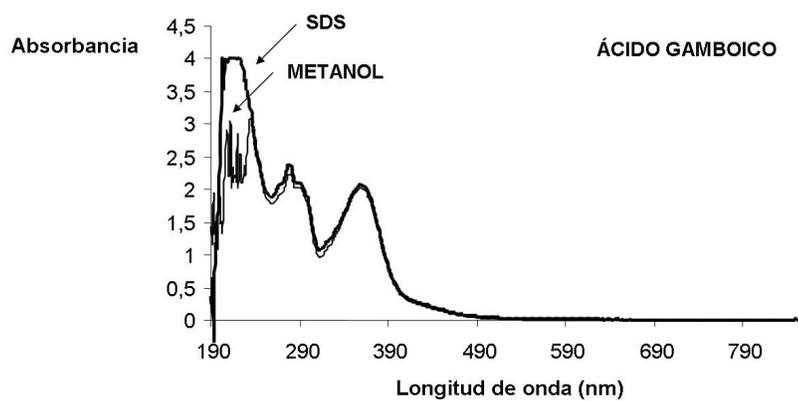


Figura 2.5: Etudio espectrofotométrico del ácido gamboico

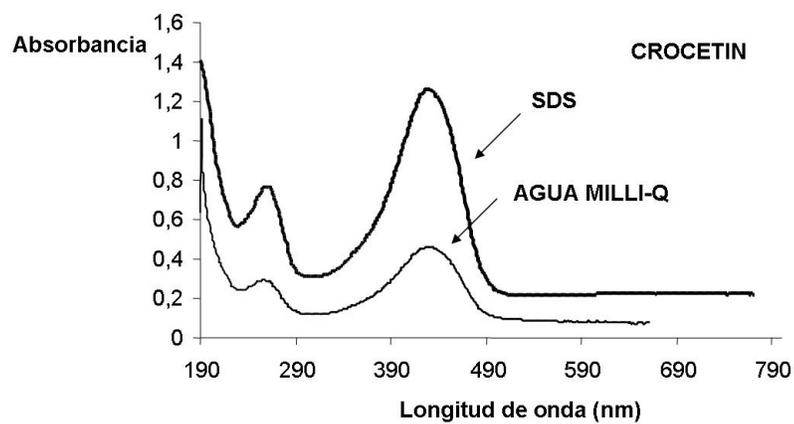


Figura 2.6: Estudio espectrofotométrico del crocetín

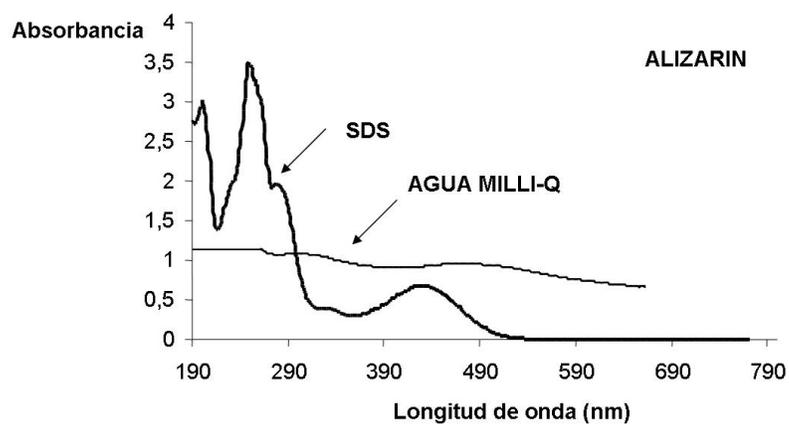


Figura 2.7: Estudio espectrofotométrico del alizarín

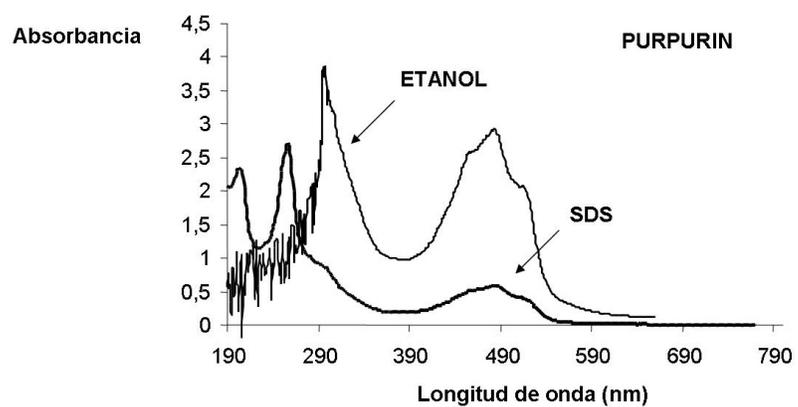


Figura 2.8: Estudio espectrofotométrico del purpurín

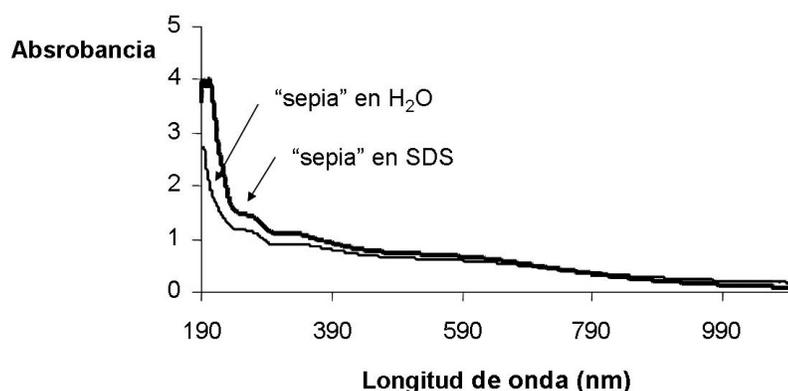


Figura 2.9: Estudio espectrofotométrico de la sepia

Para hacer el estudio comparativo de los espectros UV-vis obtenidos con los distintos disolventes, se ha atendido a las longitudes de onda máximas de absorción y a la intensidad de la banda.

Cada espectro es característico de su color, siendo muy parecidos los espectros obtenidos de alizarín y purpurín. Como se esperaba, en el caso de la sepia, la banda cubre la totalidad del espectro con similares absorciones en cada longitud de onda. El máximo que aparece a los 190 nm es despreciable, todas las sustancias absorben a esa longitud de onda.

Observando los resultados obtenidos, encontramos que para todos los casos, con la disolución de SDS 0,1 M el espectro obtenido para la identificación de colorantes muestra mejor morfología analítica y la absorbancia es mayor que en el resto de disolventes ensayados, lo cual nos permite reducir la cantidad de sustancia de referencia o muestra analizada. Una razón más por la que los agentes colorantes se prepararon en dicha disolución para ser analizados por las técnicas propuestas.

Por lo tanto, los espectros UV-vis característicos de cada colorante con los que trabajaremos a partir de este momento se pueden ver en las figuras 2.10, 2.11, 2.12, 2.13, 2.14, 2.15 y 2.16.

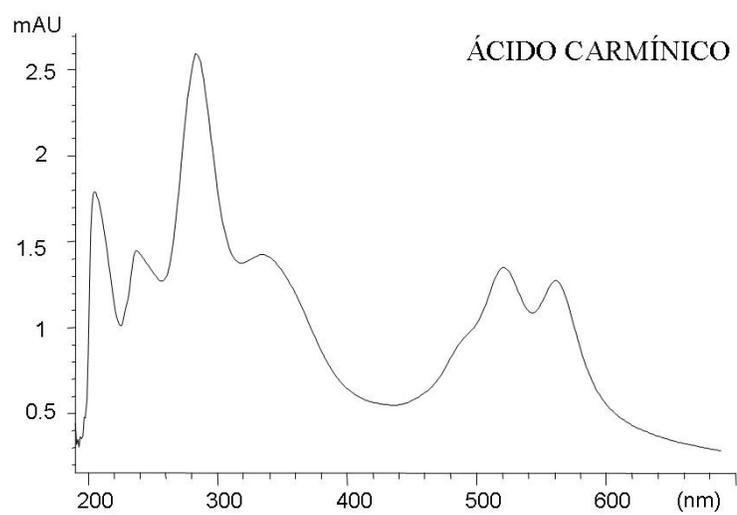


Figura 2.10: Espectro UV-vis de ácido carmínico

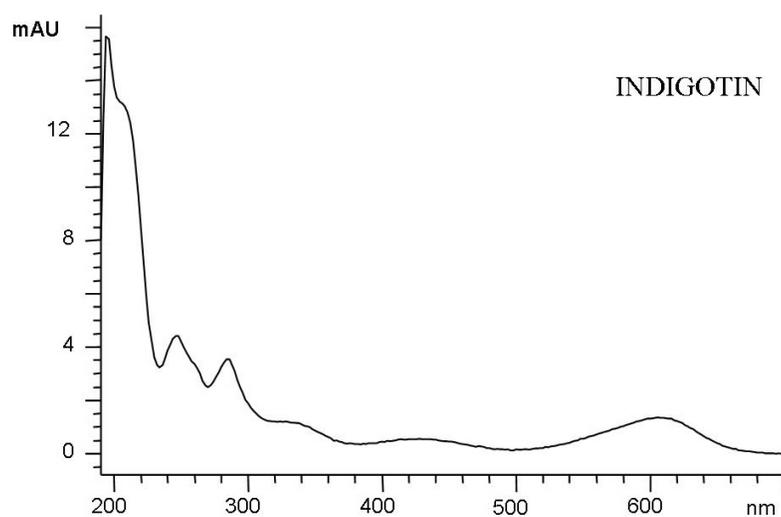


Figura 2.11: Espectro UV-vis de indigotín

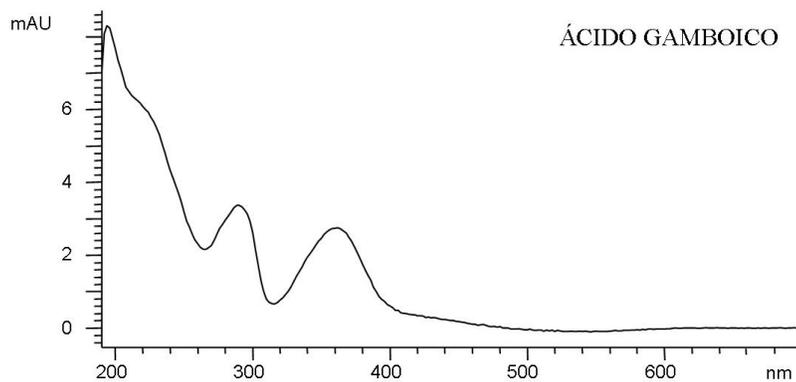


Figura 2.12: Espectro UV-vis de ácido gamboico

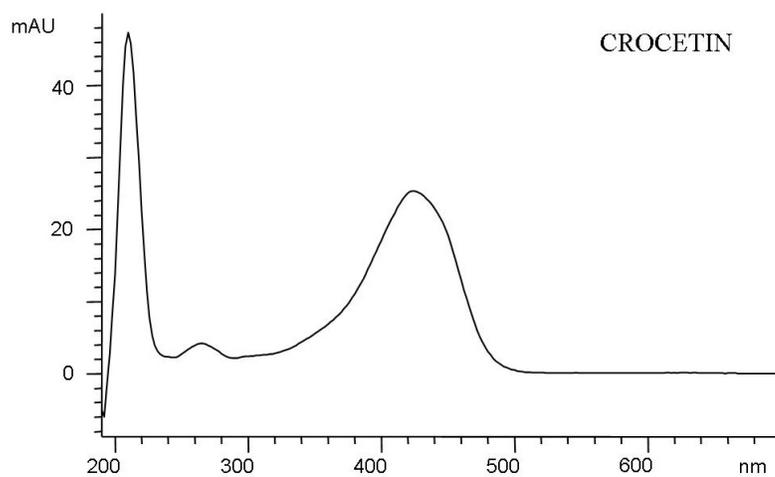


Figura 2.13: Espectro Uv-vis de crocetín

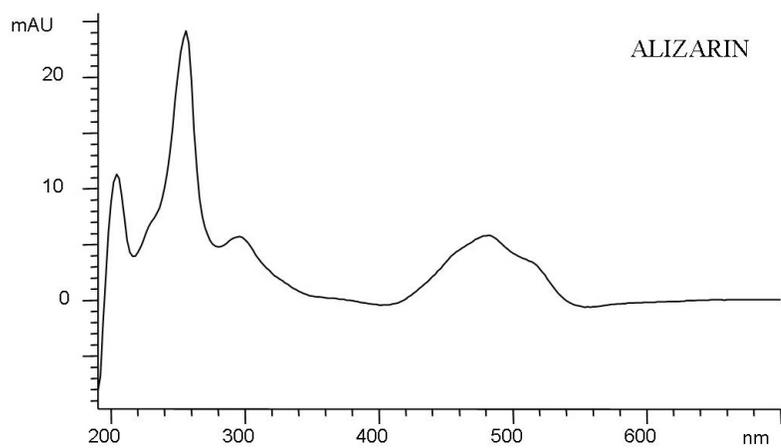


Figura 2.14: Espectro UV-vis de alizarín

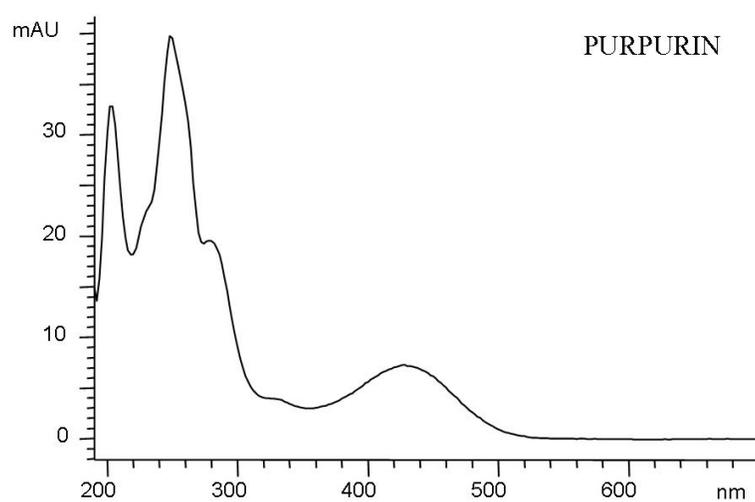


Figura 2.15: Espectro UV-vis de purpurín

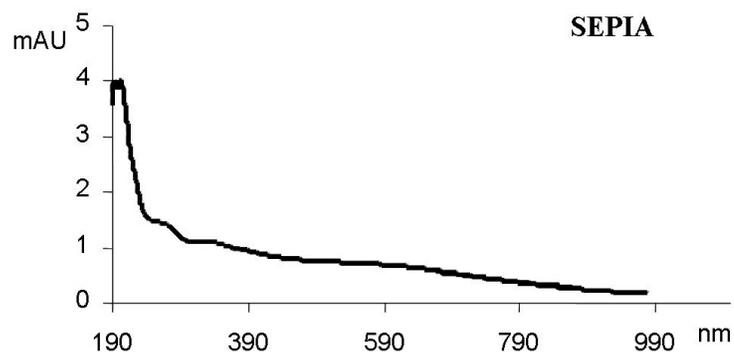


Figura 2.16: Espectro UV-vis de sepia

En la tabla 2.3 se recogen los máximos de absorción de cada uno de los colorantes en la disolución SDS 0,1 M.

Agente colorante	Longitud de onda de absorción máxima (nm)
Ácido carmínico	206, 234, 284, 334, 521, 563
Indigotín	227, 294, 608
Ácido gamboico	205, 236, 282, 290, 364
Azafrán	205, 257, 489, 521
Alizarín	201, 252, 280, 430
Purpurín	205, 236, 282

Cuadro 2.3: Longitud de onda de absorción máxima de las sustancias colorantes

Dependiendo del medio en el que se encuentre la sustancia colorante, la banda de absorción varía ligeramente, encontrando desplazamientos de los máximos de

absorción. Durante el proceso de optimización de los métodos analíticos, observamos que estas variaciones eran apreciables según trabajáramos con un tipo de fase móvil o disolución electroforética distinta.

La selección de la longitud de onda para la identificación de los colorantes se realizó teniendo en cuenta la longitud de onda de absorción máxima o característica de los agentes colorantes. Cuando los analitos se encontraban en el lecho de la fase móvil durante el análisis por HPLC, las longitudes de onda máximas variaron en apenas 2 nm. Cuando los analitos se encontraban en el medio electroforético durante el análisis por CE, las longitudes de onda máxima de absorción variaron hasta en 15 nm. Durante los procesos de optimización de los métodos analíticos, las longitudes de onda seleccionadas para el detector se fueron ajustando.

En el estudio de la tinta sepia procedente de la *Sepia Officinalis*, la banda que presentaba en el espectro UV-vis absorbía de manera similar a todas las longitudes de onda. Después de varios ensayos, se comprobó que la señal era mayor cuando nos acercábamos a los 190nm, pero este valor no debíamos utilizarlo porque es una longitud de onda nada selectiva. La mayoría de las sustancias presentan un máximo en ese punto. La señal elegida como óptima fue el pequeño hombro que aparece en el máximo a 220 nm.

Capítulo 3

Identificación simultanea de colorantes naturales mediante cromatografía líquida de alta resolución

RESUMEN: En el capítulo 2 se presenta una breve descripción de la instrumentación y los parámetros de calidad que definen la cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un detector de Diodos Array. Se desarrolla un método de separación e identificación de agentes colorantes optimizando cada una de las variables implicadas en el proceso cromatográfico. Por último, se muestran los cromatogramas individuales y una mezcla de los agentes colorantes estudiados en las condiciones óptimas de trabajo, que servirán como patrón para el estudio de sustancias colorantes.

3.1. Cromatografía líquida de alta resolución

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es el tipo de cromatografía de elución más versátil y ampliamente utilizada. Los químicos la emplean para separar y determinar especies en diversos materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos. Se utiliza una fase móvil líquida y una fase estacionaria muy finamente

dividida. Para lograr una velocidad de flujo satisfactoria, el líquido debe someterse a una presión de cientos de libras por pulgada cuadrada (psi). Los tipos de cromatografía líquida de alta resolución suelen clasificarse según el mecanismo de separación o el tipo de fase estacionaria. Éstos comprenden: cromatografía de reparto o de líquido-líquido, cromatografía de adsorción o de líquido-sólido, cromatografía de intercambio de iones o iónica, cromatografía de exclusión molecular, cromatografía de afinidad, y cromatografía quiral.

La cromatografía líquida se realizaba inicialmente en columnas de vidrio con diámetros internos de unos 10-50 nm empaquetados con partículas sólidas en una longitud de 50 a 500 cm recubiertos por un líquido absorbido que formaba la fase estacionaria.

En los comienzos del desarrollo de la teoría de la cromatografía líquida, se hizo evidente que al reducir el tamaño de las partículas del empaquetamiento, se disminuiría considerablemente la altura de plato. En la década de los 80 se desarrolló la tecnología necesaria para producir empaquetamientos con diámetros de partículas de 3 a $10\mu m$ e instrumentos que soportaran presiones de bombeo mucho mayores que las de los sencillos dispositivos anteriores. Simultáneamente se desarrollaron detectores para la monitorización continua de los efluentes de la columna.

3.1.1. La instrumentación en Cromatografía líquida de alta resolución.

Los componentes básicos de un equipo de Cromatografía líquida de alta resolución son los siguientes (figura 3.1):

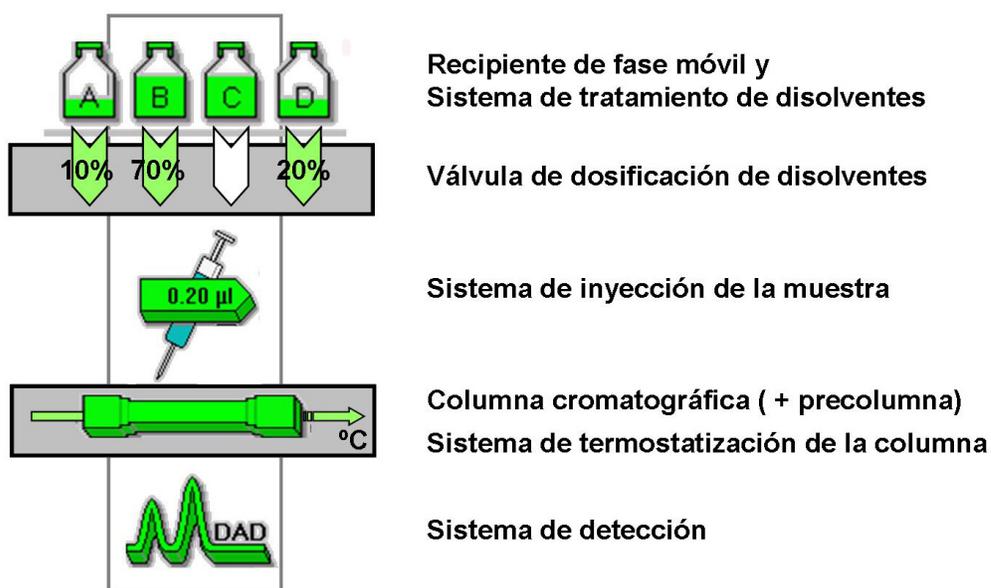


Figura 3.1: Esquema básico de un sistema de cromatografía líquida de alta resolución

Recipiente de fase móvil y sistemas de tratamiento de disolventes

Compartimento que contiene los recipientes de vidrio con los disolventes que constituyen la fase móvil con un sistema de filtro y degasificador que elimina las partículas en suspensión de los líquidos y los gases disueltos. El paso de burbujas a la columna pueden causar ensanchamientos de banda. El sistema está diseñado para evitar la contaminación y degradación de los disolventes siempre que se encuentren en una situación adecuada de trabajo [Cela y col. 2002].

Válvula de dosificación de disolvente

La válvula automáticamente introduce líquidos de dos o más recipientes en proporciones que pueden variarse de manera continua. Este tipo de válvulas permite el trabajo con gradientes.

Sistema de bombeo

Está formado por un sistema de bombas capaces de generar una presión de flujo de hasta 6000 psi (libras por pulgada).

Sistema de inyección de la muestra

La muestra se inyecta en un bucle que contiene la mezcla de disolventes diseñada. De ahí pasará a la cabeza de la columna cromatográfica. La cantidad de muestra que se inyecta se encuentra en el orden de los microlitros, y debe ser perfectamente soluble en el medio para evitar que se obstruya algún elemento del equipo (aguja de inyección, capilares de conducción de la fase móvil, columna...)

Precolumna

Situada delante de la columna cromatográfica con un relleno de las mismas características. Extrae las partículas y contaminantes de los disolventes y muestras prolongando así la vida de la columna cromatográfica.

Columna cromatográfica

Es el elemento esencial del sistema cromatográfico. La columna cromatográfica es la fase estacionaria, posee un relleno de gel de sílice generalmente y será en ella donde se realice la separación cromatográfica. La columna debe someterse a un proceso de acondicionamiento al inicio de cada método o sesión de trabajo, al igual que requiere un lavado exhaustivo para evitar la acumulación de restos de disolventes y otros residuos en el interior de la columna. Debe guardarse siempre con una proporción de disolvente orgánico superior al 25 % del total y bien tapada para evitar la evaporación de estos disolventes.

Sistema de termostatación de la columna cromatográfica

La columna debe mantenerse en condiciones constantes de temperatura a lo largo de todo el análisis. Los equipos modernos suelen contar con un sistema de termostatación que controlan la temperatura en un rango cercano a la temperatura ambiente. (En nuestro caso entre 5 y 60°C). Con los cambios de temperatura conseguimos variar la viscosidad de la fase móvil y por lo tanto los parámetros que de ella dependan. La temperatura no debe ser demasiado elevada porque podría provocar la descomposición o desnaturalización de los analitos.

Sistema de detección

Para seleccionar el sistema de detección más adecuado hay que tener en cuenta la naturaleza de las moléculas que se van a detectar. Los sistemas de detección pueden ser técnicas ópticas, como la detección por espectrometría UV-vis, detección luminiscente, espectrometría Raman o detectores de índice de refracción; técnicas electroquímicas como la detección amperométrica, conductimétrica o potenciométrica; y otras técnicas de detección como la espectrometría de masas o la detección por técnicas radioquímicas.

En el caso de la detección por espectrometría UV-vis, el detector está compuesto por una lámpara de deuterio o tungsteno que produce una luz blanca sobre un monocromador que selecciona la longitud de onda adecuada produciendo una luz monocromática que se enfoca sobre la ventana de detección. La luz que atraviesa la muestra se recoge en un fotodiodos.

El rango del detector comprende entre 190 y 800nm en el equipo empleado. Recordemos que la parte ultravioleta comprende desde los 190 a los 350nm aproximadamente y la visible desde 350 hasta los 800nm.

El detector de diodos array (DAD) emite una luz blanca que atraviesa primero la muestra y después el monocromador. De este modo, se pueden obtener cromatogramas a distintas longitudes de onda con una sola inyección de muestra, pudiendo seleccionar longitudes de onda distintas para cada analito a estudio.

Al seleccionar la absorbancia óptima, no siempre coincidirá con la absorbancia máxima del soluto, ya que habrá que tener en cuenta las interferencias que se puedan crear por otras sustancias presentes en la matriz, o porque se tome como una señal identificativa y excluyente propia de la sustancia. Se deberá evitar siempre medir a longitudes de onda cercanas a 190 nm.

3.1.2. Proceso de elución cromatográfica

La elución cromatográfica consiste en introducir la muestra junto con la fase móvil en la cabeza de la columna. A continuación se empieza a adicionar la fase móvil de forma continuada arrastrando de esta manera la muestra a través de la columna cromatográfica.

A partir de este momento, el analito que tenga mayor interacción con la fase estacionaria se desplazará más lentamente. En el caso ideal, cada analito tendrá una velocidad distinta de elución y al llegar al extremo de la columna, pasarán de forma individual por el detector. Los datos se reflejarán en un cromagrama donde cada banda o pico cromatográfico corresponderá a cada analito (Figura 3.2).

La distribución desigual de los analitos entre ambas fases y por lo tanto la diferente velocidad de elución es la principal razón de la separación cromatográfica.

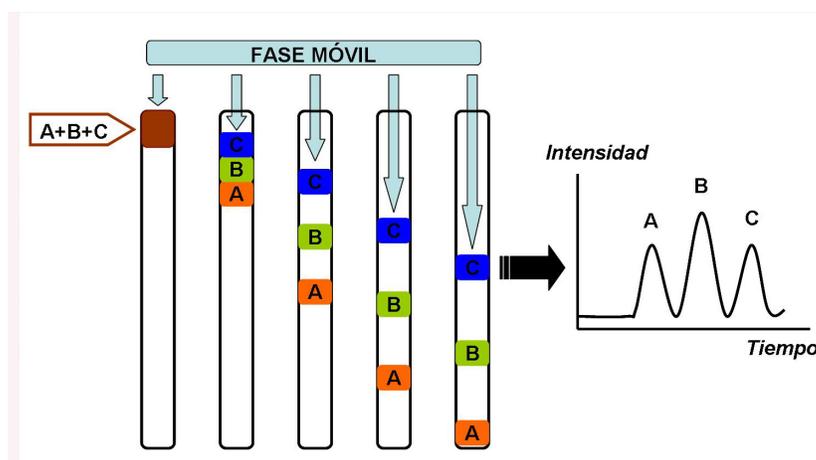


Figura 3.2: Esquema del proceso de elución cromatográfica

3.1.3. El cromatograma y su significado

Los componentes de la muestra que han sido eluidos por la fase móvil, atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades debido a las posibles interacciones entre

estos y dicha fase estacionaria. Desde ahí se dirigen al detector siguiendo una distribución gaussiana que se recoge en forma de curva. Dichas curvas se conocen como picos cromatográficos y su conjunto más la línea base se denomina cromatograma. El cromatograma es la representación gráfica de la respuesta del sistema de detección y ofrece información cualitativa y cuantitativa de la muestra (Figura 3.3).

La información cualitativa se obtiene a partir del *tiempo de retención* (t_R) de cada pico del cromatograma. Los picos cromatográficos son identificados por su tiempo de retención (t_R), que es el tiempo que tarda un analito en llegar al detector desde el comienzo del análisis.

El *tiempo muerto* (t_M) es el tiempo que tarda un compuesto no retenido en llegar al detector.

El *tiempo de retención corregido* (t'_R) es el tiempo que ha transcurrido desde el tiempo muerto, hasta el tiempo de retención del analito.

$$t'_R = t_R - t_M$$

La información cuantitativa se obtiene a partir del área o altura de cada pico que es proporcional a la cantidad de analito. Esto nos permite establecer una curva de calibrado con cantidades conocidas de componente y así poder determinar la cantidad de componente en una muestra problema.

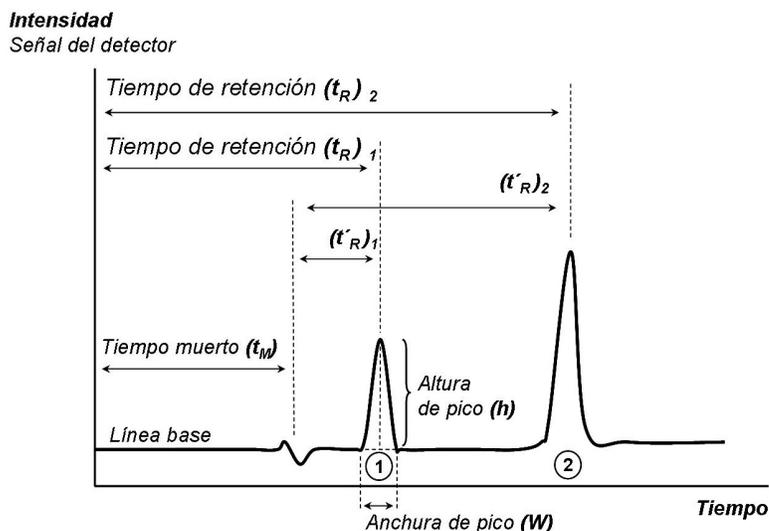


Figura 3.3: Parámetros que definen un cromatograma

3.1.4. Parámetros de la calidad de la separación

La resolución (R_S)

La resolución nos da una medida cuantitativa de la capacidad de la columna para separar dos analitos. Se basa en la relación entre la distancia que hay entre los ápices de los picos y la anchura de los mismos. Se define como:

$$R_S = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B}$$

Factor de retención

La retención en cromatografía líquida se mide usualmente mediante el denominado factor de retención (K) definido como:

$$K = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{t'_R}{t_M}$$

Donde:

t_R : tiempo de retención

t_M : tiempo muerto

t'_R : tiempo de retención corregido

Eficacia de la columna cromatográfica

Es la capacidad que posee una columna para originar picos de buenas características cromatográficas. La *eficacia* se ve afectada por el grado de ensanchamiento de pico que experimenta un componente a través de la columna y viene determinado por la altura de plato (H) y el número de platos teóricos (N).

El concepto de plato teórico se define como la porción del lecho cromatográfico en la que se alcanza el equilibrio de distribución entre los analitos con la fase móvil con la fase estacionaria.

Para determinar la eficacia de la columna se calcula el número de platos teóricos (N) y la altura equivalente de plato teórico (H) utilizando las siguientes ecuaciones desarrolladas por Foley y Dorsey [Foley y Dorsey, 1983].

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

Donde:

W: Anchura de pico

$$H = \frac{L}{N} = \frac{L \cdot W^2}{16t_R^2}$$

Donde:

L: Longitud de la columna

H: Altura equivalente de plato teórico

3.2. Desarrollo del método analítico para la identificación de agentes colorantes por cromatografía líquida de alta resolución

3.2.1. Condiciones experimentales preliminares

Una vez recopilada la información bibliográfica, eran pocos los métodos empleados para la identificación de colorantes mediante HPLC-DAD e inexistentes

los que se habían aplicado para la identificación de los colorantes seleccionados en este trabajo en manuscritos. En la mayoría de ellos, o bien se presentaban aplicaciones en fibras textiles, o se centraban en la identificación de sus cromóforos partiendo del origen natural. Generalmente las series de colorantes seleccionados para estos estudios pertenecía a una misma clase, por lo que el comportamiento de los analitos solía ser muy similar.

La selección de la serie de colorantes objeto de este estudio presenta variedad en la tipología de sus analitos, un factor a tener en cuenta y que complicará la selección de las variables experimentales que definan el método.

Partimos por tanto del método más sencillo con el que se habían conseguido identificar al menos uno de nuestros colorantes. La fase móvil más utilizada era agua y metanol, pero los resultados no fueron nada alentadores.

Así fuimos modificando todos los parámetros. Comenzamos por el tipo de columna, fase móvil, métodos gradientes e isocráticos, pH, temperatura, flujo, modificadores... pero en todos los casos los pigmentos no se retenían y aparecían solapados entre los tres primeros minutos.

Instrumentación

El Cromatógrafo de líquidos empleado para el estudio fue un AGILENT TECHNOLOGIES 1100 Series, equipado con un sistema de desgasificación de fase móvil mediante bomba de vacío, bomba cuaternaria, sistema automático de inyección de muestras con capacidad para 100 viales de 2ml, compartimiento termostatzado para la columna cromatográfica y detector de diodos array.

El programa informático utilizado para el tratamiento de datos y procesamiento de los cromatogramas fue HP ChemStation para LC 3D (Agilent).

La separación cromatográfica fue llevada a cabo con una columna Luna $5\mu\text{m}$ NH₂ 100a (250 mm x 4.6 mm i.d., 5 μ partículas) de Phenomenex (Torrance, CA, USA). La columna fue protegida con una precolumna NH₂ amine-aminopropyl (Phenomenex) (4 mm x 3mm d.i.).

Acondicionamiento de la columna

Al comienzo de cada sesión de trabajo con el cromatógrafo, es necesario limpiar y acondicionar la columna ya que es muy posible que se retengan impurezas de días anteriores que den lugar a errores.

Para mantener en buenas condiciones una columna, el interior debe haber quedado con una disolución de agua con al menos un 25 % de disolvente orgánico para evitar que el gel de sílice se seque o que aparezcan sustancias de degradación.

Al iniciar la sesión de trabajo, se pasa lentamente el mismo tipo de disolución en la que permanece guardada variando lentamente las condiciones hasta llegar a las condiciones de la fase móvil del método a emplear para evitar cambios bruscos de presión y tipo de disolventes. En algunas ocasiones es conveniente hacer un prelavado con disolvente orgánico antes de iniciar la sesión de trabajo.

Al finalizar, y después de realizar un método de limpieza exhaustivo que elimine impurezas y restos de muestras inyectadas, la columna debe quedar rellena con una disolución de agua y al menos un 25 % de disolvente orgánico prolongando así la vida de la columna y asegurando la reproducibilidad de los datos.

Experimental

En las tablas 3.1 y 3.2 se presenta una relación de los métodos que se utilizaron a priori hasta encontrar un método que comenzaba a ser efectivo.

Columna	Fase móvil	pH	T ^a (°C)	Flujo (ml/min)	Programa
C-18	A: SDS 100mM 95 % B:metOH 5 %	4	40°C	0.9 μ l	Isocrático
Sin columna	A: SDS 100mM 95 % B:metOH 5 %	4	40°C	0.9 μ l	Isocrático
C-18	A: SDS 100mM 95 % B: 1-prop 5 %	4	40°C	0.9 μ l	Isocrático
C-8	A: SDS 100mM 95 % B: 1-prop 5 %	4	40°C	0.6 μ l	Isocrático
C-18	A: agua milli-Q 40 % B: SDS 100 mM C: 1-prop 5 %	4	40°C	0.9 μ l	Isocrático
C-18	A: agua milli-Q 45 % B: SDS 100 mM 40 % C: 1-prop 15 %	4	40°C	0.9 μ l	Isocrático
NH ₂	A: agua milli-Q 45 % B: SDS 100 mM 40 % C: 1-prop 15 %	4	40°C	0.9 μ l	Isocrático
NH ₂	A: SDS 100mM 95 % B: MetOH 5 %	4	40°C	0.9 μ l	Isocrático
NH ₂	A: SDS 100mM 95 % B: 1-prop 5 %	4	40°C	0.9 μ l	Isocrático

Cuadro 3.1: Relación de métodos ensayados. Columnas: LiChrospher 100, C-8, 5 μ l, 125 x 4 mm; LiChrospher 100, C-18, 5 μ l, 250 x 4 mm; Phenomenex Luna 5 μ m, 250 x 4.6 mm.

Columna	Fase móvil	pH	T ^a (°C)	Flujo (ml/min)	Programa
NH ₂	A: SDS 100mM 95 % B: MetOH 5 %	4	40°C	0.9μl	Isocrático
C-18	A: Agua milli-Q B: AcN	4	38°C	0.9μl	min 1: 5 % B min 40: 95 % B
NH ₂	A: SDS 100mM 95 % B: MetOH 5 %	4	40°C	0.9μl	Isocrático
NH ₂	A: SDS 100mM 95 % B: MetOH 5 %	7	40°C	0.9μl	Isocrático
NH ₂	A: SDS 100mM 95 % B: MetOH 5 %	9	40°C	0.9μl	Isocrático
NH ₂	A: SDS 10mM 80 %	2.5	30°C	0.9μl	Isocrático

Cuadro 3.2: Relación de métodos ensayados. Columnas: LiChrospher 100, C-8, 5μl, 125 x 4 mm; LiChrospher 100, C-18, 5μl, 250 x 4 mm; Phenomenex Luna 5μm, 250 x 4.6 mm.

Cuando se empleó como fase móvil agua (A) y metanol (B) usando una columna C-8, C-18 y NH₂, los picos cromatográficos de los colorantes aparecían solapados en los 12 primeros minutos (Figura 3.4). Usando agua (A) y acetonitrilo (B) como fase móvil algunos colorantes no era eluidos con cualquiera de las fases estacionarias estudiadas (Figura 3.5). Cuando la fase móvil fue SDS con 0,1 % de TFA (A) y acetonitrilo (B), en las columnas C-8 y C-18 los picos cromatográficos de los colorantes aparecen solapados durante los tres primeros minutos excepto el ácido gamboico (t_R 42 min). Sin embargo, con la columna NH₂, la resolución de los picos cromatográficos fue aceptable y todos los colorantes pueden ser identificados (individualmente y mezclas) (Figura 3.6). Por esta razón, la mezcla de disolventes elegidos como fase móvil fue SDS y acetonitrilo, como fase estacionaria una columna NH₂.

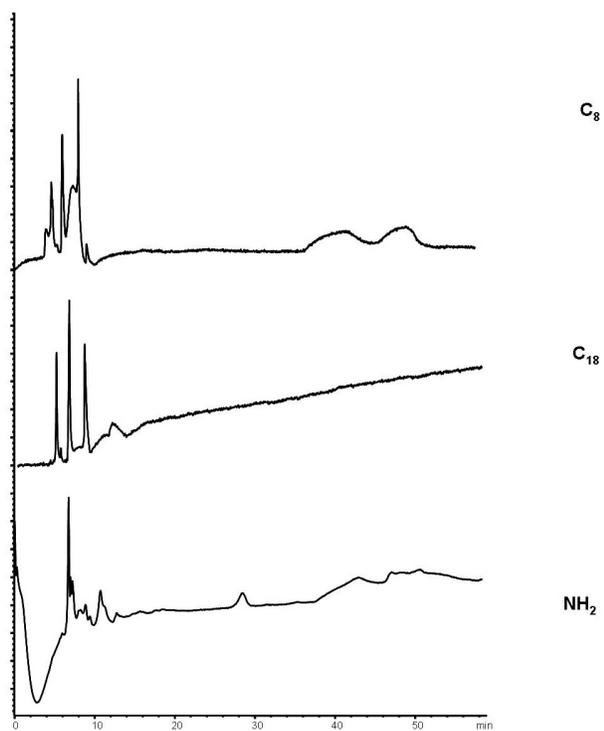


Figura 3.4: Estudio de la fase móvil. A: Agua milli-Q; B: Metanol. Programa gradiente min 1 A: 95 %; min 45 A: 5 %.

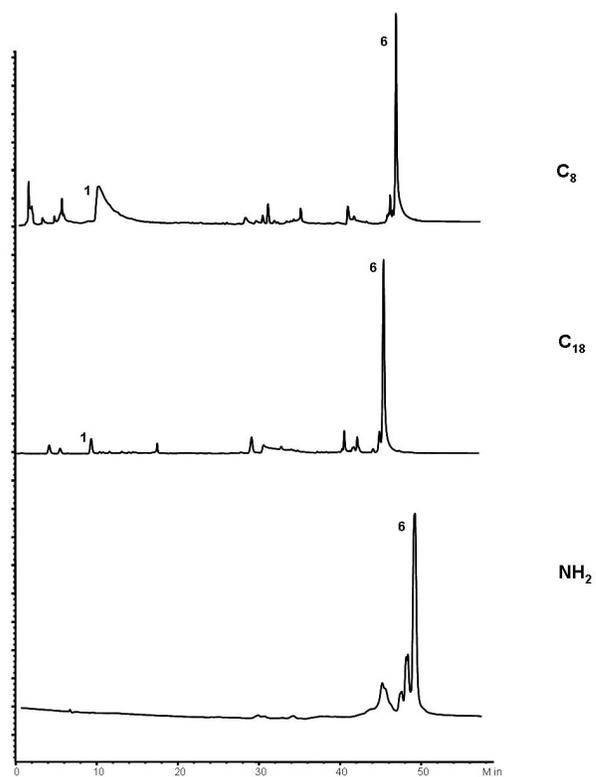


Figura 3.5: Estudio de la fase móvil. A: Agua milli-Q; B: Acetonitrilo. Programa gradiente min 1 A: 95 %; min 45 A: 5 %. (1) ácido carmínico; (2) indigotín; (3) alizarín; (4) crocetín; (5) purpurín; (6) ácido gamboico.

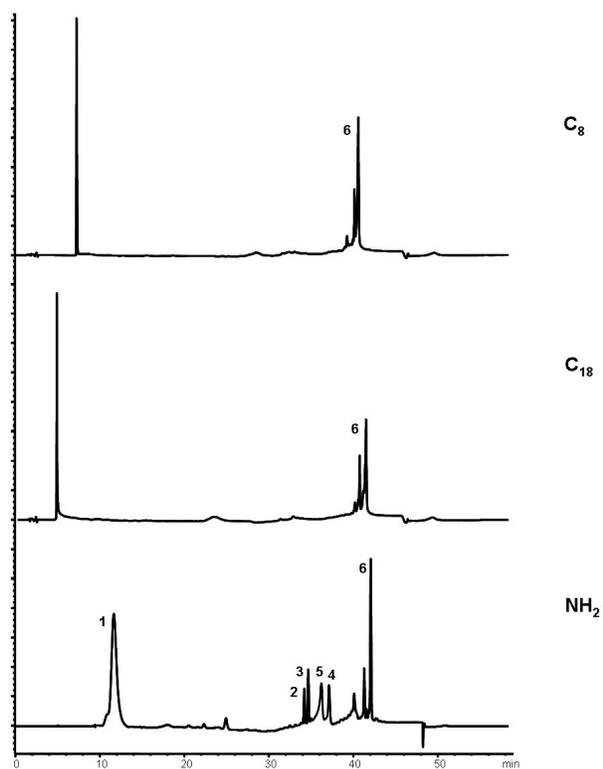


Figura 3.6: Estudio de la fase móvil. A: SDS; B: Acetonitrilo. Programa gradiente min 1 A: 95 %; min 45 A: 5 %. (1) ácido carmínico; (2) indigotín; (3) alizarín; (4) crocetín; (5) purpurín; (6) ácido gamboico.

Teniendo en cuenta los ensayos anteriores, se seleccionaron las siguientes condiciones experimentales iniciales para optimizar el método cromatográfico resumidas en la tabla 3.3.

Columna	Phenomenex, Luna 5u NH ₂ 250x4.60mm
Fase móvil	A: Acetonitrilo; B: SDS 40mM
Gradiente	min 1: 5 % A, 95 % B; min 40 95 % A, 5 % B
Flujo	0.6 ml/min
Temperatura	35°C
Volumen de inyección	20 μ l
Longitudes de onda del detector	[190-800nm]

Cuadro 3.3: Condiciones experimentales iniciales para la optimización del método cromatográfico.

3.2.2. Optimización de las variables experimentales implicadas en el proceso cromatográfico

Acondicionamiento de la columna durante el estudio de optimización de las variables experimentales

La columna se guarda con agua/acetoneitrilo 1:1 (v/v) para que el gel de sílice del interior permanezca en condiciones óptimas. Para evitar cambios bruscos de presión y tipo de disolventes, se comienza pasando agua y acetoneitrilo en la misma proporción en la que se guardó incrementando el flujo lentamente y manteniéndolo bajo (0,6 ml/min).

Después se va incrementando la proporción de acetoneitrilo hasta llegar a un 100 % para retirar posibles impurezas. Se mantienen estas condiciones durante 10 minutos y se vuelve a incrementar la proporción de agua hasta un 95 % para eliminar la mayoría de acetoneitrilo que, si entrara en contacto directo con el SDS a proporciones muy elevadas, habría peligro de precipitación en el interior de la columna. Se mantiene en estas condiciones otros 10 minutos. Para concluir se va cambiando progresivamente (de 5 en 5 %) el agua por SDS hasta llegar a las condiciones iniciales del método. Así se mantendrá durante 40 minutos para acondicionar la columna o hasta que las señales de presión y del detector sean estables.

Finalizada la sesión de trabajo, la columna se vuelve a limpiar esta vez siguiendo el orden inverso del proceso de limpieza anteriormente descrito. Así se guardará

Disolvente orgánico	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gambóico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
Metanol	1309	820	54433	36141	88730	54072
1-propanol	1322	4613	52371	4179	0	0
Acetonitrilo	11532	355531	411169	32847	206949	236678

Cuadro 3.4: Influencia del disolvente orgánico sobre el número de platos teóricos (N)

la columna con acetonitrilo:agua 1:1 (v/v) hasta la próxima sesión.

Influencia del disolvente orgánico en la fase móvil

Con este estudio se pretende seleccionar el disolvente orgánico adecuado que modifique la fase móvil para conseguir la mejor resolución de los agentes colorantes. Para ellos se han seleccionado, de entre los distintos disolventes orgánicos de uso frecuente en cromatografía líquida de alta resolución, aquellos más empleados para el análisis de colorantes por esta técnica: metanol, 1-propanol y acetonitrilo. Para realizar este estudio se prepararon tres recipientes de la fase móvil con cada uno de los disolventes seleccionados. El estudio se llevó a cabo inyectando en todos los casos un volumen de $20\mu\text{l}$ de disolución patrón en una concentración de 100 mg/l de todos los agentes colorantes excepto el indigotín que estaba en una concentración de 200 mg/l en las condiciones experimentales indicadas en la tabla 3.3 pero con las distintas fases móviles preparadas.

En las tablas 3.4 y 3.5 y figuras 3.7 y 3.8 se pueden ver los resultados obtenidos.

Disolvente orgánico	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
Metanol	4.362	7.83	8.48	8.23	7.91	8.01
1-propanol	3.79	8.48	8.91	8.67	0	0
Acetonitrilo	9.65	30.39	37.65	32.46	30.35	33.41

Cuadro 3.5: Influencia del disolvente orgánico en la fase móvil sobre el factor de retención (K).

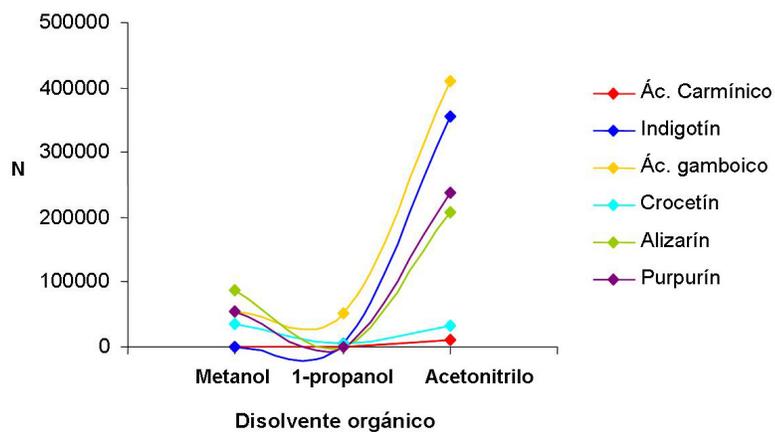


Figura 3.7: Influencia del modificador orgánico sobre el número de platos teóricos (N)

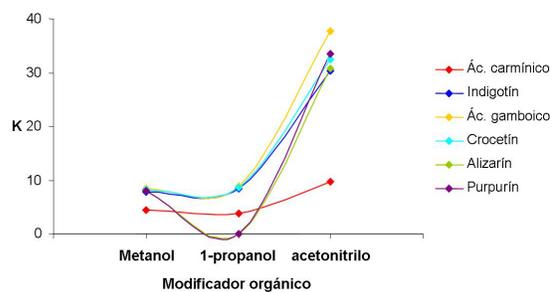


Figura 3.8: Influencia del disolvente orgánico en la fase móvil sobre el factor de retención (K).

Como se puede observar en las tablas y gráficas, utilizando como disolvente orgánico acetonitrilo en la fase móvil, conseguimos un mayor factor de retención y eficacia de la columna cromatográfica.

Influencia del pH

Para realizar el estudio de la influencia del pH de la fase móvil, en primer lugar se establecieron unos límites tanto de acidez como basicidad dentro de los márgenes que propone el fabricante de la columna, en este caso entre 1.5 y 11. El pH fue ajustado potenciométricamente al valor deseado agregando pequeñas cantidades de HCl 0,1 M ó NaOH 0,1 M.

El estudio se llevó a cabo inyectando, en todos los casos, un volumen de $20\mu\text{l}$ de disolución patrón en una concentración de 100 mg/l de todos los agentes colorantes excepto de indigotín que estaba en una concentración de 200 mg/l en las condiciones experimentales indicadas en la tabla 3.3.

En la tabla 3.6, 3.7 y figura 3.10, 3.9 se presentan los resultados obtenidos del factor de retención y la eficacia de la columna a distintos valores de pH.

pH	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
2	0	106576	322294	36119	96652	160762
2.3	11532	355531	411164	32847	187251	236678
3.5	174130	250296	322300	36972	163803	116410
5	151707	163329	322408	57402	131062	90331
6.5	66832	40344	275145	53948	163759	149753
8	0	10447	330862	48171	140305	132650
9.5	0	9196	0	50369	112425	0
11	0	8028	0	38524	86740	0

Cuadro 3.6: Influencia del pH sobre el número de platos teóricos (N)

pH	Á. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
2	0	6.374	7.659	5.990	5.662	5.812
2.3	1.840	5.641	7.332	5.812	5.586	6.134
3.5	1.189	6.406	7.714	6.006	5.843	5.697
5	1.134	5.969	7.625	6.186	5.752	6.195
6.5	1.003	3.677	7.580	6.198	5.890	6.551
8	0	3.035	7.683	6.264	5.959	6.718
9.5	0	2.339	0	6.302	5.689	0
11	0	11.689	0	32.355	28.954	0

Cuadro 3.7: Influencia del pH sobre el factor de retención (K)

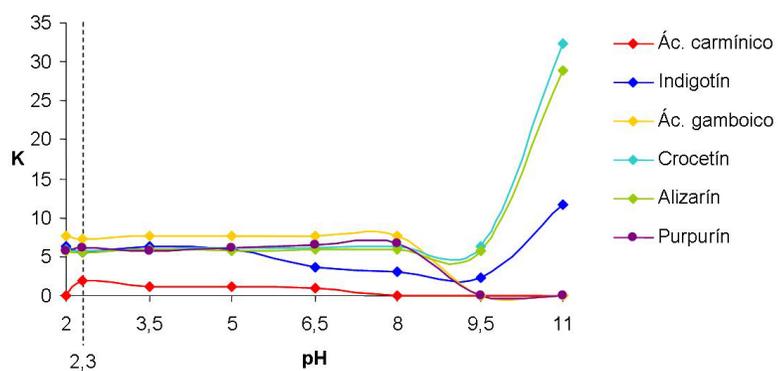


Figura 3.9: Influencia del pH frente al factor de retención (K)

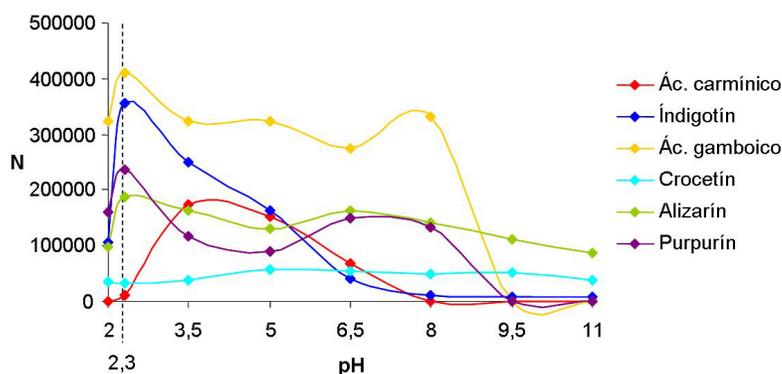


Figura 3.10: Influencia del pH frente al número de platos teóricos (N)

De los resultados obtenidos se observa que la eficacia de la columna cromatográfica indicado por el número de platos teóricos (N) es mayor a pH 2.3 para todos los colorantes excepto para el ácido carmínico y el crocetín, cuyo máximo estaba a pH 3.5 y 5 respectivamente, pero el valor del número de platos teóricos para pH 2.3 era aceptable para ambos colorantes. Por lo tanto, el valor de pH óptimo para trabajar es pH 2.3. Para mantener el pH óptimo de trabajo de la fase móvil se añadió fosfato sódico en una concentración de 10 mM.

Influencia de la concentración de SDS

Para realizar el estudio de la influencia de la concentración de SDS como fase móvil, se prepararon 4 disoluciones como fase móvil con concentraciones de 20, 40, 60 y 80 mM con fosfato sódico 10 mM a pH 2.3. Para preparar estas disoluciones se añadieron en los matraces aforados de 250 ml las cantidades apropiadas de SDS de una disolución madre 0.25 M junto con el volumen adecuado de una disolución de fosfato sódico para obtener una concentración 10 mM a pH 2.3. El intervalo seleccionado fue entre 20mM y 80mM porque subir la concentración hasta 100mM podría ocasionar problemas de precipitado por la mezcla elevada con el modificador orgánico. El estudio se llevó a cabo inyectando en todos los casos un volumen de 20 μ l de disolución patrón en una concentración de 100 mg/l de todos los agentes

colorantes excepto el indigotín que estaba en una concentración de 200 mg/l en las condiciones experimentales indicadas en la tabla 3.3 pero con las distintas fases móviles preparadas.

SDS (mM)	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
20	2741	327961	640912	64922	363736	245036
40	11532	355531	411164	32847	206949	236678
60	1392	7048	55157	16953	19256	86403
80	1487	5320	75384	18843	20898	105422

Cuadro 3.8: Número de platos teóricos (N) a distintas concentraciones de SDS.

SDS (mM)	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crotetín	Alizarín	Purpurín
20	6.810	22.02	27.34	23.57	22.386	24.237
40	8.828	21.877	27.828	22.386	21.789	23.684
60	5.584	18.388	26.236	23.396	21.373	22.617
80	4.461	17.812	25.046	19.168	17.681	20.07

Cuadro 3.9: Factor de retención (K) a diferentes concentraciones de SDS.

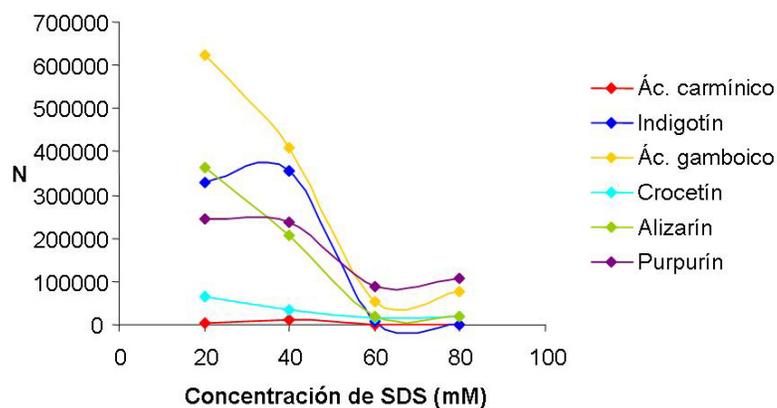


Figura 3.11: Influencia de la concentración de SDS sobre el número de platos teóricos (N)

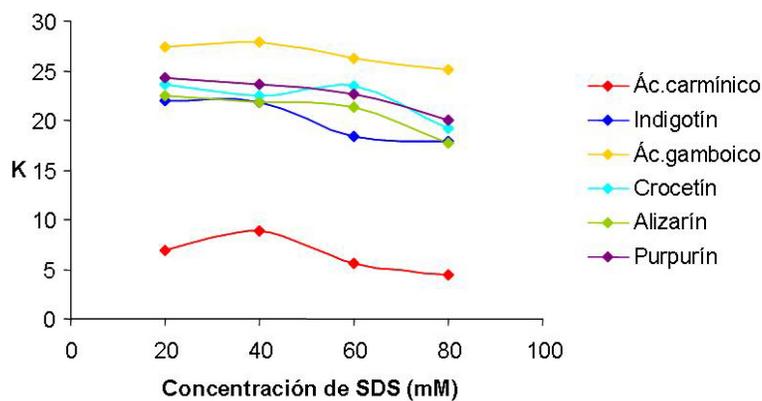


Figura 3.12: Influencia de la concentración de SDS sobre el factor de retención (K)

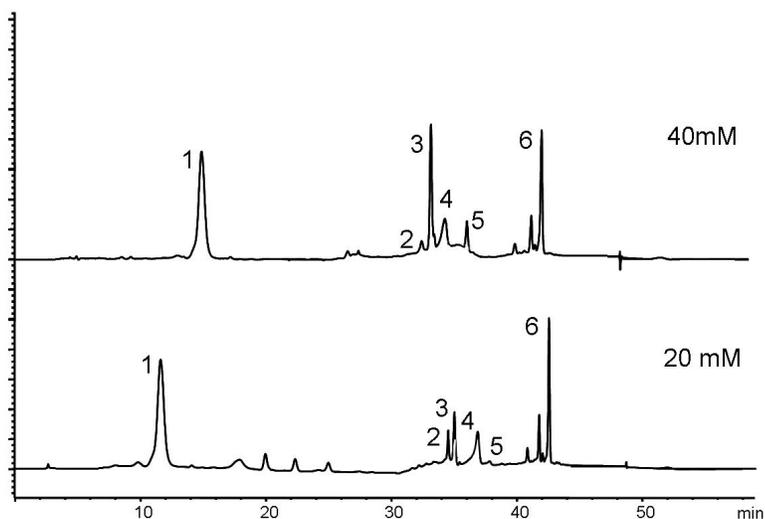


Figura 3.13: Cromatogramas del estudio de la concentración de SDS en la fase móvil.

(1) ácido carmínico; (2) indigotín; (3) alizarín; (4) crocetín; (5) purpurín; (6) ácido gamboico.

Como se observa en la tablas 3.8, 3.9 y las figuras 3.11, 3.12, al aumentar la concentración de SDS, el número de platos teóricos (N) tiende a disminuir excepto para el ácido carmínico (pico n° 1) y el indigotín (pico n° 2) que tienen el número de platos teóricos (N) mayor para una concentración de SDS igual a 40 mM. La separación y simetría de los picos cromatográficos es más favorable usando SDS 40 mM que SDS 20 mM. Destacamos el pico cromatográfico del purpurín (pico n° 5) cuya señal es menor, tenderemos a favorecer la mejora de este pico cromatográfico. Por lo tanto, después del estudio comparativo entre todos los parámetros estudiados y comparando los cromatogramas (Figura 3.13), llegamos a una situación de compromiso donde ninguno de los agentes colorantes se ve perjudicado y seleccionamos la concentración de SDS 40 mM para la fase móvil.

Elección de un agente reductor de cola e influencia de su concentración

Los picos cromatográficos presentaban asimetrías. La adición de disolventes ácidos o básicos elimina la asimetría de los picos cromatográficos porque minimiza la interacción de los analitos con los grupos silanoles de la columna de sílice. Por ello se adicionó el ácido trifluoroacético. Se seleccionó el ácido trifluoroacético (TFA) porque es un ácido volátil y la experiencia ha demostrado que los aditivos volátiles evitan la posible precipitación de sales dentro del sistema cromatográfico reduciendo la efectividad de la bomba de mantenimiento de los disolventes hasta un 50 % [Snider y col., 1998]. Por ello, se añade a la fase móvil para que actúe como reductor de cola y mejore la simetría de los picos cromatográficos (Tabla 3.10). Dicha mejora de simetría de los picos cromatográficos, al añadir ácido trifluoroacético, se comprobó calculando el factor de simetría para cada pico cromatográfico sin añadir el ácido y añadiendo el ácido a la fase móvil. Los resultados se presentan en la tabla 3.10. Podemos comprobar que efectivamente al añadir ácido trifluoroacético el factor de simetría tiene un valor próximo a 1 en todos los casos, lo que nos indica que el pico cromatográfico es simétrico. Se estudió la influencia de la concentración del ácido trifluoroacético en la fase móvil. Para este fin se preparó una serie de matraces de 250 ml que contenían cantidades iguales de fosfato sódico 10 mM a pH 2.3, de SDS 40 mM y cantidades diferentes de ácido trifluoroacético para obtener finalmente concentraciones de 0.1, 0.2, y 0.3 %. Se inyectaron en todos los casos un volumen de $20\mu\text{l}$ de disolución patrón en una concentración de 100 mg/l de todos los agentes colorantes excepto de indigotín, que estaba en una concentración de 200 mg/l bajo las condiciones experimentales indicadas en la tabla 3.3 pero con las diferentes fases móviles preparadas. Los resultados se presentan en las tablas 3.11 y 3.12, y en las figuras 3.14 y 3.15.

%TFA	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
0.0	0.5	0.3	1.2	1.6	0.3	0.2
0.1	1.3	0.8	1.1	0.9	0.9	0.9

Cuadro 3.10: Factos de simetría de los picos cromatográficos de los agentes colorantes con y sin reductor de cola.

% TFA	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
0.0	5897	242888	607378	52580	329625	221081
0.1	15224	299742	623059	53490	321681	215666
0.2	2481	342957	562166	62843	307028	225327
0.3	41787	304533	548164	64053	299868	214803

Cuadro 3.11: Influencia de la concentración del ácido trifluoroacético sobre el número de platos teóricos (N)

% TFA	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
0.0	11.437	24.996	30.973	26.610	25.307	27.392
0.1	2.679	6.648	8.416	7.132	6.745	7.358
0.2	1.456	5.968	7.599	6.403	6.070	6.622
0.3	3.007	8.037	10.600	8.608	8.171	8.887

Cuadro 3.12: Influencia de la concentración del ácido trifluoroacético sobre el factor de retención (K)

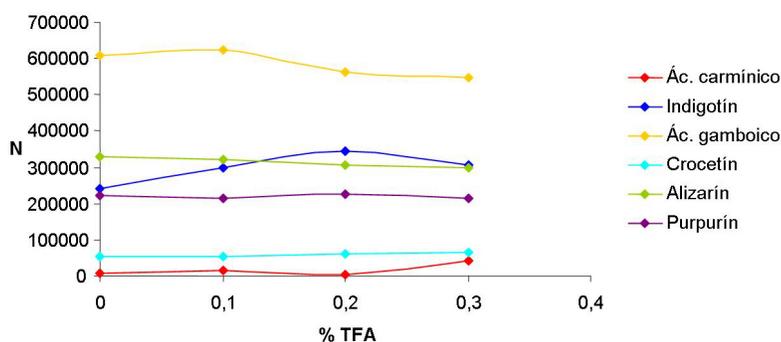


Figura 3.14: Influencia del ácido trifluoroacético sobre el número de platos teóricos (N)

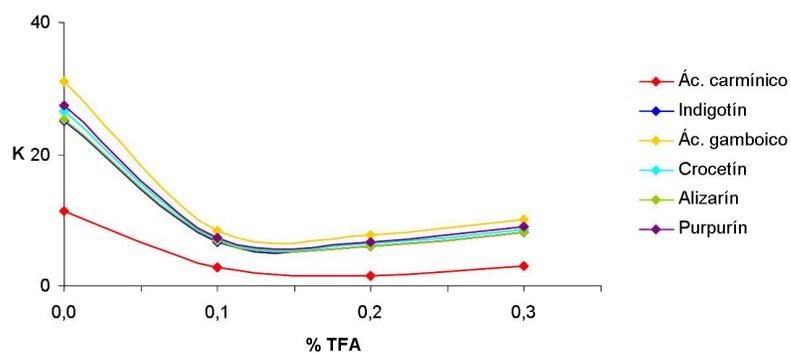


Figura 3.15: Influencia del ácido trifluoroacético sobre el factor de retención (K)

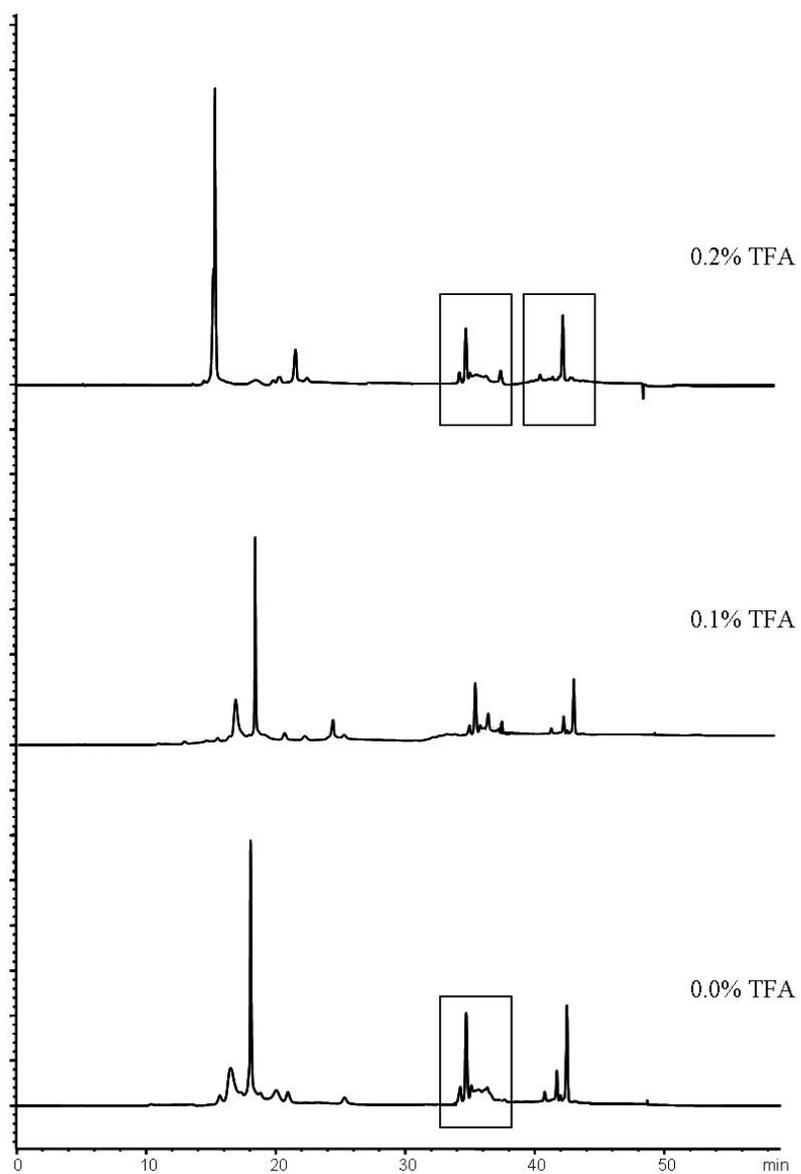


Figura 3.16: Influencia de la concentración de ácido trifluoroacético. Condiciones: fase móvil A: AcN, B: SDS 40mM; pH 2.3; T^a 35°C.

Se observa que la proporción de ácido trifluoroacético añadido a la fase móvil no afecta de manera significativa a la eficacia de la columna cromatográfica. Pero si observamos los cromatogramas obtenidos a las distintas concentraciones de TFA mostrados en la figura 3.16, concentraciones superiores o inferiores de 0.1 % provocaban el solapamiento de los picos cromatográficos. Se seleccionó una concentración de 0.1 % de ácido trifluoroacético como concentración óptima del reductor de cola añadido a la fase móvil.

Influencia de la temperatura

La temperatura actúa directamente sobre la viscosidad de la fase móvil. A mayor temperatura conseguimos que la viscosidad sea menor, y por tanto, la presión del sistema, lo que permite trabajar a flujos más altos y con concentraciones más altas de SDS.

Para realizar este estudio se varió la temperatura de la columna usando en todos los casos la misma fase móvil compuesta por acetonitrilo / SDS 40 mM, 10 mM de fosfato de sodio a pH 2.3 y 0.1 % de TFA. El estudio se llevó a cabo inyectando en todos los casos un volumen de 20 μ l de disolución patrón en una concentración de 100 mg/l de todos los agentes colorantes excepto de indigotín que estaba en una concentración de 200 mg/l en las condiciones experimentales indicadas en la tabla 3.3 pero con una fase móvil compuesta por acetonitrilo / SDS 40 mM, 10 mM de fosfato de sodio a pH 2.3 y 0.1 % de TFA. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3.13 y 3.14 y en las figuras 3.17 y 3.18.

Tª(°C)	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
25	25075	347566	428590	74777	280473	220358
30	12758	350024	466185	66723	312630	196953
35	13885	389878	534510	55531	322100	226092
40	14920	378870	619636	38098	317056	232510

Cuadro 3.13: Influencia de la temperatura sobre el número de platos teóricos (N)

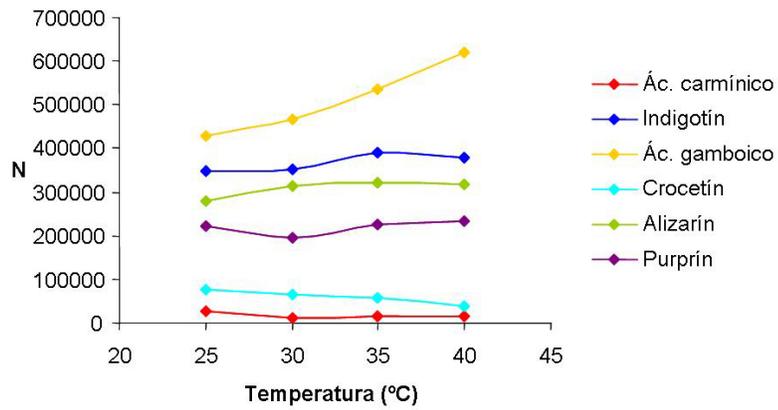


Figura 3.17: Influencia de la temperatura sobre el número de platos teóricos (N)

Tª(°C)	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
25	2.68	15.337	19.013	13.630	15.659	17.093
30	2.84	5.300	7.113	6.045	5.300	6.270
35	2.336	5.505	7.008	5.925	5.595	6.101
40	1.087	5.704	7.278	6.130	5.778	6.296

Cuadro 3.14: Influencia de la temperatura sobre el factor de retención (K)

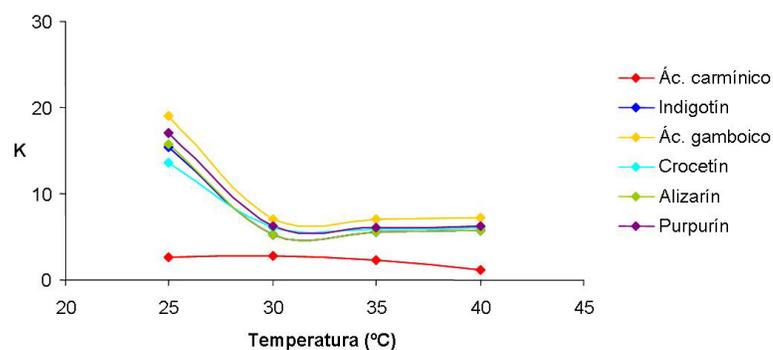


Figura 3.18: Influencia de la temperatura sobre el factor de retención (K)

T ^a (°C)	Presión (bar) [mínimo - máximo]
25	[57.0-57.1]
30	[53.3-55.4]
35	[50.5-52.2]
40	[47.6-48.8]

Cuadro 3.15: Presiones máximas y mínimas obtenidas durante el estudio de la influencia de la temperatura

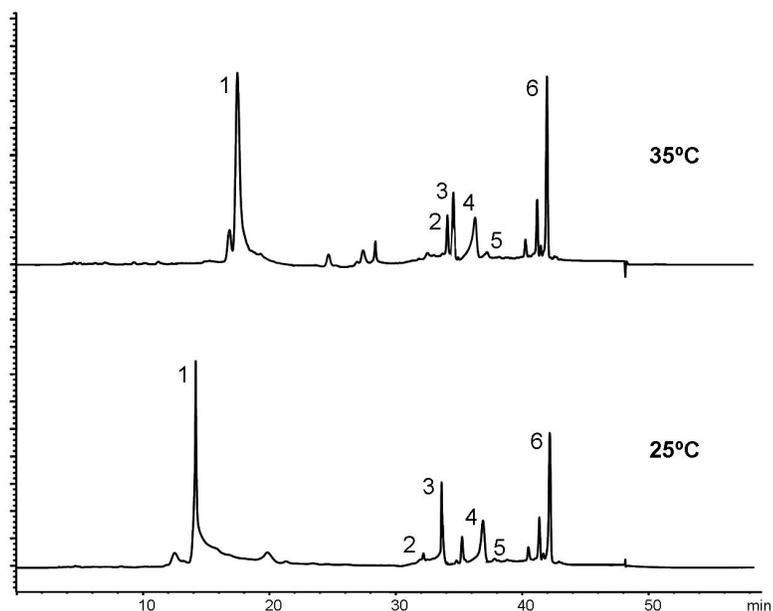


Figura 3.19: Cromatogramas del estudio de la influencia de la temperatura. Condiciones: fase móvil: A:AcN, B: SDS 40mM + 0.1 % TFA; pH 2.3. (1) ácido carmínico; (2) indigotín; (3) alizarín; (4) crocetín; (5) purpurín; (6) ácido gamboico.

Como se observa, al aumentar la temperatura disminuye la presión del sistema (Tabla 3.15) y el factor de retención, mientras que la eficacia no sufre variaciones significativas excepto para el ácido gamboico (pico n° 6). Podemos decir, que a 35°C hay un máximo relativo para cada agente colorante. Si comparamos los cromatogramas obtenidos a 25 y 35°C de la figura 3.19, el cromatograma obtenido a 35°C presenta mejor morfología analítica. Teniendo en cuenta todos los parámetros se seleccionó 35°C como temperatura óptima de trabajo.

Influencia de flujo de la fase móvil

Se hace un estudio de flujo de la fase móvil para ver las diferencias en tiempo de retención y cómo afecta a las áreas de los picos cromatográficos. A mayor volumen de flujo la presión también aumenta (Tabla 3.18), por lo que será otro parámetro a tener en cuenta ya que no se debe trabajar en unas condiciones de presión excesivamente alta que dañarían la columna cromatográfica.

Para realizar este estudio se varió el flujo de la fase móvil usando en todos los casos la misma fase móvil compuesta por acetonitrilo / SDS 40 mM, 10 mM de fosfato de sodio a pH 2.3 y 0.1% de TFA a una temperatura de trabajo de 35°C. El estudio se llevó a cabo inyectando en todos los casos un volumen de 20 μ l de disolución patrón en una concentración de 100 mg/l de todos los agentes colorantes excepto el indigotín que estaba en una concentración de 200 mg/l en las condiciones experimentales indicadas en la tabla 3.3, con una fase móvil compuesta por acetonitrilo / SDS 40 mM, 10 mM de fosfato de sodio a pH 2.3 y 0.1% de TFA pero modificando el flujo del gradiente. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3.16 y 3.21, y en las figuras 3.20 y 3.21.

Flujo (ml/min)	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
0.4	1151.56	287.554	1492.174	941.140	1361.034	399.679
0.6	1258.06	188.558	912.648	670.402	932.169	306.838
0.8	703.76	20.794	1062.291	525.702	773.644	236.526
1	745.77	40.415	871.094	461.102	55.186	136.404

Cuadro 3.16: Valores de la influencia de flujo sobre el área de los picos cromatográficos

Flujo (ml/min)	Ác. carmínico	Indigotín	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
0.4	10344	127972	287727	21954	181766	198160
0.6	1702	380255	576268	57705	307955	221192
0.8	5917	178129	274794	87647	253923	383045
1	298	83392	270214	117147	222615	434602

Cuadro 3.17: Influencia del flujo de la fase móvil sobre el número de platos teóricos (N)

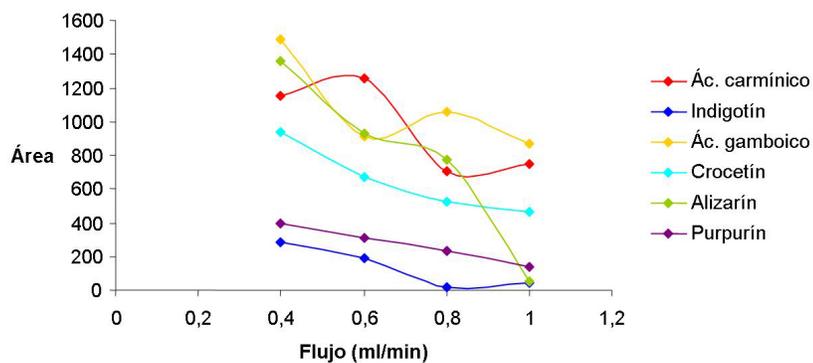


Figura 3.20: Influencia del flujo frente al área de los picos cromatográficos

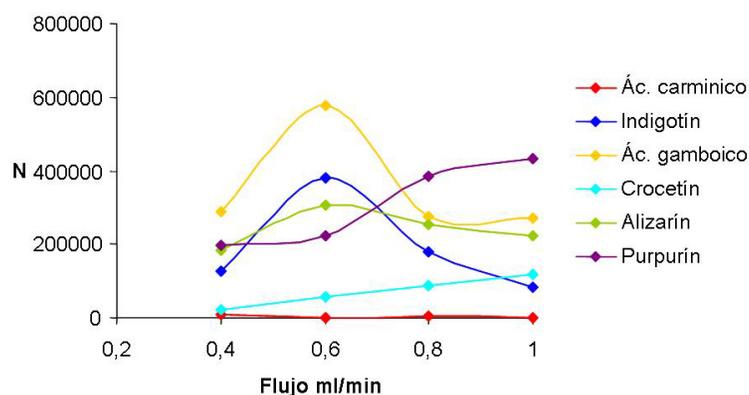


Figura 3.21: Influencia del flujo de la fase móvil sobre el número de platos teórico (N)

Flujo	Presión (bar)
(ml/min)	[mínimo-máximo]
0.4	[33.7-50.6]
0.6	[50.5-50.7]
0.8	[50.4-67.4]
1	[50.5-85.3]

Cuadro 3.18: Presiones máximas y mínimas obtenidas durante el estudio de la influencia del flujo

Observamos que cuando el flujo empleado era de 0.4 ml/min el área de los picos cromatográficos era mayor para todos los colorantes excepto para el ácido carmínico, pero el tiempo de análisis se alargaba demasiado. A partir de 0,8 ml/min el área disminuía. Observamos también el valor del número de platos teóricos (N) es mayor a un flujo de 0.6 ml/min para todos los casos excepto para el crocetín y purpurín, donde N aumenta en la medida en la que aumenta el flujo. Por lo tanto

se llega a un compromiso entre área, resolución, tiempo de retención y presión (Tabla 3.18) seleccionando un flujo de 0,6 ml/min respetando el gradiente del que se había partido.

Estimación del tiempo muerto

El tiempo muerto se ha estimado para cada experiencia a partir de la primera fluctuación de la línea base, comprobando que era reproducible en condiciones semejantes. El tiempo muerto varía al modificar algunos de los parámetros del análisis.

3.2.3. Resumen de las condiciones óptimas de trabajo

En la tabla 3.19 se presenta las condiciones seleccionadas como óptimas para la identificación mediante cromatografía líquida de alta resolución de los colorantes orgánicos seleccionados. En todos los casos se recurrió a la detección del espectro UV-vis para la identificación.

CONDICIONES ÓPTIMAS DE TRABAJO																																																													
 HPLC	Columna	Phenomenex, Luna 5u NH ₂ 250x4.60mm																																																											
	Fase móvil	A:SDS 40mM+ 1.380g Na H ₂ PO ₄ + 0.1% ác. Trifluoroacético; B: Acetonitrilo																																																											
	pH	2.3																																																											
	Programa gradiente	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Tiempo (min)</th> <th>%AcN</th> <th>%SDS</th> <th>Flujo</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>5</td><td>95</td><td>0.6</td></tr> <tr><td>1</td><td>5</td><td>95</td><td>0.6</td></tr> <tr><td>25</td><td>30</td><td>70</td><td>0.6</td></tr> <tr><td>30</td><td>60</td><td>40</td><td>0.6</td></tr> <tr><td>33</td><td>60</td><td>40</td><td>0.6</td></tr> <tr><td>38</td><td>95</td><td>5</td><td>0.6</td></tr> <tr><td>40</td><td>95</td><td>5</td><td>0.6</td></tr> <tr><td>40.5</td><td>95</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>44</td><td>95</td><td>5</td><td>1</td></tr> <tr><td>47</td><td>5</td><td>95</td><td>0.8</td></tr> <tr><td>55</td><td>5</td><td>95</td><td>0.8</td></tr> <tr><td>55.5</td><td>5</td><td>95</td><td>0.6</td></tr> <tr><td>58.5</td><td>5</td><td>95</td><td>0.6</td></tr> </tbody> </table>				Tiempo (min)	%AcN	%SDS	Flujo	0	5	95	0.6	1	5	95	0.6	25	30	70	0.6	30	60	40	0.6	33	60	40	0.6	38	95	5	0.6	40	95	5	0.6	40.5	95	5	1	44	95	5	1	47	5	95	0.8	55	5	95	0.8	55.5	5	95	0.6	58.5	5	95	0.6
	Tiempo (min)	%AcN	%SDS	Flujo																																																									
0	5	95	0.6																																																										
1	5	95	0.6																																																										
25	30	70	0.6																																																										
30	60	40	0.6																																																										
33	60	40	0.6																																																										
38	95	5	0.6																																																										
40	95	5	0.6																																																										
40.5	95	5	1																																																										
44	95	5	1																																																										
47	5	95	0.8																																																										
55	5	95	0.8																																																										
55.5	5	95	0.6																																																										
58.5	5	95	0.6																																																										
Temperatura	30°C																																																												
Volumen de inyección	20 microlitros																																																												
Detector de Diodos Array	λ (nm)	anch,	Ref ,	anch																																																									
	A: 521	8	700	8																																																									
	B: 294	8	700	8																																																									
	C: 364	8	700	8																																																									
	D: 431	8	700	8																																																									
	E: 250	4	700	8																																																									

Cuadro 3.19: Resumen de las condiciones óptimas de trabajo

3.2.4. Estudio individual de las muestras patrón de agentes colorantes

En las figuras 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26 y 3.27 se muestran los cromatogramas obtenidos en las condiciones óptimas de trabajo inyectando un volumen de $20\mu\text{l}$ de disolución patrón en una concentración de 100 mg/l de todos los agentes colorantes excepto el indigotín que estaba en una concentración de 200 mg/l , junto con el espectro UV-vis característico obtenido en el ápice del pico cromatográfico. En la tabla 3.20 se muestran los tiempos de retención cromatográficos y la longitud de onda a la cual se da la máxima absorción de los agentes colorantes estudiados.

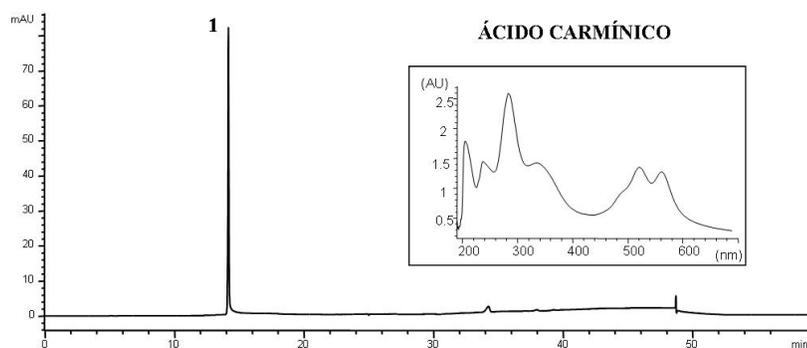


Figura 3.22: Cromatograma muestra "ácido carmínico"

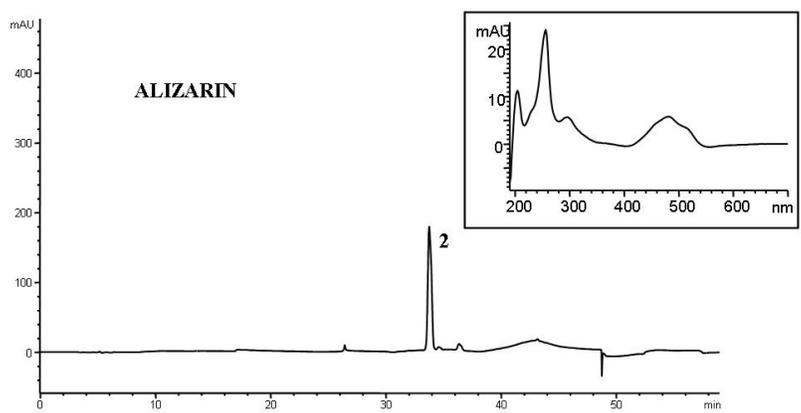


Figura 3.23: Cromatograma muestra "alizarín"

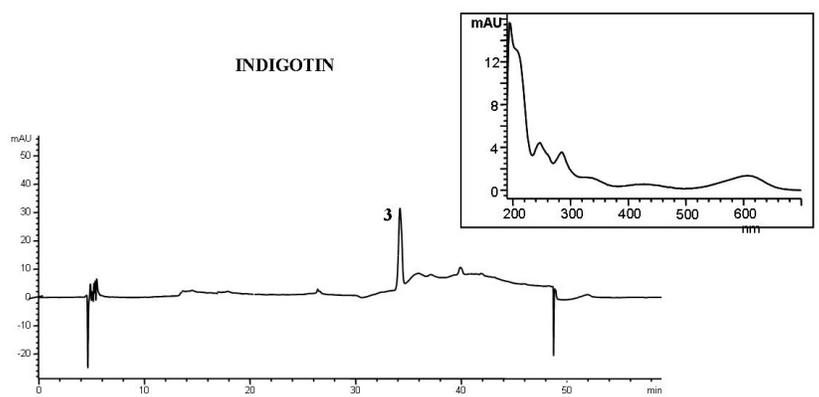


Figura 3.24: Cromatograma muestra "indigotín"

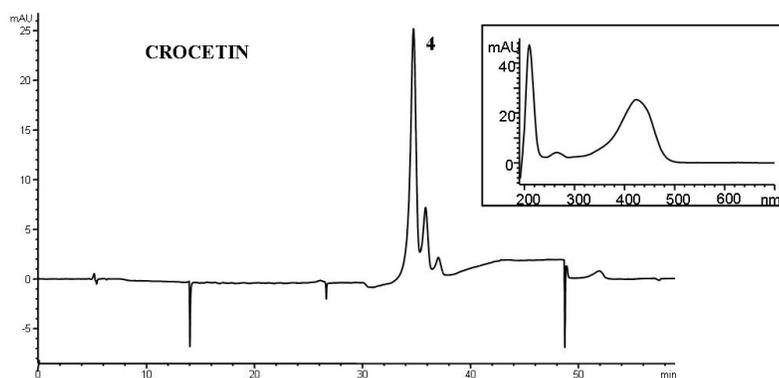


Figura 3.25: Cromatograma muestra "crocetín"

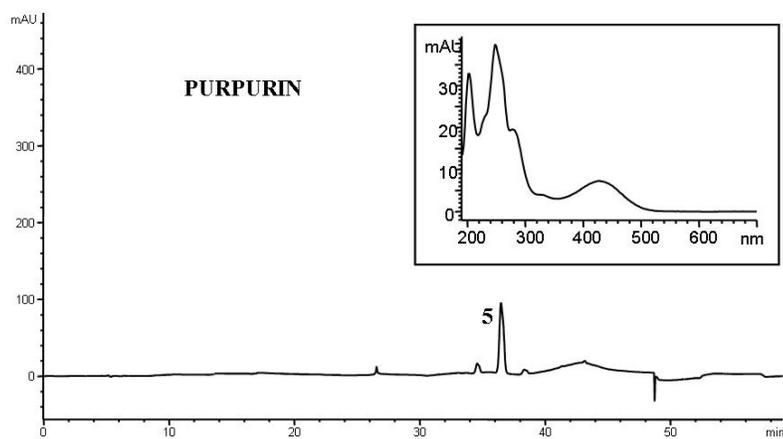


Figura 3.26: Cromatograma muestra "purpurín"

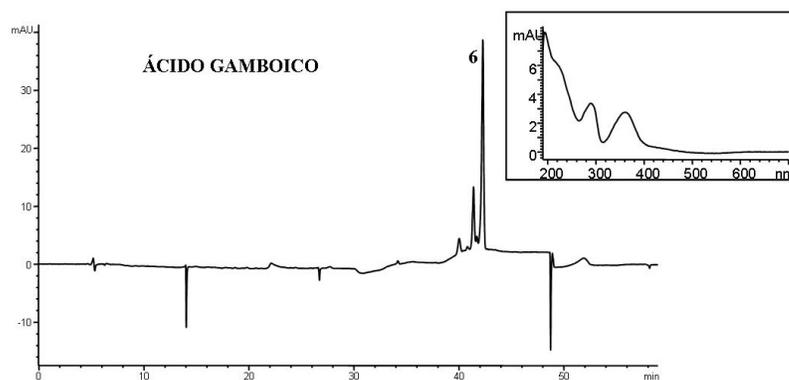


Figura 3.27: Cromatograma muestra "ácido gamboico"

Colorante	t_R (min)	Nº pico	Longitud de onda (nm)	Origen
Ácido carmínico	14.448	1	206, 234, 284, 334, 521, 563	<i>Coccus cacti</i>
Alizarín	33.501	2	201, 252, 280, 430	<i>Rubia tinctorum</i>
Indigotín	33.777	3	227, 294, 608	<i>Isatis inctoria</i>
Crocetín	34.650	4	259, 431	<i>Crocus sativus L.</i>
Purpurín	36.286	5	205, 257, 489, 521	<i>Rubia tinctorum</i>
Ácido gamboico	42.378	6	205, 236, 282, 290, 364	<i>Garcinia hambüru</i>

Cuadro 3.20: Tiempos de retención cromatográficos y absorción máxima de los colorantes estudiados

3.2.5. Estudio de una mezcla patrón de agentes colorantes

Todas las disoluciones madre de los agentes colorantes de ácido carmínico, ácido gamboico, crocetín y alizarín y purpurín (estos último conjuntamente) fueron

preparadas en una concentración de 500 mg/l al disolver la cantidad adecuada de los extractos obtenidos de los colorantes en un volumen adecuado de una disolución de SDS 0.1 M. La disolución madre de indigotín se preparó en una concentración de 1000 mg/l.

Para preparar las muestras con la mezcla de los agentes colorantes usados como patrones, se tomaron 1 ml de la disolución madre de cada agente colorantes obteniendo un volumen final de 5 ml de la mezcla de los agentes colorantes donde el ácido carmínico, el ácido gamboico, el crocetín y el alizarin junto al purpurín estarán en una concentración de 100 mg/l. El indigotín estará en una concentración de 200 mg/l.

Se muestra el cromatograma de una mezcla patrón de los agentes colorantes en las condiciones óptimas de trabajo en la figura 3.28.

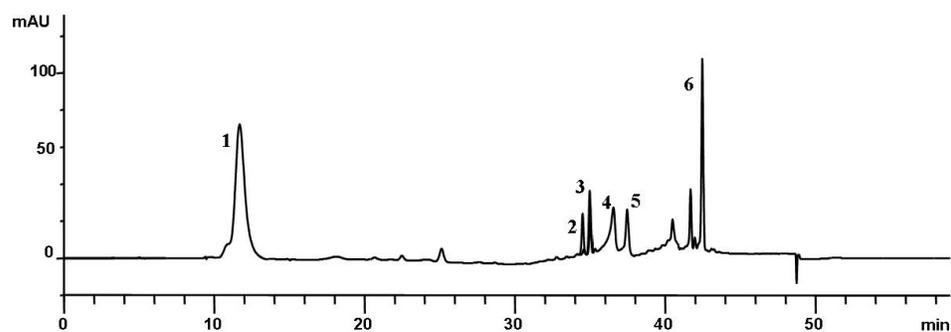


Figura 3.28: Cromatograma de una muestra con todos los agentes colorantes usados como patrones. (1) ácido carmínico; (2) indigotín; (3) alizarín; (4) crocetín; (5) purpurín; (6) ácido gamboico.

Para evitar erróneas interpretaciones por posibles leves modificaciones de los tiempos de retención o de los máximos de absorbancia debido a alteraciones de los colorantes de los mapas por diversos motivos (alteración por humedad y temperatura, continua exposición a una fuente de luz, envejecimiento natural o acelerado,

antiguos tratamientos de restauración...) se ha recogido un espectro UV-vis cada dos segundos de análisis (Figura 3.29). Así obtenemos un cromatograma tridimensional cuyos ejes corresponden al tiempo de retención, longitud de onda e intensidad de absorción.

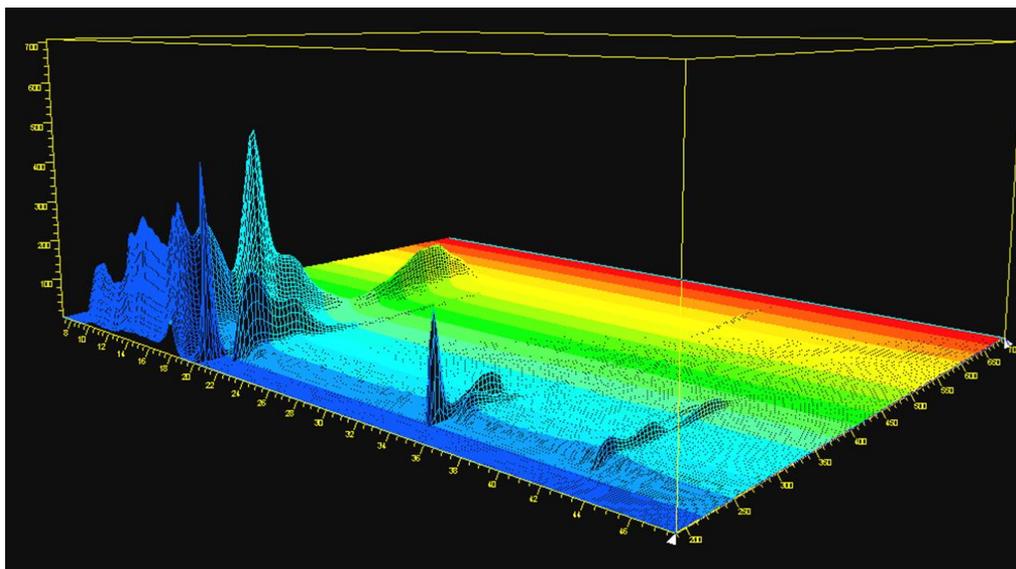


Figura 3.29: Cromatograma 3D de una muestra con todos los colorantes usados como patrones

Capítulo 4

Identificación simultanea de colorantes naturales mediante electroforesis capilar

RESUMEN: En el capítulo 3 se presenta un breve descripción sobre la instrumentación y los parámetros de calidad que definen la electroforesis capilar acoplada a un detector de Diodos Array. Se desarrolla un método de separación e identificación de los mismos agentes colorantes que se emplearon en el capítulo anterior, optimizando cada una de las variables implicadas en el proceso. Se presentan los electroferogramas individuales de cada agente colorante así como el de una mezcla de todos ellos que servirá como patrón para el estudio de sustancias colorantes. De la misma manera se procederá para optimizar un método para la identificación de la tinta sepia de manera independiente.

4.1. Electroforesis capilar

4.1.1. Principios de la electroforesis capilar

El proceso analítico comprende todo el conjunto de operaciones desde la toma de muestra hasta que se obtienen los resultados del análisis pasando por el uso de una técnica analítica. Dentro de las técnicas analíticas nos encontramos con las técnicas de separación que se subdividen en continuas (on-line) o discontinuas (off-

line). Las técnicas de separación continuas se dividen en técnicas cromatográficas, al que pertenece la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, del inglés High Performance Liquid Chromatography) y técnicas no cromatográficas, grupo al que pertenece la electroforesis capilar (EC) [Cruces, ...].

La electroforesis capilar fue introducida por el químico Arne Tiselius en su tesis doctoral como una herramienta analítica en el año 1930, aunque no desarrolló el primer equipo efectivo hasta siete años después con la creación de su famosa celda electroforética.

La electroforesis es una técnica separativa que se define como “técnica de separación en la que las sustancias a analizar se separan en función de su diferente movilidad, en sentido y velocidad, bajo la acción de un campo eléctrico”.

En 1981 Jorgenson y Luckacs utilizan unos finísimos capilares (con un diámetro de $65\mu\text{m}$ aproximadamente) fabricados con cristal de pìrex. Este fue el comienzo de la electroforesis capilar. Más tarde se fueron estudiando diversos materiales para la fabricación de estos capilares hasta llegar a la utilización de la sílice fundida por ser un material transparente incluso a longitudes de onda cortas, por lo que la señal no interferirá en el análisis.

Con la evolución de esta técnica se ha conseguido separar tanto sustancias cargadas como neutras.

El medio en el que los analitos son separados se denomina medio electroforético. Se trata de una disolución tampón por la que se conduce la corriente y mantiene la carga eléctrica de los analitos. Estos se moverán a distintas velocidades por esta disolución (medio electroforético) hacia el ánodo o el cátodo según su carga eléctrica. Esta velocidad de migración es directamente proporcional a la movilidad electroforética de la molécula, y además va a depender de:

- La viscosidad del medio. Cuanto mayor sea la viscosidad del medio menor será la velocidad de movimiento.
- Campo eléctrico. A mayor campo eléctrico mayor velocidad.
- Carga eléctrica neta de la molécula. A mayor carga neta de la molécula, mayor será la velocidad.
- Tamaño de la molécula. Cuanto mayor sea el tamaño, menor será la velocidad.

Hay distintos modos de electroforesis capilar. La que se ha empleado para el desarrollo de la identificación de los colorantes ha sido la electroforesis en zona. Consiste en que el movimiento de las especies cargadas se realiza a través de un soporte sólido que está impregnado de la disolución tampón que contiene la muestra. En este caso uno de los parámetros fundamentales es el campo eléctrico.

Podemos resumir las principales características de la Electroforesis capilar como.

- La cantidad de muestra necesaria para su análisis es muy pequeña, del orden de los nanolitros.
- Consume cantidades muy pequeñas de reactivos.
- Se trabaja con disoluciones acuosas, por lo que se pueden inyectar directamente las muestras disueltas en agua.
- Las separaciones se pueden llevar a cabo a temperatura ambiente, evitando la posible descomposición o desnaturalización de las muestras que son sensibles a las temperaturas elevadas o especialmente bajas.
- Presenta separaciones con una eficacia muy alta, al trabajar con capilares muy pequeños en los cuales se disipa muy bien el calor generado por aplicación de voltajes altos. Esto minimiza el ensanchamiento de los picos electroforéticos, obteniendo eficacias de 400.000 platos teóricos que compiten favorablemente con los que se consideran altos en la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (unos 20.000 platos teóricos).
- Presentan tiempos de separación muy cortos al emplear voltajes altos y capilares cortos.
- Es fácilmente automatizable en distintas etapas del proceso, tanto en la inyección de la muestra como para la toma, cuantificación y almacenamiento de los datos.
- Puede ser aplicable a una gama muy amplia de analitos, en comparación con cualquier otra técnica de separación, por el hecho de existir distintos modos de aplicación de la electroforesis capilar.

Fenómeno de migración

El movimiento de los analitos dependerá sobre todo de la carga eléctrica de la molécula. Una molécula con carga positiva (un catión) migrará hacia el electrodo con carga negativa (el cátodo) mientras que una molécula con carga negativa (un anión) se moverá hacia el electrodo con carga positiva (el ánodo). Las moléculas neutras no se verán influenciadas por este tipo de movimiento. Los iones no sólo se moverán dependiendo de la carga sino también de la masa de los mismos. Así la relación carga/masa será un parámetro fundamental en el fenómeno de la migración.

La migración de las especies se da por dos fenómenos simultáneos: la electromigración y la electroósmosis.

a) Electromigración

Consiste en la separación de las especies cargadas gracias a las diferencias en las velocidades electroforéticas de cada una de las especies en función de su relación carga/tamaño. Estas velocidades electroforéticas son directamente proporcionales al campo eléctrico aplicado (V) e inversamente proporcionales a la longitud total del capilar (L_T) y viene dada por la expresión:

$$\nu_e = \mu_e \frac{V}{L_T}$$

donde:

ν_e :velocidad electroforética

μ_e :movilidad electroforética

Igualmente, la movilidad electroforética (μ_e) de cada especie viene dada por:

$$\mu_e = \frac{e}{6\pi\eta r}$$

donde:

e :carga del soluto ionizado

η :viscosidad de la disolución tampón

r :radio del soluto

Para medir la velocidad y la movilidad electroforética es necesario conocer el tiempo que tarda un soluto en migrar desde el punto de inyección hasta el detector. Este tiempo se denomina tiempo de migración y si sólo se diera el fenómeno de la electromigración, su expresión sería:

$$t_m = \frac{L_T L_T^2}{\nu_e \mu_e V}$$

donde:

t_m : tiempo de migración

Despejando de esta expresión el valor de la velocidad o la movilidad electroforética, las expresiones resultantes son:

$$\nu_e = \frac{L_D}{t_M}$$

$$\mu_e = \frac{L_D}{t_M} \frac{L_T}{V}$$

donde:

L_D : Longitud del capilar hasta el detector

Por lo tanto, conociendo parámetros experimentales como el tiempo de migración, voltaje aplicado y dimensiones del capilar se puede conocer la velocidad o movilidad electroforética de un soluto. Aunque los valores reales se obtendrán teniendo en cuenta el otro fenómeno que ocurre en las separaciones electroforéticas y que se denomina electroósmosis.

b) Electroósmosis

La electroósmosis es el movimiento de la disolución tampón a través del capilar con respecto a una superficie cargada bajo la acción de un campo eléctrico. A esto se debe el flujo electroosmótico (FEO) que va a depender de la composición del capilar y de la naturaleza de la disolución tampón.

Los capilares que se han utilizado son de sílice fundida. Sus paredes tienen grupos silanones (Si-OH) que se ionizan dando grupos que pueden estar cargados positiva (SiOH₂⁺) o negativamente (SiO⁻), o incluso neutros (SiOH), dependiendo del pH de la disolución tampón. Para asegurar la carga negativa del capilar se pasa una disolución básica de KOH o NaOH a una concentración aproximada de 0.1 M.

Las cargas positivas de la disolución tampón serán atraídas por las cargas negativas de los grupos silanoles formando una capa inerte de cationes denominada capa fija, que estará fuertemente unida a la pared del capilar. Sobre ésta, se adherirá otra capa de cationes ya que la anterior no es lo suficientemente densa como

para compensar todas las cargas negativas. La segunda capa de cationes está unida de manera más débil a la pared del capilar y se conoce como capa móvil. El conjunto de estas dos capas forman la doble capa difusa. Al aplicar un campo eléctrico, la capa móvil es atraída hacia el cátodo arrastrando a su vez a la disolución tampón y es, por lo tanto, causante del flujo electroosmótico (Figura 4.1).

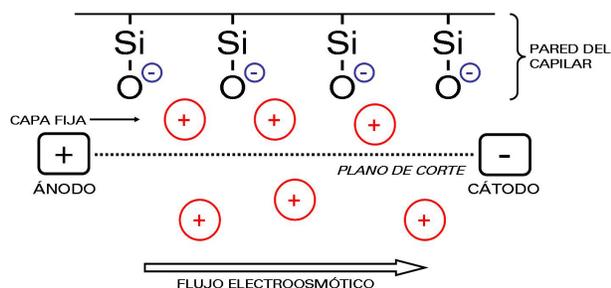


Figura 4.1: Esquema de la formación de la doble capa eléctrica en un capilar de sílice fundida.

El flujo electroosmótico presenta un perfil de velocidades cuasi plano porque la fuerza conductora en sistemas conducidos por electricidad se distribuye uniformemente a lo largo del capilar. El perfil plano de flujo es el motivo por el cual no se producen ensanchamientos en los picos electroforéticos, hecho que justifica las eficacias tan elevadas que se consiguen por esta técnica. En cambio, cuando el flujo se produce por presión, como es el caso de la cromatografía líquida de alta resolución, el perfil de flujo es parabólico, dando lugar a picos cromatográficos anchos. Gracias a la existencia del flujo electroosmótico (EOF) se produce la separación por electroforesis capilar (Figura 4.2).

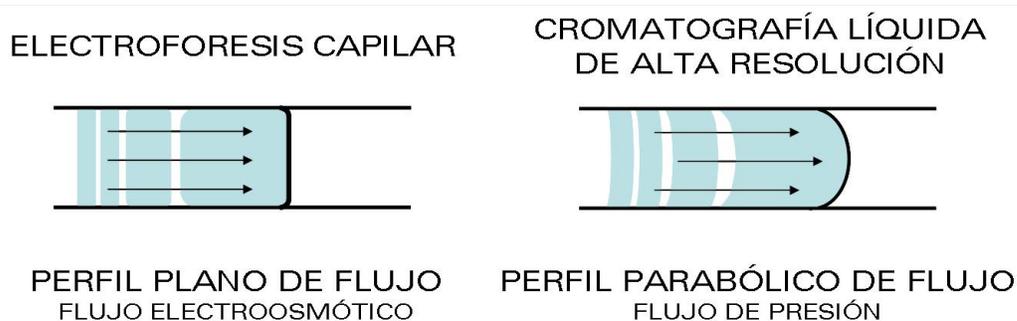


Figura 4.2: Perfil de flujo.

Para obtener datos reproducibles es imprescindible mantener constante el flujo electrosmótico. Para modificar el flujo electrosmótico tanto en magnitud como en sentido se altera el pH de la disolución electroforética o mediante aditivos como pueden ser disolventes orgánicos que aumentan o disminuyen el flujo electrosmótico (Figura 4.3).

En una separación por electroforesis capilar normal, el orden de elución es:

CATIONES - ESPECIES NEUTRAS - ANIONES

Si se invierte el orden será:

ANIONES - ESPECIES NEUTRAS - CATIONES

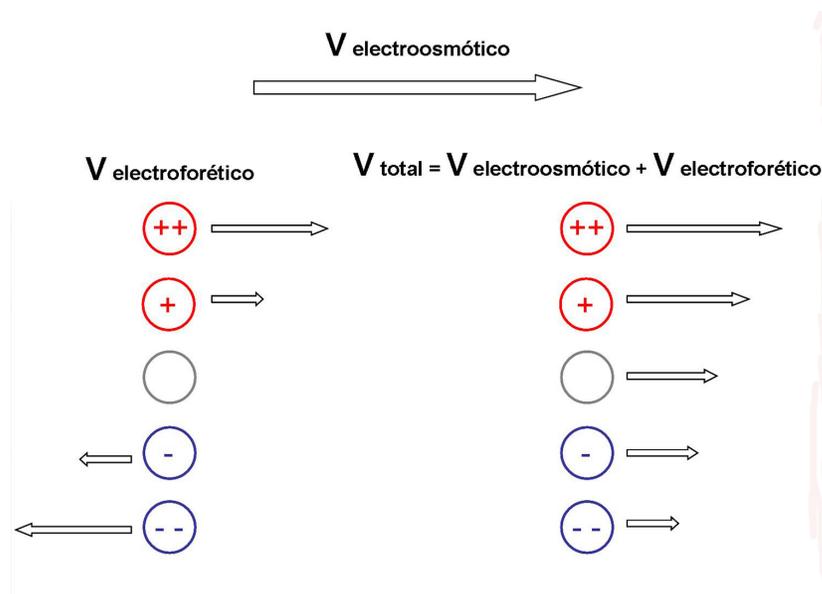


Figura 4.3: Velocidades en presencia del flujo electroosmótico. La longitud de la flecha que está junto al ión indica la magnitud de su velocidad; la dirección de la flecha muestra la dirección del movimiento. El electrodo negativo está a la derecha y el electrodo positivo a la izquierda de esta parte de la disolución.

4.1.2. Instrumentación en Electroforesis Capilar

Los componentes básicos de un instrumento de Electroforesis Capilar son los siguientes (Figura 4.4):

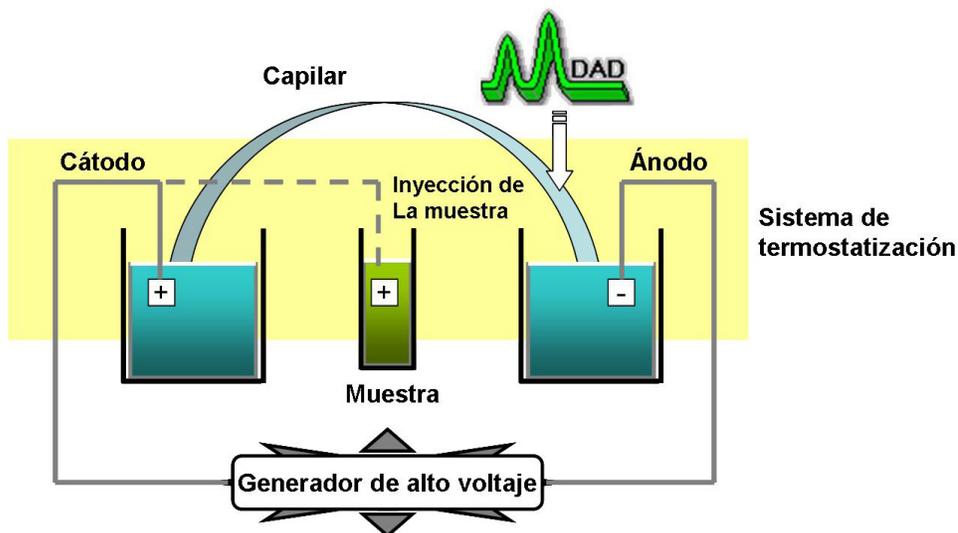


Figura 4.4: Esquema básico de un equipo de electroforesis capilar

Generador de alto voltaje

Es una fuente de alimentación que produce un voltaje entre 5 y 30 kV. La fuerza iónica de la disolución tampón debe generar una corriente comprendida entre 10 y 100 μA al aplicar el voltaje.

En los casos generales, las moléculas migran del ánodo al cátodo, pero el equipo posee la capacidad de invertir la polaridad de la fuente.

Capilares

Los materiales más empleados en la fabricación de capilares han sido teflón, pirex y sílice fundida. De todos ellos el último es el más aconsejable por poseer

mayor transparencia, conductividad térmica alta y diámetros muy pequeños. El único inconveniente que presenta es que se trata de un material muy frágil, pero para subsanarlo se recubre de una capa de poliimida de 10 a 30 μm que aumenta considerablemente su flexibilidad. También se pueden encontrar capilares con distintos recubrimientos internos.

Los capilares deben tener un proceso de acondicionamiento que se repita antes de cada sesión de trabajo. Si acondicionamos el capilar con una disolución alcalina, se regenera la superficie de sílice limpiando las paredes internas.

Lavar el capilar entre los distintos análisis con disolución tampón mejora la reproducibilidad de los tiempos de migración. Antes de guardar el capilar se debe lavar con agua bidestilada, pasar aire para secarlo y desmontarlo.

Sistema de termostatación

El enfriamiento de los capilares es un factor indispensable ya que minimiza la posibilidad de una descomposición de los analitos, permite la utilización de voltajes elevados, mejora la reproducibilidad de los tiempos de migración y de los picos electroforéticos, altura y área.

El calor se disipa en orden a cuatro áreas:

- Del centro del capilar hasta la pared interna
- A través de la sílice fundida del capilar
- A través del revestimiento del capilar
- Desde el revestimiento al exterior

En nuestro caso el enfriamiento se produce por aire forzado, con un ventilador moviendo el aire a temperatura ambiente que rodea el capilar, sin necesidad de tratarse de un sistema herméticamente cerrado como ocurriría con un enfriamiento con líquidos termostáticos o aire termostático.

Sistemas de inyección de la muestra

Los sistemas de inyección más utilizados son la inyección hidrodinámica y la electrocinética. En ambos casos la muestra entra por uno de los extremos del

capilar colocado en el recipiente con la muestra inyectándola por el método seleccionado y después en el recipiente de la disolución tampón aplicando un campo eléctrico y ejerciendo una fuerza determinada que permite la introducción de la muestra.

a) Inyección hidrodinámica

En este tipo de inyección la introducción de la muestra se realiza por presión, succión o gravedad.

Cuando se introduce la muestra por presión, ésta se aplica en el recipiente de la muestra una vez colocado el extremo inicial del capilar dentro de él.

b) Inyección electrocinética

Este tipo de inyección consiste en aplicar un voltaje pequeño durante un periodo de tiempo concreto en el recipiente donde se encuentra la muestra con el ánodo y el extremo inicial del capilar. De esta manera, los componentes de la muestra migrarán hacia el interior del capilar.

Este método de inyección es discriminatorio y se verá afectado por la composición de la matriz de la muestra. La muestra quedará inservible para un nuevo análisis.

Sistema de detección

Para seleccionar el sistema de detección más adecuado hay que tener en cuenta la naturaleza de las moléculas que se van a detectar, el tipo de modo electroforético empleado y la finalidad del análisis. Los sistemas de detección puede ser por técnicas ópticas, como la detección por espectrometría UV-vis, detección luminiscente, espectrometría Raman o detectores de índice de refracción; técnicas electroquímicas como la detección amperométrica, conductimétrica o potenciométrica; y otras técnicas de detección como la espectrometría de masas o la detección por técnicas radioquímicas.

En el caso de la detección por espectrometría UV-vis, el detector está compuesto por una lámpara de deuterio o tungsteno que produce una luz blanca sobre un monocromador que selecciona la longitud de onda adecuada produciendo una luz monocromática que se enfoca sobre la ventana de detección del capilar. La luz

que atraviesa éste capilar se recoge en un fotodiodos. El tamaño del haz de luz que incide sobre el capilar no debe ser superior al diámetro interno de éste, así evitaremos los fenómenos de luz parásita. Una rendija colocada entre la lente de enfoque y el capilar nos permitirá determinar el tamaño del haz de luz.

La ventana de detección del capilar debe estar exenta del recubrimiento de poliimida exterior.

El rango del detector comprende entre 190 y 600nm en el equipo empleado. Recordamos que la parte ultravioleta comprende desde los 190 a los 350 nm aproximadamente y la visible es a partir de 350 hasta 800nm.

El detector de diodos array (DAD) emite una luz blanca que atraviesa primero el capilar y después el monocromador. De este modo se pueden obtener electroferogramas a distintas longitudes de onda con una sola inyección de muestra, pudiendo seleccionar longitudes de onda distintas para cada analito a estudio.

Al seleccionar la absorbancia óptima no siempre coincidirá con la absorbancia máxima del soluto, ya que habrá que tener en cuenta las interferencias que se puedan crear por otras sustancias presentes en la matriz, o porque se tome como una señal identificativa y excluyente propia de la sustancia. Se deberá evitar siempre medir a longitudes de onda cercanas a 190 nm.

4.1.3. El electroferograma y su significado

La señal recogida por el sistema de detección se refleja en una gráfica llamada electroferograma compuesto por la línea base y los picos electroforéticos. Los picos electroferográficos se ordenarán según su tiempo de migración de menor a mayor, saliendo primero los componentes catiónicos seguidos de los neutros y por último los aniónicos. El electroferograma ofrece información cualitativa y cuantitativa de la muestra (Figura 4.5).

La información cualitativa se obtiene a partir de los tiempos de retención (t_R) de cada pico, que será constante bajo condiciones idénticas para cada componente. Por lo tanto el tiempo de retención será un parámetro para identificar los analitos.

La información cuantitativa se obtiene a partir del área o altura de los picos electroferográficos, permitiéndonos establecer curvas de calibrado con cantidades conocidas de componentes y así poder determinar la concentración de una muestra problema.

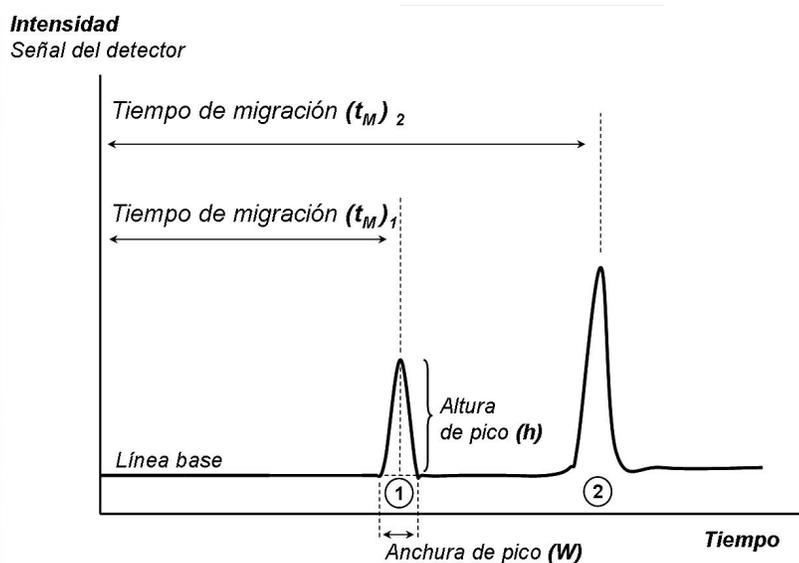


Figura 4.5: Diagrama esquemático de un electroferograma.

4.1.4. Factores que afectan a la separación electroforética

Factores que influyen sobre la dispersión

El ensanchamiento de los picos electroforéticos se debe a los factores de difusión, adsorción y efecto térmico cuya combinación va a afectar, de forma aditiva, a la eficacia de la separación.

a) Difusión

El efecto de la difusión se produce por la existencia de un gradiente de concentración que facilita el transporte de cada especie hacia zonas de menor concentración.

b) Adsorción

El fenómeno de la adsorción se debe a la interacción entre los analitos cargados, disueltos en el medio electroforético y las paredes del capilar, lo que origina una perturbación en el comportamiento electroforético.

Para reducir la adsorción de los analitos se puede emplear disoluciones tampón de pH inferiores o superiores, hacer una limpieza del capilar entre cada análisis, adicionar modificadores de las paredes del capilar o a la disolución tampón.

c) Efecto térmico

La resistencia originada por el paso de la corriente eléctrica a través del sistema produce calor de acuerdo con el efecto Joule. El efecto térmico afecta tanto a la eficacia como a los tiempos de migración, volumen de inyección y respuesta del detector.

El calor puede llegar a afectar incluso a la composición de los analitos.

La ley de Ohm nos indica el voltaje máximo al que se puede realizar una separación en EC que se corresponde con el punto en el cual dicha ley deja de ser lineal. Para mantener esta linealidad se debe disipar el calor generado en el proceso de separación permitiéndonos trabajar con un voltaje más elevado y por lo tanto conseguir mayor eficacia, tiempos de migración cortos y mejor resolución.

El método más adecuado para disipar el calor es el empleo de sistemas de refrigeración.

Estos sistemas de refrigeración no sólo deben enfriar el capilar por convección forzada, sino que deben mantenerlo a una temperatura constante. El diámetro adecuado para un capilar debe estar comprendido entre los 50 y 75 μm para mantener una buena relación superficie/volumen y minimizar el efecto térmico.

Factores relacionados con el medio electroforético

El transporte de la corriente eléctrica en las separaciones electroforéticas tiene lugar a través de los medios electroforéticos que suelen ser disoluciones tampón.

El tipo de disolución tampón será un factor determinante ya que de él dependerá el comportamiento de los analitos que estarán influenciados por el pH, la fuerza iónica y la composición de la disolución tampón.

Del pH dependerá la selectividad electroforética de la separación de las sustancias. Para mejorar la separación se añadirán aditivos a la disolución tampón que modificarán parcialmente sus características. Los más usuales son los agentes complejantes y los disolvente orgánicos.

Para que un medio electroforético sea efectivo debe cumplir los siguientes requisitos:

- Favorecer la separación.
- Poseer buena capacidad reguladora en un amplio rango de pH.
- Mínima variación del pH por variaciones térmicas.
- Movilidad electroforética de los iones de la disolución mínima para evitar la generación de calor.
- Siempre que se trabaje con un detector de espectrometría Uv-vis, la disolución debe adsorber poco a longitudes de onda de medida.

Por lo tanto, los factores principales relacionadas con el medio electroforético son:

a) Características de la disolución tampón

Se debe tener en cuenta a la hora de elegir una disolución tampón los siguientes requisitos:

- Los analitos deben ser solubles y estables en la disolución.
- Grado de ionización de los analitos en dicha disolución.
- Efecto del pH de trabajo.

Hay tres tipos fundamentales de disoluciones tampón empleadas con frecuencia en EC: sustancias inorgánicas, zwitteriones y aminoácidos. En la tabla 4.1 se presentan los más habituales con su rango de pH útil.

DISOLUCIÓN TAMPÓN	RANGO DE pH ÚTIL
INORGÁNICAS	
$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	1,5-3,0
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	5,0-8,0
HPO_4^{2-}/HPO_4^{2-}	11,5-13,0
CH_3COOH/CH_3COO^-	3,6-5,8
Ácido cítrico/citrato	2,0-6,0
NH_3/NH_4^+	8,0-10,0
Borato HCl	8,0-9,1
Borato NaOH	9,2-11,0
ZWITERIONES	
MES	5,1-7,1
HEPES	6,5-8,5
Tricina	7,2-8,2
Bicina	7,3-9,3
TRIS	7,0-9,0
CHES	8,5-10,5
CAPS	9,4-11,4
AMINOÁCIDOS	
Ácido glutámico	2,2-4,2
Glutamina	4,7-6,7
Alanita	5,0-7,0
Histidina	6,5-8,5
Lisina	8,7-10,7
Arginina	9,8-11,8

Cuadro 4.1: Disoluciones tampón empleadas con frecuencia en electroforesis capilar.

Las disoluciones de borato o fosfatos dentro de las del tipo inorgánicas son las más habituales y el rango de concentración empleado está optimizado entre 10 y 50 mM ya que a concentraciones más altas se produce un mayor calentamiento interno del capilar aunque mejore los picos electroforéticos.

Se debe seleccionar una disolución tampón cuyo rango de pH útil oscile entre una o dos unidades por encima o debajo del pK del analito, siendo este un parámetro esencial, ya que como recordamos, la movilidad de los analitos dependen del tamaño de los iones y de su carga efectiva.

En general se puede decir que para asegurar la protonación de los solutos catiónicos se debe trabajar a un pH una o dos unidades por debajo de su pK_b . Para que los solutos aniónicos estén completamente ionizados se debe trabajar a un pH una o dos unidades por encima de su pK_a .

Debido al agotamiento del electrolito, se debe cambiar la disolución tampón después de cierto número de análisis.

A esta disolución tampón se le pueden añadir sales de baja conductividad que modifiquen sus características y que suele afectar al flujo electroosmótico, la temperatura generada, la interacción de los analitos con la pared del capilar y la movilidad de los iones.

Las más adecuadas con las que contienen Na o K en su composición, ya que pueden utilizarse a bajas concentraciones sin que se produzca un gran efecto térmico.

b) Empleo de aditivos

Los dos tipos fundamentales de aditivos empleados son los agentes complejantes y los modificadores orgánicos.

Agentes complejantes Son sustancias formadoras de complejos capaces de interaccionar con los analitos neutros, y por tanto permitirán su separación por EC. Dependiendo del agente complejante que se utilice se pueden crear complejos con borato, pares iónicos, complejos con metales o de inclusión.

Modificadores orgánicos Los modificadores orgánicos afectarán sobre todo a la polaridad y viscosidad de la disolución tampón. Estos modificadores orgánicos, como se apuntó con anterioridad, también pueden funcionar como agentes

solubilizadores. Para sustancias que no sean solubles en agua se añadirá mezclas de disolventes como agua:metanol o agua:acetona.

En general, al añadir modificadores orgánicos la disolución se vuelve más viscosa y el flujo electroosmótico disminuye, es suficiente añadir un 1% para conseguir dichas variaciones. Dentro de los alcoholes, los que presentan una cadena más larga aumentan la viscosidad. El orden que se ha establecido es: metanol < etanol < propanol < butanol.

c) Otros tipos de medios electroforéticos

Otros medios electroforéticos usados con menos frecuencia son los medios micelares, microemulsiones, fluidos supercríticos y óxido de deuterio. Destacamos las micelas por ser las más habituales dentro de este grupo.

Factores operacionales

Los factores operacionales más importantes a estudiar en una separación electroforética son el campo eléctrico aplicado, las características del capilar empleado en la separación y la temperatura del sistema.

El flujo electroosmótico es directamente proporcional al campo eléctrico (E) aplicado y éste, a su vez, viene dado como el cociente entre el voltaje (V) y la longitud total del capilar (L_T), por lo que cambiando el voltaje se podrá modificar fácilmente el flujo electroosmótico. En general, un aumento en el voltaje aumenta el FEO y reduce los tiempos de migración, obteniéndose tiempos de análisis más cortos [MacLaughlin y col., 1992].

Sin embargo, habrá que llegar a una solución de compromiso, pues al trabajar con voltajes muy elevados, los análisis serán cortos pero darán lugar a una mayor producción de calor que si no se disipa rápidamente, alterará la viscosidad de la disolución tampón y, por tanto, se obtendrán picos más anchos, tiempos de migración menos reproducibles o descomposición de la propia muestra a analizar.

Como es de suponer, la parte más importante de un instrumento de CE es el capilar y, por tanto, las características del capilar serán unos de los parámetros operacionales que habrá que seleccionar antes de llevar a cabo un análisis. Las características que definen un capilar son el diámetro interno y externo, y longitud total. Van a afectar, principalmente, al tiempo de migración, resolución, disipación del calor generado y sensibilidad de la detección [Jorgenson, 1978].

En general, el diámetro interno no debe ser muy grande para que se disipe bien el calor generado dentro del capilar, al igual que le ocurre al diámetro externo. En cuanto a la longitud del capilar, ésta se encuentra relacionada con factores tales como el espaciado de los picos electroforéticos y los tiempos de migración. Así, concretamente, si doblamos la longitud de un capilar, el tiempo de migración aumenta considerablemente pero, a su vez, se obtendrá una resolución mucho mejor. Por tanto, para separar solutos en tiempos lo más cortos posibles y con la mejor resolución, se deberán emplear capilares cortos, de longitudes inferiores a 100 cm . En general, los diámetros internos suelen oscilar entre 10-100 μm , los externos entre 190-375 μm y la longitud del capilar entre 10-100 cm.

En todo momento estamos relacionando los parámetros de separación con la temperatura del sistema, por lo que el control de la temperatura durante el tiempo que dure la separación para asegurar una buena repetibilidad de los tiempos de migración y la precisión en el área de los picos electroforéticos, va a ser fundamental [Nelson y col., 1989], [Rush, 1991]. Si el calor que se va generando por aplicación de voltajes elevados se disipa bien, se pueden utilizar voltajes altos y aumentar la eficacia y resolución de la separación, así como acortar los tiempos de análisis.

Se ha visto que el calor generado se disipa mejor mediante el empleo de capilares estrechos, conjuntamente con un buen sistema de enfriamiento de los capilares, para asegurar la eliminación del exceso de calor y evitar así los problemas que de ello se derivan. En general, la temperatura más habitual en las separaciones electroforéticas es la cercana a la temperatura ambiente, siendo el rango aceptable entre 20 y 50 °C.

En la tabla ?? se resumen los parámetros habituales.

PARAMETROS	RANGO HABITUAL
pH de la disolución tampón	1,5-11,5
Concentración de la disolución tampón	5-200 mM
Longitud del capilar	20-100 cm
Diámetro interno del capilar	25-100 μm
Diámetro externo del capilar	190-375 μm
Grosor de recubrimiento del capilar	10-30 μm
Disolventes orgánicos	1-30 % v/v
Temperatura	20-50°C
Voltaje	5-30 kV
Intensidad de corriente	5-250 μA
Tiempo de inyección	1-20 seg

Cuadro 4.2: Parámetros electroforéticos con su rango habitual de trabajo.

4.1.5. Parámetros de calidad

Los parámetros que determinan la calidad de una separación son:

a) Tiempo de análisis

Los resultados se deben obtener en el menor tiempo posible. Para ello se debe utilizar capilares cortos, voltajes altos y flujos electroosmóticos altos. Pero cuanto mayor sea el flujo electroosmótico, peor es la resolución, por lo que es mejor acortar el tiempo de análisis aumentando el voltaje y acortando el capilar en lugar de aumentar el flujo electroosmótico.

b) Eficacia

La eficacia se mide a través del número de platos teóricos (N). Picos estrechos y con alto tiempo de migración tendrá un número de platos teóricos elevado y por tanto será de mayor eficacia. La eficacia de la separación es igual que el número de platos teóricos. Depende del voltaje. A mayor voltaje mayor será la eficacia. Pero el límite del voltaje que se puede emplear es de 30kV ya que el límite de intensidad

de la corriente eléctrica está limitado por el efecto térmico o Efecto de Joule que optimizó el valor del máximo.

c) Resolución

Se conoce como resolución a la medida del grado de separación de los componentes constituyentes de una misma muestra. Influye en la resolución la longitud del capilar. Al aumentar la longitud del capilar aumenta el tiempo de análisis por lo que se debe llegar a un compromiso entre el menor tiempo de análisis pero con la máxima resolución.

d) Selectividad

Se refiere a la separación que se consigue entre los ápices de los picos correspondientes a dos solutos en un electroferograma. La mejor forma de modificar la selectividad es cambiar el pH.

En cuanto a los parámetros de separación:

- El tiempo de análisis disminuye aumentando el voltaje aplicado y disminuyendo la longitud del capilar.
- La eficacia aumenta aumentando el voltaje aplicado.
- La selectividad aumenta optimizando el pH y la composición de la disolución tampón.
- La resolución aumenta al aumentar el voltaje aplicado, optimizando el pH y la composición de la disolución tampón, aumentando la longitud del capilar y optimizando el flujo electroosmótico.

4.2. Desarrollo del método analítico para la identificación de colorantes mediante electroforesis capilar

4.2.1. Condiciones experimentales preliminares

La información básica que debemos conocer previamente de cada uno de los analitos para desarrollar un método de separación e identificación por electroforesis

capilar son:

- solubilidad acuosa del compuesto a distintos pH
- pK_a de la sustancia
- espectro Uv-vis de la sustancia

El estudio de solubilidad y el espectro UV-vis de los agente colorantes se ha estudiado en el capítulo 1 (Estudio preliminar: solubilidad y comportamiento de los colorantes).

El pK_a de cada uno de los agentes colorantes se pueden consular en la tabla 4.3 obtenidos de la consulta bibliográfica.

Agente colorantes	pK_a
Ácido carmínico	1.59
Indigotín	¿?
Ácido gamboico	4.75
Crocetín	4.39
Alizarín	6.77
Purpurín	7.05

Cuadro 4.3: pK_a de la serie de colorantes

Las condiciones iniciales para optimizar el método electroforético son las indicadas en la tabla 4.4.

Capilar	longitud 64.5 cm, 50 μm diámetro interno
Polaridad	positiva
Voltaje	30kV
Temperatura	25°C
Inyección de la muestra	por presión; 50mbar, 10 seg
Longtitud de onda del detector	[190-600nm]

Cuadro 4.4: Condiciones iniciales para la optimización del método electroforético para la identificación de colorantes naturales.

Instrumentación El equipo de electroforesis utilizado fue un HP3D CE (AGILENT TECHNOLOGIES, Waldbron, Alemania) equipado con un detector de diodos array, un compartimento de termostatación del capilar, una fuente de alto voltaje y una automuestreador.

El programa informático utilizado para el tratamiento de datos y procesamiento de los electroferogramas fue HP ChemStation version A.0901.

La separación fue llevada a cabo con un capilar de sílice fundida recubierto con una capa de poliimida de 64.5 cm de longitud total y 50 μm de diámetro interno, con una longitud efectiva de 56 cm.

Acondicionamiento del capilar Antes de utilizar el capilar por primera vez, debe ser acondicionado con NaOH 1 M durante 20 minutos a 60°C, pasar agua durante 10 minutos y por último 20 minutos de la disolución tampón.

El acondicionamiento habitual que se realizó al inicio de cada sesión se realizó a la temperatura de trabajo, en este caso a 25°C. Primero haciendo pasar a través del capilar NaOH 0.1 M durante 5 minutos, agua calidad milli-Q durante 3 minutos y disolución tampón durante 20 minutos. Con este acondicionamiento aseguramos la reproducibilidad de los electroferogramas y la estabilidad de los tiempos de migración.

Después de cada sesión y antes de guardar el capilar también se realizaron trabajos de acondicionamientos. Se pasó agua calidad milli-Q durante 3 minutos y seguidamente una corriente de aire para secar el capilar.

Si en el capilar quedaran restos de disolución tampón podría precipitar y atorarlo, y si quedara con agua, ésta podría crear hongos y bacterias que también dejarían inservible el capilar.

Para cada análisis también se realizaba un pre- y post-acondicionamiento.

Para el pre-acondicionamiento se hacía pasar la disolución tampón durante 5 minutos. Una vez terminado el análisis se llevaba a cabo el post-acondicionamiento primero con NaOH 0.1 M durante 7 minutos terminando con 3 minutos de agua calidad milli-Q.

La temperatura siempre era la seleccionada como óptima (25°C).

El post-acondicionamiento es más largo del que se hace habitualmente. Este cambio se debe a que quedaban restos de los colorantes y otros componentes de

las muestras que interferían con los resultados del análisis posterior. Esta limpieza durante el post-acondicionamiento más drástico de lo habitual, asegura la eliminación de restos, limpieza completa y acondicionamiento óptimo para el siguiente análisis.

4.2.2. Optimización de las variables experimentales implicadas en el proceso electroforético

Se describe a continuación la influencia ejercida por las principales variables experimentales que afectan a la separación de la mezcla de colorantes estudiados mediante EC. Todos los estudios se han llevado a cabo sobre una disolución patrón de una mezcla de los agentes colorantes con una concentración de 1000mg/l de todos ellos excepto de indigotín y crocetín que estaban en una concentración de 2000mg/l.

Influencia del pH

El pH es el parámetro más influyente en la separación de los analitos ya que la movilidad electroforética es proporcional al grado de disociación que depende del pH. La separación fue estudiada por electroforesis capilar zonal variando la disolución electroforética y usando distintos pH en un rango de 3 a 12 en pasos de 1.5 unidades. Los medios electroforéticos probados fueron: sodio di-hidrógeno fosfato decahidratado 50mM a pH 3 y 4.5, fosfato monosódico 50mM a pH 6, tetraborato sódico decahidratado 20mM a pH 7.5 y 9, y fosfato trisodio anhidro 50mM a pH 10 y 12.5. Para preparar estas disoluciones se añadieron las cantidades apropiadas de cada una de las sustancias que actuarán como medio electroforético en un volumen adecuado de agua calidad Milli-Q para obtener un volumen final de 50ml de cada una de las disoluciones. El pH fue ajustado potenciométricamente al valor deseado agregando pequeñas cantidades de hidróxido de sodio, de ácido ortofosfórico o ácido bórico según el caso. El estudio se llevó a cabo inyectando la disolución patrón por presión a 50mbar durante 10 segundos en todos los casos. Estas disoluciones tampón se ensayaron bajo las condiciones experimentales indicadas en la tabla 4.4.

Del estudio realizado, se comprueba que las condiciones más favorables para la separación y análisis de los analitos fue con disolución electroforética alcalina porque, en este rango de pH, se podían identificar todos los picos electroforéticos de los agentes colorantes. Con estos resultados, se preparó una serie nueva de disoluciones en matraces de 50ml con cantidades iguales de tetraborato sódico decahidratado 20mM. El pH se ajustó potenciométricamente en un intervalo entre 8 y 10 en pasos de 0.4 unidades, añadiendo pequeñas cantidades de hidróxido de sodio o ácido bórico. El estudio se llevó a cabo inyectando la disolución patrón anterior y bajo las mismas condiciones de análisis (Figura 4.6). Seleccionamos pH 9.2 como valor óptimo ya que a este pH los picos aparecen totalmente resueltos y el tiempo de análisis es menor.

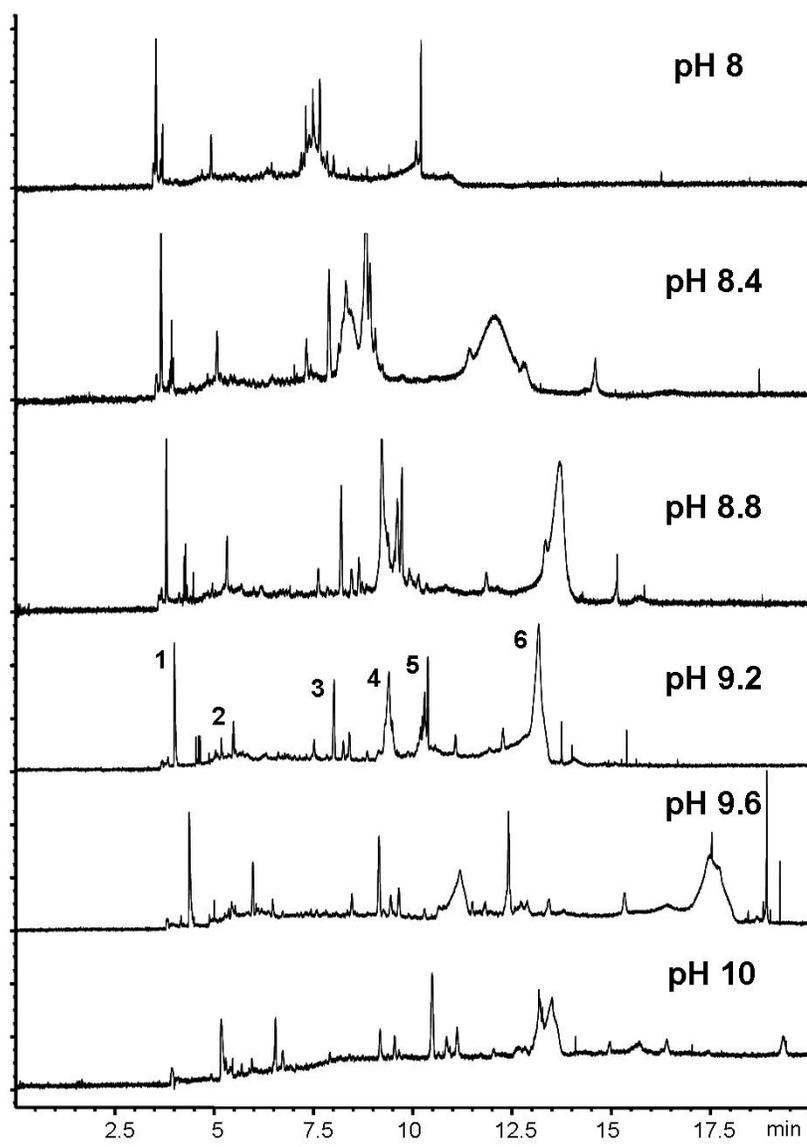


Figura 4.6: Electroferogramas de la disolución patrón usando disoluciones tampón a distintos valores de pH. (1) alizarín; (2) purpurín; (3) indigotín; (4) ácido carmínico; (5) crocetín; (6) ácido gamboico.

Influencia de la naturaleza y concentración de la disolución tampón

Para este estudio se probaron dos disoluciones tampón a pH 9.2: fosfato sódico y tetraborato sódico decahidratado. Para ellos se prepararon dos matraces de 50 ml; el primero de ellos con fosfato sódico 50mM y el segundo con tetraborato sódico 20mM. El pH fue ajustado potenciométricamente al valor deseado agregando pequeñas cantidades de hidróxido de sodio, ácido ortofosfórico o ácido bórico según el caso. El estudio se llevó a cabo inyectando la disolución patrón por presión a 50mbar durante 10 segundos en todos los casos. Estas disoluciones tampón se ensayaron bajo las condiciones experimentales indicadas en la tabla 4.4.

La disolución tampón tetraborato sódico decahidratado fue seleccionado porque la corriente producida al aplicar el voltaje era menor, por lo que nos permite trabajar a voltajes mayores y los picos electroforéticos presentaban mejor morfología analítica.

El tampón borato sódico fue evaluado en el rango de concentración entre 20 y 80 mM preparando una serie de matraces de 50ml con las distintas concentraciones de borato sódico a un pH 9.2. El estudio se llevó a cabo con la misma muestra del estudio anterior bajo las mismas condiciones. La concentración óptima de tampón es 40mM ya que con esta concentración los picos aparecen resueltos y el tiempo de análisis es menor (Figura 4.7).

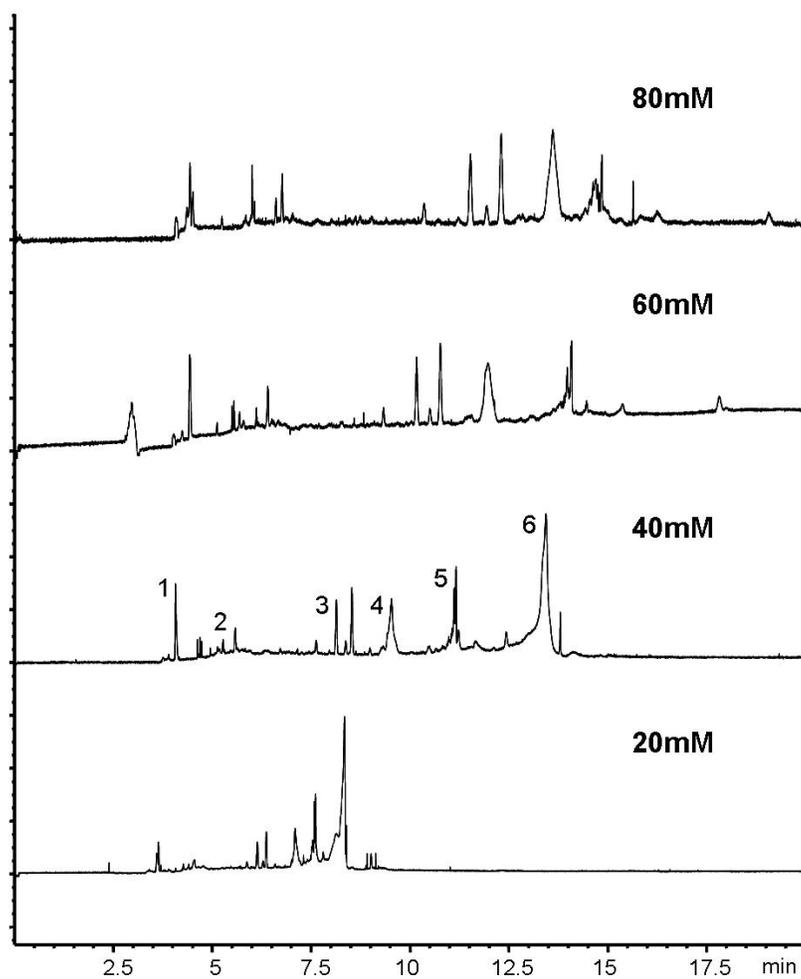


Figura 4.7: Electroferogramas de la disolución patrón en distintas concentraciones de disolución tampón. (1) alizarín; (2) purpurín; (3) indigotín; (4) ácido carmínico; (5) crocetín; (6) ácido gamboico.

Influencia de modificadores orgánicos

La adición de modificadores orgánicos cambia la polaridad y viscosidad de la solución electrolítica, modificando el flujo electroosmótico y la movilidad electroforética de cada componente estudiado. Los modificadores orgánicos estudiados a una concentración de 5 % (v/v) fueron metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y acetonitrilo. Para este estudio se prepararon una serie de matraces de 50ml a partir de una disolución madre de 250ml de tetraborato sódico 40mM a pH 9.2, a los que se añadió un 5 % (v/v) de cada uno de los modificadores orgánicos seleccionados. El estudio se llevó a cabo inyectando la disolución patrón por presión a 50mbar durante 10 segundos en todos los casos. Estas disoluciones tampón se ensayaron bajo las condiciones experimentales indicadas en la tabla 4.4 con cada una de las disoluciones tampón preparadas (Figura 4.8).

Como se observa, si utilizamos algún tipo de modificador orgánico, el pico electroforético del ácido gamboico (pico nº 6) desaparece o aparece con un tiempo de migración mayor a los 20 minutos. Por ésta razón, el uso de modificadores orgánicos no fue considerado.

Influencia de la temperatura

El control de la temperatura en electroforesis capilar es muy importante, ya que pequeños cambios pueden causar variaciones en el pH, viscosidad, volumen de muestra inyectada, flujo electroosmótico, corriente, fuerza iónica y movilidad electroforética, que repercuten en la calidad de la separación y en la repetibilidad del sistema, que puede, a su vez, generar errores cualitativos y/o cuantitativos.

Una buena selección de la temperatura de trabajo asegura, en parte, obtener resultados reproducibles en los tiempos de migración y área de los picos, además de permitir generar sólo la cantidad de calor que se pueda disipar a través del capilar de sílice fundida para evitar incrementar el efecto Joule.

La experiencia fue llevada a cabo usando una disolución tampón compuesta por borato sódico 40 mM a pH 9.2 con las condiciones que aparecen en la tabla 4.4 pero modificando la temperatura en un rango de 20 a 30°C. La muestra fue inyectada por presión a 50mbar durante 10 segundos en todos los casos. En la figura 4.9 se observan los resultados obtenidos.

Altas temperaturas dan tiempos más cortos de migración y solapamientos. A menor temperatura también aparece solapamiento en los picos. Por estas razones

se seleccionó 25°C como valor óptimo de temperatura.

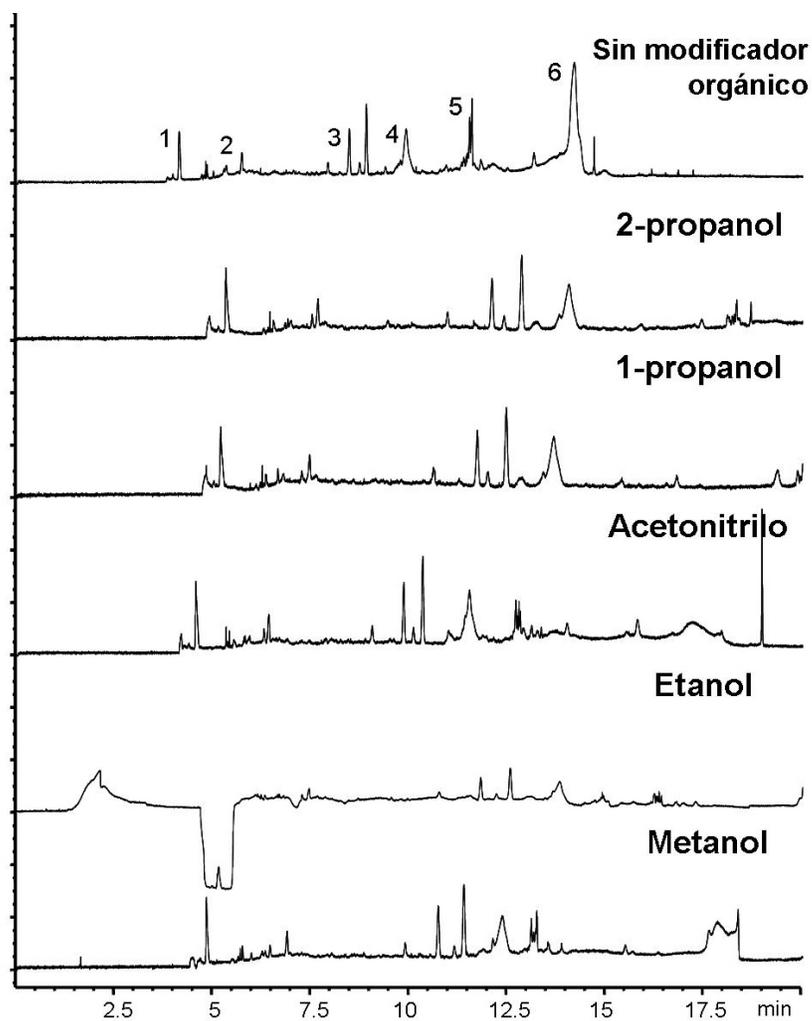


Figura 4.8: Electroferogramas de la disolución patrón con una disolución tampón con y sin modificador orgánico. (1) alizarín; (2) purpurín; (3) indigotín; (4) ácido carmínico; (5) crocetín; (6) ácido gamboico.

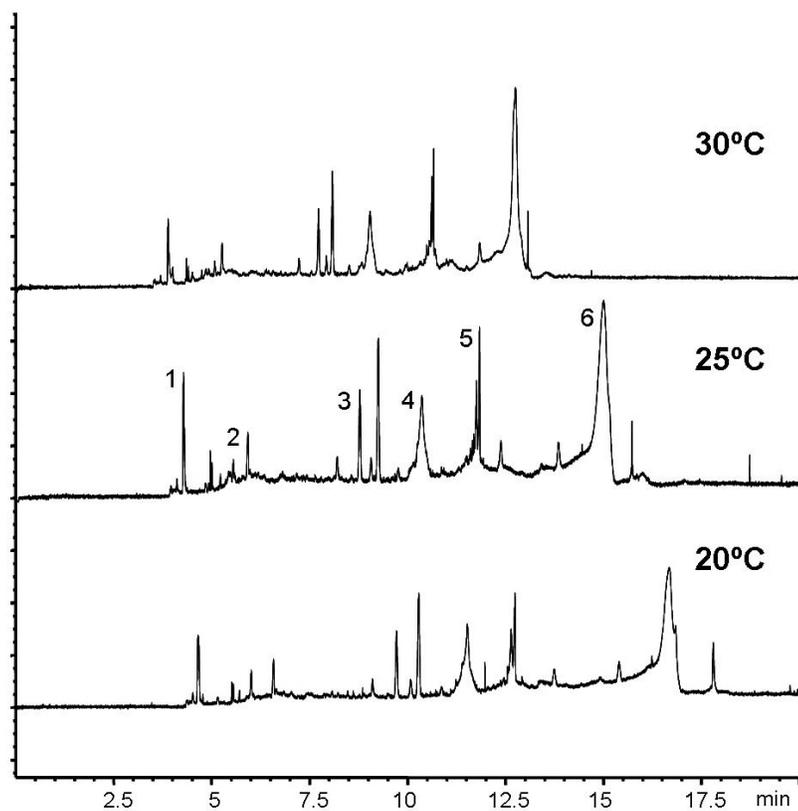


Figura 4.9: Electroferogramas de la disolución patrón a distintas temperaturas de análisis. (1) alizarín; (2) purpurín; (3) indigotín; (4) ácido carmínico; (5) crocetín; (6) ácido gamboico.

Influencia del voltaje

Este parámetro afecta en alto grado la velocidad y calidad de las separaciones en electroforesis capilar. En general, un aumento en el voltaje, aumenta el flujo

electroosmótico, que puede agudizar los picos, mejorar la resolución y, sin duda, reducir los tiempos de migración, lo que conduce a tiempos de análisis más cortos. Sin embargo, no siempre pueden utilizarse voltajes muy altos, ya que dan lugar a corrientes altas y a un aumento del efecto Joule o producción excesiva de calor dentro del capilar, que genera pérdida en la resolución y eficacia de los picos, tiempos de migración no reproducibles, descomposición o desnaturalización de las muestras, etc... Teniendo en cuenta las virtudes e inconvenientes, lo deseable es trabajar al máximo de voltaje, donde el calor que se genera, se pueda ir disipando simultáneamente.

Para seleccionar el voltaje de trabajo óptimo a 25°C, se registraron electroferogramas aplicando voltajes entre 20 y 30 kV . La disolución tampón estaba compuesta por borato sódico 40 mM a pH 9.2 con las condiciones que aparecen en la tabla 4.4 con una temperatura de 25°C y modificando el voltaje aplicado (Figura 4.10). La muestra fue inyectada por presión a 50mbar durante 10 segundos en todos los casos.

Seleccionamos 30kV como valor óptimo porque se conseguían tiempos de migración cortos y una morfología analítica de los picos electroforéticos adecuada.

Optimización del tiempo de inyección

Durante el desarrollo del trabajo se empleó siempre el sistema de inyección de muestra hidrodinámico por presión de 50mbar, ya que se caracteriza por tener alta reproducibilidad. Para llevar a cabo el estudio del tiempo de inyección se inyectó la disolución patrón en una disolución tampón de borato sódico 40mM a pH 9.2, la temperatura de trabajo fue de 25°C, y el voltaje aplicado de 30kV. El tiempo de inyección fue estudiado en un rango entre 5 y 15 segundos. Los resultados se muestran en la figura 4.11.

La altura de los picos se incrementa a la vez que el tiempo de inyección aumenta, pero la forma de los picos y la eficacia no es aceptable a partir de 15 segundos de inyección. Por esta razón, el tiempo de inyección se fijó en 13 segundos con una presión de 50mbar.

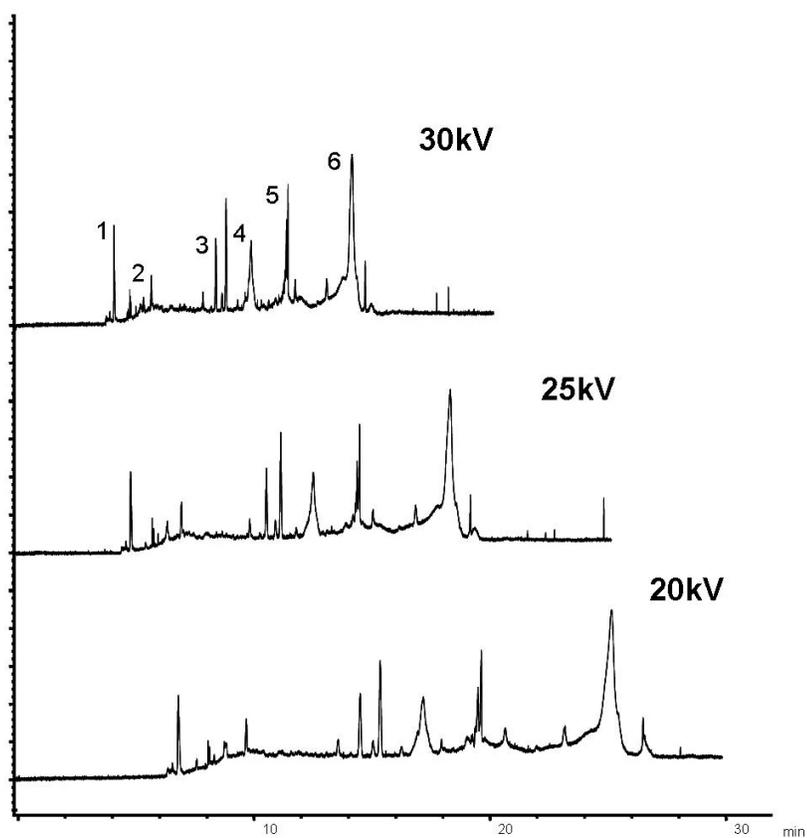


Figura 4.10: Electroferogramas de la disolución patrón a distintos valores de voltaje. (1) alizarín; (2) purpurín; (3) indigtín; (4) ácido carmínico; (5) crocetín; (6) ácido gamboico.

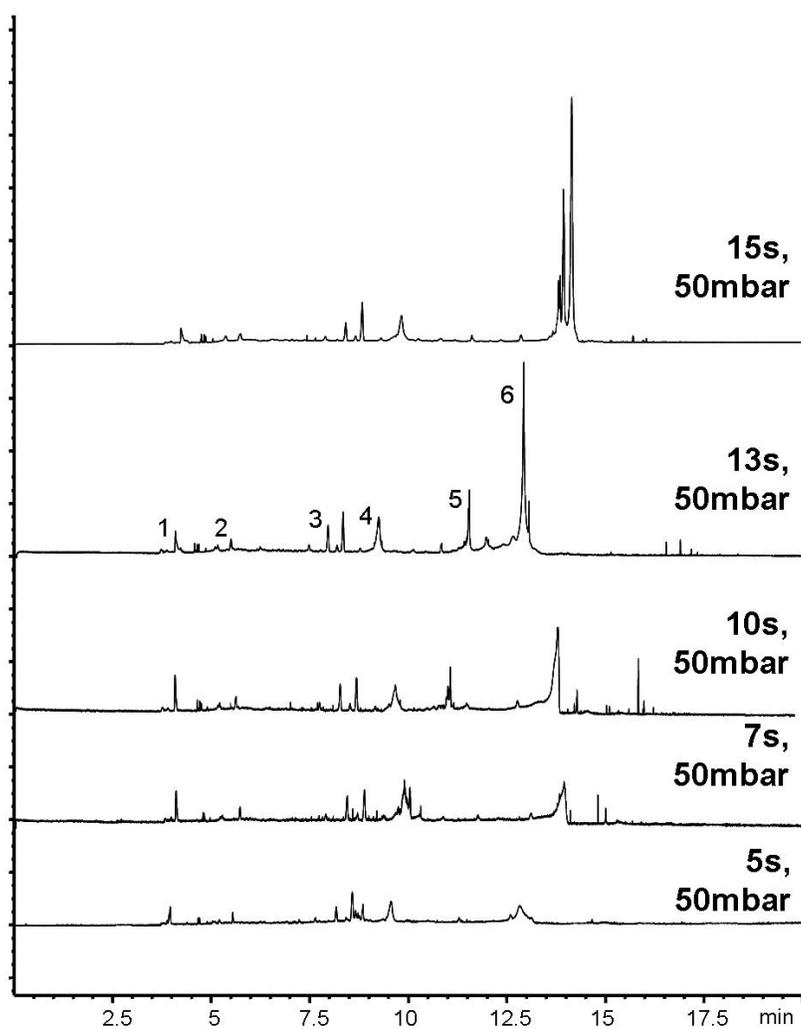


Figura 4.11: Electroferogramas de la disolución patrón inyectada por presión de 50mbar durante distintos tiempos de inyección. (1) alizarín; (2) purpurín; (3) indigotín; (4) ácido carmínico; (5) crocetín; (6) ácido gamboico.

Resumen de las condiciones óptimas de trabajo

En la tabla 4.5 se presentan los valores experimentales seleccionados como óptimos para la identificación simultánea de los colorantes seleccionados mediante EC. En todos los casos se recurrió al espectro UV-vis para la identificación de los agentes colorantes.

CONDICIONES ÓPTIMAS DE TRABAJO					
 <p>EC</p>	Capilar	longitud 64.5 cm, diámetro interno 50 μm			
	Tampón	Borato sódico 40mM			
	pH	9.25			
	Voltaje	25.0 Kv			
	Polaridad	Positiva			
	Temperatura	25 °C			
	Inyección	Presión: 50mbar durante 13s			
Detector de Diodos Array	λ (nm)	anch,	Ref,	anch	
	A: 521	8	700	8	
	B: 294	8	700	8	
	C: 364	8	700	8	
	D: 431	8	700	8	
	E: 250	4	700	8	

Cuadro 4.5: Condiciones óptimas para la separación e identificación de colorantes naturales mediante electroforesis capilar.

4.2.3. Estudio individual de las muestras patrón de agentes colorantes

En las figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 y 4.17, se muestran los electroferogramas obtenidos en las condiciones óptimas de trabajo para una disolución de 1000mg/l de todos los agentes colorantes excepto de indigotín y de crotecín, que estaban en una concentración de 2000mg/l con el espectro UV-vis característico obtenido en el ápice del pico electroforético. En la tabla 4.6 se muestran los tiempos de migración y la longitud de onda a la cual se da la máxima absorción de los agentes colorantes estudiados.

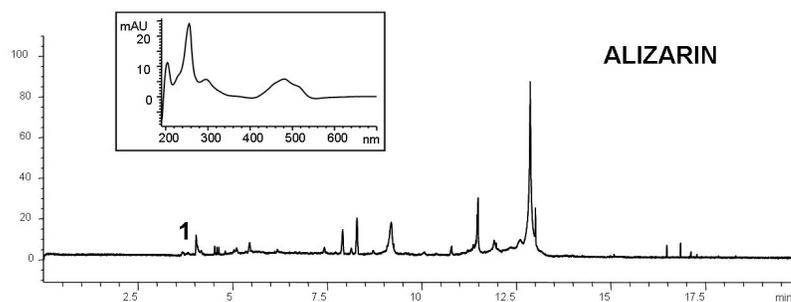


Figura 4.12: Electroferograma "Alizarín"

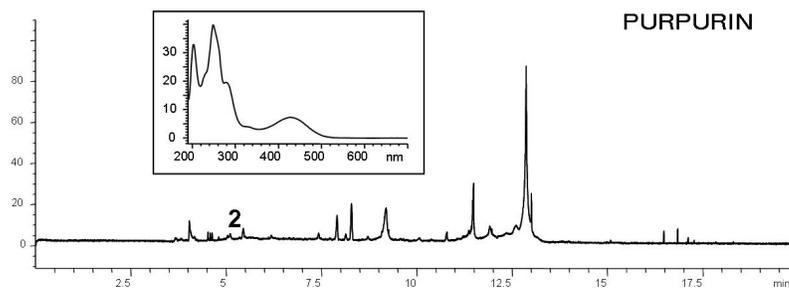


Figura 4.13: Electroferograma "Purpurín"

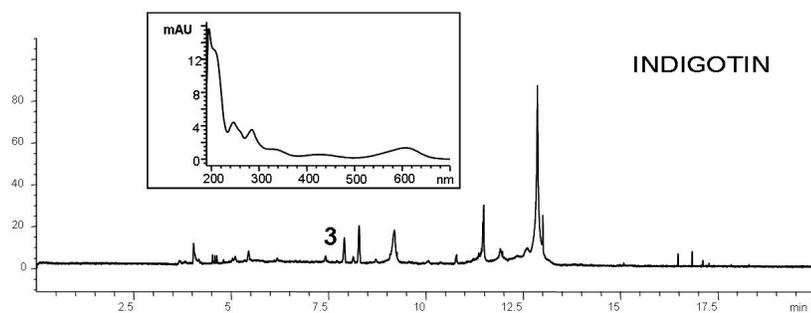


Figura 4.14: Electroferograma "Indigotín"

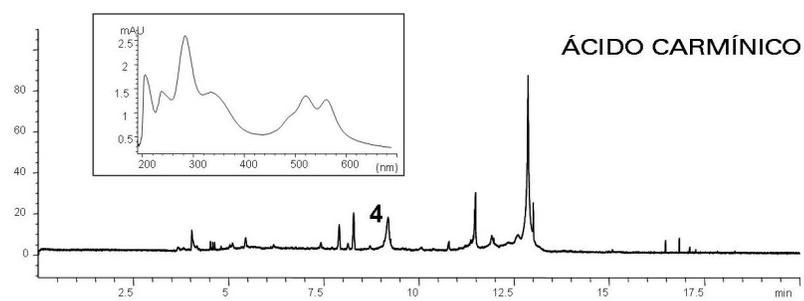


Figura 4.15: Electroferograma "Ácido carmínico"

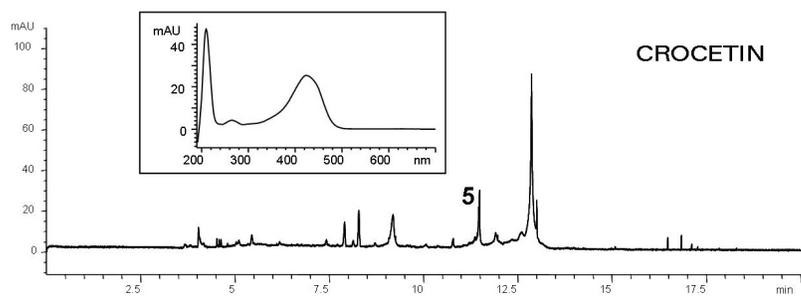


Figura 4.16: Electroferograma "Crocetin"

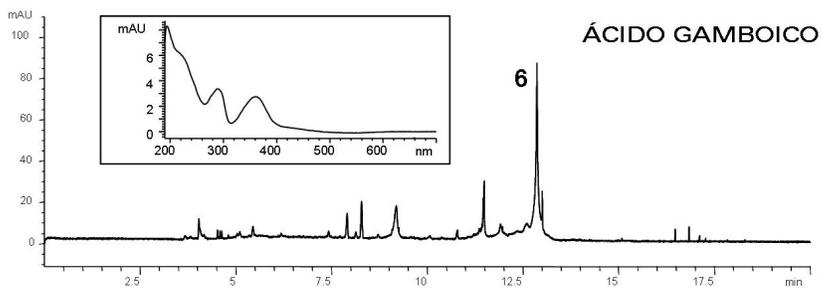


Figura 4.17: Electroferograma "Ácido gamboico"

COLORANTE	T_M (min)	Nº pico	Absorción máxima (nm)	Origen
Alizarín	3.972	1	201, 252, 280, 430	Rubia tinctorum
Purpurín	5.458	2	205, 257, 489, 521	Rubia tinctorum
Indigotín	7.982	3	227, 294, 608	Isatis tinctoria
Ácido carmínico	9.364	4	206, 234, 284, 334, 521, 563	Coccus cacti
Crocetín	10.343	5	259, 431	Crocus sativus L.
Ácido gamboico	13.127	6	205, 236, 282, 290, 364	Garcinia hambüru

Cuadro 4.6: Tiempos de migración y absorción máxima de los colorantes estudiados.

4.2.4. Estudio de una mezcla patrón de agentes colorantes

Las disoluciones madre de los agentes colorantes de ácido carmínico, ácido gamboico, alizarín y purpurín (estos último conjuntamente) fueron preparadas en una concentración de 5000 mg/l al disolver la cantidad adecuada de los extractos obtenidos de los colorantes, en un volumen adecuado de una disolución de SDS 0.1 M. Las disoluciones de indigotín y crocetín fueron preparadas en una concentración de 10000 mg/l al disolver la cantidad adecuada de los extractos obtenidos de los colorantes, en un volumen adecuado de una disolución de SDS 0.1 M

Para preparar las muestras con la mezcla de los agentes colorantes usados como patrones, se tomaron 1 ml de la disolución madre de cada agente colorantes obteniendo un volumen final de 5 ml de la mezcla de los agentes colorantes donde el ácido carmínico, el ácido gamboico y alizarin junto al purpurín estarán en una concentración de 1000 mg/l. El indigotín y el crotetín estará en una concentración de 2000 mg/l.

En la figura 4.18 se muestra el electroferograma de la mezcla patrón en las condiciones óptimas de trabajo. Se observa que se obtienen los 6 picos electroforéticos correspondientes a los colorantes bien identificados.

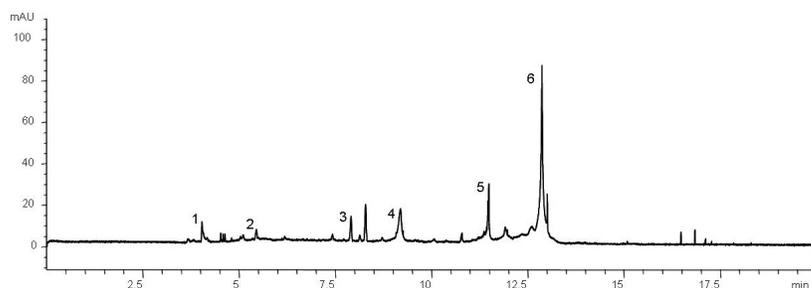


Figura 4.18: Electroferograma de una mezcla patrón. (1) alizarín; (2) purpurín; (3) indigotín; (4) ácido carmínico; (5) crocetín; (6) ácido gamboico.

Dependiendo del medio en el que se encuentre los agentes colorantes, la banda de absorción varía ligeramente, encontrando desplazamientos de los máximos de absorción. Durante el proceso de optimización de los métodos analíticos, observamos que estas variaciones eran apreciables según el tipo de fase móvil o disolución electroforética que estuviésemos empleando.

Cuando los analitos se encontraban en el medio electroforético durante el análisis por EC las longitudes de onda máximas de absorción de los agentes colorantes variaron ligeramente respecto a las longitudes de onda máximas de absorción de los agentes colorantes en el método de identificación por HPLC. Durante los procesos de optimización de los métodos analíticos las longitudes de onda seleccionadas para el detector se fueron adaptando a cada caso. La selección de la longitud de onda para la identificación de los agentes colorantes mediante EC-DAD se realizó teniendo en cuenta la longitud de onda de absorción máxima o característica de los agentes colorantes en la disolución electroforética.

Para evitar erróneas interpretaciones por posibles leves modificaciones de los tiempos de retención o de los máximos de absorbancia debido a alteraciones de los colorantes de los mapas por diversos motivos (alteración por humedad y temperatura, continua exposición a una fuente de luz, envejecimiento natural o acelerado, antiguos tratamientos de restauración...) se ha recogido un espectro UV-vis cada dos segundos de análisis. Así obtenemos un cromatograma tridimensional cuyos ejes corresponden al tiempo de migración, longitud de onda e intensidad de absorción (Figura 4.19).

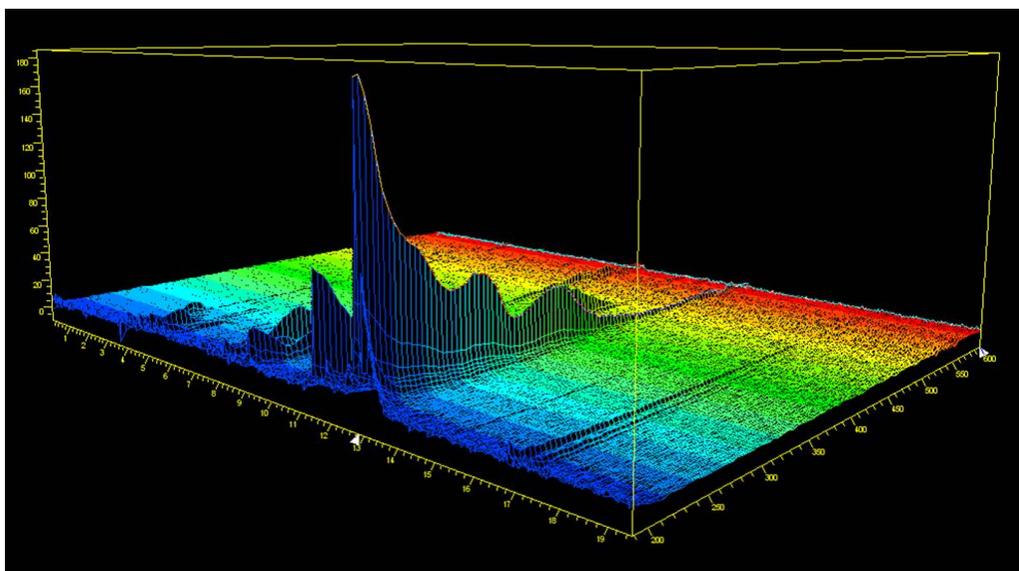


Figura 4.19: Electroferograma 3D de una mezcla patrón

4.3. Desarrollo del método analítico para la identificación de la tinta sepia procedente de la *Sepia officinalis*

La tinta de escritura fue inventada en China y Egipto en el año 2500 a.C. usando negro carbón como su principal componente. Desde la Edad Media, la receta más habitual para la tinta de escritura contenía goma arábica como aglutinante, sulfato de cobre para dar el color y taninos, generalmente obtenidos a partir de las nueces de agallas. Los colores más comunes empleados eran negros, rojos, azules y posteriormente sepia, tinta que solía ser imitada con hollín de chimenea. Debían ser colores suficientemente saturados y cubrientes para facilitar la lectura. La tinta solía ser aplicada con pluma o caña [Clarck, 2001].

La tinta sepia se extrae directamente del molusco *Sepia officinalis*. Tiene un tono marrón rojizo y se puede dibujar con ella directamente después de ser extraída

del molusco. Su tono y su semitransparencia le hacen apta para ser usada como tinta de escritura, así como para dar color en suaves acuarelas y aguadas. Posee un gran rango tonal dependiendo de la concentración en la que se prepare [Delamare y Guineau, 2000].

Su empleo en obras de arte se conoce a partir del siglo XVII d.C. pero no fue hasta el siglo XIX cuando comenzó a ser realmente común, especialmente en acuarelistas y pintores. Actualmente es también muy común su uso en artes plásticas, aunque el término "sepia" es aplicado tanto a tintas procedentes de la *Sepia officinalis* como a cualquier tinta que posea esta misma tonalidad marrón rojiza independientemente de su origen .

La tinta sepia está compuesta, básicamente, por melanina, que es la sustancia que le confiere el color característico y actúa como colorante, y mucus, que le da la textura gelatinosa. De poca resistencia a la exposición de la luz solar.

En la actualidad no se encuentra ningún método analítico de identificación de la tinta sepia procedente de la *Sepia officinalis* en obras de arte debido a la complejidad de su composición.

4.3.1. Condiciones experimentales preliminares

La información básica que debemos conocer previamente del analito para desarrollar el método de separación e identificación por electroforesis capilar es la solubilidad acuosa del compuesto a distintos pH, el pK_a y el espectro UV-vis de la misma. El estudio de solubilidad y el espectro UV-vis de la tinta sepia se ha estudiado en el Capítulo 1 (Estudio preliminar: solubilidad y comportamiento de los colorantes). El pK_a de este agente colorante lo desconocemos.

Las condiciones iniciales para optimizar el método electroforético aparecen en la tabla 4.7.

Instrumentación

El equipo de electroforesis utilizado fue un HP3D CE (AGILENT TECHNOLOGIES, Waldbron, Alemania) equipado con un detector de diodos array, un compartimento de termostatación del capilar, una fuente de alto voltaje y una automuestreador.

Capilar	longitud 64.4 cm, 50 μ m diámetro interno
Polaridad	positiva
Voltaje	30kV
Temperatura	25°C
Inyección de la muestra	por presión; 50mbar, 4seg
Longitud de onda del detector	[190-600nm]

Cuadro 4.7: Condiciones iniciales para la optimización del método electroforético para la identificación de colorantes naturales.

El programa informático utilizado para el tratamiento de datos y procesamiento de los electroferogramas fue HP ChemStation version A.0901.

La separación fue llevada a cabo con un capilar de sílice fundida recubierto con una capa de poliimida de 64.5 cm de longitud total y 50 μ m de diámetro interno, con una longitud efectiva de 56 cm.

Acondicionamiento del capilar

En el método de la separación de los colorantes aparece también el acondicionamiento del capilar nuevo, y la manera de guardarlo.

El acondicionamiento habitual al inicio de cada sesión se realizó a la temperatura de trabajo, en este caso a 25°C, primero haciendo pasar a través del capilar NaOH 0.1 M durante 5 minutos, agua calidad milli-Q durante 3 minutos y disolución tampón durante 20 minutos. Con este acondicionamiento aseguramos la reproducibilidad de los electroforegramas y la estabilidad de los tiempos de migración.

Para cada análisis también se realizaba un pre- y post-acondicionamiento.

Para el pre-acondicionamiento se hacía pasar la disolución tampón durante 5 minutos. Una vez terminado el análisis se llevaba a cabo el post-acondicionamiento primero con NaOH 0.1 M durante 3 minutos terminando con 1 minuto de agua calidad milli-Q, siempre a la temperatura de trabajo.

El proceso a seguir en caso de capilares nuevos y en qué condiciones deben guardarse está desarrollado en el apartado anterior 1.2.1.1.

4.3.2. Optimización de las variables experimentales implicadas en el proceso electroforético

Se describe a continuación la influencia ejercida por las principales variables experimentales que afectan a la identificación de la tinta sepia procedente de la *Sepia officinalis* mediante EC.

Influencia del pH

La identificación de la tinta sepia fue estudiada mediante electroforesis capilar zonal variando la disolución electroforética y usando distintos pH en un rango de 4.3 a 9.7 unidades. Los medios electroforéticos probados fueron: Sodio di-hidrógeno fosfato 1-hidrato 50mM a pH 4.3, ácido bórico 100mM con borato sódico 20mM a pH 7.4 y borato sódico 20mM a pH 9.7 (Figura 4.20). Para preparar estas disoluciones se añadieron las cantidades apropiadas de cada una de las sustancias que actuarían como medio electroforético en un volumen adecuado de agua calidad Milli-Q para obtener un volumen final de 50ml de cada una de las disoluciones. El pH fue ajustado potenciométricamente al valor deseado agregando pequeñas cantidades de hidróxido sódico, ácido ortofosfórico o ácido bórico según el caso. El estudio se llevó a cabo inyectando la muestra por presión a 50mbar durante 4 segundos. Estas disoluciones tampón se ensayaron bajo las condiciones experimentales indicadas en la tabla 4.7.

Del estudio realizado se comprueba que las condiciones más favorables para la identificación de la tinta sepia era con disolución electroforética alcalina (Tabla 4.8). Con estos resultados, se realizó un nuevo estudio de pH en el intervalo de pH entre 8 y 9.8 en pasos de 0.6 unidades. Para ello se preparó una serie nueva de disoluciones en matraces de 50ml con cantidades iguales de borato sódico 20mM. El pH de las disoluciones se ajustó potenciométricamente añadiendo pequeñas cantidades de hidróxido sódico o ácido bórico (Figura 4.21). El estudio se llevó a cabo inyectando la muestra patrón anterior y bajo las mismas condiciones de análisis.

Seleccionamos pH 9.2 como valor óptimo por obtener un pico bien resuelto, un electroferograma con poco ruido y en un tiempo de análisis aceptable.

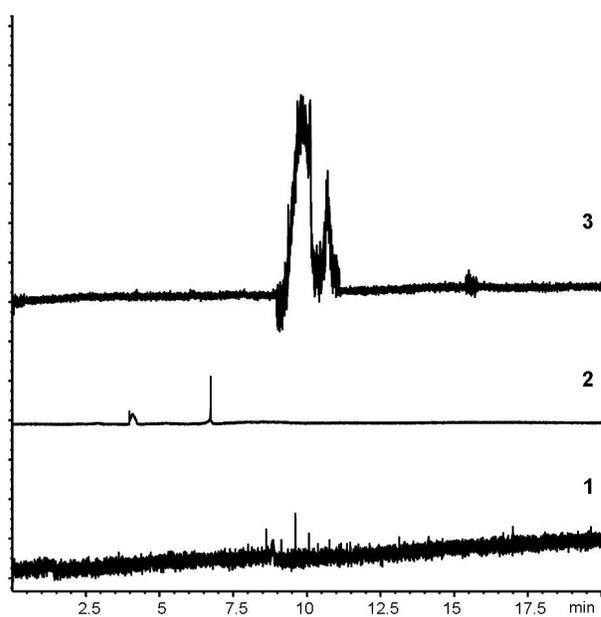


Figura 4.20: Electroferograma de la disolución patrón con distintas disoluciones tampón.

Disolución electroforética	pH	T_M	Área	Altura
1. Sodio di-hidrógeno fosfato 1-hidrato 50mM	4.3	—	—	—
2.- Ácido bórico, 100mM y borato sódico 20mM	7.4	5.584	25.8	15.6
3.- Borato sódico 20 mM	9.7	9.957	51.4	121.2

Cuadro 4.8: Influencia del pH de la disolución electroforética.

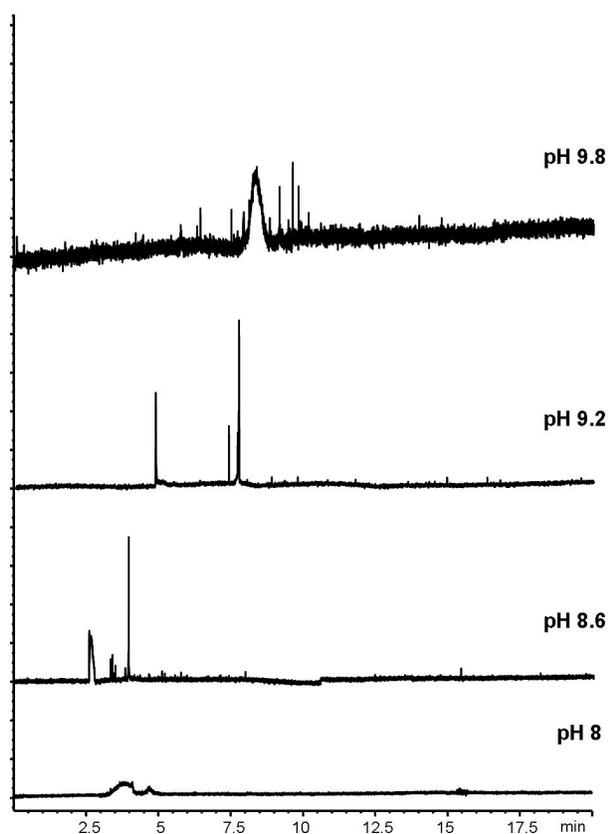


Figura 4.21: Electroferogramas de la disolución patrón con una disolución tampón a distintos pH.

Influencia de la naturaleza y concentración de la disolución electroforética

Se testaron diferentes disoluciones tampón: sodio di-hidrógeno fosfato 1-hidrato, ácido bórico y borato sódico. Para el estudio se prepararon un serie de matraces de 50 ml con las disoluciones tampón a examen, todas ellas en una concentración de 20mM y pH 9.2. El estudio se llevó a cabo inyectando la muestra por presión a

50mbar durante 4 segundos en las condiciones de análisis presentadas en la tabla 4.7. El tampón borato sódico fue seleccionado porque la corriente producida al aplicar el voltaje era menor, por lo que nos permite trabajar a voltajes mayores y el pico electroforográfico presentaba mejor morfología analítica. El tampón borato sódico fue evaluado en el rango de concentración entre 20 y 80 mM preparando una serie de matraces de 50ml con las distintas concentraciones de borato sódico a un pH 9.2 ajustándolo con el mismo procedimiento descrito anteriormente. Los estudios se realizaron con la misma muestra del estudio anterior bajo las mismas condiciones de trabajo (Figura 4.22). La concentración óptima de tampón es 20mM ya que el pico aparece bien resuelto, la línea base presenta una baja señal de ruido y el tiempo de análisis el menor.

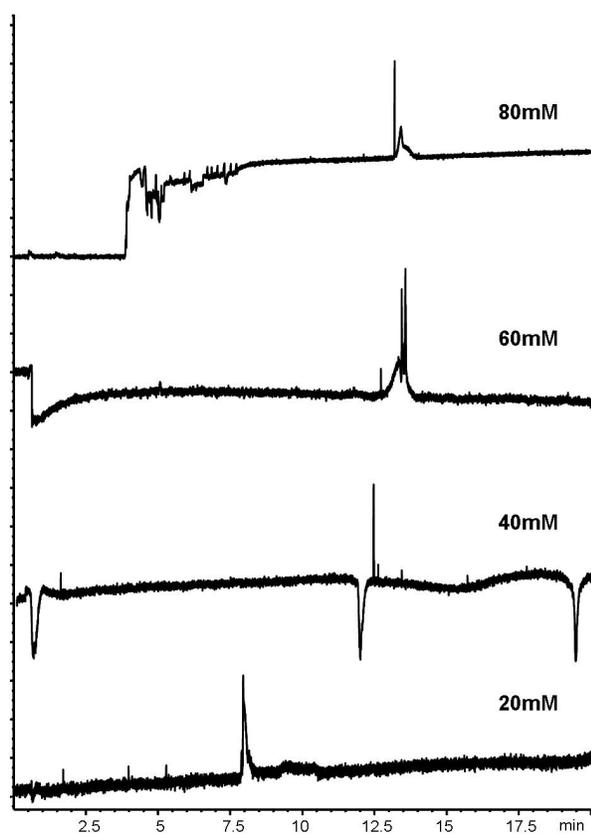


Figura 4.22: Electroferogramas de la disolución patrón en distintas concentraciones de disolución tampón.

Influencia de modificadores orgánicos

Como en este caso no se necesitaba separar una mezcla y la forma de los picos electroforéticos era aceptable, no se estudió el uso de ningún tipo de modificador orgánico.

Influencia de la temperatura

Como ya se ha comentado, la temperatura afecta considerablemente a la eficacia de los picos, la resolución, el volumen de muestra y modifica los tiempos de migración. La influencia de temperatura fue estudiada en el rango de 20 a 30°C. La experiencia fue llevada a cabo usando una disolución tampón compuesta por borato sódico 20mM a pH 9.2 con las condiciones que aparecen en la tabla 4.7 pero modificando la temperatura. La muestra fue inyectada por presión a 50mbar durante 4 segundos en todos los casos. Como se puede observar en la figura Figura 4.23, a temperaturas altas se consiguen tiempos de migración cortos aunque es recomendable trabajar a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente para evitar la degradación de la muestra y que el calor generado sea excesivo. Ya que la variación de los electroferogramas era mínima, se seleccionó 25°C como valor óptimo de temperatura siendo muy próximo a la temperatura ambiente en las zonas de trabajo.

Influencia del voltaje

Para la optimización del voltaje se ha tenido en cuenta la naturaleza de la disolución tampón, la longitud del capilar, el diámetro interno y externo del capilar y la temperatura de trabajo establecida. La aplicación del voltaje fue estudiada en el rango de 20 a 30kV. Para este estudio, se preparó una disolución tampón compuesta por borato sódico 20mM a pH 9.2. Las condiciones de trabajo fueron las que figuran en la tabla 4.7 con una temperatura de 25°C y modificando el voltaje aplicado. La muestra fue inyectada por presión a 50mbar durante 4 segundos en todos los casos. Los resultados se recogen en la figura 4.24. Seleccionamos 25kV como valor óptimo porque aunque a mayor voltaje el tiempo de análisis era menor, el pico electroforético que identifica la tinta sepia, aparece con demasiados interferentes.

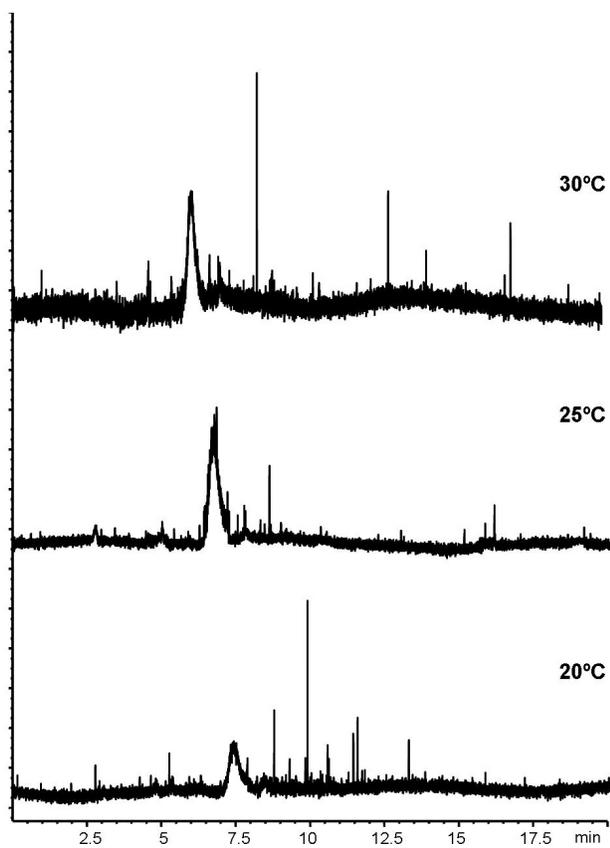


Figura 4.23: Electroferogramas de la siolución patrón a distintas temperaturas de análisis.

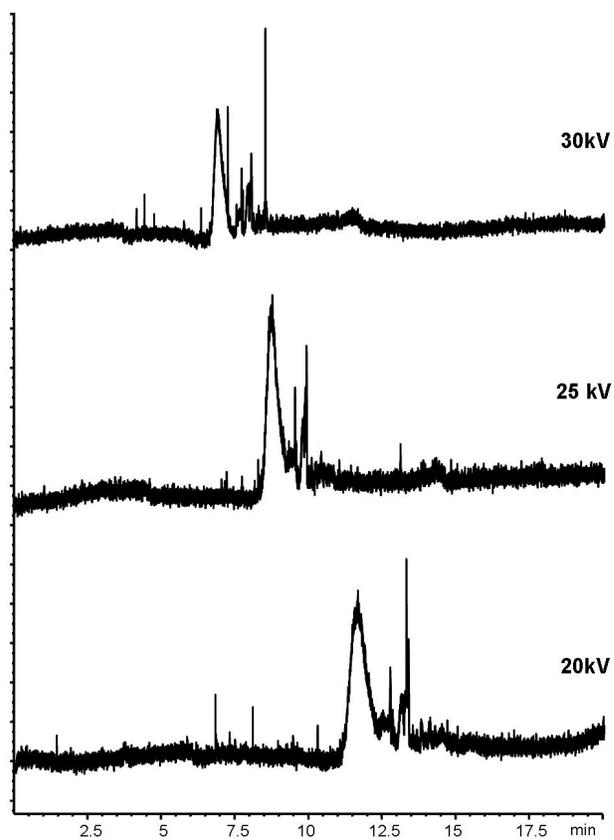


Figura 4.24: Electroferogramas de la disolución patrón a distintos valores de voltaje.

Optimización del tiempo de inyección

Para mejorar la detección, la inyección fue estudiada con el tipo de inyección hidrodinámica usando una presión constante de 50mbar (por tener alta reproducibilidad) y un tiempo de inyección variable entre 4 y 12 segundos. Para la optimización de este parámetro, se preparó una disolución tampón de borato sódico.

co 20mM a pH 9.2, la temperatura de trabajo fue de 25°C y el voltaje aplicado fue de 25kV. En la figura 4.25 podemos observar los resultados del estudio. La altura de los picos incrementa a la vez que el tiempo de inyección aumenta. El tiempo de inyección se fijó en 4 segundos con una presión de 50mbar porque con tiempos de inyección mayores, el pico electroforético de interés presentan demasiada cola y los resultados eran poco reproducibles.

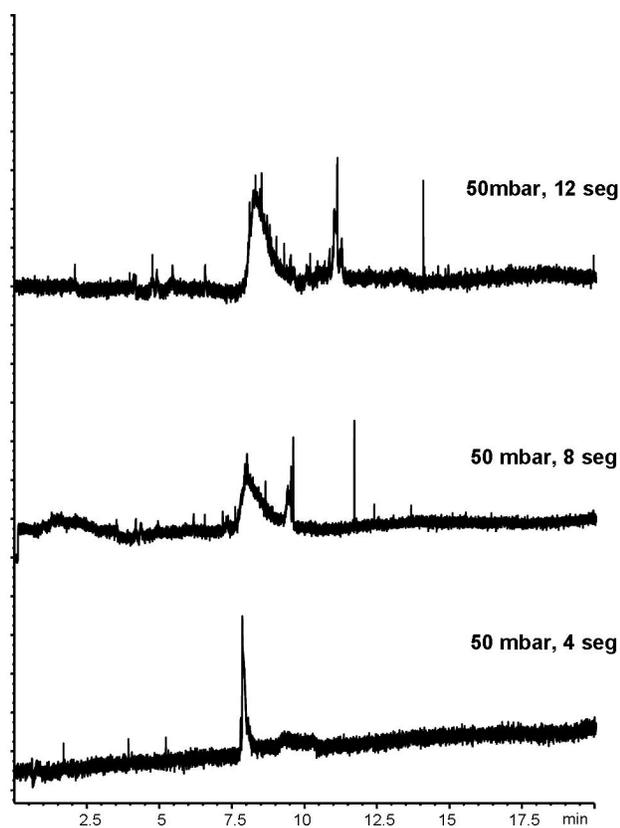


Figura 4.25: Electroferogramas de la disolución patrón inyectada por presión de 50mbar durante distintos tiempos de inyección.

Resumen de las condiciones óptimas de trabajo

En la tabla 4.9 se presentan las condiciones seleccionadas como óptimas para la identificación mediante electroforesis capilar acoplada a un detector de Diodos Array de la tinta sepia procedente de la *Sepia officinalis*. En este caso también se recurrió a la detección del espectro UV-vis para su identificación.

CONDICIONES ÓPTIMAS DE TRABAJO											
	longitud 64.5 cm, diámetro 50 µm										
Capilar											
Tampón	Borato sódico 20 mM										
pH	9.2										
Voltage	25.0 kV										
Polaridad	Positiva										
Temperatura	25 °C										
Inyección	Presión, 50 mbar durante 4 seg.										
Detector de Diodos Array (DAD)	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>λ (nm)</th> <th>Anch,</th> <th>Ref,</th> <th>Anch</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A:</td> <td>220</td> <td>8</td> <td>---</td> <td>---</td> </tr> </tbody> </table>		λ (nm)	Anch,	Ref,	Anch	A:	220	8	---	---
	λ (nm)	Anch,	Ref,	Anch							
A:	220	8	---	---							

Cuadro 4.9: Condiciones óptimas para la identificación de la tinta sepia procedente de la *Sepia officinalis* mediante electroforesis capilar.

4.3.3. Estudio individual de la muestra patrón de tinta sepia

En la figura 4.26 se muestra el electroferograma obtenido en las condiciones óptimas de trabajo de la tinta sepia con el espectro UV-vis característico obtenido en el ápice del pico electroferográfico. La identificación de la muestra se realizó con una disolución tampón de borato sódico 20mM a pH 9.2, la temperatura de trabajo fue de 25°C y el voltaje aplicado fue de 25kV. La muestra se inyectó por presión a 50mbar durante 4 segundos. En la tabla 4.10 se muestran el tiempo de migración electroferográfico y la longitud de onda a la cual se da la máxima absorción de la tinta sepia.

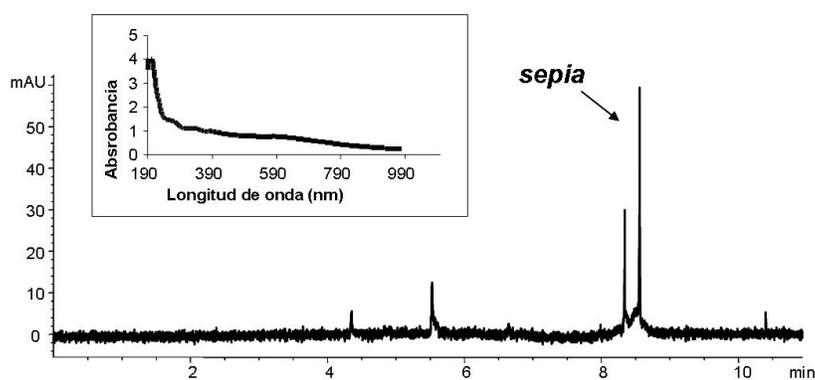


Figura 4.26: Electroferograma tinta sepia procedente de la *Sepia officinalis*

COLORANTE	T_M	Nº pico	Absorción máx. (nm)	Origen
Sepia	8.342	1	200	Sepia officinalis

Cuadro 4.10: Tiempo de migración y absorción máxima de la tinta sepia procedente de la *Sepia officinalis*

4.3.4. Estudio de cuantificación

Se realizó un estudio cuantitativo de la tinta sepia. Para ello, se extrajo una parte de la tinta procedente del molusco directamente de la bolsa donde se alojaba pesando una porción y disolviéndolo en un volumen adecuado de SDS 0.1 M para obtener una concentración de 500mg/l. Esta misma operación se hizo con tintas procedentes de varios individuos de la misma especie de *Sepia officinalis*. El estudio de cuantificación se realizó con una disolución tampón de borato sódico 20mM a pH 9.2, la temperatura de trabajo fue de 25°C y el voltaje aplicado fue de 25kV. La muestra se inyectó por presión a 50mbar durante 4 segundos. En la figura 4.27 y tabla 4.11 observamos que la concentración de melanina correspondiente a cada muestra, varía considerablemente.

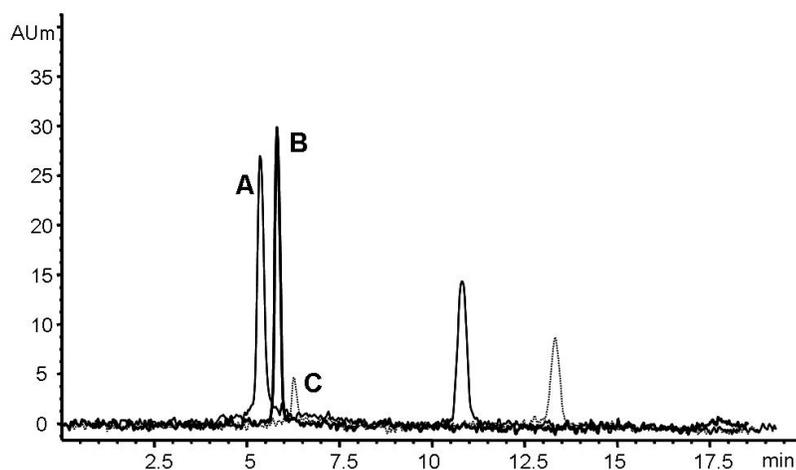


Figura 4.27: Estudio cuantitativo de la tinta sepia.

Muestra concentración: 500mg/l	T_M (min)	Área	Altura
(A) sepia 1	8.299	11.9	27.5
(B) sepia 2	8.336	8.8	29.2
(C) sepia 3	8.342	1.3	3.8

Cuadro 4.11: Estudio de tinta procedentes de distintas Sepia officinalis

4.3.5. Estudio de estabilidad de las muestras de tinta sepia

Para conocer la estabilidad de la muestra de tinta sepia, se realizaron análisis de la misma muestra durante distintos periodos de tiempo. Las condiciones del análisis fueron las indicadas como óptimas anteriormente. La muestra se mantenía en condiciones estables de temperatura y protegida de cualquier fuente luminosa. El estudio de estabilidad se realizó con una disolución tampón de borato sódico 20mM a pH 9.2, la temperatura de trabajo fue de 25°C y el voltaje aplicado fue de 25kV. La muestra se inyectó por presión a 50mbar durante 4 segundos.

El primer análisis se realizó inmediatamente evitando al máximo el contacto con el aire. El siguiente análisis se realizó 24 horas después, observándose desde ese momento variaciones en el tiempo de migración y en la altura del pico electroforético. La misma muestra analizada 48 horas más tarde presentaba de nuevo variaciones en el tiempo de migración; la base del pico es más ancha, el ruido de la línea base ha aumentado y aparecen señales de interferentes (Figura 4.28).

Por esta razón, las muestras se prepararon al inicio de cada sesión. Para hacer el estudio comparativo de las variaciones de cada parámetro se utilizó tinta procedente del mismo individuo.

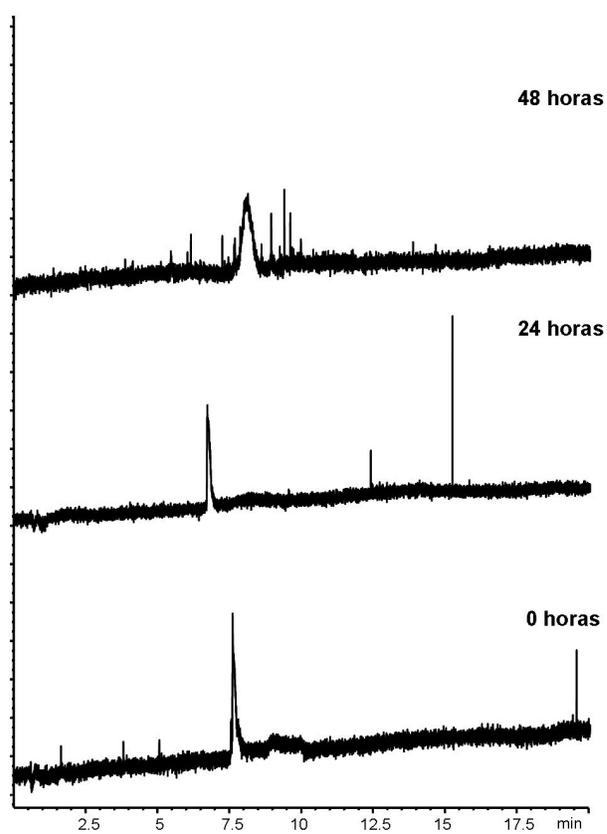


Figura 4.28: Electroferogramas de disoluciones de tinta sepia procedente de distintos individuos.

Parte III

Aplicación de los métodos propuestos en documentos gráficos

Capítulo 5

Toma y tratamiento de muestra para la identificación de colorantes en documentos

RESUMEN: Es este capítulo se propone una nueva toma y tratamiento de muestra que no daña al documento, es eficaz y permite con una única muestra, analizar mezclas de colorantes. Antes de la propuesta se presentará una revisión bibliográfica de la toma y tratamiento de muestra empleada hasta la actualidad en relación al método de análisis de identificación de pigmentos y/o colorantes empleado

5.1. Toma y tratamiento de muestra para el estudio de colorantes y pigmentos presentes en las obras de arte

La etapa de toma y tratamiento de muestra es la etapa que mayor incertidumbre introduce en el proceso analítico y por tanto todas las precauciones posteriores sobran si la muestra tomada no es representativa de la matriz a la que pertenece. Como se ha indicado, el objetivo principal de nuestro estudio es identificar una serie de colorantes en documentos como uno de los principales elementos constituyentes de los bienes documentales, gráficos y bibliográficos y que mayores proble-

mas de identificación supone para los restauradores. Esta identificación es esencial para evitar tener problemas de alteración de estos materiales con la selección de tratamientos inadecuados que pueden modificar las características fisico-químicas de los materiales. Hay dos aspectos esenciales que deben, a nuestro juicio, presidir la etapa toma de muestra: respetar la integridad física de la obra con un protocolo de extracción que respete la integridad física de la obra, y, en segundo lugar, que la muestra sea representativa y contenga la mayor cantidad de información posible al mismo tiempo que se evite su contaminación con restos del soporte.

A continuación se describen brevemente las técnicas más habituales utilizadas para la toma y tratamiento de muestra según el método de análisis empleado.

5.1.1. Estudio de colorantes y pigmentos en cerámicas, metales y vidrios

En el estudio de materiales cerámicos, metálicos y vítreos es muy común utilizar fragmentos originales normalmente de piezas pequeñas que se hayan desprendido de la obra por causa de diversos deterioros.

Capronnier realizó un estudio de las grisallas en vidrieras mediante SEM y EPXMA necesitando un tamaño de muestra original entre 1 y 3 mm²[Capronnier y col., 2003].

Aparece también el estudio de sustancias orgánicas presentes en restos arqueológicos cerámicos por cromatografía de gases a alta temperatura y cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS) realizado por Evershed y col. La cantidad de muestra necesaria fueron 2 gramos de la pieza original [Evershed y col., 1990].

5.1.2. Estudio de colorantes y pigmentos en capas pictóricas

La aplicación de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (SEM) para el estudio de los componentes inorgánicos de una pintura, requiere un minucioso trabajo de preparación de la muestra a fin de obtener cortes ultra finos (50-100 μm) que permitan el paso del haz de electrones. Cuando se realiza un estudio de estratos pictóricos, el tratamiento de la muestra se basa en la realización de los procesos de deshidratación e impregnación. Si se trata de pigmento en polvo, este paso no es necesario ya que se puede incluir directamente la muestra en la resina EMBED 812 que reúne las características adecuadas de fluidez, dureza

y neutralidad química. La resina EMBED pertenece al grupo de las resinas epoxi que polimeriza de manera uniforme y es estable a las condiciones de trabajo y al haz de electrones [San Andrés y col., 1994].

El uso de estratigrafías es muy habitual. Para tomar una muestra se debe realizar leve mutilación de la obra que proporcionará gran información. Las estratigrafías se incluyen en resina y se pueden teñir de manera selectiva para identificar proteínas y aceites. Una vez preparadas así las muestras se pueden analizar con un microscopio electrónico de barrido (SEM) como hizo Smith y col. para estudiar los materiales de la capa pictórica de la obra de Jheronimus Bosch [Parra, 1996].

Doménech-Carbó y col. publican un estudio sobre los pigmentos procedentes de una capa pictórica mediante voltamperometría abrasiva con electrodos de grafito modificados. Las muestras fueron tomadas con la punta afilada de un microescalpelo y colocadas en un portaobjetos. Después, la capa pictórica fue mecánicamente separada con un escalpelo con una lanceta de diamante, cortada y pulida. La zona seleccionada fue molida y homogeneizada en un pequeño mortero de ágata. Finalmente unos 0.2-0.4 mg de muestra fueron preparados en una mezcla de 0.1 ml de 0.5 % solución de *Paraloid B72* en acetona. El resultado obtenido estuvo en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos. [Doménech-Carbó y col., 2000].

Palet y Porta realizaron el análisis de las pinturas murales de la tumba de Nefertari. Las muestras de los pigmentos fueron tomadas de fragmentos desprendidos de las pinturas murales de la cámara sepulcral, por lo que no fue necesario hacer una toma de muestras de la capa pictórica aún *in situ*. Las muestras, así tomadas, fueron limpiadas por ellos mismos de forma superficial en la misma tumba, con lo que obtuvieron un muestreo lo suficientemente voluminoso para los futuros estudios químicos que realizaron. Para la identificación de los blancos se utilizó difracción de rayos X (RXD). También se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el sistema analizador acoplado por dispersión de energías (EDS) junto con sencillos análisis a la gota. [Palet y Porta, 1990]

Castro y col. realizaron un estudio de identificación de pinturas murales por espectroscopía micro-raman. La identificación de pigmentos ha sido efectiva, pero aún presenta dificultades a la hora de identificar lacas o colorantes, que tienen gran contenido en componentes orgánicos. Para verificar la presencia de algunas de estas sustancias, es necesario utilizar otro método como referencia para evitar errores [Castro y col., 2004].

Para el estudio de materiales inorgánicos, se han puesto a punto técnicas en

las que no es necesaria la toma de muestra, como es el caso de la difracción de rayos X (RXD), y la fluorescencia de rayos X. Ambas técnicas ofrecen información cualitativa siendo necesario el uso de patrones para interpretar los resultados. Hochleitner y col. consiguieron identificar varios azules orgánicos como son el azul ultramar, azul Bremen y azul de cobalto empleando estas técnicas [Hochleitner y col., 2002].

Las técnicas espectroscópicas como la fluorescencia de rayos X, la difracción de rayos X, la espectroscopia Raman y la espectroscopia de infrarrojos no necesitan de una toma de muestra para realizar el análisis. Un ejemplo es el uso que hace de ellas Smith, Derbyshire y Clark para la identificación de pigmentos sintéticos verdes con contenido de plomo en la pieza pppp. O como el uso que hace Xxx de la espectroscopia Raman para la identificación de pigmentos en iluminación de manuscritos [Smith y col., 2001].

Destaca la gran eficacia de la espectroscopia Raman para la identificación de materiales presentes en las obras de arte [Ruíz-Romero y col., 1994].

Y así podríamos hacer una larga lista de las técnicas y toma de muestra requerida que se han ido empleando a lo largo de los años junto con una relación de las limitaciones en cada caso. Pero este no es el objetivo de esta memoria de tesis.

5.2. Toma y tratamiento de muestra para el estudio de colorantes en obras de arte

Las técnicas empleadas para el análisis de sustancias orgánicas en obras de artes es más reducido que para el estudio de materiales inorgánicos, y se reduce aún más si se trata de identificar colorantes.

La identificación de colorantes en muestras textiles es muy habitual y se necesita la toma de unos centímetros de fibra de la obra de arte para su identificación. Debido a la presencia de mordientes en la mayoría de los casos, el tratamiento de la muestra es largo y complejo. En los últimos años se han presentado diversos tratamientos de extracción de colorantes en fibras con leves modificaciones.

Es habitual la extracción de colorantes presentes en fibra de algodón y lana con piridina (25 % v/v en agua) para realizar medidas espectrofotométricas según Liakopoulou, Tsatsaroni y col. [Liakopolou-Kyriakides, 1997].

Fabbri, Chiavari y Ling propone el siguiente tratamiento de extracción de colorantes en fibras. Después de obtener unos centímetros de fibra de la obra

original, se calienta a 100°C durante 1 minuto con una disolución acuosa de H₂SO₄ al 10 %. La capa orgánica se extrae con acetato de etilo y se lava con agua, después el disolvente es evaporado. El residuo se disuelve en metanol para ser analizado por absorción espectroscópica o en disolución acuosa de TMAH para el análisis por pyrolysis-methylation [Fabbri y col., 2000].

Para el análisis de colorantes en fibras textiles mediante HPLC acoplado a un detector de diodos array y espectrometría de masas, el tratamiento de muestra por Szostek y col. fue el siguiente. La extracción de los colorantes de las fibras textiles se llevó a cabo usando una disolución 3M de ácido clorhídrico-metanol (1:1 v/v) hasta el punto de ebullición. Las fibras azules y púrpuras que podían contener indigotin o indirubin, se extrajeron con una solución de piridina, dimetilsulfóxido o dimetilformamida. Después fueron preparadas en un tubo abierto para hidrólisis de 0.5-3mg de la fibra en una disolución 3M de ácido clorhídrico:etanol (1:1, 400 μ l) a 100°C durante 20 minutos. El resultado fue extraído y filtrado usando un filtro centrifugado de polipropileno de 0.45 μ m de tamaño de poro y evaporadas hasta sequedad. El residuo fue disuelto en 0.5ml de agua:metanol (50:50) antes del análisis [Szostek y col., 2002].

Otros métodos propuestos por xxx para la identificación de azules es el siguiente. Primero la fibra de lino se sumerge en una solución de ácido sulfúrico al 50 % para la digestión de la fibra pero no más de dos horas porque podrían destruirse los colorantes. Después se realiza la extracción con CH₂Cl₂. La capa de CH₂Cl₂ es analizada por espectroscopia ultravioleta visible y por espectroscopia infrarroja. La capa acuosa de la disolución de la muestra digerida se analizó por ferricyanide y ferrocyanide ions de azul de Prusia. La adición de las sales de hierro en la disolución que contiene ferricyanide o ferrocyanide ions da un precipitado azul oscuro ácida que es analizada por espectroscopía UV-vis. Una vez neutralizada la capa ácida y evaporada, se extrae el residuo con metanol. El metanol se analiza por espectroscopia UV-vis. El residuo se analiza por espectroscopia infrarroja y el residuo disuelto en agua se analiza por espectroscopia UV-vis. Siempre se recomienda tomar la mínima muestra posible de fibra original. Este trabajo se desarrolló para la identificación, análisis y estudio de envejecimiento de tres azules [Cordy y Yeh, 1984].

Para el análisis de azules en textiles, Puchalska y col. proponen un método basado en la hidrólisis ácida de los colorantes (índigo y azul de metileno) una vez extraídos de las fibras [Puchalska y col., 2004].

Para la identificación de índigo en textiles xxx prepara las muestras by direct reflux extn Ander no Light para ser posteriormente analizado por HPLC [Cao y col., 1999].

Van Bommel realizó la extracción de colorantes en fibras textiles por hidrólisis a 100°C en una disolución de agua:metanol:37% ácido clorhídrico (1:1:2, v/v/v) durante 10 minutos. Después la disolución fue evaporada y llevada a sequedad con corriente de hidrógeno y el extracto fue disuelto en dimetilformamida. Antes de analizar la muestras por HPLC, se centrifugaron a 2000 rpm durante 2 minutos.[van Bommel, 2005]

Trojanowicz y col. extrajeron los colorantes de fibras pertenecientes a pppp preparándolas en un tubo de hidrólisis con aproximadamente 0.5-3mg de la fibra en 400 μ l de una mezcla 3M de ácido hidroclorehídrico:etanol (1:1 v/v) en un baño de agua durante 15 minutos. El extracto resultante fue filtrado usando un filtro de polipropileno de 0.45 μ m y después evaporado hasta sequedad. El residuo obtenido fue disuelto de nuevo en 200 μ l de una disolución de agua/metanol (1:1 v/v). Los residuos no disueltos fueron tratados con 200 μ l de piridina y filtrado de nuevo. Las muestras fueron analizadas por HPLC utilizando una fase reversa [Trojanowicz y col., 2003] [Orska-Gawrys, 2003].

Domenech-Carbó y col. describe la extracción de colorantes en fibras con unas gotas de metanol y ácido clorhídrico durante 10 minutos y después llevados a sequedad por aire [Domenech-Carbó y col., 2005].

Para el análisis de colorantes de las fibras del sillón Gobelins, Halpine propuso un método tomando de 3 a 6mm de fibras. La extracción de los colorantes se realizó en pequeños tubos de vidrio de 6 x 100mm. El colorante fue extraído de la fibra añadiendo 100 μ l de una disolución compuesta por 1:1 (v/v) de metanol y 3N de ácido clorhídrico. Después, todas la muestras fueron calentadas en agua hasta el punto de ebullición para disolver los colorantes durante aproximadamente 15 minutos. El resultado se centrifugó durante 10 minutos y se transfirió a un segundo tubo de vidrio evaporando hasta sequedad. Antes del análisis, cada muestra fue disuelta de nuevo en 15 μ l de metanol; 10 μ l de agua calidad HPLC fueron añadidos a la disolución y ésta fue mezclada usando un "vortex mixer" [Halpine, 1996].

Para la identificación de los colorantes de las fibras de histórica Coptic textiles realizada por Szostek y col. se prepara en un tubo abierto de hidrólisis con 0.5-3mg de la fibra original en 3M de ácido clorhídrico-etanol (1:1, 400 μ l) a 100°C durante 20 minutos. El resultante fue filtrado usando un filtro de centrifugado de

polipropileno de $0.45\mu\text{m}$, y evaporado hasta sequedad. El residuo fue disuelto en 0.5ml de agua/metanol (50:50) antes del análisis. La técnica de análisis empleada fue HPLC-UV-MS [Szostek y col., 2003].

Wouters toma fragmentos de fibras textiles del tamaño de 0.2-2.0mg que fueron hidrolizadas en $200\mu\text{l}$ de ácido clorhídrico 3N durante 30 minutos en un baño de agua en unstoppered raciton tubes. La solución hidrolizada fue aclarada y centrifugada después de la adición de un volumen igual de metanol. La sustancia filtrada fue llevada a sequedad. El residuo fue rediseuelto en $100\mu\text{l}$ de agua/metanol (1/1, v/v) y analizados. La identificación de los colorantes presentes en las fibras se realizó por HPLC. (El origen de las muestras reales no está especificado) [Wouters, 1985].

Wouters y Chirinos estudiaron muestras pertenecientes a pre-columbian peruvian textiles. Se tomó un fibra que pesaba alrededor de 1mg y fue tratada con $400\mu\text{l}$ de agua/metanol/ 7% de ácido clorhídrico (1/1/2, v/v/v) durante 10 minutos a 100°C en un tubo abierto de pirex. El extracto resultante fue filtrado. La sustancia filtrada obtenida fue llevada a sequedad. Finalmente, el residuo fue disuelto en un volumen apropiado de metanol/agua (1/1, v/v) para ser analizado por HPLC [Wouters y Chirinos, 1992].

Wouters y Verhecken propone el siguiente método para la extracción de colorantes de fibras textiles para su posterior identificación. Hidrólisis and recovery procedure. La muestra de fibra coloreada fue hidrolizada con agua/metanol/37% HCl (1/1/2) durante 10 minutos en un tubo abierto de pirex con un máximo de 2 mg de fibra en un volumen total de 0.4 ml. Después de la hidrólisis, los tubos se colorearon rápidamente y las muestras fueron aclaradas por centrifugado y filtradas. Las muestras contenidas en tubos fueron rinsed con 0.2 ml agua/metanol (1/1, v/v) y cada cleared hidrolizado fue combinado con sus respectivos cleared rinse. Las muestras fueron llevadas a sequedad en un desecador over NaOH a 0.1hPa y a una habitación con temperatura (secados durante menos de tres horas). Los residuos fueron rediseueltos en un apropiado volumen agua/metanol (1/1, v/v) justo antes del análisis por HPLC. [Wouters y Verhecken, 1989]

Halpine realizó el estudio de los pigmentos y colorantes empleados para fabricar las pastillas de acuarelas de *Winsor & Newton* tomando muestras directamente de las pastillas de acuarela en una cantidad aproximada de $50\mu\text{g}$. La extracción de los colores se realizó en pequeños tubos de vidrio (6 x 100 mm). El colorante fue extraído de la pastilla añadiendo $100\mu\text{l}$ de una disolución compuesta por 1:1

(v/v) mezcla de metanol y 3N de ácido clorhídrico. Las muestras de las pastillas de acuarela estuvieron en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos y posteriormente se analizaron por HPLC-DAD. [Halpine, 1995]

En algunas ocasiones, según la normativa del país o el centro, la toma de muestra no está permitida, por lo que la identificación de los materiales se debe realizar con técnicas no destructivas. Es el caso de la fluorescencia de rayos X, aunque sólo permite la identificación de determinados pigmentos. Encontramos una aplicación de esta técnica a un manuscrito alemán del siglo XV, 'Barlaam und Josephat' en las colecciones del J. Paul Getty Museum [Scout y col., 2001].

Ruiz-Moreno y col. han puesto de manifiesto la gran eficacia de la espectroscopia Raman en la identificación de materiales presentes en una obra de arte. Esta técnica se emplea con frecuencia para el análisis de los materiales utilizados para la iluminación de manuscritos. No precisa toma de muestra, pero sólo proporciona información sobre algunos aglutinantes y pigmentos. Hasta el momento no permite la identificación de colorantes [Ruiz-Moreno y col., 1994].

5.3. Toma y tratamiento de muestra de colorantes en documentos

Son escasísimos los estudios realizados sobre la identificación de colorantes en documentos gráficos o en material de archivo. Estos son los estudios publicados en este campo hasta el momento.

Encontramos un estudio de colorantes en documentos realizado por Carmen Sistach y col. tomando muestra de papel y tintas de la obra para ser analizadas por Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier [Sistach y col., 1998].

Withman y col. analizan muestras papel y tintas por espectroscopia infrarroja. La toma de muestra se realiza cortando una muestra de papel de 1-2mg con un bisturí. Además se recomienda que la toma se haga de una zona interior de la página para evitar los posibles contaminantes en los bordes [Withman y col., www].

Vest y Wouters Estudian los colorantes empleados en una encuadernación. Para ello toman una muestra de la tapa coloreada del libro del orden de 1mm^2 , se trata con disolventes orgánicos y a continuación es analizada por HPLC [Vest y Wouters, 1999].

5.4. Nueva propuesta para la toma y tratamiento de muestra de colorantes en documentos

En los últimos años se han propuesto métodos para la identificación de colorantes presentes en obras de arte que necesitan una abundante cantidad de muestra. La toma de muestra daña la obra original por lo que es casi imposible su aplicación en documentos gráficos.

A continuación se describen las diferentes metodologías propuestas para la toma de muestra de colorantes en manuscritos desde la forma más clásica (con la ayuda del bisturí o escalpelo) hasta técnicas que permitan una actuación eficaz e inofensiva para el documento gráfico.

5.4.1. Toma de muestra en documentos gráficos

Toma de muestra mecánica Tradicionalmente las muestras se han tomado de manera mecánica, es decir, raspando con la ayuda de un bisturí o escalpelo directamente sobre la zona de interés pudiendo realizar la operación bajo un microscopio [Clarck, año] (Figura 5.1). En ocasiones esta práctica se ha realizado de manera tan traumática que se ha llegado a mutilar la obra. Éste no es el único problema que presenta esta técnica. A parte de la mutilación o el grave ataque directo sobre la obra, la muestra suele estar muy contaminada. En la extracción, además del estrato que se desea analizar, se suelen extraer varias capas inferiores, incluso parte del soporte.



Figura 5.1: Toma de muestra con ayuda de un bisturí

Toma de muestra con hisopo Se realiza utilizando un hisopo empapado en el disolvente más adecuado para cada caso y extrayendo el color por frotación (Figura 5.2). El problema de esta técnica es que el algodón produce demasiadas impurezas y se alarga el proceso de preparación de la muestra para su análisis.



Figura 5.2: Toma de muestra con la ayuda de un hisopo

Toma de muestra con adición de disolvente Se basa en colocar una gota de disolvente sobre la zona a estudiar y extraerla cuando haya disuelto el colorante, bien con papel de filtro o con un pincel (Figura 5.3). Dependiendo de la capa pictórica, se pueden producir manchas o cercos.



Figura 5.3: Toma de muestra con la adición de pequeñas gotas de disolvente

5.4. NUEVA PROPUESTA DE TOMA Y TRATAMIENTO DE MUESTRA²¹¹

Toma de muestra con pincel Una vez ensayadas todas las técnicas descritas anteriormente y evaluando los diferentes inconvenientes, pensamos en la posibilidad de proponer una nueva técnica que fuera más efectiva, que presentara menos agresión y efectos negativos. Para ello, y tras diversas experiencias, utilizamos un pincel que, previamente sumergido en el disolvente adecuado, extraerá el color directamente sobre la obra (Figura 5.4). De esta manera se evita la extracción del soporte, abrasión directa, manchas o cercos, y contaminación de la muestras. El único aspecto negativo que puede presentar es la poca cantidad de muestra que se obtiene. Por esta razón la técnica utilizada a continuación para realizar el análisis debe ser suficientemente sensible. En nuestro estudio el disolvente utilizado fue dodecil sulfato sódico (SDS) 0.1 M.



Figura 5.4: Toma de muestra con la ayuda de un pincel impregando de disolvente

5.4.2. Proceso de tratamiento de la muestra procedente de documentos

Una vez tomadas las muestras con la técnica expuesta anteriormente, fueron estas diluidas en el disolvente más adecuado según cada caso en particular. La mayoría de las muestras se trataron con SDS 0,1 M. En algunas ocasiones, cuando la muestra no se diluía satisfactoriamente, se utilizó ácido acético glacial. Todas las muestras fueron agitadas durante 5 minutos y centrifugadas a 2000 r.p.m. durante 5 minutos.

En la mayoría de los casos, el aglutinante utilizado en documento gráfico para la decoración y escritura es soluble en agua. Al tomar la muestra extraemos con

el pincel el aglutinante más el colorante y/o pigmento. Si se trata un colorante que se disuelve en este medio, la muestra estaría ya preparada y se analizaría de inmediato. Si por el contrario se tratara de un colorante insoluble como es el caso del indigotin, precipitará en el fondo del vial. En este caso, la muestra se lleva a sequedad con una corriente de nitrógeno que acelerará el proceso. A continuación se añaden unas gotas de ácido acético glacial en el que se disolverá el indigotin. De nuevo se lleva a sequedad y el extracto se disuelve en SDS 0.1 M.

Si se utilizara ácido acético en la toma de muestra real con el pincel, el contacto del ácido con el soporte podría producir daños dramáticos, desde una acidificación de la zona hasta una reacción del ácido con los colorantes y pigmentos presentes llegando a un cambio cromático irreparable y a desencadenar reacciones no deseables y dañinas para el documento.

Cuando la muestra tomada es excesivamente pequeña o su concentración es mínima, observaremos una señal confusa con el ruido de la línea base. Si tal concentración queda por debajo del límite de detección tampoco podremos identificar la presencia de los colorantes. En este caso, la muestra se preconcentra llevándola a sequedad acelerando el proceso con una fuente de nitrógeno y se volverá a disolver en una cantidad menor de SDS 0,1M dentro del mismo microvial. Siguiendo este método de preconcentración hemos llegado a aumentar la señal analítica hasta que la identificación de los colorantes ha sido inequívoca.

Ensayos preliminares demostraron que el paso de filtrado para eliminar impurezas se debe suprimir por varios motivos:

- La muestra es demasiado pequeña y podría perderse en el filtro
- Al tratarse de colorantes, gran parte de ellos se quedan retenidos (coloreando el filtro) en todos los filtros ensayados independientemente de su naturaleza.

El objetivo de filtrar las muestras es evitar que el capilar se atore. Dejándolo durante un tiempo reposar o agitándolo para separar las posibles fases, aseguramos que el precipitado quede en el fondo. A su vez, se corrige la inyección de manera que el electrodo no llegue al fondo del vial de muestra y se inyecten partículas insolubles que podrían atorar el capilar en el caso de EC. Para su análisis por HPLC se procederá de la misma manera ajustando la profundidad de la aguja de inyección en el vial de muestra, así se evitará que la columna o el equipo se atore (Figura 5.5).

5.4. NUEVA PROPUESTA DE TOMA Y TRATAMIENTO DE MUESTRA213



Figura 5.5: Toma y tratamiento de muestra de colorantes en documentos gráficos

Después de la toma de muestra de los colorantes se ha observado meticulosamente la zona de la que se han extraído. El soporte no ha sido dañado en absoluto, la tinta no ha perdido intensidad puesto que la muestra tomada es mínima y no se han producido cercos ni manchas en las zonas próximas. La zona de la toma de muestra se ha vuelto a examinar después de 6 y 12 meses para comprobar que la solución empleada no ha dañado el documento, que no se han creado residuos en la superficie y que las tintas no se han visto dañadas. Este examen visual ha dado resultados negativos. Durante los tratamientos de restauración que se emplearon, dichas zonas no se comportaron de manera diferente al resto del documento.

Por lo tanto, podemos concluir que el método de toma de muestra que proponemos es efectivo.

Capítulo 6

Colección de Dibujos, Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada

RESUMEN: La primera colección sobre la que se han aplicado los métodos de identificación de colorantes es la colección de "Dibujo, Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada". Se presenta una aproximación a la historia de la institución y el Archivo, una breve descripción de los fondos en general y de la colección en particular. La descripción de la colección se basará en la naturaleza del soporte, la técnica de ejecución y el estado de conservación. También se presentan los resultados del estudio analítico de los materiales, una propuesta de intervención para la restauración, conservación y montaje. Finalmente, unas conclusiones que se recogerán de manera global en el último capítulo.

6.1. Aproximación a la historia de la institución y el edificio

El Archivo de la Real Chancillería nace de manera paralela a la Institución en 1494, en el mismo momento en el que se dota al Alto tribunal de organización y funciones. Desde 1505 la Chancillería se ubica en Granada, más concretamente en la Alhambra, más tarde pasaría al barrio del Albaicín hasta su destino definitivo

en el Palacio de Plaza Nueva. El archivo, paralelo a esta Institución, guardaba toda la documentación que se producía en instalaciones poco adecuadas para este fin. En los primeros años del siglo XX se ubicó en un lugar mejor adaptado para su conservación.

El Archivo estuvo situado en el Palacio de la Chancillería de Plaza Nueva hasta 1963, año en el que se trasladó a la Casa del Padre Suárez donde permanece hasta el año 200. Desde entonces, se trabajó en un proyecto de rehabilitación del edificio para adaptarlo a la mejor conservación de los documentos, organización de los fondos, y modernización de servicios e instalaciones. Actualmente este edificio ha sido rehabilitado siendo inaugurado en el año 2005.

Se tiene constancia de que a comienzos del siglo XX, los fondos del Archivo se encontraban en una situación deplorable. Era conocido por todos el paso de cañerías y alcantarillado por debajo de algunas salas; su estado era tal que las fugas eran constantes y los muros del edificio absorbían la humedad desprendida del suelo. Hasta tal punto afectó esta humedad que parte de los documentos se destruyeron. Las crecidas del río Darro situado en las cercanías, aumentaron estas pérdidas. Se recuerdan como las crecidas más dañinas las de junio de 1835 y mayo de 1887 en las que se cuenta que legajos de más de 10 kg llegaron hasta el cauce del río. De esta época se conserva documentación hecha un bloque y lodos petrificados en legajos. Todo ello se vio agravado por una mala ventilación e iluminación del Archivo. Las estanterías utilizadas eran de madera de pino de grandes dimensiones (casi 5 metros de altura) que impedía la organización lógica de los legajos y dificultaba el manejo.

En este estado, en 1954 el Archivo se trasladó a la Casa del Padre Suárez. El edificio tenía una organización típica de una casa noble granadina del siglo XVI, con las dependencias ordenadas en torno a un patio central peristilado. Se diferenciaban las zonas públicas de las de tratamiento de documentación y, en las salas superiores, se encontraban las viviendas del director y del subdirector.

Para el depósito del Archivo se construyó un edificio anexo en la zona ajardinada de la casa, de siete pisos de altura. Fue diseñado por Anselmo Arenillas Álvarez, Arquitecto Conservador de Monumentos utilizando materiales resistentes al fuego y al ataque de roedores e insectos. Algunas cabinas estaban protegidas de la luz y los gases. La capacidad total del almacenamiento alcanzaba los 8000 metros lineales de estantería. En 1964 se ocupó y en 1966 se inauguró.

Pero los materiales empleados y el diseño del edificio que contenía los fondos

no eran los más adecuados; su ineficacia ya se había hecho palpable en otras construcciones destinadas al mismo fin. Por tanto, en 1997 el edificio se demolió para construir un edificio de nueva planta. Mientras tanto, los fondos del Archivo de la Chancillería se depositaron provisionalmente junto con los fondos del Archivo Histórico Provincial de Granada en las instalaciones de la calle San Agapito de Granada.

El nuevo edificio es proyectado por los arquitectos Joaquín Valverde Bocanegra y Jorge Gómez García. El edificio conserva el aspecto de la fachada de los años 60 y la organización de espacios a partir de un patio interior. Se mantiene el torreón anexo a la Casa de los Tiros con sus dos alfarjes. Los depósitos ocupan 1052,84 m^2 de los 2663,86 m^2 totales.

La nueva organización del edificio permite el almacenamiento de hasta 13000m lineales de documentos. Los fondos se encuentran aislados de las salas para usuarios. Se han creado salas de restauración, reprografía y digitalización, sala de exposiciones, salón de actos, aula de formación, zonas de tratamiento técnico y local de limpieza y desinfección de documentos. Está dotado de sistemas de detección y extinción de incendios así como de un control riguroso de las condiciones climáticas [Torres y col., 2005].

Los fondos El archivo de la Real Chancillería de Granada está formado por fondos y colecciones provenientes del Tribunal del que recibe su nombre. Asimismo, lo nutren los documentos emanados de las Audiencias Territoriales y Provinciales de Granada y de otros tribunales inferiores tanto de la jurisdicción ordinaria como de jurisdicciones especiales que le remiten su documentación confiriéndole, por este hecho, la categoría de depósito histórico dentro de un sistema de archivos judiciales que hasta la fecha no ha sido formalmente establecido [Enríquez y Marín, 2001].

6.2. Historia y descripción de la colección

El Archivo de La Real Chancillería de Granada contiene los fondos de la institución conocida como la Real Audiencia y Chancillería de Granada (1494-1835). La Real Chancillería fue constituida por los Reyes Católicos como la Alta Corte de Justicia donde se presentaban casos vistos previamente en las Cortes locales de justicia. Las colecciones de la Chancillería son un valioso documento sobre historia

y leyes jurídicas y, a la vez, reflejan un vasto conocimiento en fechas e información relevante en los más variados aspectos históricos: economía, sociedad, religión o ideas locales.

La colección sobre la que se ha realizado la aplicación de los métodos analíticos propuestos para la identificación de colorantes pertenece a esta institución y se conoce con el nombre de "Colección de Dibujos, Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada". Cada documento de esta colección, constituye una parte del procedimiento que fuera incorporado a las probanzas o pruebas testificales, y cuya obtención quedaba encomendada al receptor. Fueron usados en litigios supervisados por cualificados jueces y utilizados como prueba de alguna de las partes litigantes. Sus autores o peritos pintores son personas escogidas por sus habilidades y conocimientos en una determinada materia: maestros del arte de la arquitectura, o en el arte de la albañilería, alamines, canteros, peritos agrimensores, maestros en el arte de la pintura, y una extensa relación de profesionales expertos [Gómez, 1997]. La mayoría de ellos proceden de diferentes lugares de Andalucía (España) y, de manera general, fueron dibujados y pintados a mano sobre soporte celulósico con técnicas al agua salvo escasos ejemplares realizados sobre tela o pergamino.

Las piezas descritas se caracterizan por su heterogeneidad. Unas muestran una gran capacidad artística y son atribuidas a artistas de renombre o simplemente que conocían bien las técnicas de representación. Otras se caracterizan por la técnica depurada en su diseño o por sus valores artísticos. Sin embargo, son muchas las piezas con "*falta de calidad*" por ser representaciones ingenuas e incluso de torpe ejecución [Montes, 1988]. Poseen un curioso sistema de números y letras de codificación de posesiones, propiedades, zonas geográficas e incluyen detalles sobre la edificación de edificios. Estos documentos poseen un inestimable valor y son una de las referencias claves para el estudio de esta época. En cuanto a las imágenes representadas en los documentos encontramos obras de arquitectura o entornos urbanísticos, y representaciones del territorio. En definitiva, con estos documentos se intentaba ofrecer una información visual complementaria al discurso verbal o escrito [Gómez, 1997].

La descripción de la colección se presenta de manera general debido al gran número de documentos que la componen. Esta descripción se ha realizado en base a los materiales empleados y la técnica de ejecución, atendiendo también a los documentos que destacan por su interés histórico, su tipología, su contenido

gráfico o cualquier otro aspecto considerado de interés. La descripción individual y exhaustiva de cada uno de los documentos constituyentes de la colección se pueden consultar en el *Anexo II*.

La colección se compone de un total de 143 documentos, enmarcados entre los siglos XVI y XIX. El más antiguo está fechado en 1565, corresponde al mapa nº 22 (Figura 6.1) y el más reciente en 1823 correspondiente al mapa nº 76 (Figura 6.2).



Figura 6.1: Mapa N° 22 de 1565

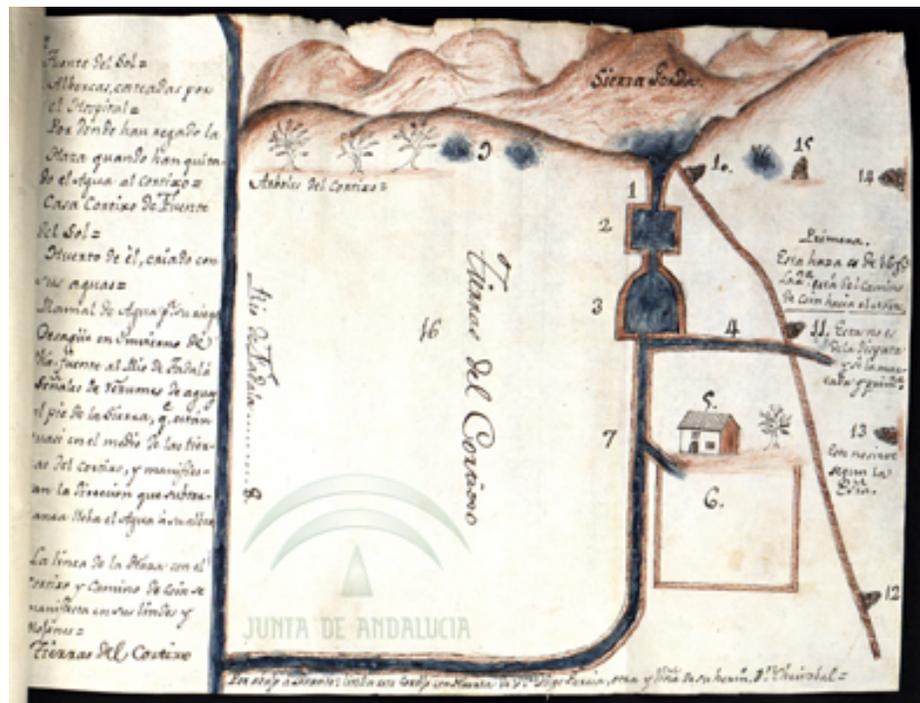


Figura 6.2: Mapa N° 76 de 1823

6.2.1. Formatos

Las dimensiones de los documentos constituyentes de esta colección oscilan entre los 21 x 5 cm del mapa n° 46 (Figura 6.3) y los 108 x 119 cm del mapa n° 133 (Figura 6.4). Existen de dibujos con soportes exageradamente alargados como es el mapa n° 8 de más de 200 cm de largo.



Figura 6.3: Mapa nº 46



Figura 6.4: Mapa nº 133

La mayoría de los mapas son exentos y están constituidos por una sola pieza. Encontramos, también, un pequeño grupo de mapas cosidos formando librillos como es el mapa número 42 (Figura 6.5). Este cosido se encuentra en buenas condiciones, no ha creado ningún tipo de alteración por lo que se ha optado por respetarlo. En cambio, encontramos el mapa nº 1 compuesto por tres piezas de papel cosidas entre sí de manera que cada trozo de papel se despliega en una dirección dintinta. Este cosido sí que estaba creando tensiones y la visión de la obra se veía dificultada por la curiosa manera del cosido (Figura 6.6).

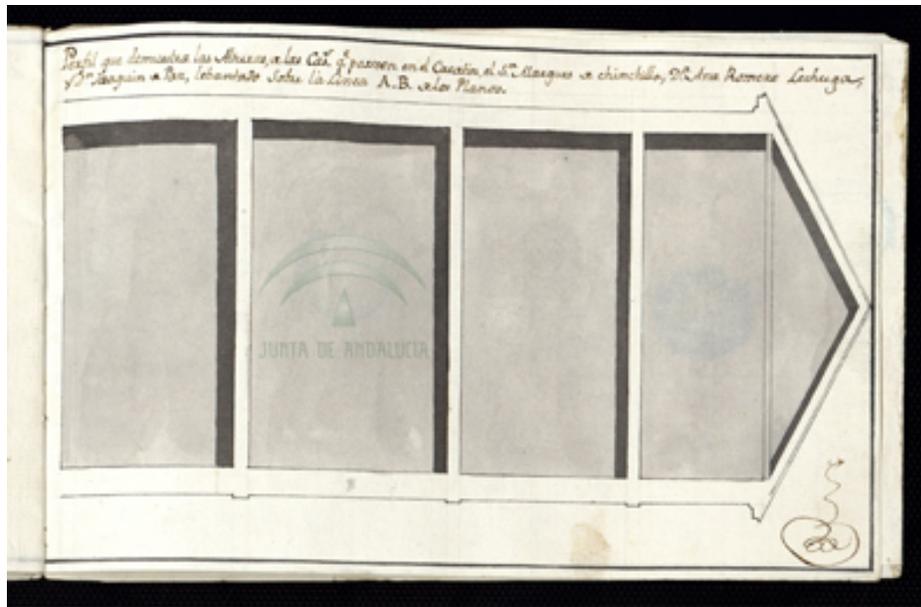


Figura 6.5: Mapa nº 42

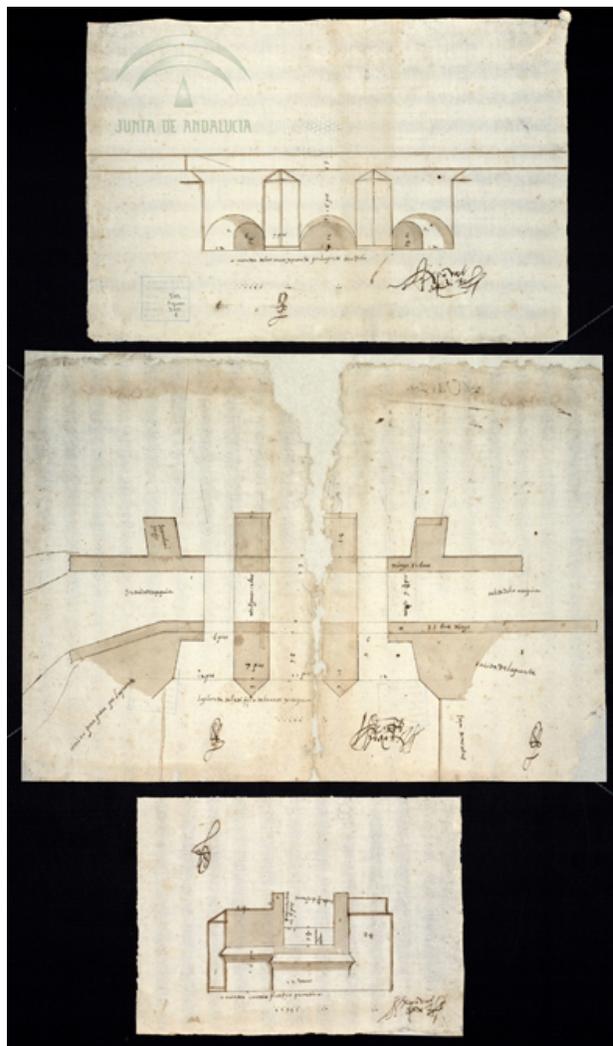


Figura 6.6: Mapa nº 1

6.2.2. Soportes

Si para su descripción atendemos a los materiales empleados como soporte, podemos encontrar los siguientes grupos:

Papel

El primer grupo pertenece a los dibujos, mapas y planos que están realizados sobre soporte celulósico al que pertenecen la mayoría de los documentos. Cabe destacar el mapa n° 31 que presenta una cinta de papel azul que rodea todo el documento protegiendo el borde (Figura 6.7).



Figura 6.7: Mapa n° 31

Textil

En este grupo encontramos una colección de sagas (Figura 6.8) y una seda encerada. Las sargas corresponden a los mapas n° 20, 70, 71, 72, 73 y 127. Todas ellas se habían adjuntado a sus expedientes judiciales correspondientes plegándolas, excepto la sarga correspondiente al n° 127 que, debido a su técnica de ejecución, era más rígida y fue fragmentada en 20 piezas. Esta fragmentación se debió, posiblemente, a la necesidad de ser adjuntada a la carpeta del expediente judicial correspondiente. Los fragmentos presentan un corte limpio y uno de ellos ha desaparecido (Figura 6.10). El documento realizado sobre una seda encerada corresponde al mapa n° 4. La tinta para el texto y parte del dibujo es de color negro intenso y se ha aplicado por el anverso, mientras que pequeños elementos de color azul, rojo y verde han sido aplicados por el reverso del documento (Figura 6.9).



Figura 6.8: Mapa n° 72

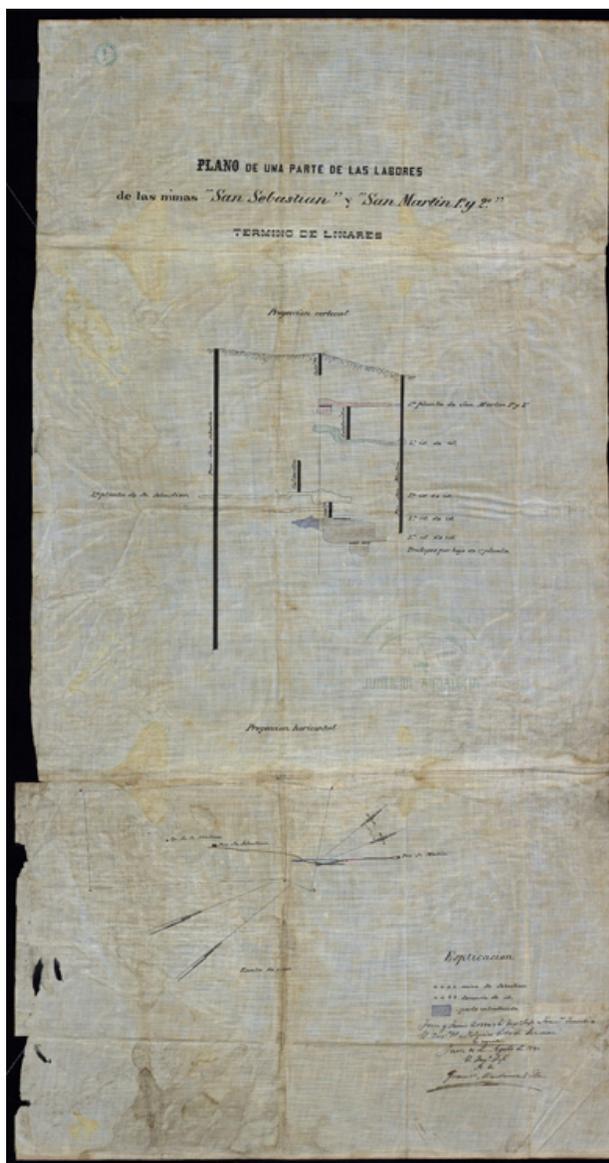


Figura 6.9: Mapa n° 4



Figura 6.10: Mapa nº 127

Papel y textil

Otro grupo de mapas, que corresponde a los números 2, 11, 19 y 54, están realizados en papel con un soporte secundario de tela, con una cinta de seda coloreada enmarcando el documento y protegiendo el borde (Figura 6.11). La cinta está cosida cuidadosamente.



Figura 6.11: Mapa n° 19

Pergamino

Encontramos un caso particular en el que se ha empleado como soporte un pergamino, es el caso del mapa n° 21 (Figura 6.12).



Figura 6.12: Mapa nº 21

6.2.3. Técnicas

En cuanto a las técnicas gráficas empleadas para su elaboración, podemos destacar dos grupos principalmente: los mapas ilustrados o coloreados manualmente y los grabados calcográficos.

La mayoría de los mapas pertenecen al primer grupo. En general, se han empleado técnicas acuosas como acuarelas o gouache excepto para los mapas realizados sobre soporte textil, donde la técnica utilizada, en la mayoría de los casos, ha sido grasa; óleo principalmente. Parte de la colección es monocromática, bien con

aguadas en tonalidades sepias, bien con aguadas realizadas en tonalidades grises. Podemos ver documentos realizados íntegramente con grafito o sanguina como única tectina empleada tanto para los textos como para el dibujo.

Los grabados calcográficos están coloreados a mano y corresponden a los mapas nº 25, 26, 27 y 53. Todos ellos son mapas geográficos (Figura 6.13).



Figura 6.13: Mapa nº 25

6.3. Estado de conservación

Es evidente que los traslados sufridos de un edificio a otro del Archivo de la Real Chancillería de Granada así como las pésimas condiciones en las que estos fondos se han conservado durante años, hacen que el estado de conservación no sea el deseado y que se hayan producido pérdidas y fragmentaciones.

Los 143 mapas que componen la colección, estaban cosidos al resto del expediente judicial que tenía siempre formato DIN A-4, adaptando la medida del mapa a base de cortes y pliegues, con la idea de conservarlos como parte inseparable de ese proceso. El plegado y las condiciones de conservación que tenían afectaban tanto al soporte como a las tintas y pigmentos, por eso, una vez localizados en un expediente judicial, se extrajeron para desplegarlos y darles unas mejores condiciones de conservación a la espera de ser restaurados. Una vez restaurados, devolverlos a su ubicación original y a sus condiciones junto al pleito dificultaban considerablemente su conservación. Como criterio se ha decidido dejar un testigo en el sitio de donde se ha extraído el plano y, en la descripción del plano, se acompañó una referencia al pleito de procedencia con el fin de no privarlos de su contexto. [Torres, 1999].

El estado de conservación general en el que se encontraba la colección en el año 2004 era aceptable a pesar de que algunos de los documentos seccionados habían perdido fragmentos de hasta una cuarta parte de la totalidad del documento. Durante los trabajos paralelos de catalogación y limpieza de los fondos en el Archivo, aparecieron fragmentos archivados en lugares que no les correspondían por lo que fue posible completar determinados documentos (Figura 6.14).

Además, aparecieron nuevos planos y mapas que aumentaron la colección. Estos, al igual que los fragmentos anteriormente citados, estaban colocados en carpetas descatalogadas o eran mapas que aún permanecía unidos a los expedientes a los que pertenecían. Y no se descarta que en sucesivos trabajos de limpieza, catalogación y organización de los fondos aparezcan más elementos que completen la colección.



Figura 6.14: Mapa nº 3

6.3.1. Efectos de degradación debidos a factores intrínsecos

Entendemos estos factores de degradación como aquellos que se deben a la naturaleza de los materiales y al conjunto de los componentes constitutivos.

La irregularidad en la forma de las piezas (mapas nº 60, 108, 113, 129 y 130) y las grandes dimensiones de algunos de los documentos añaden otra patología presente en casi todos los casos, generada por los adhesivos que emplearon sus autores para unir los distintos pliegos de papel, produciendo manchas, cercos, tensiones, pliegues, dobleces y acumulación de suciedad en las juntas (Figura 6.15).

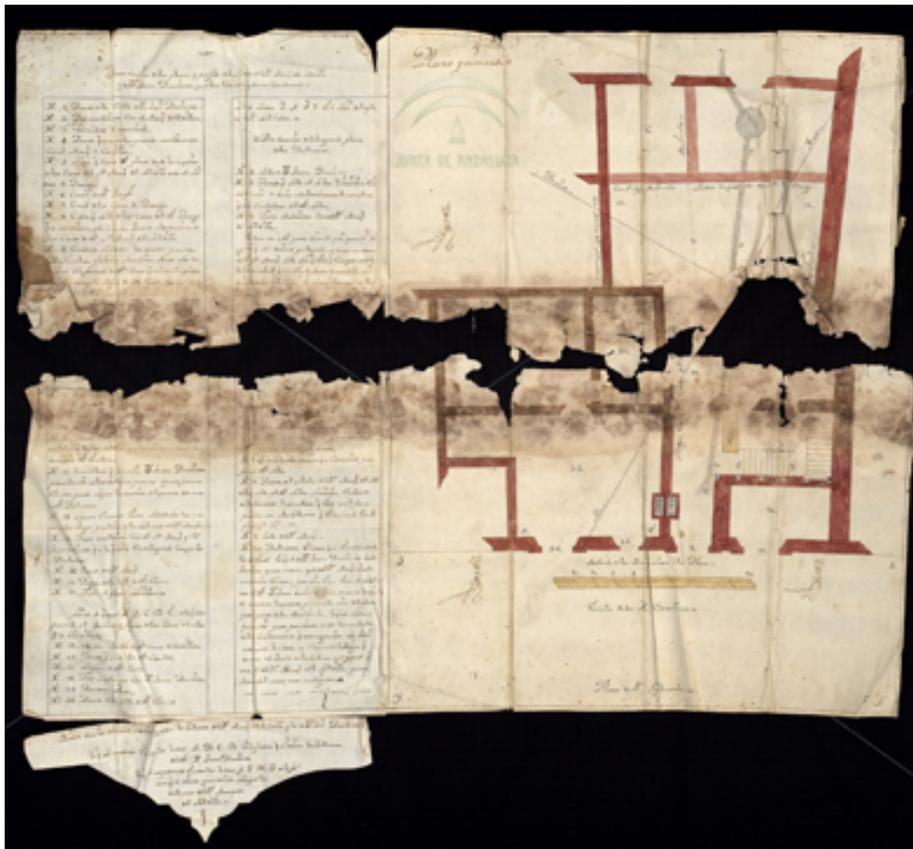


Figura 6.15: Mapa nº 129

La tinta de escritura empleada en algunos de los ejemplares está realizada a base de componentes ferrosos (tintas ferrogálicas) claramente identificables por su característica alteración de oxidación del soporte creando quemaduras y hasta perforaciones.

6.3.2. Efectos de degradación debido a factores ambientales

Las condiciones ambientales bajo las que estuvieron guardados estos fondos, a tenor de su estado de conservación, fueron estables. Las manchas ocasionadas por exceso de humedad están localizadas en un pequeño número de documentos, lo que nos hace pensar que pudieron sufrir esta alteración de manera individual durante su uso, no durante su almacenamiento junto con el resto de documentos.

Algunos de los dibujos y planos tienen un estrato de pintura relativamente gruesa realizada con técnicas pictóricas susceptibles de alteración por cambios ambientales.

Sobre los elementos sustentados, se puede hablar de un leve empaldecido de algunas tintas como puede observarse en los mapas n° 19 y 21 debido a la exposición a la luz, al igual que las cintas de seda que enmarcan algunos de los dibujos, que también han sufrido una ligera decoloración.

Las sargas en las que se habían empleado técnicas oleosas y presentaban una capa de protección a base de barniz, presentaban la superficie pasmada debido a la condensación de la humedad (Figura 6.16). En general, sus capas pictóricas estaban pulverulentas.



Figura 6.16: Mapa n° 73

6.3.3. Efectos de degradación debido a factores biológicos

El ataque de roedores e insectos es reducidísimo. El único documento que presenta este tipo de alteración es el mapa n° 23 (Figura 6.20). El ataque de hongos tampoco es apreciable ni la aparición de foxing ni de cualquier otro tipo de patología de carácter biológico propia de los documentos celulósicos.



Figura 6.17: Mapa n° 23

6.3.4. Factores de degradación inducidos por el hombre

Algunos de los documentos habían "sufrido" antiguas intervenciones reparadoras con consecuencias nefastas. Existían manchas causadas por adhesivos y tiras plásticas adhesivas, acumulaciones de pastas y colas utilizadas para corregir cortes y rasgados o para unir dos mitades (mapa n° 5, 9 y 82), dobleces, pliegues y alabeos ocasionados por malas laminaciones en las que se emplearon parches de papel y adhesivos inadecuados que estaban produciendo manchas y creando tensiones, etc (Figura 6.18). Pero, es posible que, gracias a estas poco acertadas intervenciones, muchos de los fragmentos no se hayan perdido irremediabilmente y que las laminaciones, en cierto modo, hayan dotado a algunos documentos de mayor resistencia física.

De manera general, presentan desgastes en la zona perimetral del documento propias del uso de los mismos. (Figura 6.19).



Figura 6.18: Mapa nº 82



Figura 6.19: Mapa nº 132

Quizá siguiendo este mismo criterio de dar conferir mayor resistencia física al documento, se adosaron dos documentos por la cara del reverso con el diseño de la planta y bóveda una edificación (Figura 6.20). El adhesivo empleado en esta intervención estaba dañando ambos documentos y este modo de montaje imposibilitaba la buena observación de ambos documentos.



Figura 6.20: Mapa nº 23. Los fragmentos se contraban adosados por el reverso. En la imagen aparecen después de su separación.

Por lo tanto se puede decir que el estado de conservación de la colección de dibujos, mapas y planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada, en general, es bueno.

6.4. Estudio de los materiales

Desde el punto de vista de la conservación del patrimonio documental, el conocimiento de los materiales y técnicas empleadas en su manufactura es necesario para determinar los mejores tratamientos de conservación y restauración.

Los pigmentos y colorantes son uno de los componentes principales en la fabricación de las tintas. Los colorantes de origen orgánico, debido a su naturaleza,

son casi en su totalidad fotosensibles, sufren variaciones tonales por cambios de pH; son susceptibles de alteración ante cambios climáticos y muy sensibles en los tratamientos de restauración y conservación. Suelen ser solubles en medios acuosos por lo que hasta los más sencillos métodos de limpieza podrían hacerlos desaparecer. Por estas razones, la identificación de los materiales sustentados de la colección que pretendemos intervenir es imprescindible.

Para la identificación de la serie de colorantes de nuestro estudio (carmin, índigo, goma guta, amarillo de azafrán y rubia procedente de la raíz de Rubia tinctoria) hemos utilizado el método propuesto basado en el uso de la Cromatografía Líquida de Alta Resolución acoplado a un detector de diodos array (HPLC-DAD) desarrollado en el capítulo 3 y Electroforesis capilar acoplado a un detector de diodos array (EC-DAD) método desarrollado en el capítulo 4 por ser ambas técnicas separativas y de alta eficacia. En los casos en que la muestra era especialmente reducida o la concentración de las mismas era muy baja, la interpretación de los resultados podía dar lugar a error. Para corroborar la identificación de los colorantes y certificar de manera firme el colorante con el que tratamos, se analizaron las mismas muestras por ambos métodos. El trabajo combinado con ambas técnicas posibilitó un estudio más exhaustivo, completo y eficaz.

Merece especial mención la identificación de la tinta "sepia" para conseguir diferenciarla de otras tintas de aspecto similar hechas a base de pigmentos terrosos o de las tintas de hierro. La evolución de las tintas ferrogálicas causa un visible proceso de degradación del papel debido a la corrosión de la tinta y necesitan de serios tratamientos de restauración-conservación para evitar daños irreparables. La identificación de estos compuestos es de suma importancia para determinar los tratamientos de restauración que aseguren su estabilidad y doten a los documentos de unas condiciones de conservación apropiadas.

Sólo en el caso de la identificación de la tinta sepia se ha utilizado el método de EC-DAD (Figura 6.21) porque ha sido imposible identificarla por HPLC-DAD por la complejidad de su composición. Aun así, las muestras de tintas de escritura también se han analizado por HPLC-DAD ya que era una práctica habitual añadir índigo o carmin (entre otros colorantes) para darle a la tinta mayor valor tonal, poder cubriente o calidez según que casos .

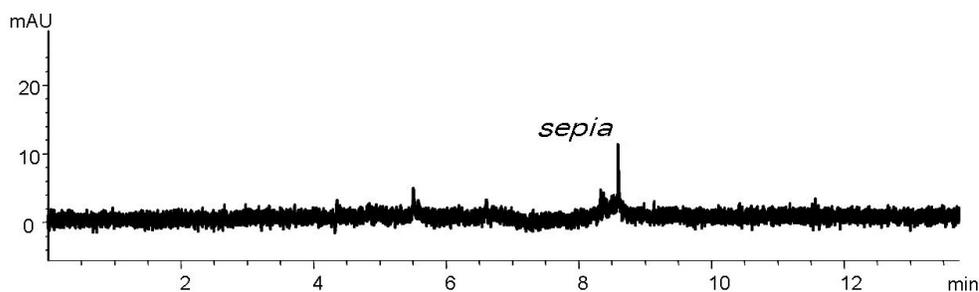


Figura 6.21: Electroferograma de la muestra sepia del mapa n° 5

La toma de muestra se ha realizado con un pincel impregnado en una disolución de SDS 0,1 M tal y como se ha detallado en el capítulo de toma de muestra (capítulo ...).

Es obvio, que no se tomaron muestras de la tinta empleada en los grabados calcográficos correspondientes a los mapas n° 25, 26, 27 y 53. De estos documentos sólo se tomaron muestras de las tintas empleadas para colorear el dibujo y que fueron aplicadas a mano.

Tampoco se tomaron muestras de las sargas pintandas con técnicas olesas (mapas n° 71, 72 y 73), algunas de ellas, incluso, contenían una capa protectora de barniz.

En el mapa n° 4 las muestras se tomaron por el reverso de la obra puesto que era por el reverso por donde se había aplicado el color.

De los mapas n° 22, 93, 97 y 129 no se tomaron muestras porque se había empleado grafito o sanguinas como única técnica.

Gran parte de los mapas estaban realizados exclusivamente con tintas ferrogálicas por lo que tampoco se tomaron muestras de ellos.

La identificación de los agentes colorantes se basa en los tiempos de retención, los tiempo de migración y el espectro UV-vis obtenido en el ápice del pico cromatográfico y electroferográfico comparando los máximos de absorción con los espectros UV-vis obtenidos durante el estudio espectrofotométrico.

En las tablas 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6 y 6.7 se recoge el número de muestras tomadas de cada uno de los mapas junto con los agentes colorantes identificados

y el año en el que se ha datado el documento.

Nº Mapa	Color de la muestra	Agente colorante identificado	Año
1	Sepia	s/colorante identificado	1614
2	Tierra Rojo	Ác.gamboico Ác. carmínico	1777
3	Azul Verde Amarillo Tierra Rojo	s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado	177?
4	Azul Rojo Amarillo	s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado	1880
5	Sepia	Sepia	1570
7	Rojo Azul Verde Tierra	s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado Ác. gamboico	1782
8	Tierra Verde Tierra verde	s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado	1760
9	Sepia Azul	s/colorante identificado s/colorante identificado	1760
11	Azul Verde Tierra	s/colorante identificado Crocetín + ác. carmínico Crocetín + ác. carmínico	177?

Cuadro 6.2: Colorantes identificados mediante HPLC y EC en la Colección de Dibujos Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada [Mapas 1-11]

Nº Mapa	Color de la muestra	Agente colorante identificado	Año
12	Azul Verde	s/colorante identificado s/colorante identificado	177?
13	Rojo Amarillo Verde Azul Tierra Violeta	s/colorante identificado Ác. gamboico Ác. gamboico s/colorante identificado Ác. gamboico s/colorante identificado	1791
15	Rojo	Ác. carmínico	1816
16	Rojo	s/colorante identificado	1816
17	Azul Tierra Rojo Verde	s/colorante identificado s/colorante identificado Ác. carmínico s/colorante identificado	1754
19	Rojo Verde Tierra	Ác. carmínico Ác. gamboico s/colorante identificado	17?
20	Rojo Verde Azul	s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado	17?
26	Amarillo	Ác. gambocio	1635
32	Verde Rojo Gris	s/colorante identificado Ác. carmínico s/colorante identificado	18?

Cuadro 6.3: Colorantes identificados mediante HPLC y EC en la Colección de Dibujos Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada [Mapas 12-32]

Nº Mapa	Color de la muestra	Agente colorante identificado	Año
34	Sepia	Sepia	1817
37	Rojo	Ác. carmínico	1815
39	Amarillo	Ác. gamboico	1819
41	Verde Gris Azul Rojo Amarillo	s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado Ác. carmínico + Ác. gamboico Ác. gamboico	1777
42	Amarillo Rojo Azul	Crocetín s/colorante identificado s/colorante identificado	1779
43	Azul Amarillo Verde Rojo	s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado	1807
45	Rojo	s/colorante identificado	17?
46	Sepia	Sepia	17?
50	Sepia	Sepia	1787
51	Sepia	Sepia	1612
52	Sepia	Sepia	1634
54	Azul Amarillo	s/colorante identificado s/colorante identificado	17?
55	Gris Sepia	s/colorante identificado Sepia	1767
60	Rojo Azul	s/colorante identificado s/colorante identificado	1707

Cuadro 6.4: Colorantes identificados mediante HPLC y EC en la Colección de Dibujos Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada [Mapas 34-60]

Nº Mapa	Color de la muestra	Agente colorante identificado	Año
61	Amarillo Rojo	Ác. gamboico s/colorante identificado	1819
64	Tierra Rojo Azul	s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado	18?
65	Azul Verde	s/colorante identificado Ác. gamboico	1782
69	Tierra Verde	s/colorante identificado Indigotín	1754
70	Amarillo Rojo Tierra Verde Azul	Ác. gamboico Ác. gamboico s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado	1751
74	Sepia Verde	Sepia Ác. gamboico	17?
83	Azul Verde Tierra	Indigotín s/colorante identificado s/colorante identificado	17?
87	Azul Verde Tierra	Indigotín s/colorante identificado Indigotín	17?
88	Sepia Tierra Azul Amarillo Verde	s/colorante identificado Ác. gamboico Ác. gamboico Ác. gamboico Ác. gamboico	17?

Cuadro 6.5: Colorantes identificados mediante HPLC y EC en la Colección de Dibujos Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada [Mapas 61-88]

Nº Mapa	Color de la muestra	Agente colorante identificado	Año
94	Amarillo Rojo Verde	Ác. gamboico Ác. carmínico Ác. gamboico	1798
95	Azul	s/colorante identificado	1750
107	Azul	s/colorante identificado	17?
108	Tierra Verde Azul Rojo	Ác. gamboico s/colorante identificado s/colorante identificado s/colorante identificado	1786
111	Rojo Amarillo Verde	s/colorante identificado Ác. gamboico s/colorante identificado	1773
112	Rojo Verde	s/colorante identificado Ác. gamboico	1784
116	Verde Tierra	s/colorante identificado Indigotín	1804
120	Azul Verde	Ác. gamboico Ác. gamboico	1784
121	Amarillo Verde	Ác. gamboico Ác. gamboico	1772
	Rojo	Ác. carmínico	
122	Rosa Amarillo	s/colorante identificado Ác. gamboico	17?

Cuadro 6.6: Colorantes identificados mediante HPLC y EC en la Colección de Dibujos Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada [Mapas 94-122]

Nº Mapa	Color de la muestra	Agente colorante identificado	Año
135	Verde Rosa	Ác. gamboico s/colorante identificado	1778
136	Verde	Indigotín	1784
137	Rojo Burdeos Rosa Violeta Azul claro Azul oscuro Tierra Gris Turquesa Amarillo Dorado Naranja Verde tierra Verde oscuro	s/colorante identificado s/colorante identificado	1795

Cuadro 6.7: Colorantes identificados mediante HPLC y EC en la Colección de Dibujos Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada [Mapa 137]

Se han analizado un total de 144 muestras, 57 de ellas han confirmado la presencia de alguno de los colorantes de nuestro estudio.

Las muestra presentan cromatogramas y electroferogramas bastante limpios, con pocos interferentes, a pesar de las complejas matrices con las que se trata, por lo que cabría afirmar que los métodos de identificación empleados son, además, muy selectivos (Figura 6.22 y 6.23).

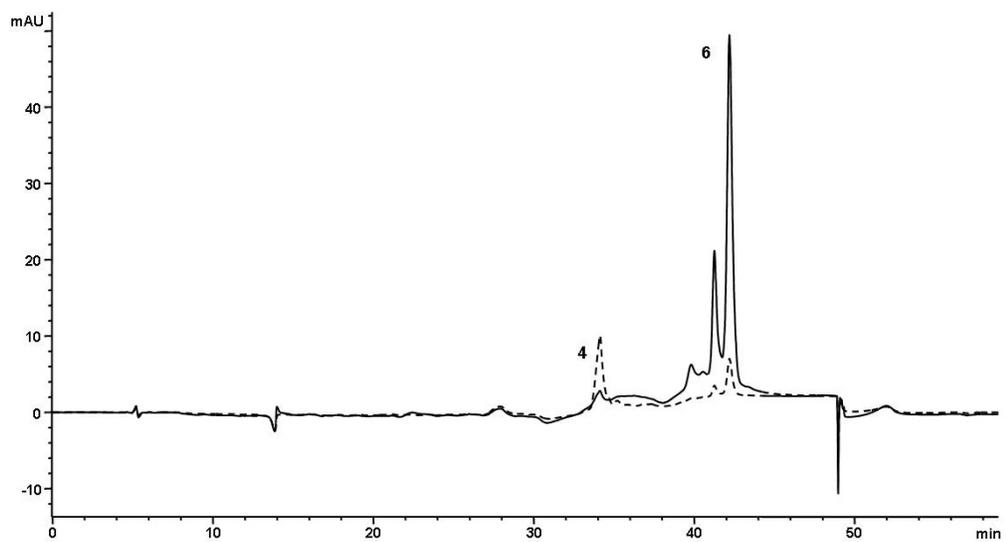


Figura 6.22: Cromatograma de una muestra amarilla del mapa n° 11. Identificados: (4) Crocetín y (6) Ác.gamboico

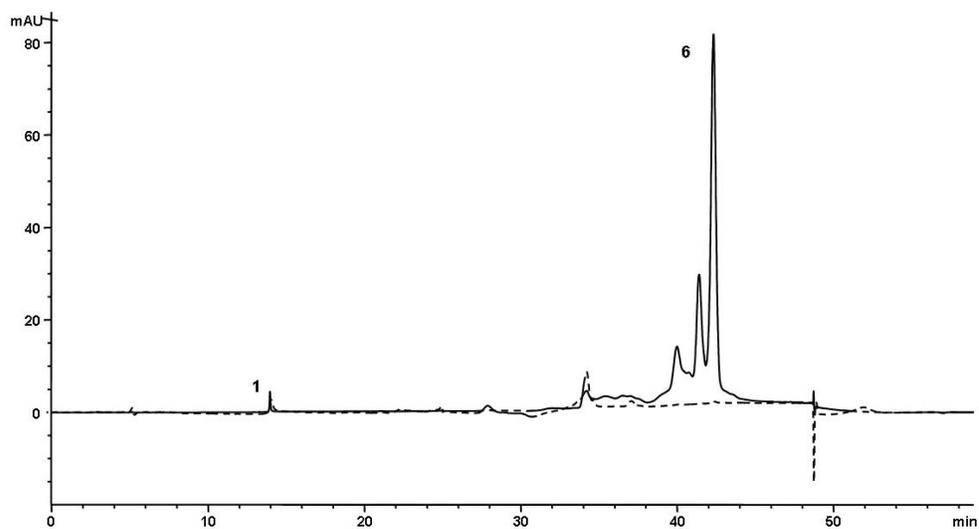


Figura 6.23: Cromatograma de una mestra roja del mapa n^o 94. Identificados: (1) Ác. carmínico y (6) Ác. gamboico

En los casos en los que una misma muestra se analizó por HPLC-DAD y EC-DAD el resultado obtenido fue el mismo, siendo de gran ayuda en muestras donde uno de los componentes de la mezcla estaba en tan baja concentración que se podía confundir con la señal ruido por alguna de las técnicas (Figuras 6.24, 6.25, 6.26, 6.27, 6.28 y 6.29).

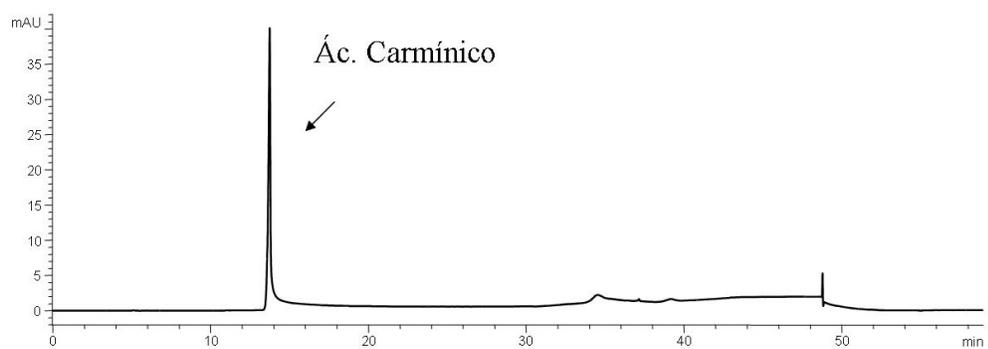


Figura 6.24: Cromatograma de una muestra roja del mapa n° 19. Identificado el ácido carmínico

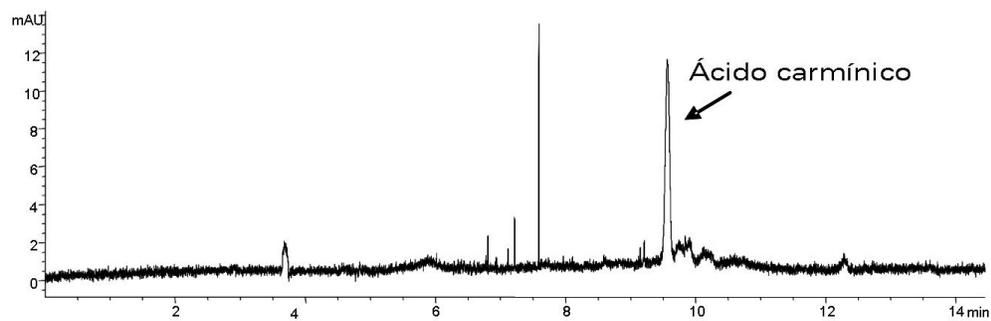


Figura 6.25: Electroferograma de una muestra roja del mapa n° 19. Identificado el ácido carmínico

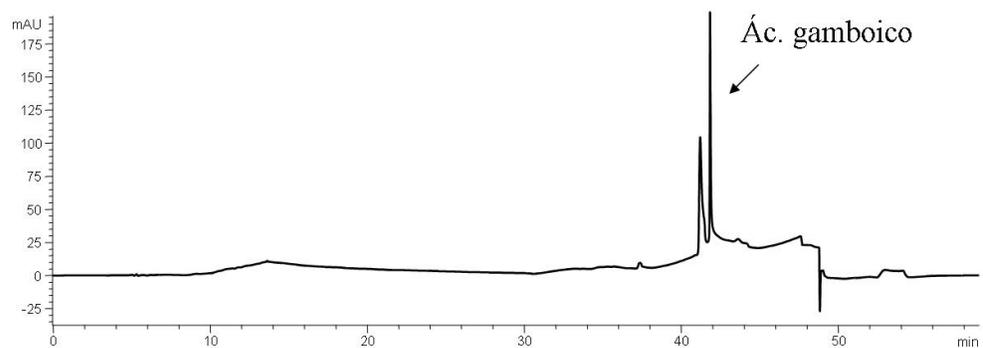


Figura 6.26: Cromatograma de una muestra amarilla del mapa n° 42. Identificado el ácido gamboico

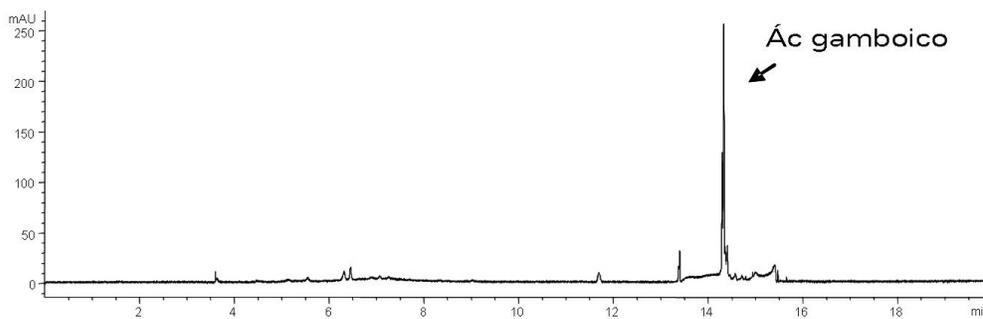


Figura 6.27: Electroferograma de una muestra amarilla del mapa n° 42. Identificado el ácido gamboico

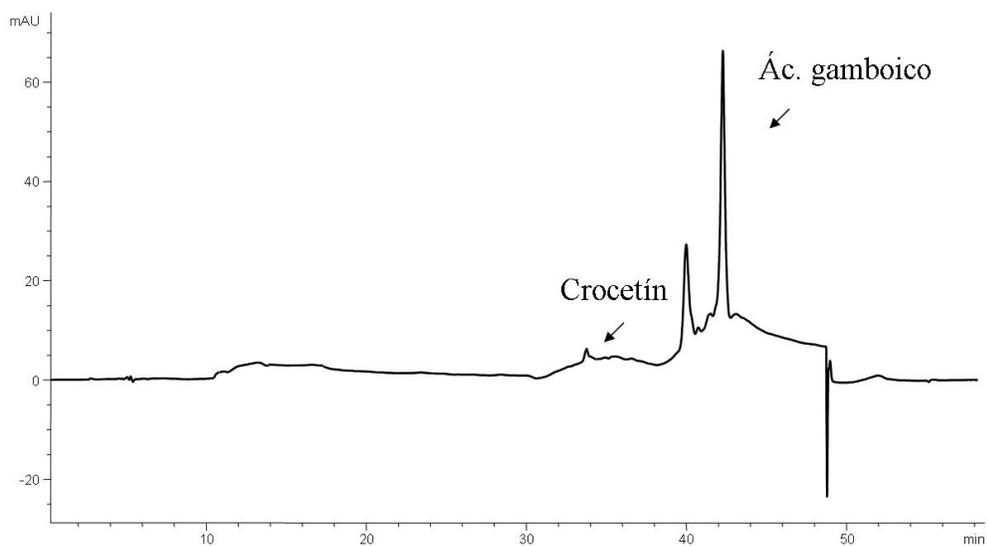


Figura 6.28: Cromatograma de una muestra color tierra del mapa n° 13. Identificado crocetin y ácido carmínico

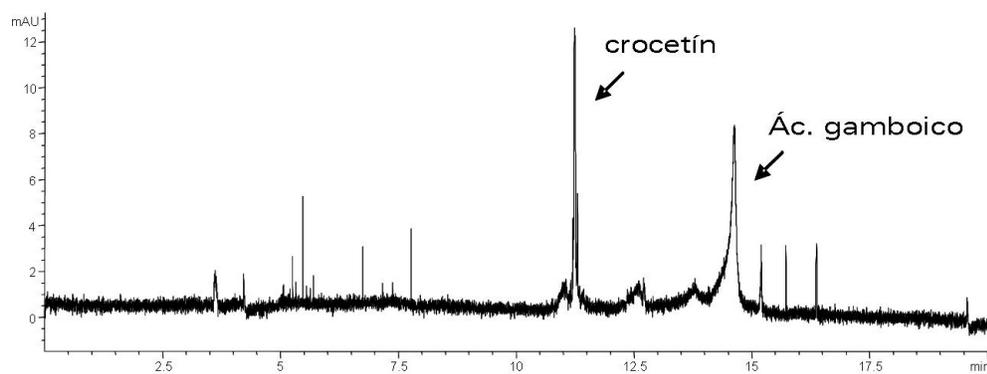


Figura 6.29: Electroferograma de una muestra color tierra del mapa n° 13. Identificado crocetin y ácido carmínico

Los resultados obtenidos fueron los siguientes.

El ácido carmínico se encontró en 7 de los mapas analizados, correspondiendo la muestra más antigua al año 1754 y la más reciente a 1815.

El indigotín se ha encontrado en 5 de los mapas estudiados, siendo el mapa más antiguo del año 1754 y el más cercano de 1894.

El ácido gamboico aparece en 19 de los documentos, en algunos casos mezclado con crocetín. El documento más antiguo es del año 1635 y el más reciente es del año 1798.

El crocetín es el agente colorante presente en el menor número de documentos. El azafrán es un colorante muy caro y por lo tanto reservado para obras de calidad, también es especialmente sensible a la acción de la luz volviendo el colorante cada vez más transparente hasta llegar a desaparecer. Puede que sea por ambos motivos por los que sea tan reducida su presencia. Sólo se encontró en dos mapas de las últimas décadas del siglo XVIII.

Alizarín y purpurín no se encontraron en ninguna de las muestras analizadas.

La tinta sepia procedente de la sepia officinaleis se encontró en 9 de los mapas estudiados datados entre los años 1570 y 1817.

6.5. Tratamientos de restauración y conservación

Antes de comenzar con la aplicación de los tratamientos de conservación y restauración sobre los documentos, se ha establecido como método de trabajo el análisis del origen y causas de alteraciones de los documentos que conforman los diferentes fondos y colecciones. Se han revisado las fuentes editadas y se han consultado las series documentales de los diferentes fondos y de colecciones para recabar la información necesaria para estos fines.

Así, y siguiendo lo recomendado para la descripción a nivel de fondo por la Norma General Internacional de Descripción Archivística ISAD (G) en lo que respecta al elemento de descripción referido a la historia archivística, hemos puesto en relación los trabajos de campo que han identificado las patologías específicas en dichos fondos, con los agentes patógenos y circunstanciales que han motivado la pérdida o deterioro, y también la conservación y perduración hasta nuestros días de los soportes documentales. Se ha evaluado cómo han influido en este sentido

los edificios que han albergado los fondos, las condiciones de instalación de los documentos para su conservación, las acciones de organización y descripción de que han sido objeto y su influencia en su preservación, las disposiciones de distinto rango que han regulado la conservación o eliminación documental, y se han definido las actuaciones que concretan la política actual de preservación de las instituciones propietarias y gestoras de éste patrimonio documental .

El traslado de los fondos de los Archivos de la Real Chancillería motivado por las obras en la su sede, ha permitido el desarrollo de los aspectos mencionados anteriormente a la vez que ha sido posible recuperar e identificar fondos inéditos y, de la misma forma, establecer prioridades de actuación para su conservación y restauración.

Como medio para evaluar el volumen de documentos afectados por patologías, se ha llevado a cabo, de forma paralela a los trabajos de instalación y reinstalación de los fondos y colecciones, la aplicación de una plantilla en la que se recogen por cada unidad de instalación, los datos sobre el estado de conservación de las unidades archivísticas (expedientes o libros), y de la pertinencia o no de su consulta por parte de los usuarios, y de su posibilidad de reproducción. Estos últimos elementos son de vital importancia teniendo en cuenta el servicio que a través de las salas de investigadores y de los préstamos administrativos presta la institución. La implementación de esta ficha forma parte del protocolo adoptado sobre conservación, que recoge las siguientes fases:

- Limpieza mecánica de las unidades archivísticas
- Protección e individualización de las unidades archivísticas con carpetas de materiales neutros.
- Eliminación de agentes degradantes (clips, grapas, balduques, cuerdas)
- Instalación en contenedores adecuados de materiales neutros.
- Creación de fichas sobre el estado de conservación y acceso/consulta.

La utilidad de este protocolo es evidente en cuanto a la prevención y la preservación documental, y como instrumento para establecer las políticas de intervención en materia de conservación y restauración.

En todos los casos, el criterio de actuación prioritario fue el de conservar sin añadir elementos que pudieran implicar riesgo en la lectura documental del objeto. Se ha prescindido de reintegraciones cromáticas y se ha favorecido la lectura histórica del documento frente a su valoración estética. En los casos en que el estado de conservación era aceptable, la intervención se ha reducido a ligeras limpiezas superficiales, eliminación de deformación y reparación de pequeñas roturas o desgarros. En los casos en los que el estado de conservación ponía en riesgo la integridad física del documento, la intervención restauradora ha sido más profunda.

Se ha de tener en cuenta que estos documentos son objeto de estudio de numerosos investigadores de diversas ramas y material de consulta de otros tantos archiveros e historiadores, por lo que se les debía conferir una consistencia física aceptable para que pudieran ser consultados y manipulados sin riesgo para la colección.

Para la restauración de los mapas y planos se han seguido los protocolos establecidos para la restauración de obra gráfica en papel. Los tratamientos más habituales han sido la limpieza, eliminación de deformaciones, reducción de grietas y pliegues, reintegración de soportes, eliminación de manchas, restos de adhesivos y parches de anteriores restauraciones de poca calidad.

Las técnicas y materiales empleadas en la restauración de los documentos fueron reversibles e inocuos para la obra.

En algunos casos, se han realizados tratamientos de lavado individual y baños de desacidificación, dejando en el último aclarado una pequeña reserva alcalina que dificulte una nueva acidez del soporte.

Algunas de las manchas más severas no se eliminaron en su totalidad sino que se rebajó su intensidad tonal. La utilización de métodos más agresivos para la eliminación total de las manchas podía poner en peligro el soporte de la pieza y en ningún caso impedían la visión de la grafía de la obra ni podrían ocasionar daños en la integridad física del documento.

El secado se llevó a cabo entre papeles secantes y bajo presión controlada.

La reintegración del soporte fue manual utilizando una o varias capas de papel japonés de distintos grosores adaptando el injerto al grosor original de la pieza intervenida, con pH neutro y coloración tonal inferior al original con el fin de hacerlo identificable. Se emplearon distintos adhesivos teniendo en cuenta su solubilidad y poder adherente, entre otras características. Se colocaron refuerzos con tissue

en grietas y bordes, de tal manera que al aportarles de mayor consistencia se les devolviera su funcionalidad.

En documentos que habían pasado por una anterior intervención de restauración éstas se respetaron excepto en aquellos aspectos que estaban perjudicando a la obra, como puede ser el laminado del mapa nº 14. Otras intervenciones más reciente se encontraban en perfecto estado como la restauración del mapa nº 21.

El proceso de restauración de todos los mapas de la colección aún no se ha completado.

El estado inicial de conservación de cada uno de los dibujos, planos y mapas está documentado gráfica y fotográficamente al igual que cada proceso de intervención que se ha realizado (Figuras 6.30, 6.31, 6.32 y 6.33).



Figura 6.30: Proceso de restauración. Eliminación de suciedad superficial con la ayuda de un escalpelo



Figura 6.31: Proceso de restauración. Consolidación del documento



Figura 6.32: Proceso de restauración. Eliminación de restos de adhesivos con la ayuda de un escalpelo



Figura 6.33: Proceso de restauración. Injerto de soporte

El tratamiento de restauración aplicado a cada documento se puede consultar en el Anexo II.

6.6. Montaje

Para cada documento se ha elaborado un montaje adecuado en función de sus características. En general, se realizado el montaje en carpetas de parspactout neutro de color blanco con reserva alcalina que, mediante una ventana protegida con una lámina de poliéster, permite observar el documento en su totalidad, de tamaño específico para cada ejemplar. Esta carpeta preservará a la colección de

las alteraciones mecánicas que del uso pudieran derivarse así como de la acción de los agentes externos de deterioro.

Las bisagras de las carpetas se han realizado con tela de lino con una cara adhesiva. La sujeción del mapa a la carpeta se ha llevado a cabo con esquineras de mylard , tissue preencolado o pestañas de mylard (Figura 6.34, 6.35, 6.36 y 6.37).

Este tipo de montaje, siendo de los más habituales, permite al investigador la visión completa de la obra y evita riesgos de manipulación directa.



Figura 6.34: Bisagra de tela de lino para formar la carpeta de conservación



Figura 6.35: Ventana realizada con *myllard* en la carpeta de conservación



Figura 6.36: Pestañas de cartón neutro y *myllard* para sujetar el documento a la carpeta de conservación



Figura 6.37: Carpeta de conservación de porspactout neutro blanco y ventana de *myllard*

Para los documentos que estaban cosidos formando librillos, se han hecho carpetas de conservación de solapas con cartón con pH neutro a medida, como es el caso del mapa nº 92. Para el mapa nº 23 también se creó una carpeta de conservación de solapas con cartón pH neutro a medida, donde se conservan los mapas y los parches que poseían. Este tipo de montaje también preservará al documentos de los agentes de deterioro externos.

Capítulo 7

Colección de pergaminos del Archivo General de la Diputación de Granada.

RESUMEN: En este capítulo se presenta una aproximación a la historia de la institución y el Archivo y una breve descripción de los fondos y la colección. En esta colección cabe destacar el soporte empleado, que en todos los casos se trata de pergamino. El estudio analítico de los materiales se ha realizado empleando los métodos de identificación simultánea de colorantes propuestos por HPLC-DAD y EC-DAD así como el SEM-EDX para el estudio de los materiales inorgánicos. Por último, se presenta la intervención realizada en esta colección para su restauración y el montaje de los documentos para su conservación.

7.1. Historia de la institución y edificio

Las Diputaciones Provinciales surgen en las cortes de Cádiz en el año 1812, motivados por la idea de llevar a cabo una división territorial que supusiese la unificación de todas las existentes provincias y que sirvieran de base a una nueva estructura centralizada de los distintos ramos de la administración. Será en este momento cuando un nuevo modelo de administración y de gobierno se instaure en España.

La Constitución de 1812 elabora un sistema de organización territorial y de distribución de poder configurado en base a una serie de cuerpos electivos; todos se ordenan jerárquicamente situándose las Cortes en la cúspide. Las Cortes esperaban que las condiciones políticas de la nación permitieran establecer las reformas necesarias. Así, y siguiendo la opinión de Canga Argüelles, el decreto de 23 mayo de 1812 realiza la primera división territorial sobre la cual debían implantarse las primeras Diputaciones Provinciales. En concreto, la Diputación de Granada, se constituye formalmente para el funcionamiento como Gobierno Provincial hasta hoy, el 31 de Enero de 1836. Este espíritu es el que determina el carácter de los fondos que guardará del Archivo General de la Diputación de Granada. A excepción de los generados para su propio funcionamiento y mantenimiento, el resto del conjunto documental estará constituido por documentos reflejo de las competencias que en cada momento de su existencia ha tenido la Institución Provincial.

El Archivo General de la Diputación de Granada es un depósito natural que nace y se desarrolla al ritmo de la institución que lo genera. En ésta concurría gran parte de la actividad provincial, de ahí la transcendencia de la documentación contenida en el archivo que no sólo comprende la generada por la propia institución, sino también la procedente de instituciones desaparecidas o absorbidas por ella. Si hay algo que define al Archivo Histórico de la Diputación, es su "carácter nómada", al haber padecido tantos traslados como la propia institución. No cabe ninguna duda de que este factor ha repercutido tanto en su estado de conservación como en su volumen.

Desde el momento de su creación, la Diputación necesitaba de una sede para la instalación de sus oficinas. Así, después de recorrer diversos edificios, en 1813 se instala en las que habían sido las casas de la Inquisición. Aquí no permanecerá mucho tiempo ya que haciéndose eco la Diputación de la ley sobre Suspensión de Monasterios y Reducción de Conventos, pide que el Gobierno le señale uno para nueva sede. El Archivo estuvo en este lugar hasta 1821, cuando una Real Orden posibilita la aplicación del convento de los Trinitarios Calzados para oficinas y Sala de sesiones de la Diputación Provincial, Administración de Correos y Secretaría y Archivo del Jefe Político. Aquí permanecerá hasta 1823, y regresará a la casa de la Inquisición en 1836 donde permanecerá hasta 1880, momento en el que se traslada a la Residencia de los Jesuitas. Será ya en los años treinta del siglo XX cuando la Diputación adquiera un nuevo edificio de uso exclusivo en el antiguo Cuartel de Artillería de Bibataubín. En un primer momento, el Archivo se instaló

en el primer torreón, vestigio arquitectónico de la primera fortaleza. En 1987 se trasladó al primitivo Colegio de Niñas Nobles donde permaneció hasta 1995. Cuando parecía que éste iba a ser su emplazamiento definitivo, el Archivo sufrió un nuevo traslado a su sede actual en el Palacio de los Condes de Gabia.

Los fondos

El Archivo está constituido por dos fondos principales de origen institucional público y privado. Éstos son el Fondo de Diputación y el Fondo de Beneficencia u Hospitales.

Los documentos pertenecientes a los Fondos de Diputación generados por esta misma institución responden a las siguientes características temáticas :

- Tutela y control de municipios: Fijación de términos municipales, control y fiscalización de presupuestos, cuentas y arbitrios, y elecciones municipales.
- Competencias económicas-administrativas: hacienda provincial-contribuciones y reparto de contribuciones.
- Competencia administrativa: Reparto de los cupos para los reemplazos del ejército, reclamaciones por agravios de repartos, beneficencia, instrucción pública, obras públicas y fomento, y administración de bienes y servicios provinciales.

El Fondo de Beneficencia, está constituido por el legado documental procedente de las fundaciones benéfico-asistenciales de carácter eclesiástico o particular originarias del Antiguo Régimen, que llegaron a este Archivo por ser la Diputación la institución encargada de gestionar estos centros asistenciales y desarrollar la labor benéfica tradicional después de los procesos desamortizadores.

El documento más antiguo de los Fondos de Beneficencia data del año 1493, fecha de un título de propiedad del Hospital Real y llega hasta 1868, cuando se crean los Negociados de Beneficencia y pasa a ser función propia de la Diputación. Este fondo los constituyen instituciones como el Hospital Real, el Hospital de San Lázaro, el Hospital de San Juan de Dios, Casa Cuna, Santa María Egipcíaca y Hospitales de Partido entre otros.

Como ya se ha dicho, numerosos traslados de sede a lo largo de los años, han hecho mella tanto en el volumen de los fondos como en el estado de conservación

de los mismos. En 1888 sufrió uno de los acontecimientos más graves con la inundación de los sótanos del edificio en el que se encontraban los documentos. No fue menos grave la solución que se le dio en aquel momento para intentar preservar los ejemplares: se envolvieron en plástico de burbujas para aislarlos de una segunda inundación, actuación nefasta para la conservación que produjo graves consecuencias. La humedad acumulada y el calor en exceso deshicieron los documentos, provocaron terribles manchas y proliferaron los hongos con la consiguiente degradación físico-química.

Desde entonces, se han intentado recuperar los documentos con sencillas operaciones de limpieza, desplegado, secado, sustitución de cajas y carpetas contenedoras hasta conseguir un relativo buen estado de conservación.

7.2. Historia y descripción de la colección

La colección de pergaminos intervenida pertenece al Fondo de Hospitales o Beneficiencia, en concreto al Hospital de San Juan de Dios, con la única excepción del documento del S. XVI relativo a la Fundación del Hospital de San Juan de los Reyes de Montefrío (Granada) que procede del Real Hospicio de Granada, conocido hoy como Hospital Real y sede del Rectorado de la Universidad de Granada.

Es una colección facticia; se ha ido formando con los documentos que utilizaban el pergamino como soporte que han ido apareciendo de manera "casual" conforme se han ido tratando los fondos, sin formar unidad alguna con los documentos con los que se encontraban. En cuanto a su contenido apuntamos que son bulas, concesiones de indulgencias, traslados de reliquias y testamentos; todos relacionados con la historia del citado Hospital. Seis de los pergaminos están escritos en latín y uno de ellos, el testamento de Domingo de Benedito, en castellano.

En cuanto a su cronología, datan del siglo XVI cuyo documento más antiguo se remonta al año 1530.

7.2.1. Formato

Las dimensiones de los documentos constituyentes de esta colección oscilan entre los 274 x 154 cm del pergamino nº 2 y los 752 x 486 cm del pergamino nº 4. Seis de ellos son documentos exentos compuestos por una sola hoja de pergamino. El pergamino nº 5 está formado por un bifolio.

7.2.2. Soporte

Todos los documentos de esta colección están realizados sobre pergamino de buena calidad. El grosor oscila entre 0.14 y 0.4 mm. Todos los pergaminos, a excepción del nº 5 están plegados a modo de carta, presentando algunos de ellos sellos o restos indicativos de que en algún momento lo tuvieron. Destaca el pergamino nº 2 por una particular tira de pergamino que fija el doblez interior.

7.2.3. Técnicas

Se han empleado técnicas de ejecución similares en la grafía y en la decoración de todos los pergaminos de la colección. En general, se puede hablar de documentos manuscritos en los que se ha empleado técnicas acuosas para su iluminación o realización de los elementos decorativos. La factura es muy cuidada, tanto en el texto como la selección de los motivos decorativos y en la aplicación del color.

Sobre la grafía, destacar el uso de una tinta de tonalidad oscura y cálida que, a simple vista, parece pertenecer al grupo de las tintas ferrogálicas. En el caso de los pergaminos, el uso de este tipo de tintas no está totalmente desaconsejado ya que la reserva alcalina que adquiere el soporte durante su etapa de preparación, lo hace resistente al deterioro que puede causar la acidez de esta tinta. Aunque, por supuesto, la tinta sí que será susceptible de sufrir su propia oxidación. La grafía aparece exclusivamente por el anverso en los pergaminos nº 2, 4 y 7, y por el anverso y reverso en los pergaminos nº 1, 3, 5 y 6.

En el pergamino nº 4 presenta, a modo de orla rodeando la caja de texto, la decoración con motivos vegetales en tonos dorado, azul, rojo y verde. Esta decoración se acompaña de unas letras mayúsculas de gran tamaño en la zona superior en color azul y dorado, perfiladas con una tinta oscura casi negra. En esta misma orla, aparecen círculos que contienen texto en color azul, rojo y dorado.

El pergamino nº 5, que corresponde al bifolio, es el único que tiene letras capitales en tonos rojo, azul y dorado. Igualmente, contiene decoración vegetal y geométrica. La decoración vegetal es en color verde, violeta, azul, rojo y dorado. La decoración geométrica es mucho más austera y se ha empleado únicamente tinta de color negro.

Por último, encontramos la decoración más rica combinando los tres motivos (geométrico, vegetal y religioso) en el pergamino nº 7. La gama de color se amplía apareciendo dorado, rojo, rosa, naranja, dos tonalidades de violeta, dos tonalidades

de azul, marrón y verde. Todos los pergaminos, a excepción de los pergaminos nº 1 y 3, tienen un escudo realizado con tinta negra y el mapa nº 7 también está decorado con un escudo, en este caso con diversidad de colores.

Todos los pergaminos poseen un sello-tampón azul distintivo del Archivo General de la Diputación de Granada.

7.2.4. Sellos pendientes

Algunos de los pergaminos contienen sellos pendientes.

Se conservan restos de sellos en los pergaminos, como es una parte de la cordelería de un sello pendiente en el pergamino nº 1, y restos de lacre y papel en el pergamino nº 6 de un antiguo sello placado.

Permanecen aun pendientes los sellos del pergamino nº 3 y nº 4; el primero es un sello de cera roja circular sellado en cuna de metal con cordelería amarilla, y el segundo conserva el encunado de metal en forma de huso con cordelería roja.

La ficha descriptiva completa de cada uno de los pergaminos se puede consultar en el *Anexo III*.

7.3. Estado de conservación

En la actualidad, las condiciones de conservación de los fondos desde su último traslado se pueden considerar en buenas ya que el proceso de deterioro físico se ha detenido debido, en gran parte, a las nuevas instalaciones con las que cuenta el Archivo General de la Diputación de Granada [Torres y col. 2005].

Los siete pergaminos han sido recogidos creando un colección facticia con el fin de favorecer su conservación, realizar un estudio científico de los documentos, aplicar los tratamientos de restauración en aquellos casos necesarios e implantar los criterios oportunos para su mejor conservación.

7.3.1. Efectos de degradación debidos a factores intrínsecos

El plegado al que se ha sometido los pergaminos debido a su carácter de *carta*, han facilitado la acumulación de suciedad en estas zonas, desgaste del soporte y debilitamiento. Además, este desgaste mecánico ha producido desgarros, rotos y faltas en estas zonas.

7.3.2. Efectos de degradación debido a factores ambientales

Las condiciones ambientales bajo las que estuvieron custodiados estos fondos no fueron las más adecuadas si tenemos en cuenta la cantidad de manchas y degradaciones provocadas por el efecto de la humedad.

El pergamino es un material al que le afectan los cambios de humedad y temperatura perdiendo flexibilidad y modificando sus dimensiones. Estos cambios de tamaño y flexibilidad del soporte afectan negativamente sobre los elementos sustentados creando problemas de adherencia. En efecto, un valor bajo de la humedad relativa en la que se han debido conservar estos documentos, ha producido la deshidratación del pergamino volviéndolo rígido y poco flexible, y en consecuencia, se ha producido una pérdida de adherencia de las tintas llegando incluso a la pérdida de éstas como se puede observar en el pergamino nº 7.

El exceso de humedad en zonas localizadas han creado manchas severas, debilitamiento del soporte y faltas como se puede observar en los pergaminos nº 2, 3, 5 y 6. Las manchas producidas por el exceso de humedad son tan severas que llegan a ocultar la grafía, como ocurre en el pergamino nº 1.

Las tintas empleadas para la escritura y decoración presentan empaldecimiento general en los pergaminos nº 3 y 7, probablemente por el efecto de la exposición a la luz y problemas de adherencia al soporte.

El amarilleamiento generalizado de los pergaminos puede ser debido a la exposición directa y prolongada a una fuente lumínica.

Los sellos de metal están oxidados por la acción del oxígeno. El color de la cordelería está empaldecida por efecto de la luz.

7.3.3. Efectos de degradación debido a factores biológicos

El único documento que presenta este tipo de degradación es el pergamino nº 2, que además del ataque biológico ha sufrido la pudrición del soporte afectando este deterioro de manera severa a las tintas.

7.3.4. Efectos de degradación inducidos por el hombre

El uso y mal uso de estos documentos ha derivado en el desgaste perimetral del soporte, manchas y cortes en el pergamino. Del sello placado de lacre se conservan

unos pequeños restos. Probablemente este desgaste se ha debido al roce provocado por el uso del documento.

Por lo tanto, el estado de conservación de la colección es aceptable, a excepción de pequeños daños puntuales que se han mencionando. La descripción individual del estado de conservación que presentan los pergaminos se pueden consultar en el *Anexo III*.

7.4. Estudio de los materiales

Desde hace años, nuestro grupo de investigación viene colaborando con el Centro de Instrumentación Científica de Granada para adaptar y poner a punto las técnicas de análisis de las que disponen para el estudio de materiales utilizados en la ejecución de documentos gráficos. En este caso, la técnica de análisis utilizada ha sido la microscopía electrónica de barrido con microanálisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) que nos aporta gran cantidad de información sobre sustancias inorgánicas a partir de una cantidad mínima de muestra. Nos aportará información sobre la composición química y una imagen morfológica en escala de grises. La imagen morfológica que nos ofrece una visión tridimensional de la muestra es debida a electrones secundarios que emergen como consecuencia de su barrido por un delgadísimo haz de electrones. Podemos obtener también una imagen debida a los electrones retrodispersados registrable fotográficamente donde la densidad de los puntos blancos sobre fondo negro refleja la abundancia de elementos inorgánicos sobre los orgánicos. A su vez, podremos obtener un espectro de cualquier punto de la muestra con el que, una vez interpretado, podremos identificar el componente exacto.

El análisis de los colorantes orgánicos se ha realizado mediante HPLC-DAD y EC-DAD.

Para el estudio de los elementos sustentados presentes en la colección de pergaminos se tomaron dobles muestras; las primeras raspando cuidadosamente con la ayuda de un bisturí de todas las tintas, y en el segundo caso, utilizando el método propuesto con la ayuda de un pincel y el disolvente adecuado para el estudio de la posible presencia de colorantes orgánicos.

Detallamos los resultados obtenidos.

Tinta de escritura

Una vez tomadas muestras de la tinta de escritura de cada uno de los pergaminos, y analizadas, observamos que hay dos tipos distintos de tintas.

La primera, y más habitual, es el empleo de tintas ferrogálicas claramente identificables por la presencia de hierro (Fe) en los espectros(Figura 7.1).

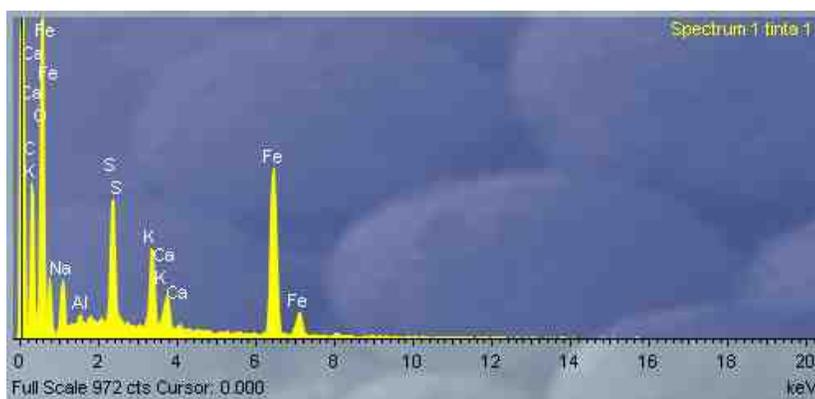


Figura 7.1: Espectro. Muestra: tinta de escritura. Pergamino N° 1.

El segundo tipo de tinta de escritura que encontramos estaba compuesta por hierro y material orgánico identificado al observar la imagen obtenida del mapa de electrones secundarios (Figura "falta"). El estudio por HPLC y EC de esta muestra dio un resultado negativo. Por lo tanto, descartamos que sea una tinta sepia mezclada con hierro. Probablemente se trate de un negro orgánico (como negro de humo, negro de hueso, negro de vid...) al que se le ha añadido una tinta ferrogálica para hacerla más oscura, resistente y opaca (Figura 7.2).

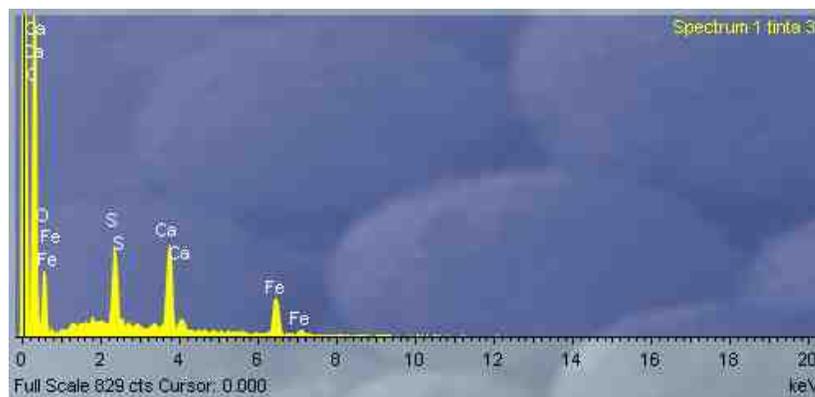


Figura 7.2: Espectro. Muestra: tinta de escritura. Pergamino N° 2

La muestra de tinta tomada del pergamino n° 5 es similar a las anteriores aunque destaca la presencia de zinc (Zn), estaño (Sn) y plomo (Pb) (Figura 7.3). La presencia del plomo podría deberse al proceso de preparación del pergamino, para darle un aspecto de mayor blancura con una leve capa blanqueante que contenía blanco de plomo.

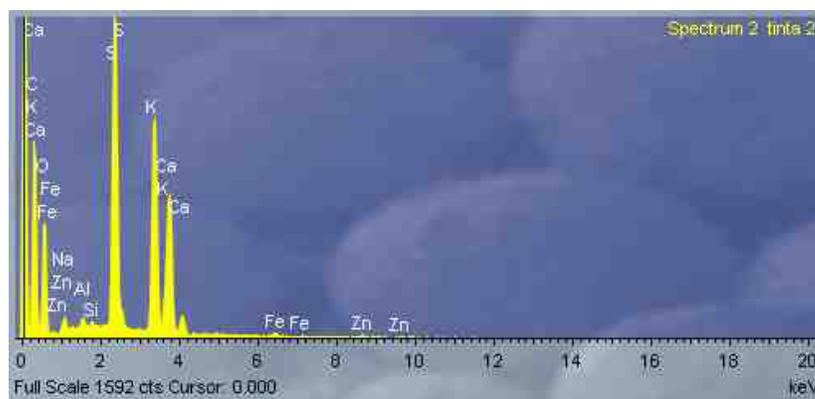


Figura 7.3: Espectro. Muestra: tinta de escritura. Pergamino N° 5

En general, podemos decir que todas las tintas de escritura presentaban gran cantidad de hierro, acompañado de zinc, potasio y azufre entre otros, excepto una de las tintas que presentaba gran cantidad de un colorante orgánico (pergamino nº 2), que puede deberse a la mezcla de una tinta ferrogálica con la mezcla de algún tipo de negro de naturaleza orgánica.

La presencia de sulfato de calcio y de potasio nos indica que posiblemente la obra estuvo en un lugar muy húmedo y se deba a la descomposición del sulfuro de hierro (pirita) de la tinta de escritura. Las manchas que se observan en algunos documentos y ciertos deterioros característicos del exceso de humedad apoyan esta teoría.

En la muestra de tinta de escritura correspondiente al pergamino con mayor decoración, se observa la mezcla de tinta ferrogálica con restos de oro y un azul inorgánico especialmente. Se puede deber a una mezcla intencionada del pintor, a la contaminación del pincel utilizado por el artista en el taller durante su elaboración, o a una superposición de capas de color.

Negro

El negro empleado en los contornos de las figuras de la decoración y letras mayúsculas del pergamino nº 4 está hecho a base de hierro (Fe), una tinta ferrogálica que posiblemente coincide con la tinta empleada para el texto (Figura 7.4).

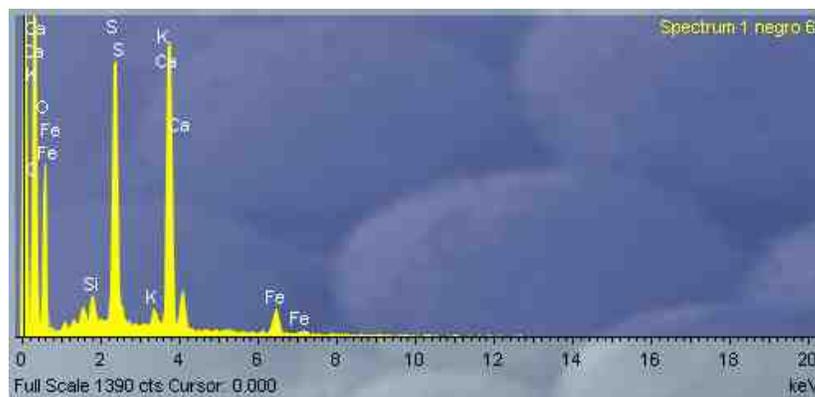


Figura 7.4: Espectro. Muestra: tinta negra. Pergamino N° 4

Para el negro empleado en la decoración del pergamino n° 7 se ha usado una mezcla de todos los colorantes. El espectro es una mezcla indescifrable de colorantes donde está presente el cobalto (Co), aluminio (Al), hierro (Fe), cobre (Co), arsénico (As)...entre otros. Es muy común encontrar tanto en pintura como en documentos el empleo de mezclas de todos los colores de la paleta para obtener tonalidades terrosas oscuras o casi negras.

Azul

Los azules de los pergaminos n° 4, 5 y 7 de la decoración, están compuestos de sílice (Si), cobalto (Co) y hierro (Fe), por lo tanto se trata de un azul de cobalto, o una azurita (carbonato básico de cobre). (Figura 7.5, 7.6 y 7.7)

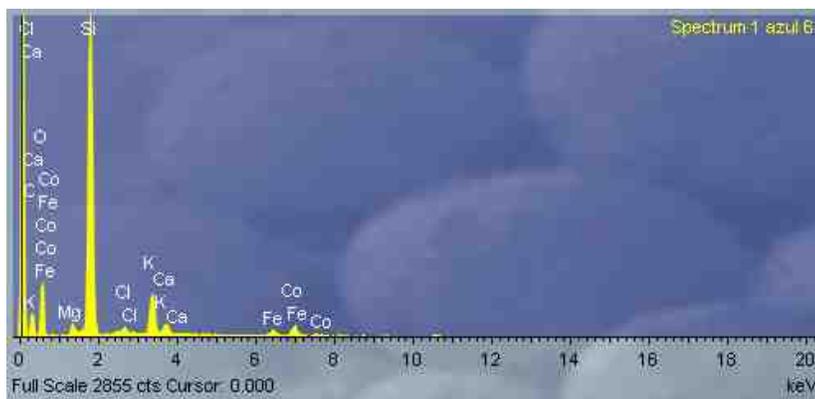


Figura 7.5: Espectro. Muestra: azul. Pergamino N° 4

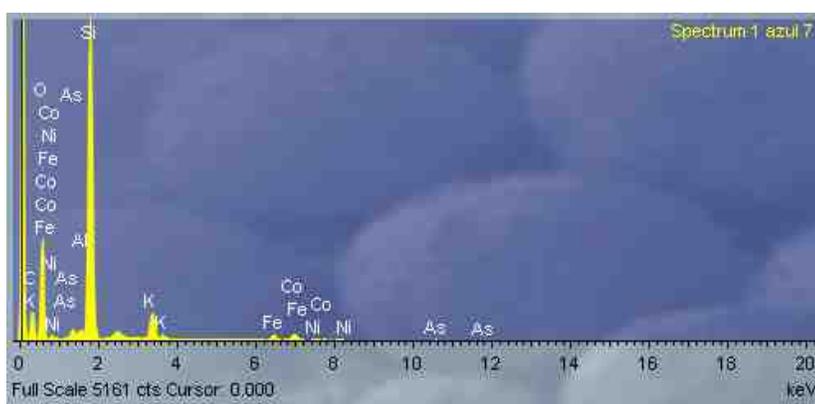


Figura 7.6: Espectro. Muestra: azul. Pergamino N° 7

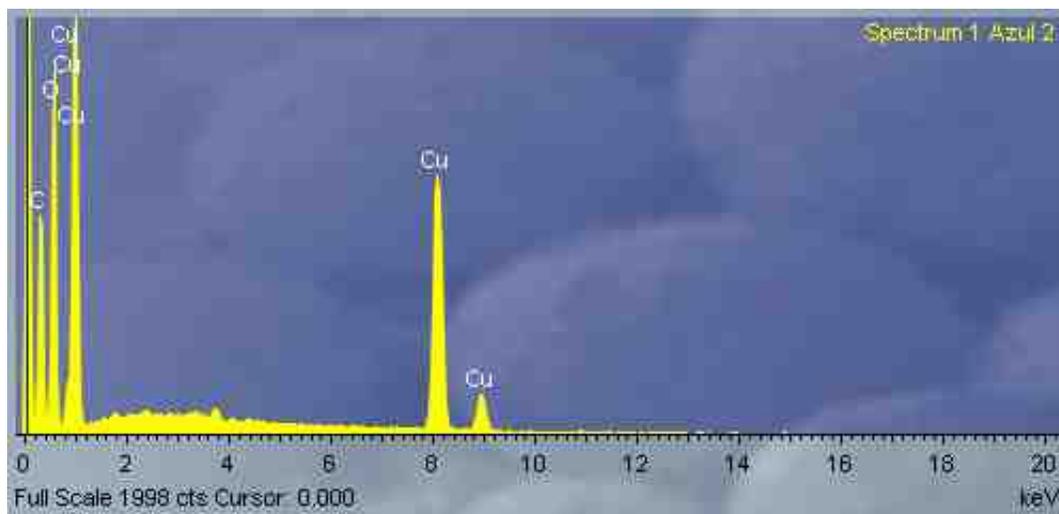


Figura 7.7: Espectro. Muestra: azul. Pergamino N° 5

Verde

En el espectro obtenido de las muestras verdes de los pergaminos 4, 5 y 7 podemos ver claramente la presencia del cobre (Cu) (Figura 7.8, 7.9 y 7.10). Es, probablemente verde de cobre (malaquita?).

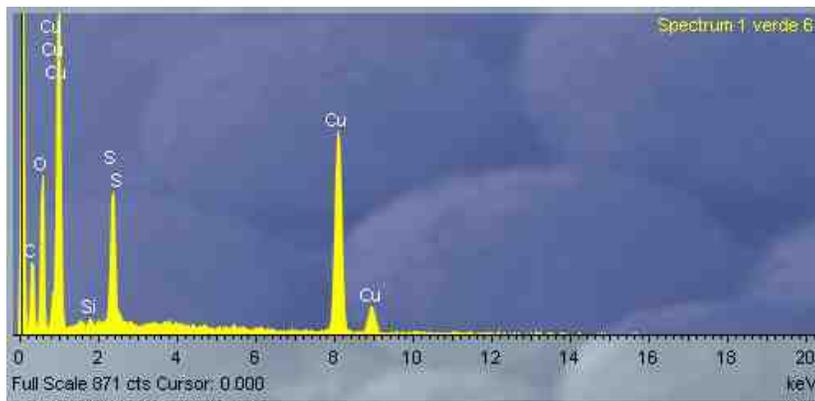


Figura 7.8: Espectro. Muestra: verde. Pergamino N° 4

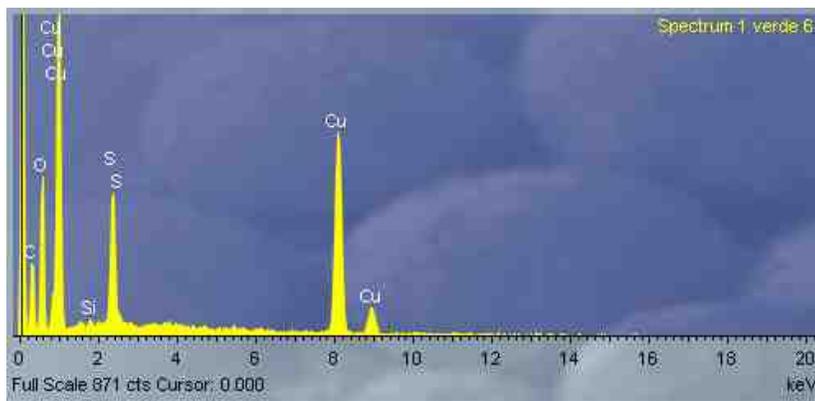


Figura 7.9: Espectro. Muestra verde. Pergamino N° 5

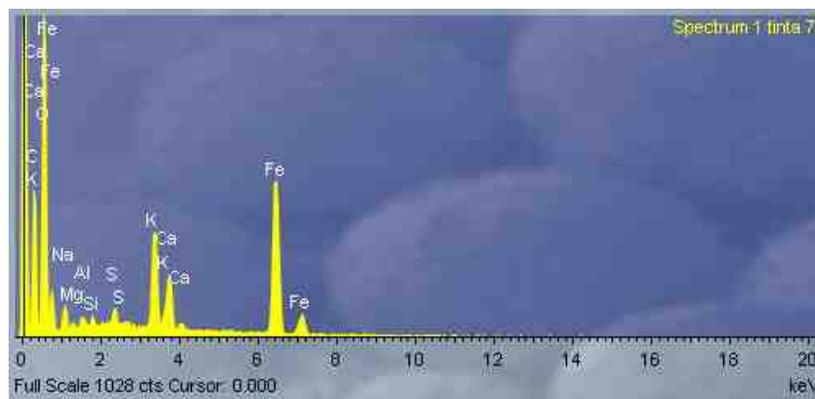


Figura 7.10: Espectro. Muestra: verde. Pergamino N° 7

Dorado

El espectro de la muestra dorada demuestra que el autor empleó oro (Au) en pequeñas laminitas, (como se puede ver en la figura 7.11) en los pergaminos n° 4 y 5 de manera muy cuidada para resaltar las letras mayúsculas que enmarcan la caja de texto y para la decoración (Figura 7.12 y 7.13).

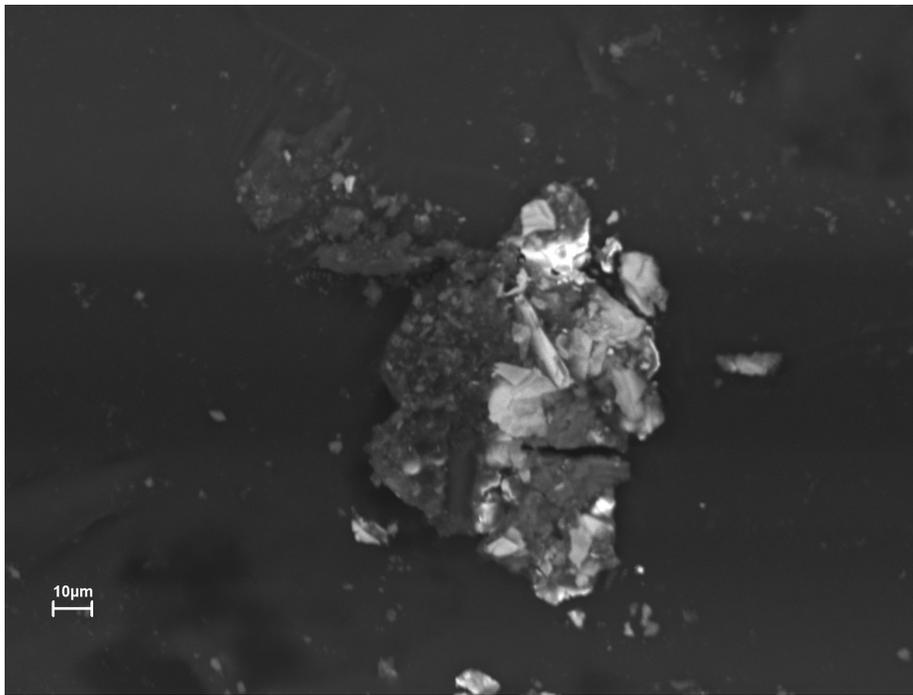


Figura 7.11: Imagen de una muestra de oro. (SEM)

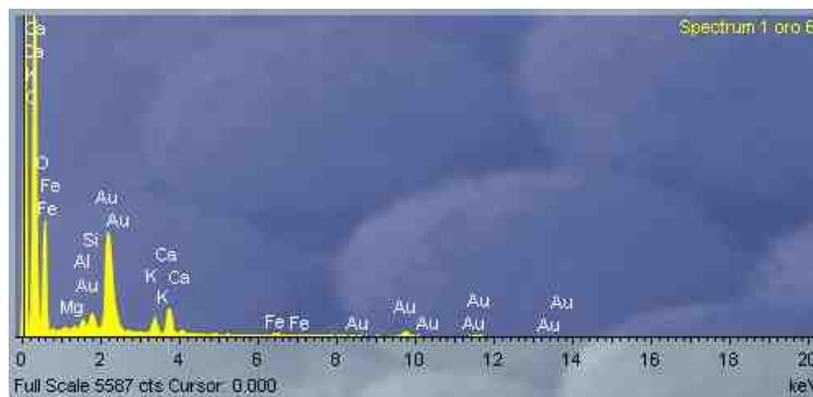


Figura 7.12: Espectro. Muestra: dorada. Pergamino N° 4

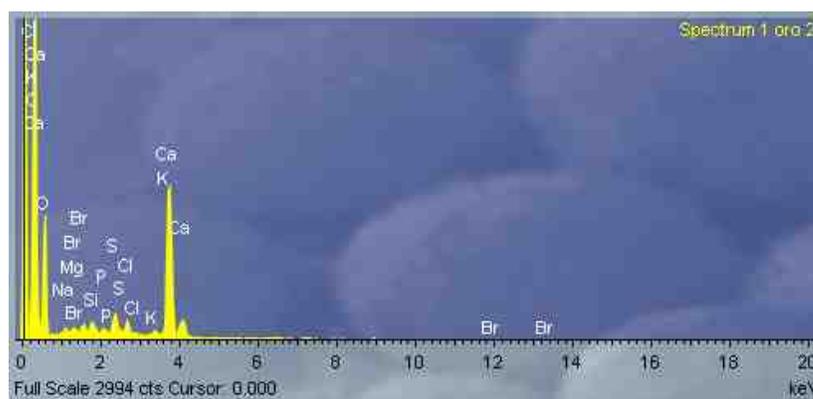


Figura 7.13: Espectro. Muestra dorada. Pergamino N° 5

Rojo

En la muestra roja del pergamino n° 5 no muestra ninguna sustancia que pueda conferir esta tonalidad a la tinta. En cambio, hay una marcada presencia

de aluminio (Al) (Figura 7.14). Este elemento, junto con la imagen obtenida por los electrones retrodispersados, nos indican que se trata de una laca roja en la que han utilizado una sal de aluminio como base. El colorante orgánico se adiere a la sal de aluminio volviéndose más resistente y estable. Las lacas rojas más comunes se hacen a base de carmín procedente de la cochinilla. La muestra no ha podido ser analizada empleando el método propuesto por HPLC o EC ya que al tratarse de una laca, es insoluble en SDS y habría que diseñar un nuevo tratamiento de muestra para separar el alumbre (en este caso una sal de aluminio) del colorante orgánico.

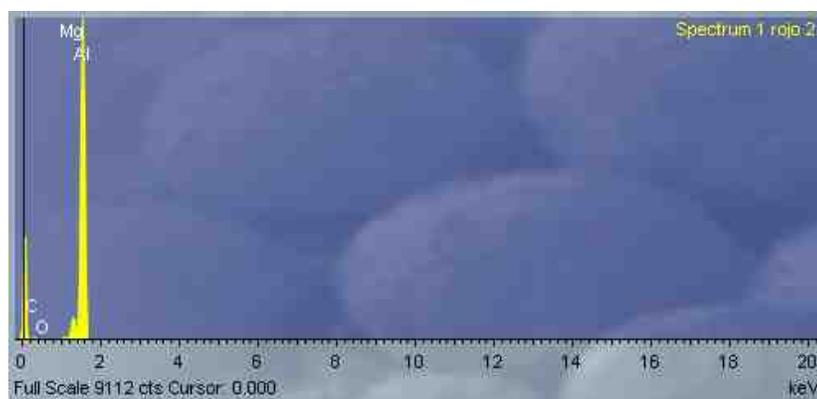


Figura 7.14: Espectro. Muestra roja. Pergamino N° 5

En la muestra de tinta roja del pergamino n° 7 destaca, claramente, la presencia de mercurio (Hg) (Figura 7.15). Es evidente pensar en el empleo de bermellón o cinabrio en la fabricación de esta tinta roja.

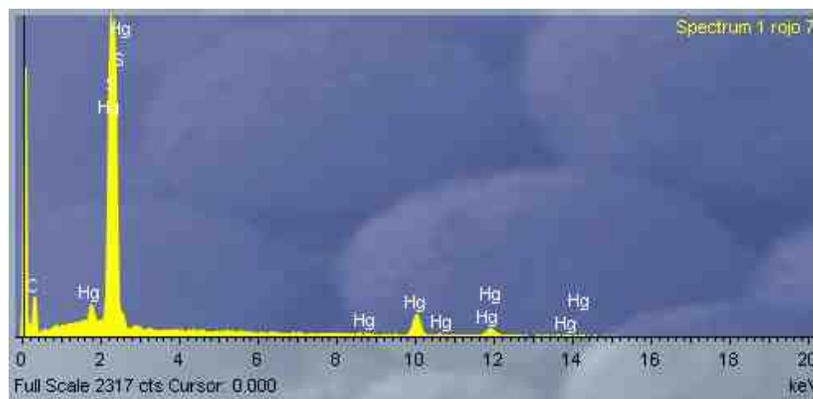


Figura 7.15: Espectro. Muestra: roja. Pergamino N° 7

El rojo anaranjado empleado en la decoración de este mismo pergamino, presenta un espectro similar a la tinta roja, con abundancia de mercurio (Hg) (Figura 7.16). La tonalidad anaranjada se puede deber a una mezcla con un blanco inorgánico de cal (carbonato cálcico).

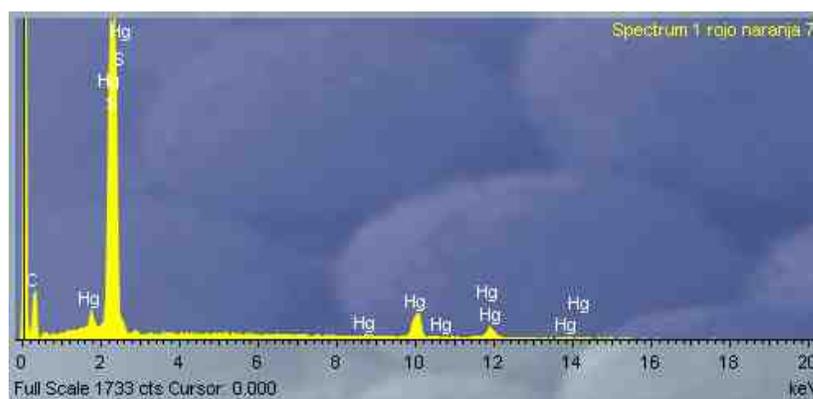


Figura 7.16: Espectro. Muestra: rojo anaranjado. Pergamino N° 7

El espectro de la tinta rosa empleada de nuevo en la decoración del pergamino nº 7 presenta plomo (Pb) y aluminio (Al) especialmente. El aluminio probablemente se debe a la sal empleada para crear una laca roja a partir de un colorante, teoría que se reafirma al no encontrar ningún elemento que pudiera conferir la tonalidad roja a la muestra. El matiz rosa se ha conseguido añadiendo a esta laca un blanco de plomo.

Tierras

El tono terroso empleado en la decoración del pergamino nº 7 está realizado con una base de oropimente, identificado por la presencia de arsénico (As). La tonalidad amarilla ha sido modificada añadiendo restos de otros colorantes.

En la tabla 7.1 se pueden observar los resultados.

Nº	color muestra	pigmento o colorante identificado	datación
1	negro (tinta de escritura)	tinta ferrogálica	S. XVI
2	negro (tinta de escritura)	tinta ferrogálica + negro orgánico	S. XVI
3	negro (tinta de escritura)	tinta ferrogálica	1572
4	negro (tinta de escritura) azul rojo verde negro dorado	tinta ferrogálica azul de cobalto cinabrio o bermellón verde de cobre tinta ferrogálica oro	S. XVI
5	negro (tinta de escritura) azul rojo verde dorado	tinta ferrogálica azul de cobalto laca roja azul de cobre oro	1530
6	negro (tinta de escritura)	tinta ferrogálica	1567
7	negro (tinta de escritura) azul rojo verde rojo anaranjado dorado negro rosa marrón	tinta ferrogálica azul de cobalto cinabrio o bermellón verde de cobre cinabrio o bermellón + blanco de cal oro mezcla de colorantes laca roja + blanco de plomo oropimente + mezcla de colorantes	1587

Cuadro 7.1: Muestras de la colección de pergaminos

7.5. Tratamientos de restauración

Antes de comenzar a intervenir las obras, se establecieron los criterios a seguir para la aplicación de los tratamientos de conservación y restauración en los documentos. El objetivo último era recuperar la integridad física y funcional del doc-

umento, en casos de extremo deterioro o destacada importancia del documento, el tratamiento estaría encaminado a su conservación con la mínima intervención y modificación ya que su funcionalidad se podrá sustituir por reproducciones digitales cuya consulta no afectara a la integridad física del documento original.

El primer paso fue el desarrollo de un informe sencillo y completo donde se recogerán las características e información general de las obras: cronología, procedencia, autores... de toda la colección de manera individualizada. Se incluye también una descripción sobre los elementos que componen el documento, su estado de conservación atendiendo a las causas de las alteraciones, y descripción general de la técnica empleada. Más tarde el informe se irá completando con los resultados obtenidos de los análisis de los materiales, los criterios seguidos para el tratamiento de restauración, los tratamientos aplicados y los resultados obtenidos. También se apuntará las condiciones óptimas de conservación y exposición. El informe se ha ido actualizando con futuros estudios e intervenciones.

Los criterios general a seguir para la intervención sobre los documentos fueron, como en el caso de la colección de dibujos, mapas y planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada, llevar a cabo actuaciones de restauración sin añadir elementos que pudieran implicar un riesgo en la lectura documental del objeto frente a su valoración estética.

Los criterios relativos a la hidratación y estiramiento total de pergaminos utilizados en los últimos años y nuestra experiencia y colaboración con los responsables y técnicos de archivo han demostrado que la mejor restauración para este tipo de documentos no consiste en intervenirlos hasta el punto de convertirlos en elementos totalmente planos. Su historia y trayectoria van unidas a determinados dobleces que han sido los responsables de su conservación. Nuestra intervención unida a los formatos tan dispares que presentan, muchas veces han puesto en riesgo su permanencia futura. Es por ello que, tras trabajar con los encargados de su custodia y manipulación así como con los químicos y restauradores, nuestra principal conclusión haya sido la de adoptar el criterio de la mínima intervención, incluso en el caso de la eliminación de deformaciones. La hidratación se ha considerado necesaria pero se ha tenido en cuenta las características de higroscopicidad del pergamino, por lo que no se ha añadido ningún otro elemento que pueda contribuir a mantenerlo en un estado predeterminado y que, a largo plazo, pueda reaccionar provocando daños irreversibles. Nuestra intervención, por tanto ha tratado de frenar las causas de alteración manteniendo sus características históricas y los fines

para los que fuera concebido.

El material empleado como soporte en estas piezas, el pergamino, es muy sensible a los cambios de humedad y temperatura. Su flexibilidad depende en gran medida de estos factores, y la pérdida de humedad en el soporte ocasiona rigidez, fragilidad, falta de adherencia de las tintas al soporte e incluso modificaciones en las dimensiones del pergamino. Pero colocar la colección bajo las condiciones climáticas ideales recomendadas en los manuales como las óptimas no siempre es el paso más adecuado. Habrá que hacer un estudio previo de las condiciones en las que se hayan estabilizado el documento aunque estén en parámetros fuera de las normas, porque éstas se convertirán en las ideales para el documento y serán las que se deban mantener en la para la conservación y estabilización de la pieza, tanto durante el almacenaje como durante los procesos de transporte, intervención o exhibición.

Para la restauración de los documentos se han seguido los protocolos establecidos para la restauración de obra gráfica en pergamino. Los tratamientos más habituales han sido eliminación de suciedad superficial, eliminación de deformaciones, hidratación del soporte, eliminación de manchas, consolidación de los elementos constituyentes de la pieza y eliminación de los sellos-tampón distintivos del Archivo General de la Diputación de Granada.

La limpieza se realizó de manera mecánica con gomas de distintas durezas, escalpelo, bisturí y brochas suaves insistiendo en las zonas de manchas más intensas con mezclas hidroalcohólicas de disolventes aplicadas por capilaridad o hisopos. Esta limpieza con disolventes fue aprovechada para enlazar con el proceso de humectación (en los casos en los que era necesario) con el consiguiente estiramiento y eliminación de arrugas y deformaciones.

Las tintas se fijaron con distintos disolventes atendiendo a sus características de solubilidad y poder adherente. Estas materiales fijativos se eliminaron después del proceso de humectación y estiramiento cuando se había modificado la apariencia original del pergamino por los restos de los fijativos.

El secado de los pergaminos que había sido humectados se realizaba entre papel secante bajo leve peso controlado.

La reintegración del soporte perdido se realizó manualmente con una o varias capas de papel japonés de distintos grosores adaptando el injerto al grosor original de la pieza intervenida, con pH neutro y coloración tonal inferior al original con el fin de hacerlo identificable. Se emplearon distintos adhesivos atendiendo a sus

características fisico-químicas.

Se eliminaron los sellos azules de tampón indicativo del Archivo Histórico de la Diputación Provincial de Granada por medio de lápiz goma, bisturí y mezcla de disolventes hidroalcohólica.

El proceso de restauración de los pergaminos se ha completado. El tratamiento de restauración aplicado a cada documento se puede consultar en el *Anexo III*.

7.6. Montaje

Para cada pergamino se ha elaborado una carpeta de conservación de cartón de pH neutro que proteja al documento de las alteraciones mecánicas que del uso pudieran derivarse así como de la acción de los agentes externos de deterioro. Para que el montaje sea afectivo y los pergaminos se mantengan en condiciones óptimas de conservación, se dan las directrices oportunas sobre los niveles de humedad y temperatura a la que se debe mantener la colección tanto archivada como durante su consulta o exposición pública, niveles que se deben respetar rigurosamente debido a la fragilidad del material usado como soporte.

Capítulo 8

La colección de Libros Árabes del Archivo de la Abadía del Sacromonte de Granada

RESUMEN: Para el estudio de la colección de los Libros Árabes del Archivo de la Abadía del Sacromonte de Granada, se ha procedido siguiendo la misma metodología que en el estudio de las colecciones anteriores. Se ha comenzado con una referencia a la historia de la institución y el Archivo junto con una breve descripción de los fondos y la colección. Para el estudio analítico de los materiales que componen estos documentos se ha empleado HPLC-DAD y EC-DAD para la identificación de los materiales orgánicos y SEM-EDX para la identificación de los materiales inorgánicos. Se concluye con una descripción del estado de conservación. Los tratamientos de restauración y montaje se están llevando a cabo, actualmente, en en IPHE (Instituto del Patrimonio Histórico Español).

8.1. Historia de la institución y edificio

Las abadías eran centros de importancia en la vida de una región en tanto que eran lugares con un destacado peso económico, industrial, religioso y cultural.

El complejo de la Abadía del Sacromonte se encuentra situada en el monte conocido como Valparaíso, cercano a la ciudad de Granada. Los edificios que con-

forman este complejo son Las Santas Cuevas (origen y motivo de la edificación), la Abadía propiamente dicha, el Colegio Viejo de S. Dionisio Areopagita y el Colegio Nuevo. Surgió a partir del hallazgo de ciertas reliquias y textos en unos antiguos hornos romanos en el lugar donde hoy se encuentran las Santas Cuevas. En Febrero de 1590, en el Monte de Valparaíso, Sebastián López y Francisco García hicieron unos importantes hallazgos cuando buscaban un supuesto tesoro fruto de leyendas, que supuestamente había sido ocultado por los moros en alguna cueva o barranco próximo a Granada. Fue en las cercanías del Monte donde encontraron un viejo horno de cal con restos humanos calcinados y una lámina de plomo con caracteres arábigos muy desgastados indicando que aquel era el cuerpo de San Mesitón martirizado en el tiempo de Nerón. Como consecuencia de este descubrimiento, se vaciaron las cuevas y se encontraron más huesos con otras láminas de plomo. Más tarde, se encontraron otras 21 láminas de plomo llamadas "libros" todas supuestamente fechadas en el siglo I, muy envejecidos y de difícil lectura por estar escritas en lengua arábiga.

La autenticidad de estos descubrimientos se pone en duda durante el siglo XVI fomentado por las numerosas incongruencias de los escritos. Estos libros plúmbeos resultaron ser "obras apócrifas, escritas en el siglo XVI por moriscos, probablemente granadinos, y pretenden ser tratados elaborados en torno al año 81, por San Cecilio (Ibn al Radi antes de su conversión) y su hermano San Tesifón (Ibn 'AttarJ). Gran parte de su contenido es de clarísimo origen islámico mientras otra parte procede del cristianismo. Pero, a pesar de la conocida falsedad de los libros plúmbeos, el fervor popular ya había hecho suyo el milagroso hallazgo y no quiso renunciar a este sagrado legado. Las peregrinaciones eran continuas y se empezó a atribuir numerosos milagros a estas reliquias. Debido a este fervor popular, se crea un edificio y una institución para proteger el lugar sagrado y las reliquias, además de un lugar de recogida de los peregrinos que hasta allí se acercaban. Se creó una Capilla junto a las Cuevas, asistida por cuatro sacerdotes, hasta transformarse finalmente en la Abadía que conocemos y que fue construída a expensas del Arzobispo Pedro Vaca de Castro.

Para su mantenimiento, se ofrecieron varias Órdenes religiosas con la obligación de estar sujetas a clausura, misión y enseñanza. Esta institución, por tanto, tendrá función cultural, misionera y docente. La institución entra en crisis durante el proceso de desamortización de los bienes eclesiásticos y la situación se agrava cuando en el año 1845 la enseñanza se estataliza. El colegio pierde su carácter

universitario y se reduce a Centro de Estudios Eclesiásticos y en civil, a Colegio de Segunda Enseñanza. El descenso de alumnos en el colegio desde el año 1953, principal fuente de ingresos de la institución, desencadenará una crisis económica que casi acaba con este centro cultural que en el año 1961 se cierra y se pone en venta o alquiler llegando, incluso, al abandono del edificio.

Algunas de las edificaciones acabaron en un estado ruinoso, quedando solamente en estado habitable la zona de cuevas, la iglesia y el patio principal. Este deterioro de la arquitectura influyó irremediablemente en el estado de las obras de arte que contenía en su interior. Parte de los documentos de la biblioteca llegaron a almacenarse bajo pésimas condiciones de conservación. En las últimas décadas, la Abadía ha vuelto a resurgir gracias al esfuerzo y empeño que han puesto los canónigos, junto con algunas instituciones, por lo que se van recuperando poco a poco algunas de las zonas más deterioradas del edificio que llegaron a sufrir, incluso, un gran incendio.

8.2. Historia y descripción de la colección

La colección de los libros árabes se encuentra en el Archivo de la Abadía del Sacromonte de Granada, bajo la custodia del particular canónigo y archivero D. Vicente Redondo Toro. Esta colección se conoció gracias al trabajo de catalogación que realizó a principios del siglo XX Miguel Asín Palacios, y su importancia radica tanto en la datación como en la variedad de autores y temas tratados. Con posterioridad, otros investigadores se han venido ocupando de este fondo documental, realizando novedosas aportaciones. El estudio y análisis detallado de cada uno de los ejemplares, que para la elaboración de un proyecto integral de conservación realizamos, ha revelado aspectos fundamentales para el conocimiento material y formal de la colección.

La colección está formada por un total de 22 documentos, 21 de ellos citados por Asín. Sólo uno es un fragmento de una obra impresa sobre geografía, citada por Asín Palacios aunque no descrita. El otro, correspondiente al nº 22 es un regalo de D. José Martín Palma al Archivo, que hasta el 2005 se encontraba sin catalogar. Son de temática variada. El más antiguo está fechado en el siglo XI, el resto se han enmarcado entre los siglos XIII hasta el XIX.

Buena parte de los libros que conforman la colección, sufrieron un desafortunado viaje de ida y vuelta a la Chancillería de Granada en el siglo XVIII. Como

consecuencia, encontramos los documentos en un pésimo estado de conservación que se ha ido agravando con el paso de los años.

En 1998, en Abad del Sacromonte D. Juan Sánchez Ocaña, encargó al Departamento de Pintura de la Universidad de Granada la elaboración de un proyecto para la conservación y restauración de la colección. En este momento se comenzó el estudio y análisis de cada uno de los libros, haciendo hincapié en su estructura, características físicas, aspectos estéticos y artísticos. Así, se pudo catalogar el nuevo ejemplar adjuntado a la colección por la donación anteriormente mencionada.

Gracias a esta nueva revisión, se modificaron y completaron algunas de las catalogaciones anteriores, especialmente en lo relativo a la manufactura y composición de las piezas. Siguiendo las pautas de la codicología actual, se han recogido datos sobre el tamaño del documento, composición de las tintas, composición del papel, existencia de filigranas, tipo de cosido y encuadernación entre otros aspectos. Y, por supuesto, el estado actual de conservación de cada uno de los códices. Sobre la autoría de las obras se consiguió ampliar los datos sobre los manuscritos 5 y 16.

El manuscrito nº 22 se ha catalogado siguiendo el modelo proporcionado por Asín y las oportunas ampliaciones realizadas por Nuria Torres citadas en el mismo trabajo. En el catálogo realizado por el bibliotecario de la Abadía en el año 1910 D. Manuel Medina Olmo y calificado por Asín como "lista somera y negligente, (...) llena de errores e inexactitudes", ya no aparecen catalogadas bajo el nº 22 una serie de hojas en árabe, griego y castellano. Por lo que sabemos que, para esas fechas, ya habían desaparecido.

8.2.1. Encuadernación

De entre todos los documentos que componen la colección, sólo encontramos encuadernaciones originales en 7 de los libros número 8,9,16,20,21 y 22; en estos casos la encuadernación era de tipo cartera. Entre éstos queremos llamar la atención sobre dos de ellos (libro nº 16 y 20) que, aunque responden al esquema común de encuadernación de cartera en piel gofrada decorada con dobles líneas o greca y un motivo central, presentan unas características específicas. La primera y principal diferencia con los tipos descritos y estudiados que hemos podido cotejar se encuentra en la utilización del cáñamo tejido como recubrimiento de las contratapas y elemento fundamental para el montaje del libro. A este respecto cabe señalar que otro de los manuscritos, el libro nº 2, aunque no conserva su encuadernación original, sí posee un tejido de cáñamo a modo de guarda que coincide con los tejidos

que se describen en los documentos anteriores y que son considerados como parte determinante de la construcción del libro. Este hecho nos lleva a pensar en la posibilidad de que la primera encuadernación del documento respondiera a las mismas características expuestas para los manuscritos 16 y 20. Estas y otras características nos llevan a pensar en la posibilidad de haber encontrado un modelo nuevo de encuadernación desarrollado en Al-Andalus y desconocido hasta el momento. Este dato ha hecho que actualmente nuestros estudios se hayan encaminado en esta dirección buscando nuevos referentes que respondan a la tipología planteada.

Sobresale igualmente el libro nº 14, cuyas características difieren de las expuestas con anterioridad. En nuestra opinión responde al modelo de encuadernación mudéjar creada y desarrollada en España a partir del s.XIII en donde se combina la estética islámica con la occidental.

Encontramos otra serie de libros reencuadernados usando cuatro tipos de encuadernaciones distintas. El tipo más habitual es flexible realizada en pergamino de la que encontramos ejemplos en los libros 5, 11, 12, 13, 17 y 18. El resto de reencuadernaciones se han realizado en piel y madera (libro nº 2), en piel gofrada y cartón (libro nº 6) o en piel con refuerzos de papel (libro nº 19). Los libros nº 1, 4 y 7 presentan una encuadernación de conservación y los libros nº 3, 7 y 15 carecen de cualquier tipo de cubierta, aunque quedan restos de lo que pudo ser su encuadernación original.

8.2.2. Soporte del cuerpo de los libros

En todos los casos se trata de un papel artesanal realizado a base de trapos. Esta básica caracterización se puede realizar a simple vista porque en algunas de las zonas de los folios se puede observar la naturaleza del soporte.

8.2.3. Técnica de ejecución

La técnica de ejecución para la escritura y decoración de los libros manuscritos ha sido, en todos los casos, al agua. Para la grafía se han utilizado dos colores: negro y rojo. La tinta negra se ha empleado para todos los cuerpos principales de los textos. El color rojo se ha utilizado para las vocalizaciones o para encuadrar la caja de escritura, resaltar títulos o enfatizar determinados aspectos del texto (Figura 8.1). El libro número 19 destaca por su rica decoración realizada en tonos rojos, azules, verdes y dorados (Figura 8.2).

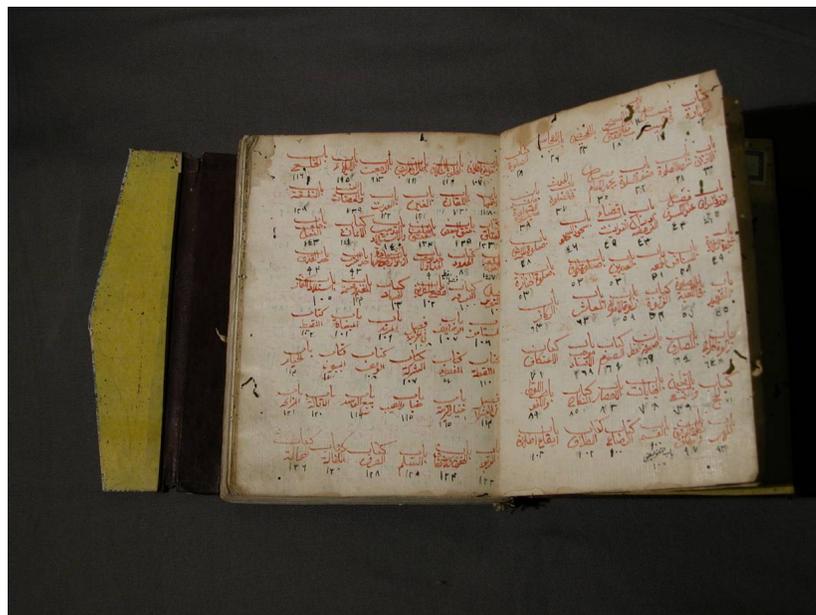


Figura 8.1: Libro nº . Páginas del índice.



Figura 8.2: Libro nº 19.

La descripción individual de cada uno de los libros se puede consultar en el *Anexo IV*.

8.3. Estado de conservación

En primer lugar hay que resaltar el pésimo estado de conservación en el que se encontraban la mayoría de los documentos al inicio de la investigación. Este hecho evidencia la necesidad urgente de intervenir sobre ellos para su recuperación. Hemos de resaltar que a partir del estudio sobre el estado de conservación que hicimos se ha comenzado una política de recuperación de estos documentos. Dos de los libros han sido ya restaurados en el Instituto del Patrimonio Histórico Español (IPHE) y otros dos se encuentran en proceso de restauración.

8.3.1. Efectos de degradación debido a factores intrínsecos

Cubierta

No se aprecian efectos de degradación debido a los factores intrínsecos propios de los materiales empleados en las cubiertas de los libros.

Cuerpo

El papel empleado para el cuerpo de los libros n° 6 y 9 se ha acidificado debido a su manufacturación industrial. Debido a esto, la celulosa se ha desnaturalizado, llegando al amarilleamiento del papel, solubilización de las tintas, de los agentes encolantes y de los aprestos, así como el hinchamiento de las fibras.

Las tintas de naturaleza ferrogálica empleadas para la escritura en los libros n° 15 y 17 han quemado literalmente el soporte (Figura 8.3), por lo que la caja de escritura aparece muy oscura y quebradiza.

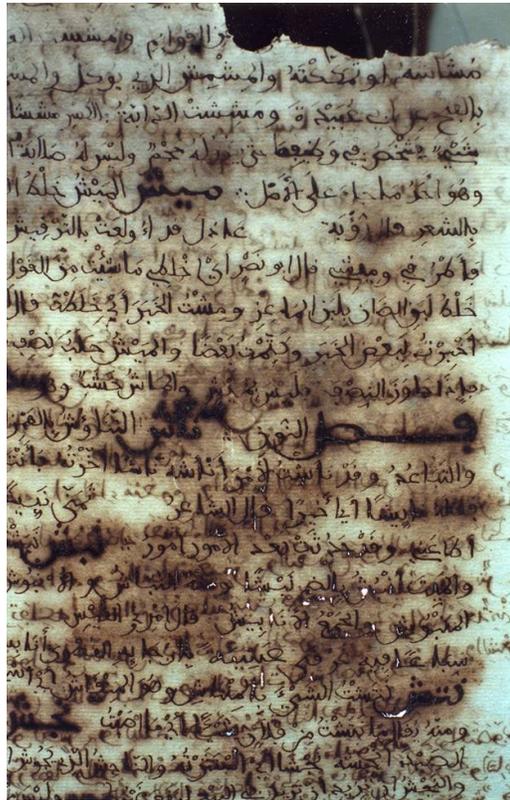


Figura 8.3: Libro n° . Deterioro causado por la tinta ferrogálica.

8.3.2. Efectos de degradación debido a factores ambientales

Cubierta

La humedad ha sido el factor ambiental que más daños ha producido a las cubiertas de los libros. Este factor de degradación aparece de manera generalizada (libros n° 2, 5, 8, 13, 14, 16, 18, 20 y 21) la acumulación de suciedad, deshidratación de los materiales provocando la rigidez de estos junto con faltas, alabeos y deformaciones (libros n° 5 y 13). La cubierta del libro 16 ha sufrido una decoloración

del tinte empleado por el exceso de humedad.

Cuerpo

De nuevo la humedad ha causado los mayores daños en el cuerpo del libro que han derivado en la presencia de hongos y bacterias como se comentará más adelante. Los soportes de todos los documentos a excepción del libro n° 1, que se encuentra restaurado, y los n° 6, 7, 9, 10, 14 y 20, están débiles, sucios y oscurecidos con signos evidentes de alteraciones por efecto de la humedad (Figura 8.4). Estas manchas provocadas por la humedad llegan a ser tan oscuras que imposibilita la lectura de parte del texto de los documentos. A atacado a las propiedades del papel en los documentos n° 15 y 21 dejándolos con un aspecto algodonoso que dificulta su manipulación. El papel del libro n° 7 ha perdido el apresto y se ha exfoliado. Destacan los cuerpos de los libros n° 8 y 14 que aparecen pegadas unas páginas a otras formando un bloque causado por una humedad altísima. Intentos por separar las páginas han ocasionado faltas y roturas importantes en la zona de la cabezada como del pie del libro.



Figura 8.4: Estado de conservación del cuerpo del libro n° .

8.3.3. Efectos de degradación debido a factores biológicos

Cubierta

Los libros nº 5, 18 y 20 han sido atacado por roedores, llegando a producir verdaderas faltas en las cubiertas a causa de los mordiscos. El ataque de bacterias y hongos también es evidente en los libros nº 18, 20 y 21 (Figura 8.5).



Figura 8.5: Encuadernación del libro nº .

Cuerpo

Como se ha comentado anteriormente, el exceso de humedad ha propiciado la infección biológica por bacterias y hongos en todos los libros. Esta infección ha

debilitado el soporte, ha creado manchas puntuales y oscurecimiento de gran parte de los soportes impidiendo la lectura de ellos. El libro nº 17 ha sufrido, además, el bocado de un roedor.

8.3.4. Efectos de degradación inducidos por el hombre

Cubierta

El efecto generalizado que deriva del uso de estos documentos, es la degradación de tipo físico y mecánico de las cubiertas de los libros (libros nº 6, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20 y 21. Son habituales los desprendimientos, faltas, cortes y desgarros entre otros. En el libro nº 18 también podemos ver zonas quemadas por una acción inapropiada del hombre.

Cuerpo

Las mayores degradaciones se producen por la manipulación de los documentos. Faltas, roturas, dobleces, descosidos (Figura 8.6), arrugas y manchas son algunas de las alteraciones de tipo mecánico más frecuentes (nº 2, 4, 5, 8, 16, 21, 22). Algunos de los documentos también han sufrido antiguas intervenciones de restauración destinadas a la corrección de faltas cortes y desgarros con el empleo de parches de papel verjurado sobre los que se ha reescrito y completado el texto (nº 5), intervenciones destinadas a la reparación de roturas que consistieron en el encolado de papeles diversos sobre la superficie del papel y el texto (nº 7, 11, 13, 14) o incluso folios recortados para adaptarlos a las nuevas encuadernaciones (nº 17).



Figura 8.6: Descosido del cuerpo del libro n° .

En definitiva podemos concluir con la afirmación de que el estado de conservación de los documentos de esta colección es nefasto si exceptuamos el libro n° 22 que se encuentra en un estado de conservación aceptable tanto del cuerpo como de la cubierta, y los libros que ya han sido restaurados.

El estado de conservación de cada uno de los documentos de esta colección se puede consultar en el *Anexo IV*.

8.4. Estudio de los materiales

La caracterización del color se ha llevado a cabo en el Instituto de Ciencia de los Materiales (CSIC) de Sevilla, en el Dto. de Química Analítica de la Universidad de Granada, y en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Se han analizado una serie de muestras constitutivas de los diferentes libros, incluyendo pigmentos, colorantes, aglutinantes y fibras. Para ello, las técnicas em-

pleadas han sido microscopia óptica, difracción de rayos X, espectroscopias IR y Raman con microscopio incorporado y microscopia electrónica de barrido con análisis elemental con energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX), cromatografía líquida de alta resolución y electroforesis capilar.

8.4.1. Identificación del color

La identificación del color ha sido realizada mediante SEM/EDX, HPLC-DAD y EC-DAD.

Negro

Para el cuerpo principal de los textos se ha empleado la tinta negra. Esta tinta negra es, en la mayoría de los casos ferrogálica, fácilmente identificable, en algunos de los documentos, a simple vista por los importantes deterioros ocasionados sobre el papel (Figura 8.7). En el libro nº 9 se ha utilizado la tinta ferrogálica acompañada de una carga de pigmento terroso.

El negro empleado en el libro nº 19 es un negro de origen vegetal como puede ser el negro de carbón o de humo a la que en ocasiones se ha añadido alguna tierra con el fin de dotarla de mayor cuerpo.

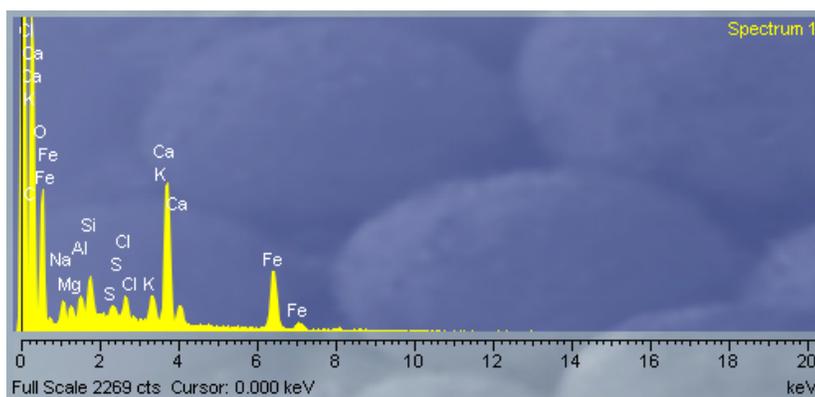


Figura 8.7: Espectro. Muestra de una tinta negra del libro nº 21.

Rojo

El color rojo utilizado para las vocalizaciones o para encuadrar la caja de escritura, resaltar títulos o enfatizar determinados aspectos del texto, se ha obtenido igualmente a partir de diversos elementos. El más empleado ha sido el bermellón (Figura 8.8), solo o mezclado con minio (rojo de plomo) como es el caso del libro nº 20, procedimiento muy utilizado con el fin de abaratar el coste y aportar luminosidad al color obteniéndose con la mezcla una tonalidad anaranjada (Figura 8.9). El rojo del libro nº 21 es una tierra con contenido en óxido de hierro que proporciona la tonalidad rojiza (Figura 8.10). El análisis con resultados negativos de las tintas rojas por HPLC-DAD y EC-DAD ha descartado la presencia de un rojo orgánico.

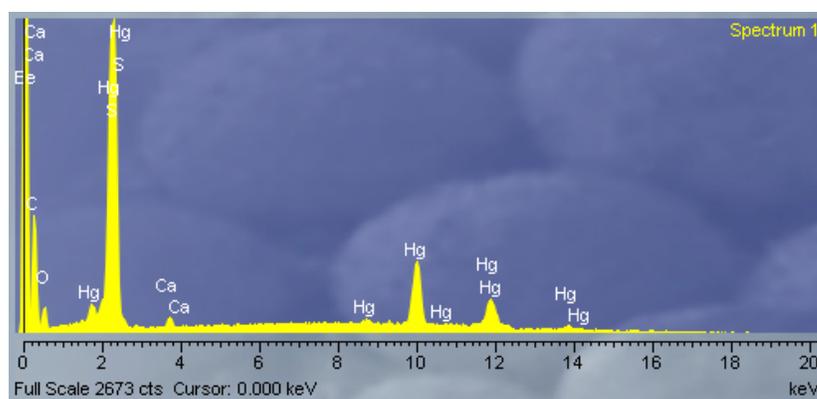


Figura 8.8: Espectro. Muestra roja del libro nº 1.

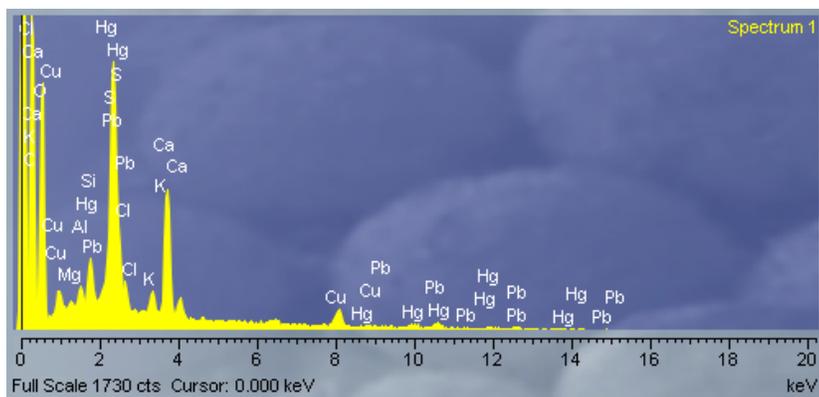


Figura 8.9: Espectro. Muestra roja del libro n° 20.

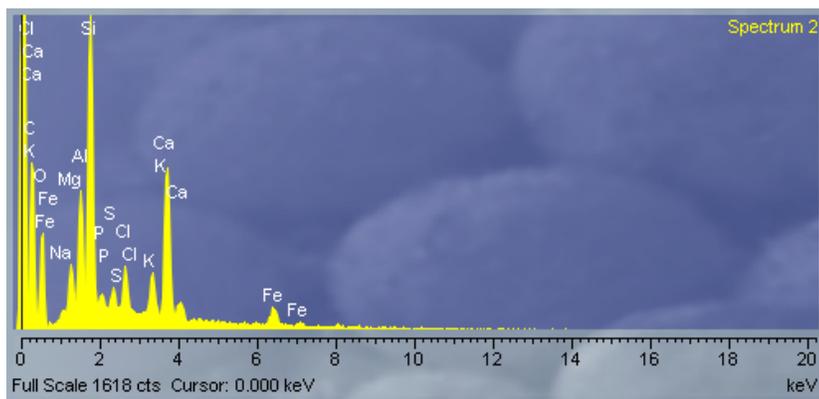


Figura 8.10: Espectro. Muestra roja del libro n° 21.

Azul

El color azul empleado en la decoración del libro n° 19 y n° 10 es lapislázuli (Figura 8.11).

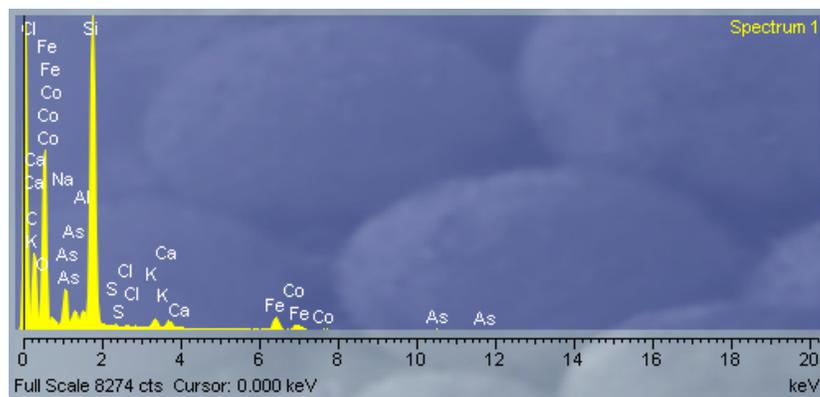


Figura 8.11: Espectro. Muestra azul del libro n° 10.

Verde

El verde empleado en la decoración del libro n° 19 está realizado con la mezcla de malaquita, amarillo de plomo y blanco de plomo para obtener la tonalidad deseada. El verde del libro n° 20 es una mezcla de malaquita y blanco de plomo (Figura 8.12).

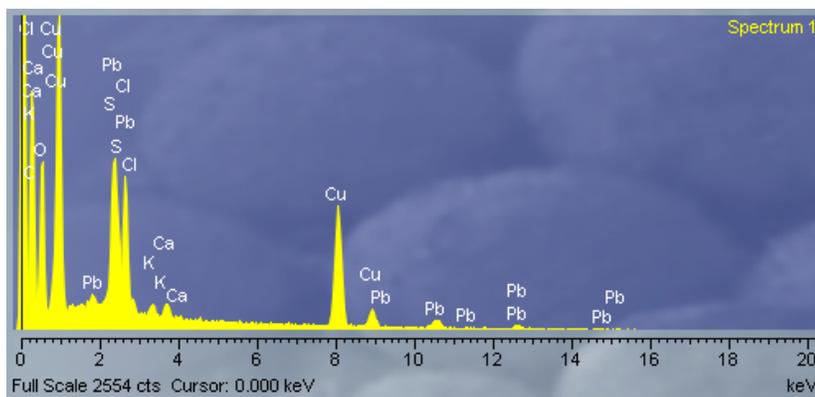


Figura 8.12: Espectro. Muestra verde del mapa n° 20.

Dorado

Como se puede observar claramente en el espectro obtenido de la muestra, el dorado está realizado a base de oro (Figura 8.13). En la imagen obtenida por el SEM (Figura 8.14) podemos ver que se han empleado aquellas laminillas de oro.

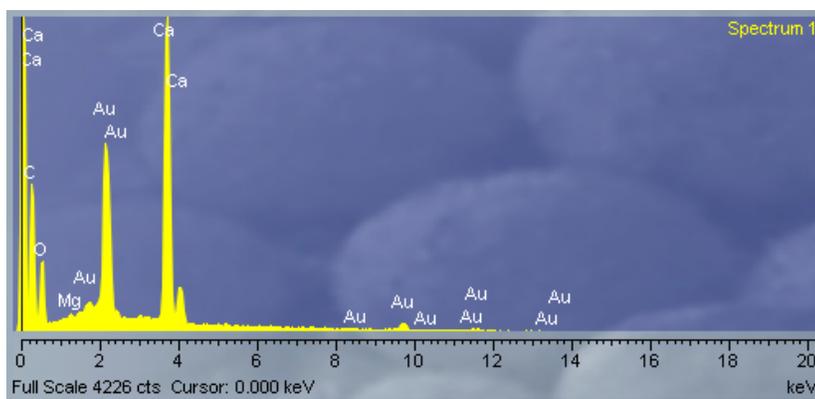


Figura 8.13: Espectro. Muestra de tinta dorada del libro n° 10.

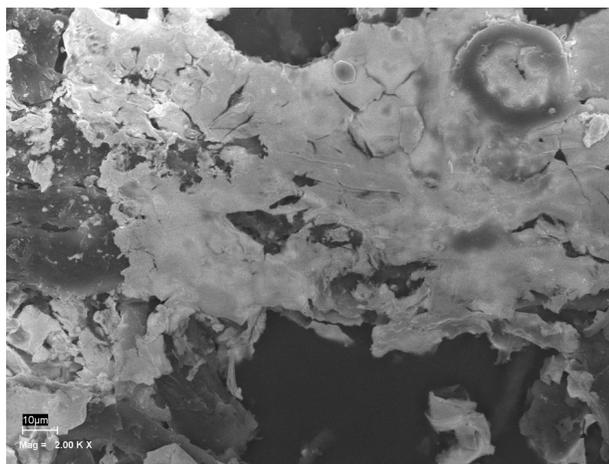


Figura 8.14: Imagen obtenida por SEM de una muestra de tinta dorada del libro n° 10.

El resumen de los resultados se puede consultar en la tabla 8.1 y 8.2 .

Finalmente se ha observado la presencia de carbonato de calcio (blanco de España), que contrariamente al uso como color propiamente dicho, nos indica la existencia de una preparación para el encolado del soporte de papel con objeto de regular la absorción de la tinta y favorecer la luminosidad de la misma. La presencia del carbonato de calcio ha servido, además, para proteger el papel de la acción de las tintas ferrogálicas, al aportar una reserva alcalina.

Nº Libro	Color de la muestra	Pigmento o colorante identificado	Datación
1	Negro Rojo	bermellón	583 h. / 1187 c.
2	Negro Rojo	(documento en restauración)	399 h. / 1008 c.
3	Negro	ferrogálica	sin determinar
4	Negro	ferrogálica	sin determinar
5	Negro	ferrogálica	sin determinar
6	Negro Rojo	ferrogálica bermellón	sin determinar
7	Negro	ferrogálica	sin determinar
8	Negro Rojo	ferrogálica bermellón	993 h. / 1585 c.
9	Negro Rojo	ferrogálica bermellón	sin determinar
10	Negro Rojo Azul Dorado	ferrogálica bermellón azul de cobre o lapizlázuli oro	sin determinar
11	Negro	ferrogálica	785 h. / 1383 c.
12	Negro	ferrogálica	855 h. / 1451 c.

Cuadro 8.1: Pigmentos y colorantes identificados en la colección de libros árabes de la Abadía del Sacromonte de Granada.

Nº Libro	Color de la muestra	Pigmento y colorante identificado	Año
13	Negro Rojo	ferrogálica bermellón	sin determinar
14	Negro Rojo	(en proceso de restauración)	632 h. / 1234 c.
15	Negro	ferrogálica	ca. 730 h. / 1329 c.
16	Negro Azul (textil)	ferrogálica índigo	890 h. / 1485 c.
17	Negro	ferrogálica	1603
18	Negro	ferrogálica	1603
19	Negro Rojo Verde Azul Dorado	vegetal (humo o carbón) bermellón malaquita+amarillo de plomo+blanco de plomo lapislázuli oro	sin determinar
20	Negro Verde Rojo	ferrogálica malaquita + blanco de plomo bermellón + minio	702 h. / 1302 c.
21	Negro Rojo	ferrogálica tierra roja	sin determinar
22	Negro Rojo	ferrogálica bermellón	sin determinar

Cuadro 8.2: Pigmentos y colorantes identificados en la colección de libros árabes del Archivo de la Abadía del Sacromonte de Granada.

8.4.2. Identificación del aglutinante

La identificación del aglutinante empleado para la aplicación de la grafía y la decoración se ha realizado por espectroscopía Raman (Figura 8.15). En todos los casos el aglutinante identificado ha sido la goma arábiga.

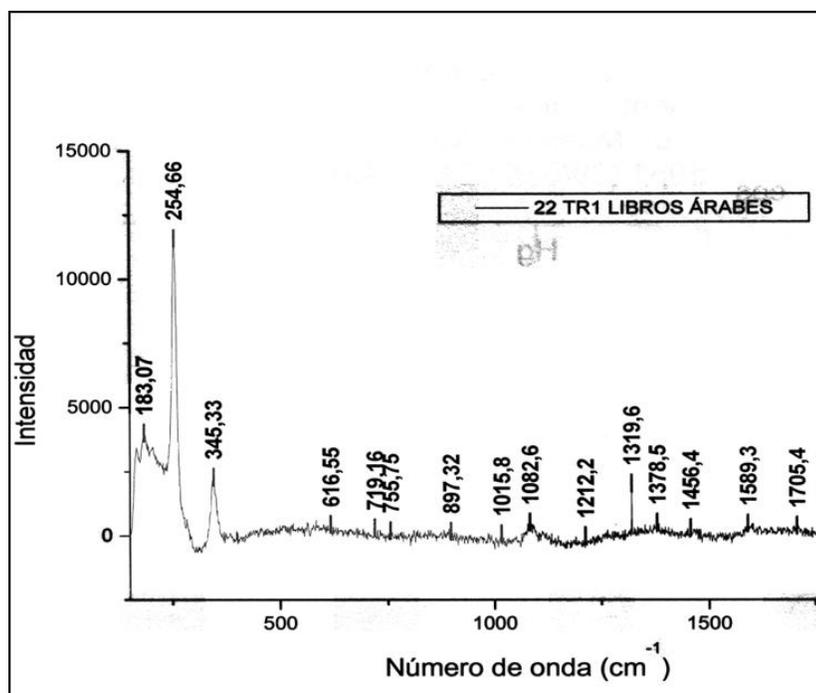


Figura 8.15: Resultado del análisis del aglutinante de una muestra de tinta.

8.4.3. Identificación del papel

El reconocimiento de las fibras textiles componentes del papel se ha realizado por observación microscópica del corte longitudinal y transversal de la fibra. Antes de proceder a la identificación, es conveniente eliminar los restos de cola, barniz o apresto que pueda tener el tejido, para lo que se sumerge en agua destilada o disolución acuosa de sulfato sódico y se lleva a ebullición. El tejido así tratado se coloca sobre un portaobjetos, separando bien las fibras y se estudia al microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido electrónico con energía dispersiva de rayos X (SEM/EDX) (Durán, 2006). Este estudio se ha realizado en el Instituto de Ciencia de los Materiales (CSIC) de Sevilla.

El papel empleado en el cuerpo de los libros es, en todos los casos, fabricado a partir de trapos. La fibra de papel identificada en los libros nº 2, 3, 5, 8, 14 y 18 es lino (Figura 8.16). La mezcla de fibras de lino y cáñamo se han identificado en los libros nº 4, 6, 9, 11, 12, 13, 15, 17, 19, 20 y 22 (Figura 8.17). En el resto de documentos no se ha podido identificar el tipo de fibra.

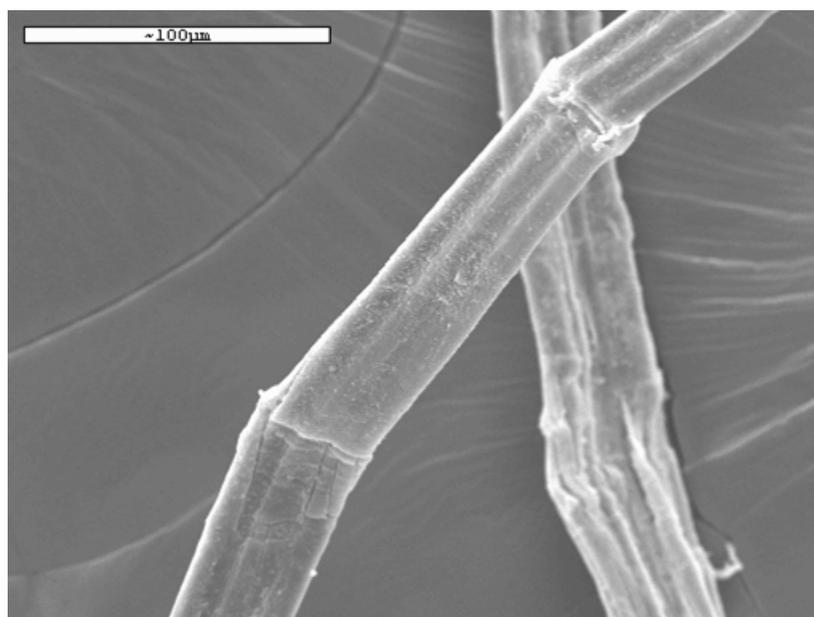


Figura 8.16: Muestra de lino

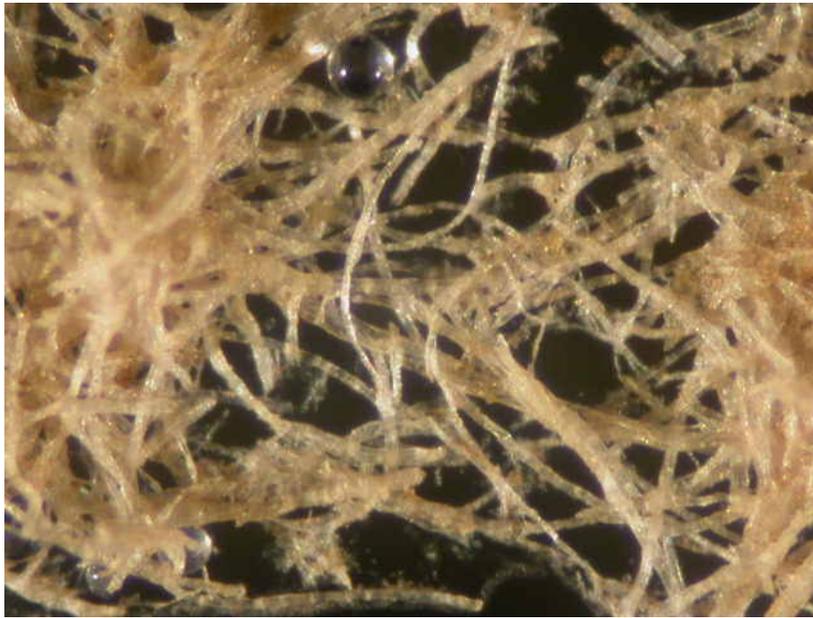


Figura 8.17: Fibras de lino y cáñamo.

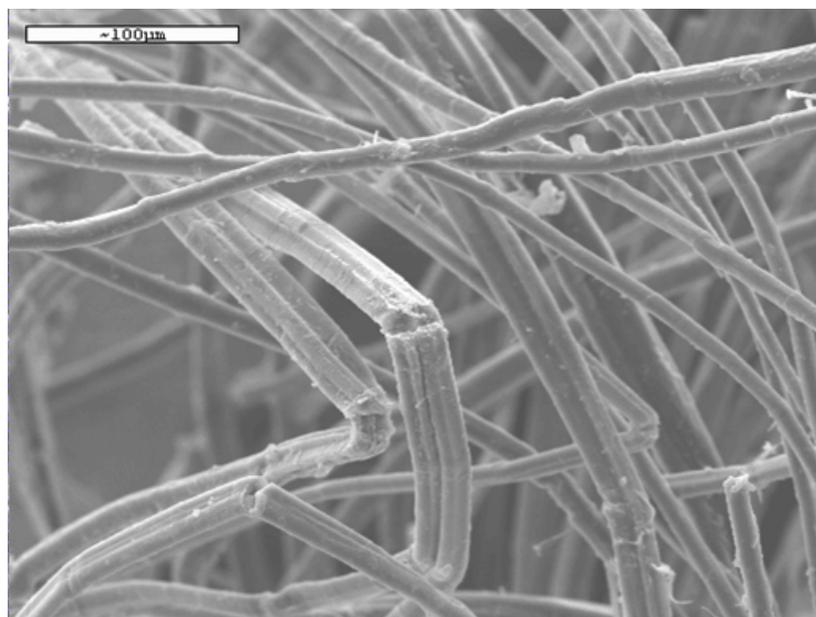


Figura 8.18: Muestra de lino algodónizado.

Estos resultados vienen a confirmar la teoría de que la materia prima básica para la fabricación de papel árabe era el lino procedente de trapos y el cáñamo de cuerdas inservibles, fibras que aportaban al papel blancura y resistencia.

El estudio de las filigranas presentes en el cuerpo de algunos de los manuscritos nos ha proporcionado algunas pistas para su datación y el estudio de los elementos añadidos utilizados en reencuadernaciones o en carpetas de conservación ha aportado datos para comprender la trayectoria y vicisitudes de la colección

8.5. Restauración

Los tratamientos de restauración de esta colección se están llevando a cabo en el Instituto de Patrimonio Histórico Español (IPHE).

8.6. Montaje

Los documentos se están custodiando en el Archivo de La Abadía del Sacromonte de Granada manteniendo estables las condiciones de humedad y temperatura, y evitando el progresivo deterioro físico y químico de las piezas mejorando las condiciones de conservación hasta que se complete la restauración de todos los documentos.

Capítulo 9

Conclusiones

La investigación llevada a cabo en esta Memoria de Tesis ha permitido obtener las siguientes conclusiones que se presentan en relación a cada uno de los capítulos desarrollados en la Memoria.

9.1. Sobre el estudio preliminar

Antes de comenzar con la optimización de los métodos analíticos de separación e identificación de colorantes, y después de haber realizado una revisión bibliográfica exhaustiva de todo lo publicado en referencia al tema de esta Tesis, se realizó un primer estudio preliminar. El estudio preliminar de los colorantes estuvo dividido en dos partes. En la primera de ellas se realizó un test de solubilidad de las sustancias colorantes siendo el disolvente seleccionado dodecil sulfato sódico (SDS). Esta sustancia surfactante tiene la propiedad de tener una parte polar y otra apolar por lo que es compatible con una gran cantidad de sustancias. Ha sido el disolvente adecuado para nuestra selección de colorantes y no se descarta que también sea capaz de disolver otra serie heterogénea de colorantes de muy distintas naturalezas e incluso aglutinantes, pudiendo conseguir con una sola muestra, analizar los colorantes y aglutinantes presentes en la obra de arte. Además, el uso de dodecil sulfato sódico (SDS) aumenta sensiblemente la intensidad de absorbanza de las sustancias colorantes, lo que ha permitido reducir la cantidad y concentración de muestra.

La segunda parte del estudio preliminar se basó en el estudio espectrofotométrico

co de las sustancias colorantes, parte esencial para poder identificar los picos cromatográficos y electroferográficos. Al no contar con sustancias de referencia puras obteníamos picos de interferentes que podían confundirse con el pico característico de cada agente colorante. Este espectro UV-vis ha sido indispensable para la identificación de los colorantes y será muy útil en trabajos futuros ya que nos permitirá realizar un estudio sobre el envejecimiento de los colorantes y la variabilidad de su tonalidad cuando los documentos, donde se han empleado estos materiales, hayan sufrido tratamientos de restauración y/o conservación.

9.2. Sobre los métodos de identificación de los colorantes

9.2.1. Sobre el método de identificación de colorantes por HPLC-DAD

La cromatografía líquida de alta resolución es una técnica separativa que nos permite la rápida y fácil identificación de los colorantes. La puesta a punto de una metodología analítica para la identificación de colorantes presentes en documentos gráficos ha permitido que, con una única muestra y un solo análisis, determinemos la presencia de colorantes y mezclas entre ellos. De esta manera los mapas de toma de muestra se han reducido considerablemente y la cantidad de muestra necesaria para ser analizada también ha disminuido.

La disolución de las muestras en SDS permite la inyección directa de las muestras sin necesidad de realizar procesos laboriosos de tratamiento de muestra.

En menos de 42 minutos se ha conseguido separar la serie de agentes colorantes del estudio.

La validación del método de identificación de colorantes mediante EC-DAD ha demostrado que el método es fiable, poniendo de manifiesto la inexistencia de diferencias significativas entre los resultados obtenidos por ambos métodos: HPLC-DAD y EC-DAD.

Las ventajas que presenta la cromatografía líquida de alta resolución frente a la electroforesis capilar son:

- Gran reproducibilidad
- Mayor sensibilidad

9.2.2. Sobre el método de identificación de colorantes por EC-DAD

La electroforesis capilar es uno de los métodos más novedosos en el campo de la química analítica y su aplicación al servicio del patrimonio cultural, es a día de hoy, casi inexistente. Se han desarrollado metodologías para la separación e identificación de los colorantes seleccionados.

Se ha propuesto un método para la identificación de estos colorantes mediante electroforesis capilar con detector de Diodos Array que ha demostrado ser eficaz para la separación e identificación simultánea de los colorantes del estudio.

El tiempo necesario para separar e identificar la serie de colorantes fue inferior a 14 minutos.

La validación del método de identificación de colorantes mediante HPLC-DAD ha demostrado que el método es fiable.

Las ventajas que presenta la electroforesis capilar frente a la cromatografía líquida de alta resolución son:

- Mayor eficacia de EC debido a su perfil plano, a diferencia del flujo laminar que presenta HPLC obteniendo así picos mucho más estrechos.
- Las variables que se necesitan optimizar en EC son muy numerosas mientras que en HPLC sólo radica en modificar la fase móvil y la fase estacionaria.
- La instrumentación en EC es más simple y la detección se realiza on-line mientras que en HPLC la detección es off-line.
- Los tiempos de análisis son menores en EC frente a HPLC por lo que la necesidad de cantidad de disolventes es menor reduciendo el coste y se disminuyendo la contaminación medioambiental.
- Los volúmenes de muestra requeridos son menores.
- La cantidad de reactivos es muy pequeña.
- Se puede trabajar a temperatura ambiente evitando procesos de descomposición o desnaturalización de las muestras.

A pesar de todas estas ventajas debemos concluir afirmando que ambas técnicas son complementarias.

9.2.3. Sobre el método de identificación de tinta sepia por EC-DAD

Se ha puesto a punto un método para la identificación de tintas de origen animal, como la tinta sepia procedente de la *Sepia officinalis* mediante el uso de la electroforesis capilar acoplada a un detector de Diodos Array.

El tiempo necesario para la identificación de la tinta sepia es inferior a los 10 minutos.

Hasta la fecha, este es el único método de identificación de este tipo de tinta. Su identificación nos ayudará en la toma de decisión de los tratamientos a emplear en el caso de intervenir una obra gráfica.

9.3. Sobre la toma de muestra

Se ha presentado un protocolo de actuación tanto para la toma de muestra como su preparación para ser analizada por HPLC-DAD y EC-DAD. La toma de muestra de colorantes sobre documentos propuesta es eficaz y se evita la extracción del soporte, abrasión directa, manchas o cercos, y contaminación de la muestras. Respeto la integridad física de la obra y no afecta a su composición química. La mayor ventaja es que la cantidad de muestra requerida es mínima, y su tratamiento para posterior análisis es simple y rápido.

9.4. Sobre la aplicación en documentos gráficos

Una vez seleccionadas las colecciones de documentos gráficos para aplicar el estudio de identificación de colorantes, se realizó la evaluación de cada una de las colecciones a partir de un examen visual y analítico estableciendo el origen y las causas de sus alteraciones. Se han identificado las patologías específicas en dichos documentos, con los agentes patógenos y circunstanciales que han motivado la pérdida o deterioro, y también la conservación y perduración hasta nuestros días de los soportes documentales. Se ha evaluado la influencia en este sentido de los edificios que han albergado los fondos y las condiciones de instalación de los documentos para su conservación.

A partir de este examen inicial, y después del estudio de los materiales que componen los documentos donde se aplicaron los métodos propuestos para la iden-

tificación de colorantes, se desarrolló un protocolo de actuación estableciendo y planificando las medidas a adoptar y las prioridades de intervención para la restauración de la colección. El estudio de los materiales fue decisivo para determinar, de manera inequívoca, los tratamientos de restauración que debían ser inocuos para este tipo de material.

El primer paso fue el montaje de los documentos para asegurar su conservación buscando una nueva ubicación. El montaje realizado permite el estudio y visión completa de los documentos sin necesidad de manipularlos por lo que evitamos el riesgo de nuevas alteraciones derivadas del uso o mal uso de estos documentos. Después de la toma de muestra y el estudio de los colorantes, el siguiente paso fue la intervención para la conservación y restauración de los documentos. Estas labores de restauración aún no se han concluido. El criterio a seguir fue la inminente actuación sobre las degradaciones más importantes que pudieran suponer la integridad física del documento. La restauración de la serie se ha comenzado en función del valor documental, de las características históricas o estéticas propias y del grado de degradación que presentaban.

Se ha podido establecer de forma inequívoca la naturaleza y composición de los colorantes en las colecciones seleccionadas. Estos estudios han servido para determinar su datación, permitiéndonos conocer además, la evolución de las técnicas a lo largo de la historia y el adecuado establecimiento de patologías y propuestas de intervención para la conservación y restauración.

Los métodos de análisis empleados para el estudio de estos materiales nos han aportado gran información de los elementos sustentados y abren un nuevo camino en la investigación para, en posteriores trabajos, ampliar el estudio a los nuevos soportes gráficos y nuevos materiales como las resinas y aglutinantes sintéticos entre otros.

En la actualidad, estos métodos analíticos son escasos y constituyen un campo de especial interés en la investigación analítica. Las posibilidades que estas técnicas nos están ofreciendo, abren un nuevo camino de investigación para, en posteriores trabajos, ampliar el estudio a otros tipos de Bienes Patrimoniales (pintura, escultura, arqueología, etc), nuevos soportes gráficos que se emplean en las creaciones del arte contemporáneo como las resinas o los aglutinantes sintéticos, así como aumentando el número de técnicas de análisis aplicables, lo que significa una mayor rentabilización de las mismas desde el punto de vista científico y económico.

La caracterización de estos materiales tiene un doble interés. Por una parte nos

permitirá situar el documento en su contexto histórico y por otra nos ayudarán a seleccionar los mejores tratamientos de conservación y restauración en el caso de que se deban aplicar.

La caracterización de estos materiales tiene un doble interés. Por una parte nos permitirá situar el documento en su contexto histórico y por otra nos ayudarán a seleccionar los mejores tratamientos de conservación y restauración en el caso de que se deban aplicar.

Selección de la Colección facticia, de dibujos y planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada y la colección de manuscritos árabes del Archivo de la Abadía del Sacromonte de Granada. El marco cronológico en el que se enmarcan así como la ubicación geográfica en el que se desarrollaron los hacían idóneos para la aplicación de las tecnologías propuestas y el estudio comparativo de los resultados que de ellas se derivaran. De hecho, este análisis está permitiendo establecer un estudio comparativo de sumo interés en el uso de materiales de ejecución de documentos de la cultura árabe y cristiana desde los albores del Renacimiento.

Aunque no han sido objetivo prioritario de análisis en las investigaciones que se están llevando a cabo, sí nos están sirviendo para evaluar de forma global su estado de conservación y establecer prioridades de intervención. Conviene destacar, además, que estos aspectos están sirviendo para dar a conocer los fondos acercándolos al usuario, facilitar el acceso a la documentación y, en definitiva, para poner en valor una parte importante de nuestro Patrimonio Cultural muy denostado hasta nuestros días.

Capítulo 10

Anexo I. Estudio de cuantificación de los agentes colorantes mediante cromatografía líquida de alta resolución

Para llevar a cabo el estudio cuantitativo con el método de identificación de colorantes mediante HPLC se realizaron las correspondientes rectas de calibrado siguiendo el procedimiento operatorio indicado en el capítulo correspondiente. Para las rectas de calibrado se utilizó como patrón interno la antraquinona S.O.A.F. en una concentración de 50 ppm. Las rectas de calibrado se realizaron con réplicas instrumentales y experimentales.

Los resultados se pueden consultar en la tabla 10.1.

Parámetros	Ác. carmínico	Indigotín (1)	Indigotín (2)	Ác. gamboico	Crocetín	Alizarín	Purpurín
Ordenada en el origen (a)	-0.839	-7.23	-42.46	0.934	-0.314	13.69	3.03
Pendiente (b)	0.147	0.08	0.30	0.305	0.256	4.44	2.82
R^2	97.8	98.9	97.7	99.3	99.6	99.4	99.3
Lack-of-fit test (p-value) (%)	28.1	41.6	31.1	69.0	42.7	41.6	6.7
RDL ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	5-100	5-100	100-150	5-100	5-100	5-100	5-100
Linealidad [1-DER (b)] (%)	96.6	96.0	94.2	98.1	98.5	98.2	97.6
LD ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	0.001	0.1	0.1	0.01	0.02	0.005	0.06
LC ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	0.004	0.3	0.3	1.15	0.07	0.02	0.21
Reproducibilidad (DES, %), n=6	0.97	4.46	5.20	4.56	1.99	1.68	5.81

Cuadro 10.1: Parámetros. R^2 : Coeficiente de correlación; RDL: Rango dinámico lineal; DER: Desviación standard relativa; LD: Límite de detección; LQ: Límite de cuantificación

Capítulo 11

Anexo II. Colección de Dibujo, Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada

La Colección no cuenta con ordenación específica. Las unidades documentales han sido signaturadas con numeración currens otorgada por orden de localización de cada pieza.

La descripción a nivel de colección se ha realizado con la ayuda de David Torres Ibáñez del Cuerpo Superior de Archiveros y Director del Archivo de la Real Chancillería de Granada.

La descripción de las unidades documentales se ha realizado con la ayuda de Francisco Bonachera Cano del Cuerpo de Técnicos Medios de Archivos y Bibliotecario del Archivo de la Real Chancillería de Granada.

La descripción del estado de conservación y los tratamientos de restauración se han realizado con la ayuda de la historiadora del arte y restauradora Sara Morillas López.

El montaje de la colección se ha llevado a cabo con la ayuda de la restauradora Carmen García.

Para la documentación fotográfica se han utilizado las imágenes digitalizadas de los documentos realizada con la colaboración de la Junta de Andalucía y Domingo Campillo.

■ MAPA N°1

Alcantarilla (Murcia) (Puente y Presa). Croquis.

[Sección, alzado y planta de un puente y presa en la Acequia Mayor de Alquibla (Alcantarilla)] / Cristobal de Vilchez . - Escala [ca. 1:74'5], 20 pies [= 7'5 cm]. - [S.l. : s.n., 1614]

Leyendas explicativas en cada plano. - - Indica alturas en pies. - Pertenece al pleito ARCHGR-286-1 "el Obispo de la Catedral de Murcia y el Concejo de Murcia con Juan Uso de Mar y Narváez sobre el derecho de aprovecharse del agua de la acequia Carreras". 1614-1615. - Mención de fecha tomada del pleito.

3 croquis en 2 h. : ms., papel ; 30 X 42 cm o menos

Filigrana: racimo y escudo

Fecha: 1614, 1615

Autor: Vilchez, Cristobal de

Estado de conservación:

Folio 1:

- Perforaciones, rasgados, faltas.
- Manchas de humedad y óxido.

Folio 2:

- Perforaciones, daños producidos por tintas ferrogálicas.
- Manchas de humedad y óxido.

Folio3:

- Perforaciones, roces, faltas, partes separadas.
- Manchas de humedad y óxido, daños por tintas ferrogálicas.

-Pliegos unidos entre si por un cosido. Desplegado en varias direcciones. Presentaba suciedad superficial, faltas en el soporte, pliegues y deterioro mecánico en todos los bordes.

Tratamiento de restauración:

- Descosido de los folios.
- Eliminación de dobleces y arrugas con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Borrado superficial con goma blanda.
- Eliminación del sello de archivo del folio 1
(por estar en la cara) con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Lavado en agua tibia por capilaridad.
- Consolidación con CMC en agua 1 %.

- Secado entre secantes y bajo peso.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte
(Papel japonés doble, ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Elaboración de carpeta de conservación con cartón neutro.
Medidas: 44 x 32 cm.
- Separación de los pliegos, lavado y secado bajo peso controlado. Limpieza puntual y reintegración del soporte. Pendiente de montaje.

■ MAPA N°2

Cortijo del Palomarejo (Úbeda, Jaén). Mapas.

[Mapa del aprovechamiento de las aguas del Cortijo del Palomarejo (Úbeda), dividido entre el Marqués de Velmar, Juan Biedma, el Priorato Padres Mercedarios y Lorenzo Fonseca] / José García Espantaleón, perito y autor del diseño; Eusebio Sánchez de Molina, receptor; José Antonio Belber, perito; Juan Bello. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1777]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. - - Vegetación representada. - - Al verso: "Leg. 760 calidad nuevos". – Red de caminos. – Indica linderos. - - Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR-657-4 "Lorenzo de Fonseca y Nicuesa con Alonso Nicolás de Padilla sobre el uso y aprovechamiento posesión de ciertas aguas", 1777. – Menciones de responsabilidad tomadas del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms., papel sobre tela ; 53 X 93 cm

Fecha: 1777

Autor: García Espantaleón, José; Sánchez de Molina, Eusebio; Belber, José Antonio; Bello, Juan

Estado de conservación:

- Suciedad superficial, pliegues, tela del reverso con manchas causadas por humedad. Las tintas estaban pulverulentas en algunos puntos.
- El borde de seda que lo enmarca también presentaba humedad y decoloración.

Tratamiento de restauración:

- Limpieza superficial mecánica y eliminación de arrugas y pliegues.
- Las dimensiones de la ventana de la carpeta de conservación dejan ver el borde de seda.

■ MAPA N° 3

Alhabia (Almería). Parcial. Mapas.

[2 fragmentos de mapa de tierras del pago de Galáchar (término de Alhabia) lindando con jurisdicción de Almería] / Francisco Manuel Amat. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; dirección de la corriente indicada mediante flecha. – Vegetación representada. – Leyendas en los bordes indicando linderos. – Dibuja edificaciones. – Indica linderos. – Tabla alfabética para indicar lugares en el mapa.

1 mapa : ms. papel ; 99 X 66 cm

Filigrana: escudos e inicial

Fecha: 17?

Autor: Amat, Francisco Manuel

Estado de conservación:

- Suciedad general, restos de tierra por detrás.
- Desgarros, roces, grietas, faltas.
- Parche de papel por detrás con restos de adhesivo, restos de lacre rojo.

Tratamiento de restauración:

- Eliminación de tierra y adhesivo reseco con bisturí.
- Borrado superficial con goma dura, en zonas donde no hay tinta y detrás.
- Unión de partes débiles y de grietas con velo tisú y CMC en agua 2 %.

■ MAPA N° 4

Mina de San Sebastián (Linares, Jaén). Planos.

Plano de una parte de las labores de las minas "San Sebastián" y "San Martín 1° y 2°" : término de Linares / el ingeniero Jefe Francisco Iznardi ; el ingeniero 2° Federico Calvo de Guzmán; copia de Francisco Martínez Villa. – Escala 1:1.000. – Jaén : [s.n.], 1880

En todo el plano, leyendas explicativas de cada parte del mismo. – Tabla explicativa de signos convencionales. – Contiene: proyección vertical y horizontal. – Es copia

Mina de San Martín (Linares, Jaén). Planos.

2 planos de 1 h. : ms. tela encerada ; 97 X 49 cm

Fecha: 1880

Autor: Iznardi, Francisco; Calvo de Guzmán, Federico; Martínez Villa, Francisco

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 5

Baeza (Jaén) (Puente). Planos.

[Traza nueva de un puente sobre el Guadalquivir en el pleito de la ciudad de Baeza con Juanes de la Carrera y Pedro de la Mazuela] / Francisco del Castillo, Andrés de Vandelvira. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1570]

Vegetación representada. – Leyenda en el margen superior: "En Granada a 26 de abril de 1.570 me entregó este trazo Juan de la Mazueca, vecino de Baeza dile conocimiento". – En el puente, leyendas alusivas a la construcción del puente

Firmas de Andrés de Vandelvira y Francisco del Castillo. – Al verso: "Baesa lista de echos calidad 7 Legº". – Indica numéricamente anchura de los vanos. – Mención de fecha tomada de la leyenda del margen superior.

[Traza nueva de un puente sobre el Guadalquivir en el pleito de la ciudad de Baeza con Juanes de la Carrera y Pedro de la Mazuela] / Francisco del Castillo, Andrés de Vandelvira. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1570]

Vegetación representada. – Leyenda en el margen superior: "En Granada a 26 de abril de 1.570 me entregó este trazo Juan de la Mazueca, vecino de Baeza dile conocimiento". – En el puente, leyendas alusivas a la construcción del puente.

1 plano : ms., papel ; 97 X 30 cm

Filigrana: escudo

Fecha: 1570

Autor: Castillo, Francisco del; Vandelvira, Andrés de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 6

Peraleja (Cuenca). Parcial. Mapas.

[Mapa de las tierras en la confluencia del río Bulgo o Mayor, Reatillo y Peñaora] / Francisco Javier Barrera. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía y red de acequias. – Vegetación y labradíos representados. – Dibuja molino y puente. – Red de caminos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa.

El Reatillo (Valencia). Parcial. Mapas.

1 mapa : ms., papel ; 110 X 53 cm

Filigrana: escudo con corona y lis; J Honing & Zoonen

Fecha: 17?

Autor: Barrera, Francisco Javier

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Roces, desgarros.
- Arrugas, alabeamientos, dobleces marcados.

Tratamiento de restauración:

- Eliminación de refuerzos humedeciendo con CMC en agua 2 %.
- Unión de fisuras con velo tisú y CMC en agua 2 %.

■ MAPA N° 7

Marchal (Granada). Parcial. Mapas.

[Mapa de las poblaciones del Marchal y Cortes y Graena] / Lorenzo Marín. – Escala indeterminada. – [S.l. : , s.n.], 1782

Al verso incluye un pequeño boceto a lápiz de relieve. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En el margen inferior: leyenda indicando la certificación del receptor, Juan Antonio Alvarado, y firmas de los apoderados de las partes: Carlos García Palma y Juan Martínez. – Al verso: "L° 725". – Núcleos de población representados. – Red de caminos. – Indica linderos. – Pertenece al pleito ARCHGR 5212-1 "El concejo de la villa del Marchal con el Marqués de Cortes y Graena sobre términos", 1782-1809. – Mención de fecha tomada del pleito.

Cortes y Graena (Granada). Parcial. Mapas.

1 mapa : ms., acuarela, col. papel ; 113 X 44 cm

Filigrana: leyenda ilegible

Fecha: 1782

Autor: Marín, Lorenzo

Estado de conservación:

- Suciedad en los laterales traseros y manchas.

- Grietas y faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura de los laterales traseros.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble, ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

■ MAPA N° 8

Jerez de los Caballeros (Badajoz). Parcial. Mapas.

[Plano del cauce de las aguas que vienen del Arroyo del Juncal, huertas de Albarado y del Caño y de las que nacen en la fuente del Pasil, con indicación de molinos, presas y aceñas, entre ellas la de la Aceña de la Vigüela] / Manuel Peñas, Francisco de Vargas y Bravo. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1760]

Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – Dibuja cauce, presas, molinos y cercados. – Pertenece al pleito ARCHGR 5229-3 "Antonio Maraber Ponce de León, vº de Jerez de los Caballeros, con el concejo de dicha ciudad sobre la propiedad y disfrute de las aguas del Arroyo de la Hazeña de la Vigüela", 1753-1760. – Mención de fecha tomada del pleito

1 mapa : ms., papel ; 168 X 40 cm

Fecha: 1760

Autor: Peñas, Manuel; Vargas y Bravo, Francisco de

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Fisuras, faltas, dobleces marcados.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma blanda y dura.
- Eliminación de dobleces y arrugas con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Unión de fisuras con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble, ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Pulverización con agua 25 % y alcohol al 75 % y planchado manual, para alisar el plano.
- Elaboración de carpeta de conservación, la base de cartón gris de doble capa interior en zigzag,
y una tapa de poliéster unidos con cinta adhesiva de tela.

■ MAPA N° 9

Alcalá del Júcar (Albacete) (Puente, presa y acequia). Planos.

[Diseño de puente, presa y acequia en el río Júcar que riega las huertas de Juan Elorriaga y los molinos de Garrido entre los términos de Alcalá de Júcar y Requena] . – Escala [ca. 1:190], 50 varas castellanas [= 22 cm]. – [S.l. : s.n., 1760]

Orientado. – Hidrografía. – Al verso, leyenda: "Presentado por don Alonso Ferrer en petición de 5 de diciembre de 1.760" "Leg. 778 calidad". – En todo el plano, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Mención de fecha tomada de la leyenda del verso.

Requena (Valencia). Parcial. Planos.

1 plano : ms., papel ; 29 X 118 cm

Filigrana: escudo y cadena

Fecha: 1760

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas de humedad, oxidación de adhesivo.
- Arrugas, pliegues, dobleces marcados.
- Grietas, faltas y tres parches.

Tratamiento de restauración:

- Eliminación del sello de archivo con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Borrado superficial de algunas zonas con goma dura.
- Lavado en agua tibia y fría por capilaridad.
- Consolidación con CMC en agua 1 %.
- Secado entre secantes y bajo peso.
- Unión de grietas con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble, ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.

■ MAPA N° 10

Almuñécar (Granada). Parcial. Mapas.

[Mapa de las tierras del Llano de Almuñécar atravesado por el río Verde con relación de los propietarios y las tierras introducidas por algunos de ellos] / Felix Palomares, Manuel Dexanos. – Escala indeterminada. – [S.l. : , s.n.], 1754

Orientado. – Hidrografía. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Dibuja torre y casas. – Red de caminos. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 2241-2 "Bartolomé García de Atienza con Bernardo de las Rosas sobre las tierras de un prado", 1754. – Mención de fecha tomada del pleito y la documentación aneja

Río Verde. Parcial. Mapas. 1754

1 mapa : ms. papel ; 43 X 114 cm

Fecha: 1754

Autor: Palomares, Félix; Dexanos, Manuel

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 11

Genil (Río). Parcial. Mapas.

Mapa del río Genil entre los cortijos de la Duquesa de Turillas y la Cortijada de Brácana, en Illora] / Phelipe Fernández, perito tercero ; Josep Medina y Marín, pintor. – Escala indeterminada. – [S.l. : , s.n., 177-?]

Orientado con rosa de cuatro vientos. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; indica antiguo curso del río. – Vegetación representada. – Al verso leyenda con las firmas de: "Phelipe Fern[ande]z, perito tercero, Luis Duran, apoderado, Francisco Rodríguez Quirante, apoderado, y del receptor Joseph Manuel de Santos". – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Mención de fecha tomada de la tabla numérica

llora (Granada). Parcial. Mapas.

1 plano : ms. papel ; 46 X 65 cm

Fecha: 177?

Autor: Fernández, Felipe; Medina y Marín, José

Estado de conservación:

- Alabeamientos, dobleces marcados.

- Grietas, faltas.

Tratamiento de restauración:

- Eliminación de dobleces humedeciendo con agua al 25 % y alcohol al 75 %, indirectamente y bajo pesos.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble, ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Reintegración cromática de las partes injertadas, técnica de rigattino con acuarela.

■ MAPA N° 12

Genil (Río). Parcial. Mapas.

[Mapa de deslinde y amojonamiento en tierras del río Genil a su paso por la cortijada de Brácana, el Puente de Castilla y el Cortijo de Peñaflor, en Illora] / por Pedro Molina y por mi Diego Ximenez Chicano. – Escala indeterminada. – [S.l. : , s.n., 177-?]

Orientado por rosa de cuatro vientos coronada con lis. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; dirección de la corriente indicada mediante flechas. – Vegetación representada. – Inserta las firmas de: "Gerónimo Camarero, Bartolo Menéndez, Julián Truxillo, Casimiro Samper Castillo". – Red de caminos. – Dibuja cortijos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: en el margen superior, cruz gamada en negro.

Íllora (Granada). Parcial. Mapas.

1 mapa : ms., papel ; 68 X 49 cm

Filigrana: escudo real con lis; D & G Veyon

Fecha: 177?

Autor: Molina, l Pedro; Ximenez Chicano, Diego

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 13

Dehesa de Pocasibera (Valverde de Leganés, Badajoz). Planos.

Plano de la dehesa de Pocasibera / Francisco Maldonado. – Escala [ca. 20, 5 cm], 1.000 baras castellanas [= 20 cm]. – [S.l. : s.n., 1791]

Orientado por rosa de ocho vientos coronada con lis. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – Red de caminos. – Indica linderos. – Leyenda explicativa de los signos convencionales. – Pertenece al pleito ARCHGR 374-1 "El marqués de Moscoso con el procurador síndico de Valverde de Leganes

sobre posesión de una dehesa (1787-1793)". – Mención de fecha tomada de la leyenda.

1 plano : ms., tinta y aguada, col. (papel) ; 54 x 76 cm

Filigrana: escudo real con lis; J Kool

Fecha: 1791

Autor: Maldonado, Francisco

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 14

Hacienda de Hoya Ratones (San Javier, Murcia). Planos.

[Plano de la hacienda de Hoya Ratones entre La Roda y San Javier]. – Escala [ca. 1:7.157], 300 brazas [= 7 cm]. – [S.l. : s.n., 17-?]

Vegetación representada. – Dibuja edificios y labradíos. – Indica linderos. – Leyenda para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: sobre la escala gráfica, compás de medición. – Restaurado de antiguo sobre cartón

1 plano : ms., papel ; 38 X 51 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, arrugas, alabeamientos.

- Faltas, grietas, partes separadas.

Tratamiento de restauración:

- Lavado en agua caliente y fría.

- Eliminación de refuerzo y parches humedeciendo con CMC en agua 2 %.

- Lavado en agua caliente y fría.

- Eliminación de restos de adhesivo.

- Consolidación con CMC en agua 1 %.

- Secado entre secantes y bajo peso.

- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés triple, ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.

■ MAPA N° 15

Calle Platería (Murcia). Planos.

Plan topográfico que manifiesta la posición de las calles Platería, Trapería : en el punto de las cuatro esquinas de S[a]n Cristobal y casa y mediatas... : plano 1º / Carlos Ballester. – Escala [ca. 1:84], 30 palmos [= 13 cm]. – Murcia : [s.n.], 1816

Orientado. – Al verso: "Leg. 664 calidad". – Tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 5304-10 "Juan Miguel Pérez de los Cobos con Jaime Gaturno sobre denuncia de nueva obra de un nicho para la imagen de S. Cristobal en la C/ de las 4 esquinas".

Calle Trapería (Murcia). Planos.

1 plano : ms., papel ; 32 X 47 cm

Fecha: 116

Autor: Ballester, Carlos

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas en los bordes.

- Grietas, dobleces marcados.

- Perforaciones, faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial de algunas zonas con saquito de goma.

- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble, ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90º C 3m.

■ MAPA Nº 16

Nicho de San Cristóbal (Murcia). Planos.

Plan que demuestra los alzados y perfiles del nicho de S[a]n Cristobal : según su estado acual, para ynteligen[ci]a del Juzga[d]o : plano 2º / Carlos Ballester. – Escala [ca. 1:22], 20 palmos [= 29 cm]. – Murcia : [s.n.], 1816

Tabla alfabética para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 5304-10 "Juan Miguel Pérez de los Cobos con Jaime Gaturno sobre denuncia de nueva obra de un nicho para la imagen de S. Cristobal en la C/ de las 4 esquinas", 1815

1 plano : ms., papel ; 32 X 47 cm

Fecha: 1816

Autor: Ballester, Carlos

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas en los bordes.
- Grietas, dobleces marcados.
- Perforaciones, faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial de algunas zonas y por detrás con saquito de goma.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.

■ MAPA N° 17

Almuñécar (Granada). Parcial. Mapas.

[Mapa del Llano de Almuñécar atravesado por el río Verde con relación de los distintos propietarios] / Francisco Beltrán

Escala indeterminada. – [S.l. : , s.n.], 1754

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. –

Dibuja pozos y plaza fuerte de Almuñécar. – Red de caminos. – Indica linderos. – Nota explicativa de letras indicando lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 2241-2 "Bartolomé García de Atienza con Bernardo de las Rosas sobre las tierras de un prado", 1754. – Mención de fecha tomada del pleito

Río Verde. Parcial. Mapas.

1 mapa : papel ; 39 X 57 cm

Fecha: 1754

Autor: Beltrán, Francisco

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Grietas, dobleces marcados, alabeos.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Eliminación del sello de archivo con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.

■ MAPA N° 18

Murcia. Parcial. Mapas.

[Plano de amojonamiento de los términos de Murcia y Cartagena en la zona de la Albufera o Mar Menor de Murcia]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1736]

Orientado por rosa de cuatro vientos coronada con lis. – Relieve representado por montes de perfil. – En el margen inferior: leyenda sobre la rambla del Albuzón. – Dibuja torres y viviendas. – Leyenda con explicaciones sobre signos convencionales expresados en el mapa. – Al verso: "Leg. 1165 calidad". – Elementos decorativos: en la costa, un barco de cabotaje. – Pertenece al pleito ARCHGR 2506-5 "El concejo de la ciudad de Murcia con el de Cartagena sobre la pesquería del Mar Menor", 1736. – Mención de fecha tomada del pleito.

Cartagena (Murcia). Parcial. Planos.

1 mapa : ms., papel ; 42 X 58 cm

Fecha: 1736

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, mancha de humedad en el centro
- Arrugas, dobleces marcados.
- Rasgados, faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con saquito de goma.
- Eliminación dobleces con agua al 25 % y alcohol al 75 % y espátula caliente.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 19

Málaga (Provincia). Parcial. Mapas.

[Mapa de las tierras de propios de los términos de El Burgo, Casarabonela, Casapalma, y Ardales, en la confluencia de los ríos Turón, Arroyo Blanquillo y Arroyo de la Laja]. – Escala indeterminada. – [S.l. : , s.n., 17-?]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa.

1 plano : papel sobre tela ; 44 X 63 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 20

[Paño de pintura de dos casas con tejado a dos aguas mediando un corral y un solar con fuente] / Ldo. Pineda y Jerónimo Moreno y Utrera. – Escala indeterminada. – [S.l. : , s.n.]

Leyendas en fachada derecha: "Casa de Juan Troyano" y en fachada izquierda "Casa de D. Luis Piédrola"

1 plano : tela ; 42 X 67 cm

Fecha: 17?

Autor: Pineda; Moreno y Utrera, Jerónimo

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 21

Mancha Real (Jaén). Planos.

[Traslado de un plano de la villa de Mancha Real, en pleito entre Melchor de Vergara, prior de Mancha Real, con Alonso Rodríguez de la Higuera y Mari Pérez, su mujer, vecinos de dicha villa] / Juan de Reolid. – Escala indeterminada. – Mancha Real (Jaén) : [s.n.], 1570

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – Al verso, testimonio del escribano público Luis de Molina. – En el margen superior, testimonio del escribano Juan Delgado sobre una

inundación en el año 1547. – En el margen derecho, leyenda indicando la distancia con Baeza y sobre el uso de una fuente y una tierra. – Bajo el escudo, recuadro con indicación, en pies, de la superficie de cada solar. – Al verso: " setima pieça", "traça", "2246" y "nº 19". – Dibuja la Torre del Moral. – Incluye el nombre de los propietarios de cada solar. – Red de caminos. – Elementos decorativos: Escudo real con dos águilas flanqueado por dos columnas soportadas por escudos. – Traslado sacado de la traza original de Juan de Reolid [1548?]. – Mención de fecha tomada de la leyenda al verso.

1 plano : pergamino ; 68 X 73 cm

Fecha: 1750

Autor: Reolid, Juan de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA Nº 22

La Recueja (Jorquera, Albacete). Mapas.

Plano topográfico y paño de pintura del terreno que se comprende entre el río y Carrera : y vista meridional con idea de perspectiva de sus inmediaciones septentrionales para mejor inteligencia de el Sitio llamado La Recueja en la ribera del Júcar término de la villa de Jorquera / Sebastián Piqueras, Fernando Antonio Chumillas. – Escala [ca. 1:1.142], 350 varas castellanas [= 25,6 cm]. – [S.l. : s.n.], año de 1789

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; dirección de la corriente indicada mediante flechas. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Al verso: "No es Pieza y si Foxa 468", "Jorquera Leg. 733". – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – Tablas numérica y alfabética para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: Cartela neoclásica con motivos vegetales enmarcando título y fecha; cartelas con motivos vegetales enmarcando tablas explicativas.

Júcar (Río). Parcial. Mapas.

1 mapa : ms., papel ; 48 X 65 cm

Filigrana: escudo con lis; J Honing & Zoonen

Fecha: 1789

Autor: Piqueras, Sebastián; Chumillas, Fernando Antonio

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Fisuras, desgarros, dobleces marcados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Eliminación de refuerzos humedeciendo con CMC en agua 2 %, dejando el refuerzo escrito.
- Borrado superficial con goma dura.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.

■ MAPA N° 23

Baeza (Jaén) (Puente). Planos.

[Traza nueva de un puente sobre el Guadalquivir entre Baeza y Jimena] / Ginés Martínez. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1565?]

Incluye: Plano del pie. – Escala indeterminada. – Al verso inserta: diseño de una bóveda de lacería. – Relieve Representado por montes de perfil. - - Indica altura y anchura de los vanos. – Hidrografía. – En el margen superior, nota con la leyenda "En Granada a 26 de abril de 1.570 me entregó este trazo Juan de Mazueca, vecino de Baeza dile Conocimiento". – En el margen superior, leyenda indicando la aprobación por Cristóbal Pérez y Juanes de Ayzpuru, Canteros. – En el puente, leyenda sobre el asentamiento del puente. – En el plano: Firmas de Juan de Borja, corregidor, Juan Galeote y Alonso Garrido, regidores, y Ginés Martínez, maestro de cantería. – Pertenece al pleito ARCHGR 1447-1 "La ciudad de Baeza con Juan de la Mazuela y Juan de Herrera sobre la hechura del puente sobre el río Guadalquivir", 1569. – Mención de fecha extraída de la probanza del pleito

1 plano : ms., papel ; 43 X 56 cm

Fecha: 1569

Autor: Martínez, Ginés

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas
- Desgarros, pliegues, roces.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Separación de aquellas partes que se puede sin humedecer.
- Lavado en agua caliente y fría, eliminando restos adhesivos, separando las distintas partes y eliminando dobleces.
- Consolidación con CMC en agua 1 %.
- Secado entre secantes y bajo peso.
- Eliminación del sello de archivo con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25511, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.
- Elaboración de carpeta con cartón neutro, para el plano de la cúpula y parches recompuestos.

■ MAPA N° 24

Jódar (Jaén). Parcial. Mapas.

Diseño que se ha formado... a instancia de la Excma. Sra. Condesa de Salvaterra, Marquesa del Estado y Señorío de la V^a de Jódar ; para el pleito... con Blas de Menjibar... sobre... aprovechamiento de las aguas que del Arroyo del Cañaveral se embalsaban en el charco llamado de Bentura... / Gregorio Manuel López, fecit. – Escala [ca. 1:3.340], 500 varas castellanas [= 12,5 cm]. – [S.l. : s.n.], 1795

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En el margen inferior: firmas de Diego Miguel de la Mota y Corral, Blas de Mengibar, Manuel de Mesas, Nicolás Moreno, Gregorio Manuel López, Antonio Josef Bendejo. – Dibuja casas, riegos y labradíos. – Red de caminos. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: cartela con motivos vegetales enmarcando tabla numérica y escala gráfica. – Pertenece al pleito ARCHGR 332-1 "La Marquesa de Jodar y Salvatierra contra Blas Menxibar sobre la propiedad del agua de una charca llamada de Ventura", 1794-1795.

1 mapa : ms., papel ; 50 X 66 cm

Filigrana: J Honing & Zoonen

Fecha: 1795

Autor: López, Gregorio Manuel

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas
- Desgarros, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma media y dura.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 25

España. General.

Carte des royaumes d'Espagne et de Portugal dans laquelle sont tracees les routes des postes / par le Sr. Didier Robert de Vaugondy. – Echelle [ca. 1:2.313.646], 30 Lieues communes d'Espagne de 20 au degré [= 7,2 cm]. – [A Paris : chez le auteur, 1757?]

Abarca también el sur de Francia. – Escala también expresada en: 90 Mille pas geometriques de 60 au degré. – Márgenes graduados. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Caminos de postas representados mediante líneas discontinuas; núcleos de población diferenciados según su importancia. – Francés. – Elementos decorativos: paisaje que representa un camino de postas con arbolado, carruaje y mendigo, enmarcando título y autor. – Coloreado a mano.

1 mapa : grab. calc., col. ; 48 X 57 cm

Filigrana: escudo y leyenda ilegible

Fecha:1757

Autor: Vaugondy, Didier Robert de

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Desgarros, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma media.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

■ MAPA N° 26

Andalucía. Parcial. General.

Granata, et Murcia regna / [Willem Janszoon Blaeu] ; Sumptibus Amstelodami penes Petri Schenk, et Gerardi Valk c.p.

Escala [ca. 1 : 1.200.000], 14 Milliararia Hispánica communia [= 7,8 cm]. – [Amsterdam : Willem Blaeu, 1635]

Representa también las costas del N. de Africa. – Márgenes graduados. – Orientado por dos rosas de los vientos Coronadas con lis. – Red de rumbos. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – Bajo la escala gráfica, leyenda manuscrita sobre los autores de la copia. – En el margen inferior derecho: nota manuscrita a lápiz "Hiersemann 9 agosto 1892". – Núcleos de población diferenciados según su importancia. – Tabla de signos convencionales y leyenda para indicar archiepiscopados, episcopados y academias. – Toponimia local en castellano; cartela y demás toponimia en latín. – Elementos decorativos: cartela con motivos de animales fantásticos enmarcando título; escala sobre cortinaje sobre pedestal y figura de cartógrafo tomando

medidas; escudos reales; en el mar, batalla naval. – Pertenece a: "Novus Atlas" / Willem Janszoon Blaeu. – Amsterdam, 1635, 1ª ed. – coloreado a mano

1 mapa : grab. calc., col. (papel) ; 53 X 63 cm

Fecha: 1635

Autor: Blaeu, Willem Janszoon; Schenk, Petri; Valk, Gerardi

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Desgarros, dobleces marcados.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

■ MAPA N° 27

España. General.

L'Espagne [Material cartografico] : divisée en ses principaux royaumes. – Escala [ca. 1 : 2.269.038], 15 Lléües de France [= 3,6 cm]. – A Paris : Ches M.elle. Du Val Sur le Quay de l'Orloge pres le Palai , 1686

Abarca también Portugal. – Escala también expresada en: 15 Lléües d'Espagne. – Márgenes graduados. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Núcleos de población diferenciados según su importancia. – Tabla de signos y letras convencionales. – Toponimia local en castellano; cartela y demás toponimia en francés. – Elementos decorativos: cartela con motivos arquitectónicos y vegetales coronada con escudo real enmarcando título y autor; escudos en cada reino. – Coloreado a mano. – Dedicatoria: "Dediée a haut et puis ant Seigneur Messire François le Bouteiller de Senlis Marquis de Mouey". – Publicada otra ed. por la viuda de Du Val en 1684 y otra anterior por el propio autor en 1663. –

Privilegios: "Privilege du roy pour vingt ans".

1 mapa : grab. calc., col. (papel) ; 42 x 57 cm

Filigrana: escudo y leyenda ilegible

Fecha: 1686

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Pliegues, arrugas, cortes.
- Desgarros, faltas.
- Parches por detrás.

Tratamiento de restauración:

- Eliminación de parches humedeciendo con CMC en agua 2 %.
- Eliminación de pliegue central humedeciendo con agua y espátula caliente.
- Lavado en agua caliente y fría.
- Consolidación con CMC en agua 1 %.
- Secado entre secantes y bajo peso.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.

■ MAPA N° 28

[Plano de una finca con sistema de riego]. – Escala para la longitud de las cañerías [ca. 1:150], 700 varas castellanas [= 39 cm]. – [S.l. : s.n., 17-?]

Escala para la latitud de los caños [ca. 1:98], 35 varas castellanas. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En el margen inferior: sumas manuscritas a lápiz. – Dibuja cañerías y aljibes.

1 plano : ms., papel ; 48 X 67cm

Filigrana: J Honing & Zoonen; escudo

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Grietas, roces, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media.
- Eliminación del sello de archivo con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 29

Casa del Mesón Ondillo (Granada). Planos.

[Plano de 6 figuras de planta, fachada y corte interior de la Casa del Mesón Ondillo, del Sr. Marqués del Saltillo y dos accesorias a él en la calle del Matadero, frente a la placeta del Lino, una de ellas en litigio con el Monasterio de San Basilio, y la otra del Marqués de Noroña] / Diego Sánchez , Thomas López. – Escala [ca. 1:115], 60 pies castellanos [= 14,5 cm]. – [S.l. : s.n., 17-?]

Leyendas explicativas indicando con números y letras lugares en el plano. – Contiene: alzado, sección y plantas de la casa.

6 figuras en 1 h. : ms., papel ; 62 X 56 cm

Filigrana: J Honing & Zoonen; escudo

Fecha: 17?

Autor: Sánchez, Diego; López, Tomás

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Rasgados, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés triple ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 30

Cabra (Córdoba). Parcial. Planos.

Plano topográfico que sirve para el conocimiento de la propiedad de las tierras y olivares que en el ruedo de la villa de Cabra pertenecen al Señor Marqués de la Garantía vecino de Ecija / José Pastor lo copió y lavó. – Escala indeterminada. –

En Granada : [s.l.], año de 1821

Orientado. – En el margen inferior izquierdo, nota sobre linderos. – Al verso: "Diseño de la letra A". – Red de caminos. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa.

1 plano : ms., papel ; 57 X 51 cm

Filigrana: J Honig & Zoonen

Fecha: 1821

Autor: Pastor, José

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Fisuras, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media.
- Eliminación del sello de archivo con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 31

Casapalma (Málaga). Parcial. Mapas.

Plan topográfico del terreno de Sierra Gorda, Fuente del Sol y situación de esta, cuya propiedad se disputa entre el Ospital de Sto Tomás y la Condesa de Casa Jara / lo construyó el arquitecto Francisco de Paula Acosta. – Escala [ca. 1:2.783], 300 varas castellanas [= 9 cm]. – Málaga : [s.l.], 1806

Orientado por rosa de cuatro vientos. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – Bajo la cartela: leyenda indicando longitud y latitud de la zona representada y altura de Sierra Gorda. – En el margen inferior derecho, firma de José Aldana Rivero. – Al verso: "tercero". – Indica linderos. – Tablas numéricas para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: cartela con pliegues enmarcando título. – Pertenece al pleito ARCH-GR 1417-18 "El Hospital de Santo Tomé con la Marquesa de Casajara, Condesa de Casapalma, sobre la propiedad uso y aprovechamiento de las aguas de la fuente del Sol?".

1 mapa : ms., papel ; 57 X 69 cm

Fecha: 1806

Autor: Acosta, Francisco de Paula

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Desgarros.
- Faltas por bibliófagos.
- Parches de papel contemporáneo.

Tratamiento de restauración:

- Eliminación de parches humedeciendo con CMC en agua 2 %.
- Eliminación de restos adhesivos humedeciendo con CMC en agua 2 % y bisturí.
- Borrado superficial con goma dura y media.
- Eliminación del sello de archivo con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 32

Navaseca (Manzanares, Ciudad Real). Mapas.

Plan que manifiesta las tierras de el bínquilo que posehe Don Francisco de Ybarra y sus conbezinos en el sitio de Nabaseca, a fin de que los peritos, teniendo presente, puedan declarar y señalar y demarcar las piezas de tierras que, en las dilijenzias de apeo y deslinde practicaron, por las escrituras que tubieron de propiedad que pertenecian a dcho Don Francisco de Ybarra. – Escala [ca. 1:879], 100 varas castellanas [= 9,5 cm]. – [S.l. : s.n., 18-?]

Orientado por rosa de doce vientos coronada por lis. – Vegetación representada en algunas zonas. – Red de caminos. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: sobre el título, cruz gamada
1 plano : ms., papel ; 50 X 61 cm

Filigrana: escudo con corona y lis; J Honing & Zoonen

Fecha: 18?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 33

Cárcel de Lucena (Córdoba). Planos.

Planta baja y alzado exterior y terreno a que se puede hampliar la Real Cárcel de esta ciudad de Lucena / Alonso Pérez de Toro y Arjona. – Escala [ca. 1:235], 50 varas [= 17,7cm]. – [Lucena (Córdoba) : s.l., 1815]

Inlcuye: plantas, alzado y área. – Tabla alfabética para indicar lugares en el plano. – Pertenece al expediente ARCHGR 434-3/3 "Expte. sobre arreglo de cárceles", 1815. – Mención de fecha tomada del expediente. 4 fig. en 1 h. : ms., tinta, sepia (papel) ; 26 X 36 cm

Filigrana: escudo con corona; Phreeps & Son 1812

Fecha: 1815

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Perforaciones, fisuras, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 34

Cárcel de Chinchilla (Albacete). Planos.

Plan que se ha formado con arreglo a las dimensiones y oficinas que oy se encuentra en la Real Cárcel de la Ciudad de Chinchilla / [Melchor Garrido, Eusebio López]. – Escala [ca. 1:126], 110 palmos [= 18,3 cm]. – [Chinchilla (Albacete) : s.n., 1817]

Tabla numérica y alfabética para indicar lugares en el plano. – Pertenece al legajo ARCHGR 4314-2/7 "Expte. sobre arreglo de cárceles", 1817. – Mención de responsabilidad tomada del expediente. – Mención de fecha tomada del expediente.

2 plantas en 1 h. : papel ; 29 X 41 cm

Filigrana: escudo con leones y corona; N P

Fecha: 1817

Autor: Garrido, Melchor, López, Eusebio

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas en los bordes.
- Fisuras, perforaciones, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 35

Cárcel de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real). Planos.

Plano de una cárcel para hombres y mujeres sobre el terreno que oy tiene yncluso el de la casa del peso... [en Santa Cruz de Mudela] / [Gerónimo Gavilán].

– Escala [ca. 1:65,75], 10 varas castellanas [= 12,7 cm]. – [S.l. : s.n., 1819]

En el título, leyenda indicando la superficie del terreno en varas castellanas. – Tabla alfabética para indicar lugares en el plano. – Pertenece al legajo ARCHGR 4314-2/3 "Expte. sobre arreglo de cárceles", 1819. – Mención de responsabilidad tomada del expediente. – Mención de fecha tomada del expediente.

1 planta y 1 alzado en 1 h. : ms., papel ; 21 X 30

Filigrana: escudo con caracola; M B

Fecha: 1819

Autor: Gavilán, Jerónimo

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas en los bordes.
- Perforaciones, fisuras, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 36

Cárcel de Alcaraz (Albacete). Planos.

[Planos de la nueva cárcel para la ciudad de Alcaraz] / [Juan José Navarro, Juan Calderón]. – Escala [ca. 1:100], 10 varas castellanas [= 8,4 cm]. – [Alcaraz (Albacete) : s.n., 1819]

Incluye: plantas, alzados y sección. – Orientado. – En todo el plano, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Pertenece al expediente ARCHGR 4313-26 "Expte. sobre arreglo de cárceles", 1819. – Mención de responsabilidad tomada del expediente. – Mención de fecha tomada del expediente.

2 h. : ms., papel ; 56 X 44 o menos cm
 Filigrana: escudo con lis y corona; D & C Blauw
 Fecha: 1819
 Autor: Navarro, Juan José; Claderón, Juan
 Estado de conservación:
 Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 37

Cárcel de Málaga. Planos.

Plano levantado y sección dada de todo el terreno que ocupa y habitaciones que tiene la cárcel pública de esta ciudad de Málaga, situada en la plaza Real / arquitectos, Silvestre Bonilla, Francisco de Paula Acosta. – Escala [ca. 1:105], 60 pies castellanos [= 16 cm]. – [Málaga : s.n., 1815]

Al verso: "En la ciudad de Málaga a veinte y tres días del". – Al verso: trazos a lápiz. – Numerado como fol. 21 de la pieza

Tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al expediente ARCHGR 4314-3/4 "Expt. sobre arreglo de cáceles", 1815. – Mención de fecha tomada del expediente.

1 planta y 1 alzado en 1 h. : ms., papel ; 48 X 60 cm
 Filigrana: escudo con corona y lis; H & Wise, 1800
 Fecha: 1815

Autor: Bonilla, Silvestre; Acosta, Francisco de Paula
 Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas en los bordes.
- Perforaciones, grietas, arrugas, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2%.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés triple ref.: 25517, y CMC en agua 2%.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 38

Cárcel de San Clemente (Cuenca). Planos.

Plan de la obra que debe añadirse a las R[eale]s Cárceles de S. Clemente / [Lucas Villanueva Girón]. – Escala [ca. 1:118], 90 pies castellanos [= 21,5 cm]. – [San Clemente (Cuenca) : s.n., 1819]

Leyenda para explicar lugares en el plano. – Elementos decorativos: cartela con marco y elementos vegetales enmarcando leyenda explicativa; en la escala gráfica, elementos vegetales. – Pertenece al expediente ARCHGR 4314-4 "Expte. sobre arreglo de cárceles", 1819. – Mención de responsabilidad tomada del expediente. – Mención de fecha tomada del expediente.

2 plantas y 1 alzado en 1 h. : ms., papel ; 43 X 59 cm

Filigrana: escudo coronado con cruz; Tº Abad

Fecha: 1819

Autor: Villanueva Girón, Lucas

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 39

Cárcel de Vélez-Málaga. Planos.

Planos inferior y superior y fachada de la R[ea]l Carsel de esa Ciudad de Velez Malaga... / [Manuel Pérez]. – Escala [ca. 1:143], treinta Baras Castellanas [= 17,5 cm]. – [Vélez-Málaga : s.n., 1819]

Tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al expediente ARCHGR 4314-/4 "Expt. sobre arreglo de caceles", 1819. – Mención de responsabilidad tomada del expediente. – Mención de fecha tomada del expediente

2 plantas y 1 alzado en 1 h. : ms., papel ; 40 X 64 cm

Filigrana: C & I Honig

Fecha: 1819

Autor: Pérez, Manuel

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 40

Requena (Valencia). Parcial. Mapas.

[Mapa para representar la situación de un molino harinero que pretende construir Joachin [sic.] Domingo aprovechando el curso del río de la Vega, en la villa de Requena] / Francisco Orenes. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1777]

Abarca el cauce del río y los terrenos colindantes. – Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – Indica linderos. – Tabla alfabética y numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 2299-8 "Francisco Cantero... con Joachin Domingo sobre denuncia de nueva obra de un molino harinero", 1777. – Es copia del que está en los autos originales del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito

1 mapa : ms., papel ; 52 X 74 cm

Filigrana: escudo con corona y lis; J Kool

Fecha: 1777

Autor: Orenes, Francisco

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 41

Requena (Valencia). Parcial. Mapas.

Diseño del terreno y circunstancias donde Antonio Valero intentó construir un molino harinero, y hecha oposición por Joseph Enriquez de Navarra... En la villa de Requena / Francisco Orenes. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1777]

1 mapa : ms., tinta aguada, col. (papel) ; 41 X 53 cm

Abarca el cauce del río de la Vega y los terrenos colindantes. – Orientado por rosa de dieciseis vientos coronada con lis. – Hidrografía; dirección de la corriente indicada mediante flechas. – Vegetación representada. – Indica linderos. – Tabla alfabética y numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 2299-8 "Francisco Cantero... con Joachin Domingo sobre denuncia de nueva obra de un molino harinero", 1777. – Es copia del que está en los autos originales del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

Filigrana: G B F

Fecha: 1777

Autor: Orenes, Francisco

Estado de conservación:

- Suciedad general.

- Pliegues, rasgados, dobleces marcados.

- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 42

Calle del Zacatín (Granada). Planos.

Planos adjuntos que demuestran las tiendas y casas que poseen en el Zacatín, de esta ciudad, el Marqués de Chinchilla, D^a Ana Romero Lechuga y D. Joaquín de Paz / Francisco Aguado. – Escala [ca. 1:51], 20 pies [= 11,4 cm]. – Granada : s.n., 1779

Contiene: Planta del Cuarto Bajo; planta del Cuarto Principal; planta del Cuarto Segundo; planta del Cuarto Tercero; perfil que demuestra la altura de las casas y explicación de los planos adjuntos. – En la última página: tabla alfabética para indicar lugares en los planos.

5 planos en 1 cuadernillo : ms., papel ; 16 X 25

Filigrana: C B F

Fecha: 1779

Autor: Aguado, Francisco

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 43

Fuente de la Higuera (Álora, Málaga). Mapas.

[Mapa que representa la fuente de la Higuera y sus canalizaciones en Álora]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1807]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En el margen superior, leyenda indicando medidas en el mapa. – En el margen inferior, leyenda sobre un terremoto y la corriente de la fuente. – Dibuja la fuente y su red de conducciones. – Dibuja peñón y convento.

– Tabla alfabética para indicar lugares en el plano. – Elementos decorativos: al verso cartela con motivos vegetales. – Pertenece al pleito ARCHGR 1935-1 "Angel García Iñiguez, vecino de Málaga, con el Convento de Franciscanos Recoletos y el Síndico de Álora, sobre el provechamiento del agua de la fuente de la Higuera y un lavadero público", 1807-1809. – El plano se dibuja sobre aprovechando una litografía (Borch inv. et sculp.). – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : tinta, lápiz y aguada, color (papel) ; 18 X 29 cm

Fecha: 1807

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas de puntos negros.
- Rasgaduras.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Eliminación de puntitos negros con bisturí.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble y CMC en agua 2 %.)
- Alisado bajo peso y secantes humedecidos en agua 25 % y alcohol 75 %.

■ MAPA N° 44

Ugíjar (Granada) (Huerto y torreón). Planos.

[Plano del huerto y torreón en Ugíjar] / Francisco García. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1801]

En los márgenes, nombres de las calles colindantes. – En el plano, rúbricas. – Al verso, sumas manuscritas. – Pertenece al pleito ARCHGR 1374-3 "El concejo de la vecindad de Ugíjar con María de Enciso sobre propiedad de huerto y torreón", 1798-1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : papel ; 31 X 22 cm

Filigrana: Y Comba, Alcoy

Fecha: 1801

Autor: García, Francisco

Estado de conservación:

- Suciedad general, restos de adhesivo.
- Grietas, perforaciones, dobleces marcados.

- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Eliminación de restos adhesivos con CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 45

Semexante Total al Segundo plano de las salas principales y movimiento de los balcones del S[eñ]or. Marqu[e]s del Saltillo y de D[o]n Juan de Barrientos, q[ue] esta en los Autos / Tirado. – Escala indeterminada. – [S.I. : s.n., 17-?]

En el margen inferior izquierdo, rúbrica. – Pertenece a un libro de conocimiento y recibos de escribanías de cámara (1748-49).

1 plano : ms., papel ; 22 X 30 cm

Fecha: 17?

Autor: Tirado

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 46

Demostración de cómo estaba en lo Antigo la Puerta y Balcones de d[i]cho D[o]n Juan de Barrientos. – Escala indeterminada. – [S.I. : s.n., 17-?]

Pertenece a un libro de conocimiento y recibos de escribanías de cámara (1748-49).

1 alzado : ms., papel ; 21 X 5 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 47

Casa de Niños Expositos (Antequera, Málaga). Planos.

[Planta del proyecto de reforma de la Casa de Niños Expositos del Hospital de San Juan de Dios en Antequera] / [Francisco Navarrete]. – Escala [ca. 1:123], 27 pies [= 6,15 cm]. – [Antequera (Málaga) : s.n., 1789]

En todo el plano, leyendas explicativas sobre estancias y usos. – En el margen izquierdo, leyenda explicativa sobre uso de estancias. – Elementos decorativos: en el centro, dibuja fuente ornamental. – Pertenece al Expte. del Real Acuerdo ARCHGR 4437-68, Hoja nº 87 "Casas de Beneficencia, Niños expósitos", 1789. – Mención de responsabilidad tomada del expediente. – Mención de fecha tomada del expediente.

1 plano : papel ; 29 X 32 cm

Filigrana: S P

Fecha: 1789

Autor: Navarrete, Francisco

Estado de conservación:

- Manchas por la sanguina en toda la superficie, manchas amarillentas.
- Perforaciones, grietas por tinta ferrogálica, dobleces marcados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado bajo peso y secantes humedecidos en agua 25 % y alcohol 75 %.

■ MAPA N° 48

Ugíjar (Granada) (Huerto y torreón). Planos.

Plan o diseño del huerto de D^a Maria de Enciso y Arevalo, viuda y vecina de la villa de Ugíjar / echo por el maestro agrimensor Francisco García. – Escala [ca. 1:211], 20 baras castellanas [= 7,9 cm]. – Ugíjar (Granada) : [s.n.], 1801

Tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 1374-3 "El concejo de la vecindad de Ugíjar con María de Enciso sobre propiedad de huerto y torreón", 1798-1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : papel ; 32 X 44 cm

Filigrana: Escudo ecuestre; A° Abad y Comp^a, Alcoy

Fecha: 1801
 Autor: García, Francisco
 Estado de conservación:
 Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 49

Baza (Granada). Parcial. Planos.

[Plano parcial de Baza] . – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1814]

Indica parcelas urbanas. – Junto a la cartela: "S. Francº". – Tabla numérica y alfabética para indicar lugares en el plano. –Elementos decorativos: cartela con pliegues enmarcando la tabla numérica. – Pertenece al pleito ARCHGR 5304-9 "Dorotea de Avila con Tomás Monrreal y Benito Martínez sobre la pertenencia de un pedazo de corral", 1814-1815. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 35 X 25 cm

Fecha: 1814

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Manchas marrones.
- Perforaciones, dobleces marcados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma media.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 50

Solera (Jaén) (Pósito). Planos.

Planta de Nuevo Posito para la Villa de Solera ; Perfil sobre la Línea AB ; Fachada del nuevo Posito / Fran[cis]co Aguado

Escala [ca. 1:101], 80 pies castellanos [= 22 cm]. – En Granada : [s.n.], 1787

Elementos decorativos: escudo sobre el dintel de la fachada. – Pertenece al legajo ARCHGR 1770-6 "Informe a instancias del Conde de Floridablanca sobre

obras para saneamiento de las aguas de la fuente y nuevo Pósito en la villa de solera", 1787.

1 planta, 1 sección y 1 alzado en 1 h. : ms., papel ; 29 X 37 cm

Fecha: 1787

Autor: Aguado, Francisco

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 51

Puerta del Rastro (Granada). Planos.

[Dibujo de la Puerta del Rastro, o Puerta Real] / Diego de Vílchez, Cristobal de Vílchez. – Escala indeterminada. – [Granada : s.n., 1612]

Escala gráfica ilegible. – Figuran además las firmas de los caballeros veinticuatro D. Gómez de Zapata y Pedro López Ballesteros. – Pertenece al expediente ARCHGR 2228-1 "Expte. de adjudicación de la obra, con las condiciones de la misma", 1612. – Mención de fecha tomada del expediente.

1 plano : ms., papel ; 43 X 24 cm

Filigrana: escudo con lis; A A

Fecha: 1612

Autor: Vílchez, Diego de; Vílchez, Cristóbal de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 52

Monasterio de San Jerónimo (Granada). Parcial. Planos.

[Planta y perfil para claustro en la hospedería del Monasterio de San Jerónimo] / Miguel Guerrero. – Escala indeterminada

Granada : [s.n.], 1634

Escala expresada en 40 tercias. – Al verso: leyenda con el contrato de la obra y las firmas de Miguel Guerrero y Fr. Joan de Vallecás. – Pertenece al legajo ARCHGR 4343-29 "Inventario de escrituras de propiedad de fincas del Monsterio de S. Gerónimo de Granada, Capellanías, Cuentas de Fábrica... escrituras de Diego de Siloe...", 1634. – Mención de fecha tomada del contrato.

1 plano : ms., papel ; 29 X 42 cm

Fecha: 1634

Autor: Guerrero, Miguel

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas marrones.
- Rasgados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Eliminación del sello de archivo de atrás con agua al 25 % y alcohol al 75 %. el de delante no se ha podido quitar porque detrás hay una letra roja que se iría con el alcohol)
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado bajo peso y secantes humedecidos en agua 25 % y alcohol 75 %.

■ MAPA N° 53

España. General.

L'Andalousie, les royaumes de Grenade, et de Murcie, et grande partie de ceux de Leon, de Castille et de Valence / Par nicolas de Fer Geographe de sa Majesté Catolique ; P. Starck-Man Scl. – Echelle [ca. 1:2.134.651], 20 Lieües Communes d'Espagne [= 5,2 cm]. – A Paris : Chez l'Auteur dans l'Isle du Palais a la sphere Royale, 1705

Escala también expresada en: 25 Lieües Commnes de France. – Orientado por rosa de ocho vientos coronada con lis. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Núcleos de población diferenciados según su importancia. –

Toponimia local en castellano, cartela y demás toponimia en francés. – Calcografía. – Elementos decorativos : orla con cornucopia enmarcando título, autor y pie de imprenta. – Coloreado a mano

1 mapa : grab. calc., col. (papel) ; 28 X 32 cm

Fecha: 1705

Autor: Fer. Nicolas de; Starck-Man, P

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas de humedad.

- Rasgados, rayajo a lápiz por detrás.
 - Faltas.
- Tratamiento de restauración:
- Borrado superficial con media.
 - Eliminación del rayajo de lápiz con goma media.
 - Lavado en agua tibia y fría por capilaridad.
 - Eliminación de refuerzo de papel.
 - Consolidación con CMC en agua 1 %.
 - Secado entre secantes y bajo peso.
 - Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
 - Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

■ MAPA N° 54

Colomera (Río). Parcial. Mapas.

Demostración geométrica y perspectiva del Rio Colomera, presa formada en el, y tierras de labor y arbolado divididas en dos partes... / Francisco de Arenas, Juan de Ortega. – Escala [ca. 1:696], 200 varas castellanas [= 24 cm]. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – Indica lindero entre el término del Monasterio de San Jerónimo de Granada y el término del Marques de los Trujillos. – Tabla alfabética para indicar lugares en el mapa.

1 plano : ms., papel ; 50 X 38 cm

Fecha: 17?

Autor: Arenas, Francisco de; Ortega, Juan de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 55

Casa de Juan Clemente Ramírez (Espejo, Córdoba). Planos.

Terreno y casa [y horno] de Don Juan Clemente . – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1767?]

En el plano, rúbrica. – En el margen izquierdo, tabla alfabética para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 5465-4 "El duque de Medinaceli con Monasterio de S. Jerónimo de Valparaíso de Córdoba y consortes, con Juan Clemente Ramírez, cura de la villa de Espejo, por haberle impedido obra nueva", 1763. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 30 X 20 cm

Filigrana: buey y caballero a caballo; E A Bianco

Fecha: 1767

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas en los bordes.

- Grietas, perforaciones, arrugas.

- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media.

- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 56

Casa de Juan Clemente Ramírez (Espejo, Córdoba). Planos.

[Planta general y detalle de nueva obra contigua a la casa de Don Juan Clemente] / Francisco de Aguilar Río y Arriaza. – Escala [ca. 1:300], 24 varas castellanas [= 6,7 cm]. – En la ciudad de Córdoba : [s.n., 1767?]

Incluye declaración manuscrita del maestro albañil Francisco de Aguilar Río y Arriaza. – En la declaración, rúbricas del doctor Francisco Sánchez Navas, Francisco de Aguilar Río y Arriaza y Francisco Vicente de Vargas. – En el margen superior, tabla alfabética para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 5465-4 "El duque de Medinaceli con Monasterio de S. Jerónimo de Valparaíso de Córdoba y consortes, con Juan Clemente Ramírez, cura de la villa de Espejo, por haberle impedido obra nueva", 1763. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 30 X 21 cm

Filigrana: escudos; S B P; Patrone

Fecha: 1767

Autor: Aguilar Río y Arriaza, Francisco

Estado de conservación:

- Pequeñas manchas en los bordes.
- Grietas, perforaciones, dobleces marcados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado bajo peso y secantes humedecidos en agua 25 % y alcohol 75 %.

■ MAPA N° 57

Casa de los herederos de Manuel Rojo y Antonia Labra (Úbeda, Jaén). Planos.

Planta y alzado de los cuartos de medianería de los herederos de D. Manuel Rojo y de Antonia Labra en la Plaza de esta ciudad / [Jose María Armenteros]. – Escala [ca. 1:112], 60 pies castellanos [= 15 cm]. – [Úbeda (Jaén) : s.n., 1804]

Incluye: planta, perfil y sección. – En el margen inferior izquierdo, rúbrica. – Al verso: "Legajo 637 calidad". – Tabla numérica para indicar lugares en los planos. – Pertenece al pleito ARCHGR 24-1 "Antonia Labra, viuda, con Manuel, Ana, Isabel y Catalina Rojo sobre denuncia de nueva obra, impedir con ella las luces en unas ventanas y dar vistas a sus aposentos", 1800-1805. – Mención de responsabilidad tomada del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

3 planos en 1 h. : ms., papel ; 28 X 43 cm

Fecha: 1804

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Perforaciones, dobleces marcados.
- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Eliminación de doblez marcado humedeciendo con agua 25 % y alcohol 75 % y espátula caliente.

■ MAPA N° 58

Marbella (Málaga) (Mina). Planos.

[Plano de una mina en las inmediaciones del rio Verde] / [Joseph Gómez]. – Escala [ca. 1:151], varas [= 0,55]. – [Marbella (Málaga) : s.n., 1758]

Orientado. – Hidrografía. – Dibuja galerías, lucernas, disposición de los ladrillos y terreno excavado. – Dibuja detalle de ladrillos. – En hoja aparte dentro del expediente, tabla alfabética para indicar lugares en el plano. – Elementos decorativos: pitipie decorado en forma de cartela. – Pertenece al expediente ARCHGR 4404-23 "Expte. informativo sobre el descubrimiento de una mina en las inmediaciones del rio Verde (Marbella)", 1758. – Mención de autoridad tomada del expediente. – Mención de fecha tomada del informe del arquitecto inserto en el expediente. 1 plano : ms., papel ; 21 X 29 cm.

Filigrana: escudo coronado con cruz

Fecha: 1758

Autor: Gómez, José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 59

Fuente Obejuna (Córdoba). Parcial. Mapas.

Plano ignografico de la mensura echa para el litigio que siguen Don Felipe Mendoza y Nieto y Don Pedro Morales Pozo, sobre tierras en los sitios de los Leales y Cojos de este término / Manuel de Valcárcel y Quiroga. – Escala [ca. 1:2737], 100 estadales de a doce pies [= 12,2 cm]. – Fuente Obejuna (Córdoba) : [s.n.], 1807

Escala vertical expresada en 10 estadales de a doce pies. – Orientado. – Hidrografía. – En el margen inferior izquierdo, rúbrica. – Al verso: "Fuente Obejuna y Brozas, paño de pintura". – Red de caminos. – Indica linderos. – Tabla numérica

y alfabética para indicar lugares en el mapa.– Pertenece al pleito ARCHGR 5449-8 "Pedro Morales Pozo, vecino de Fuente Obejuna, con Felipe Mendoza Nieto, vecino de Brozas, sobre tierras en el sitio de los Leales", 1807.

1 mapa : ms., papel ; 41 X 30 cm

Filigrana: escudo con racimos; F E B T

Fecha: 1907

Autor: Valcárcel y Quiroga, Manuel de

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Grietas, roces, dobleces marcados.
- Faltas.
- Borrado superficial con goma dura y media.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado bajo peso y secantes humedecidos en agua 25 % y alcohol 75 %.

■ MAPA N° 60

Linares (Jaén). Parcial. Mapas.

[Mapa del camino entre la venta de Linares y el Puerto del Rey, con indicación del antiguo y del nuevo trazado] / [Pedro Gallo]. – Escala indeterminada. – [Linares (Jaén) : s.n., 1707]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – Señala distancias en varas castellanas entre determinados lugares. – Dibuja ventas y castillo. – En el mapa, leyenda explicativa indicando los colores de los caminos. – Tabla alfabética para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: cartela con motivos vegetales abarcando tabla alfabética. – Pertenece al pleito ARCHGR 93-6 "Los concejos de las villas de Vilches y Baños de la Encina con el Alcalde Mayor de Linares sobre la apertura del nuevo camino para la Villa y Corte de Madrid", 1707. – Mención de responsabilidad tomada del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 70 X 57 cm

Fecha: 1707

Autor: Gallo, Pedro

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 61

Cárcel de Cartagena (Murcia). Planos.

Plantas, Perfil y Cortes de la R[ea]l Cársel [sic.] de esta Plaza en las que se manifiesta el estado actual de ella, y el proyecto de la Obra que puede aserse.... / Pedro Sanchez, Juan del Pozo. – Escala [ca. 1:143], 25 varas castellanas [= 14,6 cm]. – Cartagena (Murcia) : [s.n.], 1819

En el margen inferior derecho, leyenda sobre el presupuesto de la obra nueva. – Los trazos en amarillo representan la obra nueva. – Tabla numérica y alfabética para indicar lugares en el plano. – Pertenece al expediente ARCHGR 4314-2/1 "Expte. sobre arreglo de cárceles", 1819.

3 plantas y 1 alzado y secciones en 1 h. : ms., papel ; 47 X 68 cm

Filigrana: escudo con corona y lis; Fellows 1809

Fecha: 1819

Autor: Sánchez, Pedro; Pozo, Juan del

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 62

Fuente de la Higuera (Álora, Málaga). Mapas.

[Plan topográfico de las alteraciones producidas en la fuente de la Higuera y un lavadero en Álora]. – Escala [ca. 1:208, 75], 20 varas [= 8 cm]. – [S.l. : s.n., 1807]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – En el mapa, rúbricas. – Dibuja la fuente y su red de conducciones. – En el pleito, tabla alfabética y numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 1935-1 "Angel García Iñiguez, vecino de Málaga, con el Convento de Franciscanos Recoletos y el Síndico de Álora, sobre el aprovechamiento del agua de la fuente de la Higuera y un lavadero público", 1807-1809. – Mención de fecha tomada del pleito.

4 planos en 1 h. : papel ; 50 X 39 cm

Fecha: 1807

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Manchas de oxidación de parches antiguos no existentes.
- Dobleces marcados.
- Faltas.
- Acidez del papel, pH 5.

Tratamiento de restauración:

- Lavado en agua tibia y fría.
- Blanqueo puntual con hipoclorito sódico al 10 %, de las manchas de óxido.
- Desacidificación con hidróxido cálcico.
- Consolidación con CMC en agua 1 %.
- Secado entre secantes y bajo peso.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado bajo peso y secantes humedecidos en agua.

■ MAPA N° 63

Plano del proyecto de un molino y su cauce : principiado a fabricar por D. Antonio García Torres. – Escala [ca. 1:386], 50 varas castellanas [= 10,8 cm]. – [S.l. : s.n., 18-?]

Inserta: Plano de la obra de la acequia, según su estado en el día, y la que ha de conducir las aguas al molino proyectado. – Escala [ca. 1:331], 40 varas castellanas [= 12,6 cm]. – Incluye: Corte por R.S. y Corte por P.Q. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – Indica linderos. – Dibuja molino, cubo, acueducto y acequia. – Tablas alfabéticas y numéricas para indicar lugares en los mapas.

2 mapas en 1 h. : papel ; 47 X 57 cm

Fecha: 18?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Rasgados, dobleces marcados.
- Papel debilitado por la pérdida del apresto, tiende a absorber la humedad y está alabeado.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Lavado en agua tibia y fría.
- Eliminación de deformaciones.
- Consolidación con CMC en agua 1 %.
- Secado entre secantes y bajo peso.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.

■ MAPA N° 64

Plano del proyecto de un molino y su cauce : principiado a fabricar por D. Antonio García Torres. – Escala [ca. 1:386], 50 varas castellanas [= 10,8 cm]. – [S.l. : s.n., 18-?]

Inserta: Plano de la obra de la acequia, segun su estado en el día, y la que ha de conducir las aguas al molino proyectado. – Escala [ca. 1:331], 40 varas castellanas [= 12,6 cm]. – Incluye: Corte por R.S. y Corte por P.Q. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – Indica linderos. – Dibuja molino, cubo, acueducto y acequia. – Tablas alfabéticas y numéricas para indicar lugares en los mapas.

2 mapas en 1 h. : papel ; 47 X 57 cm

Fecha: 18?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Rasgados, dobleces marcados.
- Papel debilitado por la pérdida del apresto, tiende a absorber la humedad y está alabeado.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Lavado en agua tibia y fría.
- Consolidación con CMC en agua 1 %.
- Secado entre secantes y bajo peso.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.

■ MAPA N° 65

Cañete la Real (Málaga). Parcial. Mapas.

[Plano de deslinde y amojonamiento de las tierras del Patronado que fundó Fernando de Villaseñor en el camino de Cañete la Real a Teba] / Joseph Pesio. – Escala indeterminada. – [Cañete la Real (Málaga) : s.n., 1784]

Relieve representado por montes de perfil. – Vegetación representada. – En el margen izquierdo, firmas de: Joseph Pesio, Thomas Nieto, Miguel Ximenez, Diego Ponce de Leon, Joseph Ponce de Leon, Andres Criado y Joseph Romero y Saavedra, receptor. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 209-1/2 "José y Diego Ponce de Leon con Ambrosio de Tello de Guzmán administrador del Patronato que fundó Fernando de Villaseñor sobre porción de tierra", 1655-1786. – Mención de fecha tomada del pleito. – Marca de agua: escudo con corona y lis; J Kool

1 mapa : ms., papel ; 65 X 68 cm

Filigrana: escudo con corona y lis; J Kool

Fecha: 1782

Autor: Pesio, José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 66

Dehesa de Villaverde (Montoro, Córdoba). Mapas.

[Plano de la dehesa de Villaverde (término de Montoro) y de las aceñas y batanes en el río Guadalquivir]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1736]

1 mapa : ms., tinta y aguada, col. (papel) ; 58 X 90 cm

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Higrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – En el margen inferior derecho, firma de Zerviño, escribano de cámara. –

Al verso, firmas de Antonio de la Cámara y de Nicolás Rodríguez de Xerez. – Red de caminos. – Dibuja castillo y demás edificaciones. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 739-2 "El Monasterio de

S. Jerónimo de Valparaíso de Córdoba y consortes, con el Marqués de Santaella, sobre el uso y posesión de aceñas y batanes en el río Guadalquivir", 1738. – Mención de fecha tomada del pleito

Fecha: 1738

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 67

Abrevadero (Gaucín, Málaga). Mapas.

Paño de Pintura del partido del Abrevadero, Hecho de Orden de la Real Chancillería para el litigio, que siguen los Herederos de Bartolomé González con Bernarda de Salas, vecinos de la Villa de Gauzin. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1782]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – En el margen derecho, firmas de: Diego Agustín López de Toledo, Francisco González Horozco, Salvador de Casas, Fernando Palacio, Juan de Aguilar y Herrera, Agustín Millán y Pedro del Valle. – Red de caminos. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lindes y propietarios. – Pertenece al pleito ARCHGR 2256-8 "Bartolomé González, de Gaucin, con Bernarda de Salas sobre tierras", 1782. - - Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms., papel ; 56 X 88 cm

Fecha: 1782

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 68

Abrevadero (Gaucín, Málaga). Mapas.

Paño de pintura formado, de Orden de la Real Chancillería de la Ciudad de Granada para figurar la zituación de las tierras y Arboles Apeados que poseñen los Herederos de Gaspar Rendon y Bartholome Gonzalez Horosco, Vezinos de la Villa de Gausin . – Escala indeterminada. – Gaucin (Málaga) : [s.n.], 1783

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – En el margen inferior izquierdo, firmas de: Francisco de Paula, Amador Moreno, Fernando Palacio y Herrera, Jose Peinado, y Pedro del Valle. – Red de caminos. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lindes y propietarios. – Pertenece al pleito ARCHGR 2256-8 "Bartolomé González, de Gaucin, con Bernarda de Salas sobre tierras", 1782.

1 mapa : ms., papel ; 59 X 98 cm

Fecha: 1783

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 69

Almuñécar (Granada). Parcial. Mapas.

[Plano del Llano de Almuñécar con explicación gráfica de las tierras en las que se ha introducido Bartolomé García de Atienza] . – Escala indeterminada. – [S.l. : , s.n.], 1754

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Dibuja la torre Sancho y demás edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – Nota explicativa con números indicando lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 2241-2 "Bartolomé García de Atienza con Bernardo de las Rosas sobre las tierras de un prado", 1754. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : tinta y aguada, col. (papel) ; 57 X 80 cm

Fecha: 1754

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 70

Pruna (Sevilla). Parcial. Mapas.

[Paño y mapa hecho a vista de ojos del límite entre los términos de los pueblos de Pruna y Morón de la Frontera] / Manuel Rodríguez, profesor del arte de la pintura ; Diego Linero, agrimensor. – Escala [ca. 1:3.036], 400 varas castellanas [= 11 cm]. – [S.l. : s.n.], 1751

Relieve representado por montes de perfil. – Vegetación representada. – En el margen inferior, leyenda sobre el levantamiento del mapa. – Al verso: "este es el paño de pintura de Osuna, Pruna y Morón". – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Indica linderos y mojones. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. –

Elementos decorativos: escudos de Pruna y Morón; en el cielo, pájaros; en el margen inferior, cartelas con motivos vegetales. – Pertenece al pleito ARCHGR 1959-14 "El Concejo, Justicia y Regimiento de Morón de la Frontera y D. Diego José Barrientos con el Duque de Arcos y Maqueda Nájera y el Concejo de Pruna sobre téminos de ambos pueblos", 1750.

1 plano : ms., tela ; 68 X 84 cm

Fecha: 1751

Autor: Rodríguez, Manuel; Linero, Diego

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 71

Puente Genil (Córdoba). Parcial. Mapas.

[Mapa de las hazas y huertas que se litigan entre la Cuesta de Málaga (Camino de Granada) y la confluencia del río Genil y Rigüelo de las Yeguas en el término de Puente Genil]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Dibuja el puente y demás edificaciones y la noria en el río. – Red de caminos. – Indica linderos. – En cada haza y huerta su número pero no existe tabla.

1 mapa : ms., tela ; 85 X 90 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

- MAPA N° 72

Úbeda (Jaén). Parcial. Mapas.

[Plano de linde de tierras cerca de la confluencia del Guadiana y Guadalquivir en el término de Ubeda, por un pleito entre Luisa de Vargas y Pedro de Lizcano]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n.], 17-?]

Orientado. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa

1 plano : ms., tela ; 70 X 81 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

- MAPA N° 73

Almendralejo (Badajoz). Parcial. Mapas.

[Mapa de propiedades rústicas, que rodean al conjunto de ermitas de la Mesa de Don Pedro y a las Casas principales del Cerro de la Cárcel en el término de Almendralejo] / Josep Medina y Marín. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Relieve representado por montes de perfil. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Al verso, firmas de Pedro Martín Yáñez y Joseph Cobos. – Dibuja ermitas y demás edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos.

1 mapa : ms., tela ; 78 X 123 cm

Fecha: 17?

Autor: Medina y Marín, José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

- MAPA N° 74

El Escobar (Murcia). Parcial. Mapas.

[Mapa de boqueras de riego en una Rambla en un pleito sobre derechos de agua] / L. Carpe, Carlos Ballester. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado por rosa de ocho vientos coronada con lis. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; dirección de la corriente indicada mediante flechas. – Vegetación representada. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el Margen inferior, tabla numérica indicando lugares en el mapa.

1 mapa : ms., papel ; 55 X 40 cm

Fecha: 17?

Autor: Carpe, L.; Ballester, Carlos

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 75

Aljibe de La Rábita (Albayzín, Granada). Croquis.

[Dibujo del aljibe de La Rábita, alcubillas y canalizaciones en las casa y huerto propiedad de Marcos de Carmona Tamariz, en el barrio del Albayzín]. – Escala indeterminada. – Granada : [s.n.], 1624

Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el croquis, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Dibuja alcubillas, canejiles, aljibes y huerto. – Pertenece al legajo ARCHGR 5418-6 "Licencia del Juzgado de Aguas concedida a Marcos de Carmona, vecino del barrio del Albaicín (Granada), para que divida su agua de la del aljibe de La Rábita", 1624. – Se conserva dentro del legajo. – Mención de fecha tomada del legajo.

1 croquis : ms., papel ; 21 X 31 cm

Filigrana: corazón

Fecha: 1624

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 76

Cortijo de la Fuente del Sol (Casapalma, Málaga). Mapas.

[Plano topográfico de las tierras del Cortijo de la Fuente del Sol, en las faldas de la Sierra Gorda] / [Juan López Monzón]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n.], 1802

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativa sobre partes del mismo. – Dibuja cortijo, albercas y canales de riego. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 1439-3 "El Hospital de Sto. Tomás de la ciudad de Málaga, con Francisco Colorado y Diego García, y después la Marquesa de Casajara, Condesa de Casapalma, sobre aprovechamiento de aguas del nacimiento de la Fuente del Sol", 1802. – Se conserva en el fol. 13 de la pieza. – Mención de responsabilidad tomada del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms. papel ; 21 X 29 cm

Fecha: 1802

Autor: López Monzón

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 77

Callejón de la Mula (Almería). Planos.

[Plano del callejón de la Mula en Almería] / [José Puche Perceval]. – Escala indeterminada. – [Almería : s.n., 1823]

Dibuja edificaciones. – Tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 1026-7 "Josef Puche con el Ayuntamiento sobre el despojo del callejón de la Mula", 1823. – Mención de responsabilidad tomada del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 21 X 31 cm

Fecha: 1823

Autor: Puche Perceval, José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 78

Calle del Molino de Aceite (Bonares, Huelva). Planos.

[Plano de propiedades en la calle del Molino de Aceite pertenecientes a varios vecinos de Bonares] / [Ramón Domínguez, José Triburcio]. – Escala [ca. 1:238], en varas [= 2'4 cm]. – [Bonares (Huelva) : s.n., 1780]

En todo el plano, leyendas explicativas con letras sobre cada parte del mismo.
 – El el plano, rúbricas. – Indica linderos. – Pertenece al pleito ARCHGR 1770-12 "José Avilés con José Hernández Pinzón y Gabriel de Avendaño sobre el despojo de una servidumbre", 1779-1780. – Se conserva en el folio nº 17 del pleito. – Menciones de responsabilidad tomada del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 11 X 49 cm

Fecha: 1780

Autor: Domínguez, Ramón; Tiburcio, José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 79

Casas del Ayuntamiento (Cartagena, Murcia). Planos.

[Planta de una construcción en la ciudad de Cartagena] / Francisco de Aguilar.
 – Escala [ca. 1:46,75], 20 palmos [= 9,6 cm]. – cartagena (Murcia) : [s.n.], 1631

En el margen inferior, firmas de Lucas Moreno, escribano, y Ju^o Despin Covacho, regidor. – Pertenece al pleito ARCHGR 8-2 "Lorenzo de Berecossa y el Concejo de la ciudad de Cartagena sobre obras en las casas del ayuntamiento", 1629-1631. – Se conserva en el fol. 24 del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 22 X 29 cm

Fecha: 1631

Autor: Aguilar, Francisco de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 80

Cárcel de Cazorla (Jaén). Planos.

Diseño de la Real Cárcel de Cazorla / [Pedro Manuel de Lezcano]. – Escala indeterminada. – [Cazorla (Jaén) : s.n., 1815]

Orientado . – En hoja aparte, tabla alfabética para indicar lugares en el plano.
 – Pertenece al legajo ARCHGR 4314-2/2 "Expte. sobre arreglo de cárceles", 1815.
 – Se conserva en la pieza perteneciente a Cazorla. – Mención de responsabilidad tomada del legajo. – Mención de fecha tomada del legajo.

1 plano : ms., papel ; 21 X 30 cm

Fecha: 1815

Autor: Lezcano, Pedro Manuel de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 81

Fuente de Santa Quiteria (Jorquera, Albacete). Planos.

Planta del lavadero / hecha por Juan Serrano Talavera, maestro alarife. – Escala indeterminada. – Casas de Ves (Albacete) : [s.n.], 1743

Orientado. – Dibuja red de canalizaciones. – En todo el plano, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Acompaña testimonio y explicación. – Pertenece al pleito ARCHGR 889-11 "El Concejo de la villa de Bex con el de Jorquera sobre la bra de un lavadero en la Fuente de Santa Quiteria", 1743. – Se conserva en la hoja nº 6 de la pieza de Autos y Diligencias Del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : papel ; 31 X 22 cm

Fecha: 1743

Autor: Serrano Talavera, Juan

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 82

Huerta de Aribar (Málaga). Mapas.

[Plano de las huertas y minas de agua de Aribar, en la ciudad de Málaga] / [Joseph de Etayo y Luna]. – Escala indeterminada. – [Málaga : s.n., 1713]

Orientado por rosa de cuatro vientos. – Relieve representado por montes de perfil. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre lugares del mismo. – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – Pertenece al pleito ARCHGR 267-7 "El Convento de Ntra. Sra. de la Victoria, Orden de S. Francisco de Paula, con el concejo de la ciudad de Málaga, sobre perjuicios de una mina de agua en la huerta de Aribar", 1707-1714. – Se conserva en las hojas nº 16-v y 17-r de la pieza 72 fols. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 31 X 41 cm

Filigrana: escudo con corazón

Fecha: 1713

Autor: Etayo y Luna, José de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 83

Cortijo Fontina (Guadix, Granada). Mapas.

[Diseño y pitipié del terreno del Cortijo Fontina entre Guadix, Cúllar, Darro, Píñar e Iznalloz]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Cuadrícula. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Al verso: "Paño de pintura" y cuentas manuscritas. – Dibuja poblaciones, cortijos, molino, torre y cuevas. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica perteneciente a las primeras diligencias del pleito para indicar lugares en el mapa. – En el margen izquierdo, tabla alfabética perteneciente a las segundas diligencias del pleito para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 2277-7 "El Almirante de Aragón con los menores hijos de Antonio Verzosa sobre las tierras del cortijo de Fontina [sic.]"

1 mapa : ms., papel ; 43 X 55 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general.
- Grietas, roces, rasgados.
- Pliegues, dobleces marcados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Eliminación de deformaciones bajo peso y secantes humedecidos en agua 25 % y alcohol 75 %.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 84

Casas de Juan Sánchez Migallón y Alfonso Ventoso (Villanueva de los Infantes, Ciudad Real). Planos.

[Planta y sección de nueva obra entre las casas de Juan Sánchez Migallón y de Alfonso Ventoso] / [Pedro Antonio Rodríguez

de la Cueva]. – Escala indeterminada. – [Villanueva de los Infantes (Ciudad Real) : s.n., 1795]

Escala expresada mediante pitipie de 20, sin determinar el tipo de medida. – Al verso, nota sobre una diligencia del pleito. – En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 2119-9 "Juan Sánchez Migallón, vecino de Villanueva de los Infantes, con Alonso Ventoso, de la misma vecindad, sobre denuncia por nueva obra en unas casas, contra ordenanzas", 1793-1795. – Se conserva en la hoja n° 262 del pleito. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 31 X 40 cm

Filigrana: Cantín y Piñol Alcoy

Fecha: 1795

Autor: Rodríguez de la Cueva, Pedro Antonio

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 85

Dehesa del Montoncillo (Córdoba). Mapas.

[Mapa parcelario de las tierras de las dehesas del Montoncillo y del Guadalbarbo, levantado a petición de Luis Bañuelo Páez y Valenzuela] / Martín López Rubio. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n.], 1721

Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En el margen inferior derecho, leyenda sobre el levantamiento del mapa. – En todo el mapa, leyendas explicativa sobre partes del mismo. – Red de caminos. – Indica linderos. – Pertenece

al legajo ARCHGR 11349-1 "Petición de Leonor de los Ríos de posesión de fincas, veredamientos, patronatos y demás prehemencias en las dehesas del Montoncillo y del Guadalbarbo", 1721.

1 mapa : ms., papel ; 56 X 41 cm

Fecha: 1721

Autor: López Rubio, Martín

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Desgarros, roces,
- Pliegues, dobleces marcados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Lavado en agua 25 % y alcohol 75 %.
- Secado entre secantes y bajo peso.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 86

La Trinidad (Antequera, Málaga). Mapas.

[Mapa parcelario de las tierras comprendidas entre El Haza del Anchar de las de La Trinidad de Lagos, el Batán de Pedro Barrera y la Caserigüela]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Relieve representado por montes de perfil. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos y propiedades.

1 plano : ms., papel ; 62 X 32 cm

Filigrana: triple escudo coronado con cruz

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Adhesivo oxidado, dos parches por detrás.

- Desgarros, dobleces marcados.

- Faltas por bibliófagos.

Tratamiento de restauración:

- Lavado en agua 25 % y alcohol 75 %.

- Secado entre secantes y bajo peso.

- Eliminación de adhesivo antiguo en parchas y pegado con CMC en agua 2 %.

- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 87

Pago de Benipotros (Monteagudo). Mapas.

[Mapa parcelario de las tierras del pago de Benipotros atravesado por la acequia de Casteliches]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía y red de acequias. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el mapa, leyendas explicativas con números y letras sobre cada parte del mismo. – Firma del escribano José Ginestal Ochoa y Cruzat. – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos.

1 mapa : ms., papel, col. ; 29 X 42 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas de humedad.

- Desgarros, grietas, roces, dobleces marcados.

- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Lavado en agua 25 % y alcohol 75 %.

- Secado entre secantes y bajo peso.

- Eliminación del sello de archivo con agua al 25 % y alcohol al 75 %.

- Unión de desgarros con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25511, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C
3m.

■ MAPA N° 88

[Plano de la casa de Juliana Marqués y un corral de Gregorio Monte levantado por el litigio entre ambos]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Escala expresada en 42 varas de ancho y 80 de largo. – Representa acequia.
– Vegetación representada en algunas zonas. – Tabla alfabética y numérica para indicar lugares en el plano.

1 plano : ms., papel, col. ; 36 X 49 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 89

Convento de los Carmelitas Descalzos (Úbeda, Jaén). Iglesia. Planos.

[Planta de la iglesia del convento de los Carmelitas Descalzos de Úbeda] /
Ambrosio de Vico

Escala [ca. 1:131], 51 pies [= 10,8 cm]. – [S.l. : s.n., 1610]

Al verso, leyenda manuscrita con el testimonio de Ambrosio de Vico dando fe del traslado y copia del original, firmado por Luis Cantudo, Antonio del Jesús Padilla, Diego López Alcaraz, alamín, y Juan Gutierrez escribano. – Pertenece al pleito ARCHGR 11184-1 "D. Pedro Afán de Rivera con el covento de los Carmelitas Descalzos de Úbeda sobre el pago de la cantidad señalada para la obra de la capilla mayor de dicho convento", 1609. – Es copia y traslado. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 35 X 42 cm

Fecha: 1609

Autor: Vico, Ambrosio de

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas de óxido.
- Rasgados, perforaciones.
- Dobleces, pliegues, dobleces marcados.

- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 90

Convento de los Carmelitas Descalzos (Úbeda, Jaén). Capilla Mayor . Planos.

Planta de la capilla mayor del convento de los Carmelitas descalzos / Ambrosio de Vico. – Escala [ca. 1:68], 36 pies [= 14,6 cm]. – [S.l. : s.n., 1610]

Firma de Juan Gutierrez, escribano. – Pertenece al pleito ARCHGR 11184-1 "D. Pedro Afán de Rivera con el covento de los Carmelitas Descalzos de Úbeda sobre el pago de la cantidad señalada para la obra de la capilla mayor de dicho convento", 1609. – Título tomado del verso. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 42 X 25 cm

Filigrana: P C

Fecha: 1609

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Desgarros, grietas, roces, dobleces marcados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Lavado en agua 25 % y alcohol 75 %.
- Eliminación del sello de archivo con agua al 25 % y alcohol al 75 %.
- Secado entre secantes y bajo peso.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25511, y CMC en agua 2 %.)
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 91

Bugéjar (Granada). Parcial. Mapas.

[Mapas parcelarios de las tierras de la Merced de Alonso de Buendía en el cortijo de Don Juan o de Buendía en Bugéjar, Puebla de Don Fadrique] / Juan Felipe de Rueda. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1801]

Orientado. – Hidrografía. – Al verso, leyenda Legajo 676 calidad. – Dibuja plantas de edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en los mapas. – Pertenece al pleito ARCHGR 11995-1 "Joaquin Dereihe y Urrutia y Pedro Javier de Vera apoderados de D. Domingo de Buendía con Gregorio Chico de Guzmán por reivindicación de un cuadro de tierras...", 1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

2 mapas en 1 h. : ms., papel, col. ; 60 X 85 cm

Filigrana: escudo y leyenda

Fecha: 1801

Autor: Rueda, Juan Felipe de

Estado de conservación:

- Suciedad general, restos de tierra, manchas de humedad.
- Partes del plano despegadas
- Grietas, arrugas, pliegues, dobleces marcados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Eliminación de restos de tierra con bisturí.
- Eliminación del parche con CMC en agua 2 %.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Unión de las partes separadas con CMC en agua 2 %.

■ MAPA N° 92

Cerro del Faufin. (Dílar, Granada). Mapas.

Diseño del cerro del Faufin y tierras que comprende. – Escala indeterminada. – [S.l : s.n.], 1781

1 mapa : ms., (papel) tinta y aguada, col. ; 21 X 30 cm

Relieve representado por montes de perfil. – Vegetación representada en algunas zonas. – Al verso, leyenda sobre otros cortijos en la jurisdicción de La Zubia. – Dibuja cortijos. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen inferior, tabla numérica y alfabética para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 11197-1 "D. Leocadio Villarroel, vecino de Granada, con Pedro Benitez, que lo es del lugar de Dilar sobre una tierra en el Cerro del Faufin", 1781.

Fecha: 1781

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas.
- Desgarros, grietas.
- Pliegues, dobleces marcados.
- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Elaboración de carpeta de conservación con cartón neutro.

■ MAPA N° 93

Propiedades de Gregorio Maldonado y Francisco Martínez Rosales (Galera, Granada). Planos.

[Plano de las propiedades y casas de Gregorio Maldonado y Francisco Martínez Rosales, en Galera]. – Escala [ca. 1:70], 20 palmos castellanos [= 6 cm]. – [S.l. : s.n.], 1768

En todo el plano, leyendas explicativas con números sobre cada parte del mismo. – Dibuja edificaciones. – Indica linderos

Pertenece al expediente ARCHGR 11398-1 "Compulsa de los autos seguidos entre Francisco Martínez Rosales y Gregorio Maldonado... sobre la pertenencia de un solar", 1768. – Mención de fecha tomada del expediente.

1 plano : ms., papel ; 28 X 39 cm

Filigrana: escudo con caballero y banderas

Fecha: 1768

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas de humedad, sanguina traspasada al resto del plano.

- Desgarros, grietas.

- Pliegues, dobleces marcados.

- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura y media, eliminación de sanguina transferida.

- Lavado en agua fría por capilaridad.

- Secado entre secantes y bajo peso.

- Unión de partes separadas y rasgados con velo tisú y CMC en agua 2 %.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés doble ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua, 90° C 3m.

■ MAPA N° 94

Sotillo del Valle (Aguilar, Córdoba). Mapas.

[Mapa de treinta y dos fanegas de tierras en el Sotillo del Valle y la cañada de las Simas, en Aguilar]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1798-1801]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – En el margen inferior, firmas de Francisco Martín Maldonado, Agustín Durán, Francisco Polonio y José Jiménez. – Dibuja cortijo y pozo. – Red de caminos. – Indica linderos. – Pertenece al pleito ARCHGR 11360-1 " María Teresa Gutiérrez con Juan Vicente Gutiérrez sobre terrenos de varias fincas del vínculo que fundó Antón del Valle Becerril...", 1798-1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms., papel. ; 72 X 38 cm

Filigrana: leyenda ilegible

Fecha: 1798

Autor: desconocido

Estado de conservación:

- Suciedad general.

- Grietas, fisuras, roces, dobleces marcados.

- Pequeñas faltas.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.
- Unión de grietas y fisuras con velo tisú y CMC en agua 2 %.
- Reintegración manual del soporte (Papel japonés ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)
- Unión de partes despegadas con CMC en agua 2 %.
- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C 3m.

■ MAPA N° 95

Mesegueres de los Martínez (Murcia). Parcial. Mapas.

[Mapa de boqueras de recogida de aguas de lluvia para riego en el partido de los Mesegueres]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1750]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; indica boqueras. – En todo el mapa, leyendas explicativa sobre cada parte del mismo. – Red de caminos. – Indica linderos. – Pertenece al pleito ARCHGR 11347-1 " Joseph Meseguer Cayuela con Andrés Joseph Meseguer Ceballos sobre la reposición de unas motas y atochadas para recoger las aguas lluvias...", 1750. – Mención de fecha tomada el pleito. – Marca de agua: flor; C B F

1 mapa : ms., papel; 41 X 59 cm

Filigrana: C B F

Fecha: 1750

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 96

Lújar (Granada). Parcial. Mapas.

[Mapa parcelario de unas tierras en el término de Lújar] / [Lorenzo de Cepeda]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1664]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Pertenece al pleito ARCHGR 11205-1 "Los hijos menores de Antonio Lorenzo, vecino de Lújar, con Pedro Melero, sobre restitución de tierras", 1664.

– Planta remitida por Lorenzo de Cepeda, alcalde mayor de la villa de Orgiva. –
Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms., papel; 42 X 30 cm

Filigrana: triple escudo con corona

Fecha: 1664

Autor: Cepeda, Lorenzo de

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas de humedad.

- Desgarros, roces.

- Pliegues, dobleces marcados.

- Faltas.

Tratamiento de restauración:

- Lavado en agua tibia por capilaridad.

- Consolidación con CMC en agua 1 %.

- Secado entre secantes y bajo peso.

- Reintegración manual del soporte (Papel japonés sencillo ref.: 25517, y CMC en agua 2 %.)

- Alisado bajo peso y secantes humedecidos en agua.

■ MAPA N° 97

Lorca (Murcia). Parcial. Mapas.

Mapa de la mojonera de Lorca y Belez. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Dibuja torres y demás edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen inferior, tabla numérica y alfabética para indicar lugares en el mapa.

1 mapa : ms., papel; 42 X 31 cm

Filigrana: triple escudo coronado con cruz

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 98

Lopera (Jaén) (Hazas). Mapas.

[Diseño para el pleito que siguen Bartolomé Antonio Relaño y Castilla, vecino de la villa de Lopera, con D. Cristóbal Rodríguez Caballero, que lo es de la de Castro del Río, sobre la propiedad y reivindicación de un haza]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Vegetación representada en algunas zonas. – Al verso, firmas de Juan Francisco Bueno, Alonso Adriano Javalera, Juan de Quesada, Bartolomé Antonio Relaño y Castilla, litigante, Pedro Antonio Espinosa, Antonio José Berdejo

Al verso "Escribano de Cámara Casas". – Dibuja el pueblo de Lopera. – Red de caminos. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa.

1 mapa : ms., papel, col. ; 37 X 53 cm

Filigrana: leyenda ilegible

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 99

Casa de Manuel Martínez Escudero (Loja, Granada). Planos.

Fachada y perfil por alzado de las dos cassas reunidas que en el día posee Dn. Manuel Martínez Escudero / Francisco Martínez y Moreno, Alonso Berdejo, Marcos de la Calle, José de la Calle. – Escala [ca. 1:49], 6 baras castellanas [= 10,2 cm]. – [S.l. : s.n., 1801]

En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 11419-1 "D. Manuel Martínez Escudero, con Diego Blázquez sobre propiedad de una cámara en una casa", 1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel, bl. y n. ; 30 X 59 cm

Fecha: 1801

Autor: Martínez y Moreno, Francisco; Berdejo, Alonso; Calle, Marcos de la; Calle, José de la

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 100

Casa de Manuel Martínez Escudero (Loja, Granada). Planos.

Fachada por alzado, y perfil, de la casa existente de Dn. Manuel Martínez Escudero Lindando con Dn. Diego Belazquez [sic.] / Francisco Martínez y Moreno, Alonso Berdejo, Marcos de la Calle, José de la Calle. – Escala [ca. 1:49], 6 varas castellanas [= 10,2 cm]. – [S.l. : s.n., 1801]

1 plano : ms., (papel) tinta y aguada, bl. y n. ; 37 X 75 cm

En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 11419-1 "D. Manuel Martínez Escudero, con Diego Blázquez sobre propiedad de una cámara en una casa", 1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

Fecha: 1801

Autor: Martínez y Moreno, Francisco; Berdejo, Alonso; Calle, Marcos de la; Calle, José de la

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 101

Casa de Diego Blázquez (Loja, Granada). Planos.

Fachada por alzado, y perfil, de la casa existente de Dn. Diego Blazquez y linda con Dn. Manuel Martínez / Francisco Martínez y Moreno, Alonso Berdejo, Marcos de la Calle, José de la Calle. – Escala [ca. 1:49], 6 varas castellanas [= 10,2 cm]. – [S.l. : s.n., 1801]

En el margen derecho, tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 11419-1 "D. Manuel Martínez Escudero, con Diego Blázquez sobre propiedad de una cámara en una casa", 1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel; 37 X 68 cm

Fecha: 1801

Autor: Martínez y Moreno, Francisco; Berdejo, Alonso; Calle, Marcos de la; Calle, José de la

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 102

Casa de Diego Blázquez (Loja, Granada). Planos.

Planta vaxa de la Casa existente, de Dn. Diego Belazquez [sic.], que linda con Dn. Manuel Martinez / Francisco Martinez y Moreno, Alonso Berdejo, Marcos de la Calle, José de la Calle. – Escala [ca. 1:49], 6 baras castellanas [= 10,2 cm]. – [S.l. : s.n., 1801]

En el margen derecho, tabla alfabética para indicar linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 11419-1 "D. Manuel Martinez Escudero, con Diego Blázquez sobre propiedad de una cámara en una casa", 1801. - - Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel; 37 X 64 cm

Fecha: 1801

Autor: Martinez y Moreno, Francisco; Berdejo, Alonso; Calle, Marcos de la; Calle, José de la

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 103

Casa de Manuel Martínez Escudero (Loja, Granada). Planos.

Planta vaxa que tiene en día la cassa existente, de Dn. Manuel Martinez Escudero y linda con Dn. Diego Belazquez [sic.] / Francisco Martinez y Moreno, Alonso Berdejo, Marcos de la Calle, José de la Calle. – Escala [ca. 1:49], 6 baras castellanas [= 10,2 cm]. – [S.l. : s.n., 1801]

En el margen derecho, tabla alfabética para indicar linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 11419-1 "D. Manuel Martinez Escudero, con Diego Blázquez sobre propiedad de una cámara en una casa", 1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel; 37 X 64 cm

Fecha: 1801

Autor: Martinez y Moreno, Francisco; Berdejo, Alonso; Calle, Marcos de la; Calle, José de la

Estado de conservación:

- Suciedad general, manchas marrones.

- Dobleces marcados.

Tratamiento de restauración:

- Borrado superficial con goma dura.

- Alisado en laminadora, pulverizando con agua 25 % y alcohol 75 %, 90° C
3m.

■ MAPA N° 104

Casa de Manuel Martínez Escudero (Loja, Granada). Planos.

Planta vaja antigua que tenían las dos cassas que se reunieron, y es en el dia la que posee Dn. Manuel Martinez. / Francisco Martinez y Moreno, Alonso Berdejo, Marcos de la Calle, José de la Calle. – Escala [ca. 1:49], 6 baras castellanas [= 10,2 cm]. – [S.l. : s.n., 1801]

En el margen derecho, tabla alfabética para indicar linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 11419-1 "D. Manuel Martinez Escudero, con Diego Blázquez sobre propiedad de una cámara en una casa", 1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel; 37 X 64 cm

Fecha: 1801

Autor: Martinez y Moreno, Francisco; Berdejo, Alonso; Calle, Marcos de la; Calle, José de la

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 105

Casa de Manuel Martínez Escudero (Loja, Granada). Planos.

[Plano de las plantas de las casas que poseen Dn. Manuel Martinez y Dn. Diego Blazquez] / Joseph de la Calle, Marcos de la Calle. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1801]

Tabla alfabética para indicar linderos. – Tablas numéricas para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 11419-1 "D. Manuel Martinez Escudero, con Diego Blázquez sobre propiedad de una cámara en una casa", 1801. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel; 59 X 42 cm

Fecha: 1801

Autor: Calle, José de la; Calle, José de la

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 106

Puente sobre el Genil (Loja, Granada). Planos.

[Plano del puente sobre el río Genil a su paso por Loja y de un murallón]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1708?]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – Indica en varas determinados volúmenes del puente. – Señala en varas distancias entre determinados puntos del plano. – Dibuja el pueblo de Loja

Pertenece al pleito ARCHGR 11418-1 "Demanda interpuesta por las Cortes de la Hacienda del comisario Trasierra sobre el murallón que se está haciendo en la Puerta de Don Alvaro contra la Señora Codesa de Huetor", 1708-1709. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 75 X 36 cm

Fecha: 1708

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 107

[Plano de casa y molino de agua en una acequia de riego entre las tierras de Felipa Gómez, Francisco Valcárcel y Benito Miguel]. – Escala [ca. 1:49], pitipie 5 baras, palmos y ttersias castellanas [= 9,9 cm]. – [S.l. : s.n., 17-?]

Hidrografía; red de acequias; dirección de la corriente indicada mediante flecha. – En el margen inferior, rúbricas.

1 plano : ms., papel ; 44 X 62 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 108

Ronda (Málaga) (Viñedos). Mapas.

Perspectiva semiplanica que manifiesta las dos viñas de el litigio, a saber : la de Dn. Miguel de Lerma en campo rosado y la de Dn. Joaquín Ordoñez en campo celeste / por Dn Josef Ramos Guillén. – Escala [ca. 1:1000], 15 varas castellanas [= 7,5 cm]. – Ronda (Málaga) : [s.n.], 1786

Vegetación representada. – Indica límites de la zona representada. – Indica distancias en varas entre determinados puntos del mapa. – Dibuja acueducto. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: cartela con querubines sosteniendo balanza y espada y motivos vegetales enmarcando tabla numérica. – Pertenece al pleito ARCHGR 11417-1 "Joaquín Ordóñez Rendor con Miguel de Lerma sobre servidumbre de una vereda y portillo para las viñas", 1785-1786.

1 mapa : ms., papel; 48 X 60 cm

Fecha: 1786

Autor: Ramos Guillén, José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 109

Pago del pedregal del Genil (Granada). Mapas.

[Mapa parcelario de las tierras entre la acequia Gorda y la del Candil y entre el barranco de la Escaramuza y el Vermejo]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1795]

Orientado. – Hidrografía; dirección de la corriente indicada mediante flechas. – Vegetación representada en algunas zonas. – En el margen inferior, nota explicativa sobre las haciendas que abarca el mapa. – Dibuja edificaciones y portones arquitectónicos en las acequias. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: en el margen superior, lo que parece una rosa de ocho vientos. – Pertenece al pleito ARCHGR 11293-1 "Juan Crisostomo Lozano con el convento y religiosas de Nuestra Señora de Gracia sobre la restitución de una huerta en el pago del pedregal del Genil", 1790-1798. – Mención de fecha tomada del pleito. 1 mapa : ms., papel ; 65 X 44 cm

Filigrana: S P

Fecha: 1795

Autor: desconocido
 Estado de conservación:
 Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 110

Pago del pedregal del Genil (Granada). Mapas.

[Mapa parcelario de las tierras entre la acequia Gorda y la del Candil] / Josefus à Garcia, Academicus Granatensis faciebat

Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1795]

Orientado con rosa de ocho vientos. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – Al verso, "Leg. 985" y cuentas manuscritas. – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 11293-1 "Juan Crisostomo Lozano con el convento y religiosas de Nuestra Señora de Gracia sobre la restitución de una huerta en el pago del pedregal del Genil", 1790-1798. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms., papel; 43 X 59 cm

Filigrana: S P

Fecha: 1795

Autor: García, José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 111

El Romeral (Toledo). Parcial. Mapas.

[Paño de pintura de un mapa de las tierras y haciendas entre el término de El Romeral y el linde con el de Tembleque] / Francisco Herrera, Manuel de Mora]. – Escala indeterminada. – Tembleque (Toledo) : [s.n.], 1773

Orientado. – En el margen inferior, leyenda con una diligencia del receptor. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada uno de los caminos. – En el margen inferior, firmas de Miguel Herrero, Isidro Martín de Almonacid, Juan Alfonso Simon de Ludeña, Francisco Eugenio de Jaen, López Pintado, litigante, Manuel Martinez, receptor. – Al verso, "tasado". – Red de caminos. – En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos:

en las esquinas y el centro, molduras con motivos vegetales. – Pertenece al pleito ARCHGR 10912-1 "El Concejo y vecinos del El Romeral con los de Tembleque sobre lindes", 1770-1775. – Menciones de autoridad tomadas del pleito.

1 mapa : ms., papel) ; 57 X 57 cm

Fecha: 1773

Autor: Herrera, Francisco; Mora, Manuel de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 112

Alguazas (Murcia). Parcial. Mapas.

[Mapa de unas tierras entre las Tierras de Panes y las de los molinos de harina y arroz, en el término de Alguazas]. –Escala [ca. 1:162], 20 varas castellanas [= 10,3 cm]. – [S.l. : s.n., 1784]

Inserta: Ignographica horizontal que representa la Casa Molinos antiguos de Arina y Arroz que posehe el Yttmo. Sor. Obpo. y cavildo de la Sta. Yglesia de Cartaxena en el Termino de Alguazas (3 perfiles) . – Escala indeterminada. – Orientado. – Hidrografia; dirección de la corriente indicada mediante flechas. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Al verso: "Presentado por parte del Marques de Camachos en petizion de 19 de Enero de 1785. Leg. 657 cd.". – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 11540-1 "El Marqués de Camachos contra Juan las Heras sobre las excavaciones de ciertas tierras", 1784. – Mención de fecha tomada de los autos del pleito.

1 mapa : ms., papel; 48 X 65 cm

Fecha: 1784

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 113

Jumilla (Murcia). Parcial. Mapas.

Plan del Molino nuevo de S. Ex[celencia]a y sus Linderos / Ramon Berenguer.
 – Escala [ca. 1:812], 100 varas castellanas [= 15,2 cm]. – Jumilla (Murcia) : [s.n.],
 1803

Inserta: Demostración en Plan Topografico de los dos trozos añadidos uno en cada extremo del ejecutado por dn. Ramon Berenguel, que manifiesta los Molinos llamados Molinillo de la Parra y de Arriva, con sus respectivos cauces y todas las tierras adyacentes, cuya numeración sigue despues del 23, que es el ultimo que contiene el Plan de dho Berenguel . – Escala [ca. 1:812], 100 varas castellanas. – 30 X 43 ; 72 X 88 cm. – Orientado. – Relieve representado por montes de perfil

Hidrografía; red de acequias; dirección de la corriente indicada mediante flechas. – Vegetación representada. – En el margen izquierdo, tres leyendas explicativas sobre diferentes partes del mapa. – Firmas de Francisco Bolarmes, Joseph Gomez, Pedro Sarmiento, Mateo Abellan Lozano y Benito Gomez. – Al verso: "Jumilla", "Leg. 959" y varias rúbricas. – Dibuja plantas de las edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En los márgenes, tablas numéricas para indicar lugares en el mapa.

1 mapa : ms., papel; 54 X 43 cm

Fecha: 1803

Autor: Berenguer, Ramón

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

▪ MAPA N° 114

El Escobar (Murcia). Parcial. Mapas.

[Plano parcelario de las tierras entre el camino que sale del Escobar y va al Camino Real de Cartagena a Orihuela]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el centro, tabla con la relación de propietarios de las heredades.

1 mapa : ms., papel; 48 X 62 cm

Filigrana: leyenda ilegible y escudo con ángel

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 115

[Planta y alzado de casa en la calle Felipe La Cruz] / Pedro Martínez Ratiar. – Escala [ca. 1:152], 51 pies castellanos [= 9,3 cm]. – [S.l. : s.n., 17-?]

Al verso: "Don Antonio María Moreno". – En el margen derecho, tabla numérica para indicar lugares en el plano.

1 planta y alzado : ms., papel ; 49 X 36 cm

Filigrana: perfil de fraile franciscano

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 116

Casapalma (Málaga). Parcial. Mapas.

Plano de las tierras del cortijo de Fuente del Sol y Haza del Estado de Casapalma, que linda con otro cortijo / hecho por Josef Pérez Gil, profesor de albañilería y otros artes. – Escala indeterminada. – Alhaurín (Málaga) : [s.l.], 1804

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Dibuja edificaciones. – Indica linderos. – En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: en el cielo, pájaros; en el margen inferior, figura de un cazador. – Pertenece al pleito ARCHGR 1439-3 "El Hospital de Sto. Tomás de la ciudad de Málaga, con Francisco Colorado y Diego García, y después la Marquesa de Casajara, Condesa de Casapalma, sobre aprovechamiento de aguas del nacimiento de la Fuente del Sol", 1804.

1 mapa : ms., papel ; 66 X 49 cm

Filigrana: leyenda ilegible y escudo

Fecha: 1804

Autor: Pérez Gil, José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 117

Cortijo Tablar (Fonelas, Granada). Mapas.

[Tierras y molino del Cortijo Tablar y el de El Mazmar, en el camino real de Guadix a Jaén]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Dibuja cortijos, molino, torre y cuevas. – Red de caminos. – Indica linderos.

1 mapa : ms., papel ; 49 X 75 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 118

La Albayda (Córdoba) (Huertas y acequia).

[Mapa de las tierras y huertas del Obispo de Córdoba y de Doña Leonor Ponce entre el convento de Arrizafa y el castillo de Albayda]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1619?]

Incluye plano del Convento de Arrizafa. – Escala indeterminada. – Cuadrícula. – Hidrografía; red de acequias. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Al verso: "Manuel Quero", dibuja unos corazones. – Red de caminos. – Indica linderos. – Mención de fecha tomada de un mapa que parece pertenecer al mismo pleito.

1 mapa : ms., papel ; 41 x 56 cm

Fecha: 161?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 119

Casapalma (Málaga). Parcial. Mapas.

[Mapa topográfico de las tierras de la Sierra Gorda y el Cortijo de la Fuente del Sol] / Antonio Recalde, Antonio García Montiel, Antonio de Iglesias. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1806]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 1417-18 "El Hospital de Santo Tomás con la Marquesa de Casajara, Condesa de Casapalma, sobre la propiedad uso y aprovechamiento de las aguas de la fuente del Sol", 1805. 1 mapa : ms., papel ; 41 X 69 cm

Filigrana: escudo con corona; Lerall

Fecha: 1806

Autor: Recalde, Antonio; García Montiel, Antonio; Iglesias, Antonio de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 120

Los Leales (Córdoba). Mapas.

Plan topográfico de las tierras en disputa entre Don Pedro Morales Pozo y Don Felipe de Mendoza en término de Fuenteobejuna, a los pagos de Los Leales y Coxos... en el que se demuestran también las fincas linderas aunque no se han mensurado... / su autor, Pedro Jacobo. – Escala [ca. 1:4700], Pitipié de 100 Estadales de a 4 varas cada uno [= 7,1 cm]. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En el margen izquierdo, dos notas explicativas sobre linderos y dimensiones de la zona representada. – Firmas de Pelayo María Gaitán, Julián Francisco de Leyva, receptor. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tablas alfabéticas y numéricas para indicar lugares en el mapa.

1 mapa : ms., papel ; 40 X 58 cm

Fecha: 17?

Autor: Jacobo, Pedro

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 121

Legueses (Almería). Parcial. Mapas.

Plano proyectado sobre el terreno que se halla en el sitio de Legueses y ymediato à el Molino de la Torre que comprehende... un pedazo de terreno litigioso... [en las tierras de Rafael Marín y Benavides] / Francisco Yribarne. – Escala [ca. 1:1700], 400 varas castellanas [= 19'4 cm]. – Almería : [s.n.], 1772

Inserta cosida al mapa los autos del pleito. – Orientado por rosa de ocho vientos coronada con lis. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografia; red de acequias. – Vegetación representada en algunas zonas. – En el margen derecho, nota explicativa sobre aspectos jurídicos del levantamiento del mapa. – Al verso: "Almería, Leg^o 853 cd.". – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen derecho, tabla numérica y de signos convencionales para indicar lugares en el mapa. – Es copia. 1 mapa : ms., papel ; 48 x 68 cm

Filigrana: escudo con corona y lis; W R

Fecha: 1772

Autor: Yribarne, Francisco

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N^o 122

Calle Juan de las Andas (Cádiz). Planos.

Fachada de todas las casas que contiene la manzana de la calle Juan de las Andas en la ciudad de Cádiz... es el estado actual de la casa de Don Juan Albarez Montáñez que hace esquina y fachada a la... de los Guanteros? – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el plano.

1 plano : ms., papel ; 50 X 39 cm

Filigrana: lis; I A

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N^o 123

[Plano de un molino harinero, sus estancias y canalizaciones de agua] / Miguel Pascan, Miguel Gutiérrez. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Al verso inserta: [Plano de un molino]. – Escala indeterminada. – Hidrografía; red de acequias. – En todo el plano, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo.

1 plano : ms., papel ; 31 X 42 cm

Filigrana: escudo doble

Fecha: 17?

Autor: Pascán, Miguel; Gutiérrez, Miguel

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 124

[Plano de la planta baja de una casa con sus estancias]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

En todo el plano, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – En todo el plano, letras y números remitiendo a una tabla.

1 plano : papel ; 30 X 42 cm

Filigrana: caballero con lanza a caballo y toro

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 125

Pliego (Murcia) (Viñedos y secanos). Mapas.

[Mapa de unos viñedos y unos secanos en el camino entre Pliego y Cartagena, propiedad de Santos Conde y Francisco de Coy]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Al verso: "830 cd.". – Dibuja torre. – Red de caminos. – Indica linderos.

1 mapa : ms., papel; 29 X 43 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 126

Los Teatinos (Jaén). Parcial. Mapas.

Plan demostrativo de la situación de las haciendas que nombran de Teatinos, esta propia de Don Antonio Burruezo y la otra de Don Isidoro Vázquez, formado para mas bien aclarar la disputa que entre estos se contrabiene ante esta Rl. Justicia / Carlos Cayetano Ballester, Josef del Barco y Tomás. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Dibuja casa colegio y balsa. – Indica linderos. – En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el mapa.

1 mapa : ms., papel ; 30 X 33 cm

Fecha: 17?

Autor: Ballester, Carlos Cayetano; Barco y Tomás, José del

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 127

Las Posadas (Córdoba). Parcial. Mapas.

Paño del pleito [por una isla de tierra] entre el Almirante de Aragón y la villa de Las Posadas. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n.], 1739

En hoja aparte, incluye el traslado de las probanzas del pleito. – Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Dibuja la villa de Las Posadas, cortijo y torre de la Estrella y demás edificaciones. – Red de caminos. – Elementos decorativos: en el río, barquilla con remeros. – Mención de fecha tomada del traslado de las probanzas.

1 mapa : tela ; 105 X 130 cm + 1 h. manuscrita

Fecha: 1739

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 128

La Albayda (Córdoba) (Huertas y acequia). Mapas.

[Mapa de las tierras y huertas del convento de Arrizafa entre las del Obispo de Córdoba y de Doña Leonor Ponce, en La Albayda] / [Francisco García, pintor].
– Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1619?]

Incluye plano del Convento de Arrizafa. – Escala indeterminada. – Cuadrícula. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; red de acequias. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Al verso: leyenda del escribano sobre el levantamiento del mapa. – Al verso, firmas de Fray Francisco Vázquez, Francisco García Pérez, Juan Fernán de Calatrava y Martín Fernández de Córdoba. – Red de caminos. – Indica linderos. – Mención de responsabilidad tomada de la leyenda al verso. – Mención de fecha tomada de la leyenda al verso.

1 mapa : ms., papel ; 35 x 95 cm

Fecha: 161?

Autor: García, Francisco

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 129

Demostración de los planos y perfiles de las casas del Sor. Maqués del Saltillo y de Dn Juan Barrientos, y solar litixioso y demás condusentes. – Escala [ca. 1:522], 100 varas castellanas [= 16 cm]. – [S.l. : s.n. :, 17-?]

Orientado. – En todo el plano, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – En el margen izquierdo, rúbricas. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tablas numéricas y alfabéticas para indicar lugares en el plano.

1 plano : ms., papel ; 48 X 65 cm

Filigrana: caballero con montura, lanza y armadura y res

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 130

Colomera (Granada). Parcial. Mapas.

[Mapa de las viñas y hazas de los alrededores de Colomera, con el Río Colomera]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Dibuja el pueblo de Colomera y demás edificaciones. – Indica linderos. – En todo el mapa, números y letras remitiendo a una tabla. – Elementos decorativos: en el margen inferior, cruces gamadas.

1 mapa : ms., papel ; 56 X 70 cm

Filigrana: G B C

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 131

Arroyo del Valle (Málaga). Parcial. Mapas.

Plan topográfico de las acequias procedentes del Arroyo del Valle / levantado por orden de la Real Chancillería de Granada..., Nicolás Garrido. – Escala [ca. 1:2900], 500 varas castellanas [= 14'4 cm]. – Málaga : [s.n.], 1832

Orientado por flecha. – Relieve representado por normales. – Hidrografía; dirección de la corriente indicada mediante flecha; red de acequias. – Vegetación representada. – En el margen derecho, nota explicativa del autor sobre el levantamiento del mapa. – Nota con el valor del mapa (2000 reales de vellón). – Dibuja el Puente del Rey. – Indica linderos

Tablas numéricas de los peritos de las partes en litigio y del de oficio para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 13831-1 "Don Manuel Pacheco con el Marqués de Valdecañas sobre la servidumbre de un acueducto", 1825-18321 mapa : ms., papel ; 62 X 98 cm

Filigrana: escudo; J Honig & Zoonen

Fecha: 1832

Autor: Garrido, Nicolás

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 132

Aliaga (Carboneras, Almería). Mapas.

[Mapa del despoblado y ejido de Aliaga y toda su circunvalación] / Joseph Martín, Matheo López, Nicolás Mayuli de Alois. – Escala [ca. 1:1944], 400 varas de Castilla [= 17'2 cm]. – [S.l. : s.n., 17-?]

Cuadrícula. – Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Al verso: "Carboneras, El Villar de Miaga y Moya" "Leg. 819 c^a". – Dibuja castillo y demás edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar propietarios de las tierras. – En el margen izquierdo, tabla alfabética para indicar lugares en el mapa.

1 mapa : ms., papel ; 91 X 60 cm

Filigrana: escudo con lis; V I

Fecha: 17?

Autor: Martín, José; López, Mateo; Mayuli de Alois, Nicolás

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 133

La Palomera (Rute, Córdoba). Mapas.

Sitios conocidos de que se compone la hacienda y olivares de la huerta Palomera [con el valdío del Lanchar y el castillo de Oja maimón]. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 17-?]

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – En el margen izquierdo, leyenda sobre las diferentes mojoneras expresadas en el mapa. – Al verso, diferentes firmas, cuentas manuscritas y dibujos. – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tabla alfabética para indicar lugares en el mapa.

1 mapa : ms., papel ; 108 X 119 cm

Fecha: 17?

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 134

Casapalma (Málaga). Parcial. Mapas.

Planta llana de las tierras comprensivas al serrado de Casa Palma en el Partido de las Fuentes, puerto de Abulqueria, Saucedillas y Barrancos Blancos, con arreglo al apeo y deslinde hecho en el año de 1743 / José Pérez y Gil. – Escala indeterminada. – [S.l : s.n.], 1805

Abarca los términos de Coín, Alhaurín y Mijas. – Orientado por rosa de dieciséis vientos. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía. – Vegetación representada en algunas zonas. – Al verso: "Casapalma y Coín". – Dibuja edificaciones. – Indica linderos. – Tablas numérica y alfabética para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 10877-1 "La Marquesa de Casajara, Condesa de Casapalma y vecina de Cuzco en América, con la Villa de Coín, sobre reivindicación al mayorazgo de Casapalma de 200 fanegas de tierra", 1805-1807. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms., papel ; 57 X 69 cm

Filigrana: escudos y leyenda ilegible

Fecha: 1805

Autor: Pérez y Gil, José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 135

Calle Corredera (Lorca, Murcia). Planos.

[Alzado del convento de Santa Ana y demás edificios de la calle Corredera y adyacentes en la ciudad de Lorca]. – Escala [ca. 1:160], 40 varas castellanas [= 20'9 cm]. – [S.l. : s.n., 1778]

Orientado. – En todo el plano, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Al verso: "Lorca" "845 cd.". – Red de calles. – En el margen izquierdo, tabla alfabética para indicar lugares en el plano. – Pertenece al pleito ARCHGR 10831-1 "Josef Ruiz con el convento y religiosas de Santa Ana sobre el uso de cierta tienda y sitio para ejercer el oficio de herrero", 1778. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 plano : ms., papel ; 40 X 109 cm

Filigrana: R S

Fecha: 1778

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 136

Pechina (Almería). Parcial. Mapas.

Demostración de las situaciones, linderos, y demás de las haciendas... litigiosas situadas en el lugar de Pechina, con las de sus confines? – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1784]

Hidrografía. – Vegetación representada. – En todo el mapa y el margen izquierdo, leyendas explicativas sobre cada parte del mismo. – Dibuja cortijo. – Indica linderos. – Pertenece al pleito ARCHGR 2306-13 "Juan Gonzáles con Manuel Calafat sobre pretender éste la restitución de diez taullas...", 1784. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms., papel ; 30 X 41 cm

Filigrana: S P

Fecha: 1784

Autor: desconocido

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 137

La Solana (Ciudad Real). Mapas.

Plan demostrativo de las entradas a eredas [sic.] que se litigan por Aquilino García de Donas y Antonio García de Thebar / por Juan García Dorado, José García Parral, Fermín José Cortés. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n.], 1795

Orientado por rosa de ocho vientos. – Vegetación representada en algunas zonas. – En la cartela, firma de Francisco García Guerra, receptor. – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Elementos decorativos: cartela con motivos vegetales enmarcando mención de responsabilidad. – Pertenece al pleito ARCHGR-2365-2 entre Aquilino García de Donas y Antonio García de Tevar por la servidumbre de una vereda en unos olivares entre La Solana y el Chaparral, 1792-1795. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms., papel ; 35 X 45 cm

Filigrana: escudo con motivos vegetales

Fecha: 1795

Autor: García Dorado, Juan; García Parral, José; Cortés, Fermín José

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 138

Puebla de Don Fadrique (Granada). Parcial. Mapas.

[Mapa de unas tierras en la Puebla de Don Fadrique] / Mateo Zambudio. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n., 1803]

Orientado. – Hidrografía; red de acequias. – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 2371-1 " Don Pedro José Dato Pedriñán apoderado de Don Pedro Martínez Fernández, en representación de Doña María Josefa Dato Pedriñán con Don José de Huertes Tenorio... sobre la propiedad de cierta porción de tierras...", 1803-1808. – Se conserva en el folio 103 de la pieza. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : papel ; 20 X 20 cm

Fecha: 1803

Autor: Zambudio, Mateo

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 139

Puebla de Don Fadrique (Granada). Parcial. Mapas.

[Paño de pintura de unas tierras en litigio en la Puebla de Don Fadrique] / Antonio Bolea y González. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n.], 1802

1 mapa : tinta, col (papel) ; 31 X 40 cm

Orientado por rosa de rosa de ocho vientos. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; red de acequias. – Vegetación representada en algunas zonas. – Al verso: "Yo el infraescrito escribano en virtud de lo mandado en el auto asesorado..." . – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen inferior, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 2371-1 " Don Pedro José Dato Pedriñán apoderado de Don Pedro

Martínez Fernández, en representación de Doña María Josefa Dato Pedriñán con Don José de Huertes Tenorio... sobre la propiedad de cierta porción de tierras...", 1801-1808. – Se conserva en el folio 266 de la pieza. – Mención de fecha tomada de la nota al verso.

1 mapa : papel ; 31 X 40 cm

Filigrana: escudo; Alcoy

Fecha: 1802

Autor: Bolea y González, Antonio

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 140

Puebla de Don Fadrique (Granada). Parcial. Mapas.

[Plan de unas tierras en litigio en la Puebla de Don Fadrique] / Antonio Bolea y González. – Escala indeterminada. – [S.l. : s.n.], 1802

Orientado. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; red de acequias. – Vegetación representada en algunas zonas. – En todo el mapa, leyendas explicativas sobre partes del mismo. – Rúbrica de Tenorio. – Dibuja edificaciones. – Red de caminos. – Indica linderos. – En el margen izquierdo, tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 2371-1 " Don Pedro José Dato Pedriñán apoderado de Don Pedro Martínez Fernández, en representación de Doña María Josefa Dato Pedriñán con Don José de Huertes Tenorio... sobre la propiedad de cierta porción de tierras...", 1801-1808. – Se conserva en el folio 285 de la pieza. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : papel ; 36 X 47 cm

Fecha: 1802

Autor: Bolea y González, Antonio

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

■ MAPA N° 141

Jerez de la Frontera (Cádiz) (Viñedo y Olivar). Mapa.

[Mapa de un viñedo, un olivar y las acequias entre los mismos, entre la higuera de Cantarranas y la cañada de Mari Hernández, en el camino entre Jerez y

Sanlúcar] [Material cartográfico] / Flores. – Escala indeterminada. – [Jerez de la Frontera (Cádiz) : s.n., 1762]

Hidrografía; red de acequias. – Vegetación representada. – Dibuja pozo y viviendas. – Red de caminos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR 2400-19 "Andrés Argomedo y Velasco con Tomás Mures sobre el taponamiento de un portillo", 1762. – Mención de fecha tomada del pleito.

1 mapa : ms., papel, B ; 50 X 65 cm.

Fecha: 1762

Autor: Flores

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

▪ MAPA N° 142

Rambla de Gérgal (Alhabia, Almería). Mapas.

Plano ò paño de pintura, que... se ha formado con àrreglo à mensura, de los terrenos... [de la rambla de Gérgal, entre Alhabia y Alhama la Seca] / Francisco Yribarne Quesada. – Escala [ca. 1:1000], 100 varas castellanas [= 8'3 cm]. – Alhabia (Almería) : s.n., 1803

Orientado por rosa de cuatro vientos coronada con lis. – Relieve representado por montes de perfil. – Hidrografía; red de acequias. – Vegetación representada en algunas zonas. – En el margen inferior, nota explicativa sobre los colores usados para representar lugares. – Indica linderos. – Tabla numérica para indicar lugares en el mapa. – Pertenece al pleito ARCHGR-2347-1 "Alejandro Cantón y consortes con Manuel López Rodríguez sobre la pertenencia de un pago de hacienda", 1803.

1 mapa : ms., papel ; 35 X 103 cm

Filigrana: escudo e iniciales

Fecha: 1803

Autor: Yribarne Quesada, Francisco

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

▪ MAPA N° 143

Convento de la Encarnación (Granada). Planos.

Planta y montea del convento de las monjas de la Encarnación y pared de medianería de la casa de Don Luis de Godoy [Material cartográfico] / Miguel de Meléndez. – Escala de la planta [ca. 1:61], 10 varas [= 13'5 cm]. – [S.l. : s.n., 16-?] Incluye alzados del convento y de la casa de Luis de Godoy. – Orientado. – Al verso, "planta hecha por Miguel de Meléndez, alarife nombrado por Don Luis de Godoy". – En el margen inferior derecho, tabla alfabética y numérica para indicar lugares en el plano.– Pertenece al pleito ARCHGR 1516-11.

1 plano : ms., papel ; 88 X 54 cm

Fecha: 16?

Autor: Meléndez, Miguel de

Estado de conservación:

Tratamiento de restauración:

Capítulo 12

Anexo III. Colección de pergaminos del Archivo Histórico de la Diputación de Granada

Las unidades documentales han sido signaturadas con numeración otorgada en el Archivo Histórico de la Diputación Provincial de Granada.

La descripción a nivel de colección se ha realizado con la ayuda de Pilar Parra Directora del Archivo Histórico de la Diputación Provincial de Granada.

CRITERIOS DE DESCRIPCIÓN

Número de referencia en el que están catalogados

Título

Fecha

Dimensiones

Espesor del pergamino

Sello

Estado de conservación

Tratamientos de restauración

■ **NÚMERO DE REFERENCIA: AR.D.GR.1**

Título: «Joanes Baptista Remboldus juris...».

Fecha: siglo XVI

Dimensiones: 246x354 mm.

Espesor del pergamino: [0,18 a 0,32 mm]

Sello: perdido, se conserva la cuerda.

Estado de conservación:

- Manchas de humedad
- Problemas de adhesión de las tintas

Tratamiento de restauración:

- Desmontaje de cordelería.
- Fijación de tintas con Paraloid® B-72 en acetona al 20 % aplicado con pincel.
- Limpieza mecánica por medio de gomas de diferente dureza y bisturí.
- Limpieza con disolventes agua:alcohol, 25:75 (v/v) aplicada por capilaridad e hisopo.
- Estiramiento y la eliminación de arrugas.
- Hidratación mediante brocha de agua:alcohol:glicina, 15:70:15 (v/v/v).
- Secado bajo peso controlado y posteriormente prensa.
- Eliminación de sello de color azul del archivo de la Diputación Provincial de Granada por medio de lápiz goma, bisturí y agua:alcohol, 25:75 (v/v).

■ **NÚMERO DE REFERENCIA: AR.D.GR.2**

Título: «Serenissimus et catholicus principi et d. dno philippo ab austria...».

Fecha: Siglo XVI

Dimensiones: 274x154 mm.

Espesor del pergamino: [0,15 a 0,28 mm]

Sello: no posee.

Estado de conservación:

- Pliegues,
- Ataque biológico con pérdida de soporte.
- Pudrición del pergamino.
- Suciedad superficial.
- Faltas en los elementos sustentados

Tratamiento de restauración:

- Desmontaje de cordelería.
- Limpieza mecánica por medio de gomas de diferente dureza y bisturí.

- Limpieza con disolventes agua:alcohol, 25:75 (v/v) aplicada por capilaridad aprovechando la humectación del proceso de limpieza para el estiramiento y la eliminación de arrugas.

- Secado bajo peso controlado y posteriormente prensa.

- Eliminación de sello de color azul del archivo de la Diputación Provincial de Granada por medio de lápiz goma, bisturí y agua:alcohol, 25:75 (v/v).

- Reintegración manual del soporte perdido con papel japonés y utilizando como adhesivo CMC + PVA y CMC + Primal® AC-33, ambas en proporción 10:1.

■ **NÚMERO DE REFERENCIA: AR.D.GR.3**

Título: «Aquí se contiene la gracia que hizo su santidad el papa Pío quince al hermano fray Sebastián (Axie?) para que traxere aeste hospital de nro. pº. Juan de Dios de Granada unas reliquias (d)el bien aventurado San Zenon Anastasio y vinvencio a seys de enero de 1572 sacaron de una capilla de Santa María de escala (cexi) del Monasterio de San Atanasio de la orden cisterciensi donde estan las reliquias de S. Zenon Anastasio y Vincencio y sus compañeros que fu(er)on t(odos) 10023 mártires celebrese su fiesta en Roma a 22 de enero».

Fecha: 6 de enero de 1572.

Dimensiones: 633x394 mm (sin abrir).

Espesor del pergamino: [0,16 a 0,26 mm]

Sello: de plomo y cera.

Estado de conservación:

- Soporte deshidratado, con la consecuente rigidez.

- Faltas en los pliegues.

- Ataque de insectos bibliofagos.

Tratamiento de restauración:

- Limpieza con goma en polvo en el anverso y en el reverso con bisturí y con disolventes utilizando agua:alcohol, 25:75 (v/v) aplicado con hisopo.

- Humectación con agua y alcohol las zonas de pliegue aplicando peso controlado e introduciéndolo en la prensa dejando el sello y la cordelería fuera.

- Eliminación de sello de color azul del archivo de la Diputación Provincial de Granada por medio de lápiz goma, bisturí y agua:alcohol, 25:75 (v/v).

- Reintegración del soporte con papel japonés y CMC + PVA (10:1).

- Reintegración cromática de algunos injertos con lápices acuarelables.

■ NÚMERO DE REFERENCIA: AR.D.GR.4

Título: «Indulgencia concedida (...ilegible...) hospital de Granada el día de Nra. Sra. de la Asuncion».

Fecha: siglo XVI

Dimensiones: 752x486 mm.

Espesor del pergamino: [0,25 a 0,40 mm]

Sello: se conserva la parte metálica y algunos restos de cera. Por la forma se puede llegar a la conclusión que es un sello papal.

Estado de conservación:

- Suciedad superficial
- Roturas limpias en las esquinas y en los pliegues.
- Faltas de pigmento en la orla.

Tratamiento de restauración:

- Fijación de tintas con Hidroxipropilcelulosa aplicado con pincel.
- Limpieza mecánica por medio de gomas de diferente dureza y bisturí.
- Limpieza con disolventes agua:alcohol, 25:75 (v/v) aplicado por capilaridad e hisopo. Se aprovecha la humectación del proceso de limpieza para el estiramiento y la eliminación de arrugas.

- Hidratación mediante brocha de agua:alcohol:glicina, 15:70:15 (v/v/v).

- Secado bajo peso controlado y posteriormente prensa.

- Eliminación de sello de color azul del archivo de la Diputación Provincial de Granada por medio de lápiz goma, bisturí y agua:alcohol, 25:75 (v/v).

■ NÚMERO DE REFERENCIA: AR.D.GR.5

Título: « En la villa de Montefrío en veinte cinco dias del mes de junio de mil quinientos treinta años antel honrado señor Juan Perez de...».

Fecha: 25 de junio de 1530.

Dimensiones: 450x339 mm.

Espesor: [0,25 a 0,45 mm]

Sello: no posee

Estado de conservación:

- Suciedad generalizada.
- Manchas concretas que afectan al texto, manchas de oxidación.
- Roturas.

- Pérdida de consistencia.
- Manchas de humedad en los bordes.
- Empaldecimiento de tintas en la última cara del bifolio.

Tratamiento de restauración:

- Fijación de tintas con Hidroxipropilcelulosa.
- Limpieza mecánica con gomas de diferente dureza y bisturí. Limpieza por capilaridad e hisopo con disolvente: agua:alcohol, 25:75 (v/v). La humectación se aprovecha para el estiramiento del documento y la recuperación de la forma en las zona del margen izquierdo.
- Reintegración manual con papel japonés y CMC + Primal® AC-33 en proporción 10:1.
- Alisado y secado: se aplica masaje al pergamino en las zonas más deterioradas por su falta de flexibilidad y posteriormente secado final bajo peso controlado.
- Reintegración con lápices acuarelables.

▪ **NÚMERO DE REFERENCIA: AR.D.GR.6**

Título: «Testamento de Domingo Bendito, de la casa de San Juan de Dios de Granada, vecino de viñas hacia Valencia y Aragón».

Fecha: 4 de febrero de 1567.

Dimensiones: 520x440 mm.

Espesor del pergamino: [0,22 a 1,40 mm]

Sello: de placa.

Estado de conservación:

- Suciedad superficial concentrada sobretodo en las zonas de pliegue y en las caras más expuestas.
- Roturas con pérdida de soporte en las zonas de los pliegues.

Tratamiento de restauración:

- Limpieza mecánica por medio de gomas de diferente dureza y bisturí. Limpieza con disolventes agua:alcohol, 25:75 (v/v) aplicada por capilaridad aprovechando la humectación del proceso de limpieza para el estiramiento y la eliminación de arrugas.
- Hidratación mediante brocha con agua:alcohol:glicina, 15:70:15 (v/v/v).
- Secado bajo peso controlado y posteriormente prensado, siempre dejando libre la zona del sello de placa.

- Eliminación de sello de color azul del archivo de la Diputación Provincial de Granada por medio de lápiz goma, bisturí y agua:alcohol, 25:75 (v/v).
- Reintegración manual del soporte perdido con papel japonés y CMC + PVA en proporción 10:1.

■ **NÚMERO DE REFERENCIA: AR.D.GR.7**

Título: «Antonius Maria, Tituli S. Maria de Pace SER presbyter cardenales SALVIATUS // Bula de las indulgencias que se ganan en la capilla...».

Fecha: 15 de septiembre de 1587.

Dimensiones: 703x523 mm (doblez inferior de 42 mm).

Espesor: [0,27 a0,49 mm]

Sello: existen evidencias de un sello pendiente por las perforaciones. Estado de conservación:

- Suciedad superficial.
- Pérdida de soporte causado por ataque biológico localizado en las zonas de pliegue.
- Pérdida de grafía agravada en el dorado y policromía de la orla decorativa.
- Deterioro en esquinas: cortes limpios, perforaciones.
- Manchas localizadas.
- Restos de adhesivo en parte posterior y en esquinas, posiblemente como restos de un montaje anterior.

Tratamiento de restauración:

- Fijación de tintas de la orla decorativa con Paraloid® B-72 en acetona al 20 % aplicado con pincel
- Limpieza mecánica por medio de gomas de diferente dureza y bisturí. Limpieza con disolventes agua:alcohol, 25:75 (v/v) aplicada por capilaridad e hisopo. Se aprovecha la humectación del proceso de limpieza para el estiramiento y la eliminación de arrugas.
- Hidratación mediante brocha con agua:alcohol:glicina, 15:70:15 (v/v/v).
- Secado bajo peso controlado y posteriormente prensa.
- Eliminación de sello de color azul del archivo de la Diputación Provincial de Granada por medio de lápiz goma, bisturí y agua:alcohol, 25:75 (v/v).
- Reintegración manual del soporte perdido con papel japonés y CMC + PVA en proporción 10:1.

Capítulo 13

Anexo IV. Colección de libros árabes del Archivo de la Abadía del Sacromonte de Granada

La Colección no cuenta con ordenación específica. Las unidades documentales han sido signaturadas según...

La descripción a nivel de colección se ha realizado con la ayuda del historiador del arte y restaurador Javier Bueno Vargas, el abad Don Vicente, archivero de la Abadía del Sacromonte.

La descripción de las unidades documentales se ha realizado con la ayuda de la restauradora Teresa Espejo Arias de la Universidad de Granada, y Juan Pablo Arias Torres de la Universidad de Málaga.

La descripción del estado de conservación y los tratamientos de restauración se han realizado en el Instituto de Patrimonio Histórico Español (IPHE).

Para la documentación fotográfica se han utilizado las imágenes realizadas por Domingo Campillo.

CRITERIOS DE DESCRIPCIÓN

Para la descripción de las unidades documentales de la colección se ha seguido el siguiente orden:

Número de orden en el que están catalogados

Descripción del contenido

Material y dimensiones

Filigrana
Fecha
Estado de conservación
Tratamientos de restauración
DESCRIPCIÓN

■ **Nº de registro: 1**

Localización: 582 h. / 1187 c.

Cubierta: contemporánea. Encuadernación de conservación, sencilla, de cartera.

Revestimiento: Piel

Decoración: No presenta

Cuerpo

Papel: De trapos

Filigrana: No presenta

Estado de conservación: Cuerpo: tras la restauración efectuada en el IPHE destacar la limpieza, consolidación del soporte, reparación de rotos y elaboración de injertos con lo que se ha devuelto la funcionalidad perdida al documento resaltando sus valores estéticos.

■ **Nº de registro: 2**

Localización: 399 h. / 1008 c.

Cubierta: Reencuadernado, presenta restos de una encuadernación anterior.

Revestimiento: Piel

Decoración: no presenta

Cuerpo

Papel: de trapos. Lino

Filigrana: no presenta

Estado de conservación: Cubierta: reencuadernado en época posterior utilizando los restos de la encuadernación original, posiblemente de cartera, de la que conservaba únicamente la tapa posterior de madera y una pieza de tela azul, reutilizada como revestimiento de la contratapa. Presentaba un avanzado estado de deterioro. La piel estaba sucia, deshidratada y presentaba faltas y alteraciones importantes.

Cuerpo: Descosido aunque con restos de hilo original. El soporte estaba débil, sucio y oscurecido con signos evidentes de alteración por efecto de la humedad. Faltas, roturas, dobleces y arrugas. Presencia de infección biológica por bacterias y hongos. Eran muy numerosas las manchas y las alteraciones de tipo mecánico que se aprecian, sobre todo, en la zona del lomo, donde casi se ha perdido la agrupación de los folios en cuadernillos.

■ **Nº de registro: 3**

Localización: Sin determinar

Cubierta: No tiene. Por las guardas, parece que estuvo reencuadernado en época posterior, ya que hay presencia de filigrana en el papel de las mismas, más fino y homogéneo que el que constituye el cuerpo del libro, con un espesor de 0.15 mm aproximadamente. Incorpora lo que pudieran ser dos árboles en el interior de un círculo rematado por un motivo vegetal

Revestimiento

Decoración

Cuerpo

Papel: De trapos. Lino

Filigrana: no presenta

Estado de conservación: Cuerpo: Destaca la suciedad generalizada, las manchas de humedad y la presencia de bacterias y hongos.

■ **Nº de registro: 4**

Localización: Por determinar

Cubierta: Carpeta realizada con el fin de conservar el cuerpo del libro

Revestimiento: Piel

Decoración: Línea que recorre el perímetro del revestimiento

Cuerpo

Papel: de trapos. Lino con presencia de cáñamo

Filigrana: Corona con tres florones y dos medios rematada por una M.

Estado de conservación: Cuerpo: Descosido, presenta numerosas faltas, roces, cortes y desgarros que se localizan en la zona de los cortes y, sobre todo, en la esquina superior izquierda. Las alteraciones más importantes tienen su origen en la acción de la humedad y los microorganismos, mucho más acentuada en la zona

interna de los cuadernillos y en los bordes. Es igualmente apreciable el amarilleamiento del soporte y suciedad generalizada o en forma de manchas puntuales.

■ **Nº de registro: 5**

Localización: Sin determinar

Cubierta: Reencuadernado. Encuadernación flexible, con pasadas de los nervios al pergamino abriéndose en V en la tapa y contratapa para adherirse por el interior al revestimiento.

Revestimiento: Pergamino

Decoración: No presenta

Cuerpo

Papel: de trapos. Lino

Filigrana: no se aprecia

Estado de conservación:

Cubierta: Atacado por roedores en la zona del lomo. Suciedad, alabeo, deformaciones y deshidratación.

Cuerpo: Presenta manchas de humedad, alteración que, en combinación con una acción biológica, ha producido la destrucción del margen interior de todos los folios. Dobleces, arrugas, pliegues, faltas, etc. Las cabezadas aparecen en el pie en buen estado mientras que la de la cabezada se encuentra fragmentada y en avanzado estado de deterioro. Es de destacar la presencia de parches de papel verjurado sobre los que se ha reescrito y completado el texto.

■ **Nº de registro: 6**

Localización: Sin determinar

Cubierta: No existe cubierta original. En la actualidad presenta una carpeta con solapas cuyo tamaño es inferior al del documento que contiene.

Revestimiento: piel gofrada

Decoración: Greca alrededor del perímetro de las tapas y florón central

Cuerpo

Papel: de trapos. Lino con presencia de cáñamo

Filigrana: no se observa

Estado de conservación:

Cubierta: El estado de conservación de la carpeta es malo, sobre todo en el interior donde el papel presenta numerosas degradaciones consecuencia de alteraciones del tipo físico mecánico.

Cuerpo: En avanzado estado de deterioro, el cuerpo no conserva su estructura original. Deshechos los cuadernillos, los folios sueltos se intercalan entre hojas de cuaderno, de manufactura industrial y pH ácido. Entre los deterioros más importantes destaca la desnaturalización de la celulosa, la solubilización de las tintas, de los agentes encolantes y de los aprestos, así como el hinchamiento de las fibras y los daños producidos por la acción prolongada de bacterias y hongos. Todo ello dificulta la manipulación del documento y hace que el texto se encuentre en un estado de práctica ilegibilidad. El actual modo de almacenaje no favorece su conservación.

■ **Nº de registro: 7**

Localización: sin determinar

Cubierta:

Revestimiento:

Decoración

Cuerpo:

Papel: De trapos. Lino

Filigrana: no presenta

Estado de conservación:

Cuerpo: En muy mal estado. Papel con pérdida de apresto y exfoliación aunque mantiene la estructura en cuadernillos. Presenta intervenciones destinadas a la reparación de roturas que consisten en el encolado de papeles diversos sobre la superficie del papel y del texto. Entre los daños que presenta destaca la acción de microorganismos, más evidente en el margen interno e inferior de los folios, lo que implica que gran parte del texto se haya perdido y sea difícil su lectura.

■ **Nº de registro: 8**

Localización: 993 h./1585 c.

Cubierta: Original. Encuadernación de cartera, ha perdido la solapa.

Revestimiento: Piel gofrada

Decoración: Doble línea y florón central.

Cuerpo:

Papel: De trapos. Lino

Filigrana: Representa un círculo (la esfera), sin ornamento y atravesado diametralmente por uno de los corondeles, y localizado en el centro del cuadernillo.

Estado de conservación:

Cubierta: Se encuentra desprendida, reseca, con roturas importantes en la zona de las bisagras así como importantes roces, suciedad, etc.

Cuerpo: Descosido, con alteraciones producidas por la humedad y signos de ataque de hongos a la vez que gran parte de los folios aparecen pegados unos a otros formando un bloque lo que ha provocado, en algún intento por separarlos faltas y roturas importantes en la zona tanto de la cabeza como del pie del libro. Las degradaciones más importantes se localizan en el ángulo inferior izquierdo y en la zona de los cortes.

▪ **Nº de registro:** 9

Localización: sin determinar

Cubierta: Original: Encuadernación de cartera

Revestimiento: piel gofrada

Decoración: Enmarcado en las tapas compuesto por dos triples líneas entre las cuales se ha realizado una greca. Completa la decoración un florón central con motivos vegetales y esquinas, también de tipo vegetal.

Cuerpo

Papel: De trapos. Dos tipos de papel, para las guardas y el cuerpo. Éste último, lino con presencia de cáñamo.

Filigrana: En el cuerpo aparece una mano extendida con la estrella situada en el centro del bifolio muy evidente sobre todo en los últimos folios. En las guardas la filigrana es distinta a la del cuerpo del libro diferenciándose además la que aparece en la guarda principal con la del final.

Estado de conservación:

Cubierta: Necesita reparaciones puntuales en la zona de la unión con la solapa y en las bisagras por encontrarse fragmentada.

Cuerpo: Aceptable estado de conservación aunque presenta un amarilleamiento generalizado, roturas y deformaciones puntuales así como manchas superficiales, a la vez que posee refuerzos interiores con el objeto de formar los cuadernillos.

■ **Nº de registro: 10**

Localización: Sin determinar

Cubierta: contemporánea, de conservación, de cartera.

Revestimiento: piel

Decoración: línea dorada bordeando la tapa

Cuerpo

Papel: De trapos

Filigrana: no se aprecia

Estado de conservación:

Cuerpo: Restaurado en el IPHE mediante los siguientes tratamientos: limpieza, consolidación, fijación de tintas y reintegraciones mecánicas del soporte.

■ **Nº de registro: 11**

Localización: 785 h./1383 c.

Cubierta: Reencuadernado. Semiflexible

Revestimiento: pergamino

Decoración: No presenta

Cuerpo

Papel: De trapos. Lino con presencia de cáñamo

Filigrana: Representa el monte o las tres montañas rematadas por una línea perpendicular al relieve central y, en algún caso, por lo que pudiera ser una media luna. En las guardas, posiblemente añadidas durante el proceso de reencuadernación, se presenta una cruz latina con las iniciales de lo que pudiera ser el molino papelero en el interior de un círculo o contorno en cuya base son manifiestas las letras GRA enlazadas, lo que nos pudiera remitir a la ciudad de Granada.

Estado de conservación:

Cubierta: Falta parte del lomo

Cuerpo: Se encuentra en muy mal estado, sobre todo en la zona del lomo donde se presenta gravemente mutilado por acción biológica. Se evidencian intervenciones posteriores en forma de parches, así como los efectos producidos por la humedad y la acción de bacterias y hongos.

■ **Nº de registro: 12**

Localización: 855 h./ 1451 c.

Cubierta: Reencuadernado. Encuadernación sensible

Revestimiento: Pergamino

Decoración: No presenta

Cuerpo

Papel: De trapos. Lino con presencia de cáñamo

Filigrana: Aparecen tres filigranas diferentes. La primera es 'el carro'. La segunda es una columna de trazo esquemático. La tercera es una tijera. En las guardas se representa una cruz latina en el interior de un círculo o contorno en cuya base se lee AG.

Estado de conservación

Cubierta: Faltas importantes en el lomo.

Cuerpo: Cabezadas en mal estado. El soporte, aparentemente fuerte, presenta, como principal alteración, faltas y roturas producidas por humedad, localizadas en la zona del lomo.

■ **Nº de registro: 13**

Localización: Sin determinar.

Cubierta: Reencuadernado. Encuadernación flexible

Revestimiento: Pergamino

Decoración: No presenta

Cuerpo

Papel: De trapos. Lino con presencia de cáñamo

Filigrana: Mano extendida con flor

Estado de conservación:

Cubierta: Falta el lomo y la solapa. Presenta inscripciones en su parte interna y externa. Entre las principales alteraciones destacan depósitos generalizados de suciedad, manchas, arrugas, dobleces, rajaduras, deshidratación, etc.

Cuerpo: Cuadernillos muy deteriorados, sobre todo los primeros y los últimos. El texto es legible a pesar de las grandes manchas de humedad apreciables en el soporte, las faltas, dobleces, signos de ataque de insectos y microorganismos y los vestigios intervenciones anteriores tales como parches o charnelas de unión para formar los cuadernillos.

■ **Nº de registro: 14**

Localización: 630 h./ 1234 c.

Cubierta: Original. Tipo mudéjar

Revestimiento: Piel gofrada

Decoración

Cuerpo

Papel: De trapos, fibra de lino

Filigrana: No presenta

Estado de conservación

Cubierta: Ha perdido la solapa, y entre las principales degradaciones destaca una fuerte deshidratación, suciedad generalizada, faltas en las cofias y la zona de los nervios, etc.

Cuerpo: En un lamentable estado de conservación. Conserva 4 nervios y restos de la costura original. El soporte ha perdido la mayor parte de sus propiedades. En su parte superior y como consecuencia de la humedad, los folios han formado un bloque casi compacto. A destacar la presencia de intervenciones anteriores, en forma de parches localizados en determinadas roturas, así como las degradaciones producidas por efecto de la humedad y por infección biológica.

■ **Nº de registro: 15**

Localización: ca. 730 h./ 1329 c.

Cubierta: No existe. Carpeta.

Revestimiento: Piel gofrada.

Decoración: línea a lo largo del perímetro de la tapa

Cuerpo

Papel: De trapos. Lino y cáñamo

Filigrana: no se observa

Estado de conservación:

Cuerpo: Se encuentra en un avanzado estado de deterioro por la acción de microorganismos e insectos. Las tintas han quemado el soporte por lo que la caja de escritura aparece muy oscura y quebradiza. Además, se aprecian importantes depósitos de suciedad, pulverulencias, y alteraciones de tipo mecánico así como la pérdida de las propiedades estructurales del soporte, lo que hace que el papel presente un aspecto algodonoso dificultado su manipulación.

■ **Nº de registro: 16**

Localización: 890 h./1485 c.

Cubierta: original, de cartera.

Revestimiento: piel gofrada

Decoración: Geométrica. Rueda central y greca bordeando el perímetro.

Cuerpo

Papel: de trapos

Filigrana: Mano o guante extendido y rematado por una flor o la estrella de seis puntas.

Estado de conservación

Cubierta: Muy deteriorada, las principales alteraciones se localizan en la zona del lomo donde importantes roturas han separado las distintas piezas (tapas y dorso) dejando ver el forro de las tapas, también muy deteriorado. La piel se encuentra muy sucia y deshidratada a la vez que son evidentes faltas y lagunas importantes y, sobre la materia textil, son apreciables los efectos producidos por la humedad y las malas condiciones de almacenamiento a las que ha sido sometido el libro observándose, además de las faltas estructurales, grandes manchas y depósitos superficiales de suciedad así como decoloración del tinte.

Cuerpo: Aparentemente en buen estado aunque presenta degradaciones producidas por la combinación de humedad y ataque biológico así como rajaduras y lagunas importantes más evidentes en los primeros y últimos folios. Destacan las marchas realizadas en la caja de escritura del último folio como paso previo a la ejecución del texto.

■ **Nº de registro: 17**

Localización: 1603.

Cubierta: Encuadernación flexible

Revestimiento: Pergamino reutilizado

Decoración: Musical. No se ha eliminado ninguno de los elementos sustentantes que constituían el documento original de la obra musical a la que pertenecía el pergamino utilizado para cubierta.

Cuerpo

Papel: De trapos. Lino con presencia de cáñamo

Filigrana: Presenta una cruz latina en el interior de un óvalo apuntado rematado, a su vez, por otra cruz también latina. En la parte inferior se observan lo que pudiera ser una doble A.

Estado de conservación

Cubierta: Falta la tapa anterior. Destacar la presencia de algunos folios cortados con el fin de adaptarlos a la nueva encuadernación.

Cuerpo: Presenta roces, arrugas, dobleces y faltas, sobre todo en los cortes. A destacar, los daños producidos por la humedad y la presencia de insectos y microorganismos, la suciedad generalizada y la acción de la tinta ferrogálica que, además de taladrar el papel en puntos concretos, afecta estéticamente al documento aportando una tonalidad oscura a la caja de escritura, y un enorme bocado de roedor en el ángulo superior derecho.

■ **Nº de registro: 18**

Localización: 1603

Cubierta: Encuadernación flexible

Revestimiento: Pergamino reutilizado

Decoración: Musical. No se ha eliminado ninguno de los elementos sustentantes que constituían el documento original de la obra musical a la que pertenecía el pergamino utilizado para cubierta.

Cuerpo

Papel: De trapos. Lino

Filigrana: no presenta

Estado de conservación

Cubierta: La cubierta se encuentra en muy mal estado, fuertemente deshidratada, con depósitos importantes de suciedad, numerosas faltas, arrugas, pliegues, cortes, roces y dobleces destacando la pérdida de material de revestimiento en la zona del pie y del lomo. Presenta además, manchas de humedad, quemaduras alteraciones como consecuencia de microorganismos, insectos y roedores y una fuerte deshidratación que la hace sumamente frágil y quebradiza.

Cuerpo: Presenta graves alteraciones entre las que destaca la acidez producida por efecto de las tintas ferrogálicas, (degradación muy evidente en los primeros y últimos folios), manchas de humedad, pérdida de colas y aprestos, suciedad generalizada y manchas puntuales, infección biológica entre otros deterioros.

■ **Nº de registro: 19**

Localización: Sin determinar

Cubierta: reencuadernado

Revestimiento: piel, oculta bajo un revestimiento de papel

Decoración: no se observa

Cuerpo

Papel: De trapos. Lino con presencia de cáñamo

Filigrana: No se observa

Estado de conservación

Cuerpo: El soporte presenta numerosas manchas y signos de humedad así como presencia de hongos e insectos. Las degradaciones adquieren mayor importancia en la primera mitad del documento y, sobre todo, en la zona de los cantos y el lomo de las primeras hojas.

▪ **Nº de registro: 20**

Localización: 702 h./ 1302 c.

Cubierta: Original, de cartera.

Revestimiento: Piel gofrada que vuelve por el interior abrazando la contratapa.

Decoración: Triple línea con motivo geométrico central.

Cuerpo

Papel: De trapos. Lino con presencia de cáñamo

Filigrana: no tiene

Estado de conservación

Cubierta: muy rígida y sucia con numerosas alteraciones de tipo mecánico. Desencuadernado, sin cabezadas ni cofia superior y con faltas importantes destacables en la zona del corte donde se localiza una laguna importante producida por roedores.

Cuerpo: Degradado sobre todo en la parte superior y en los márgenes internos donde el texto es casi ilegible. Debido a la acción de la humedad el soporte ha perdido gran parte de sus propiedades estructurales, se han disuelto las colas y los aprestos y se ha favorecido la adhesión entre distintos folios impidiendo su separación y apertura y, como consecuencia, la pérdida de funcionalidad.

▪ **Nº de registro: 21**

Localización: Sin determinar

Cubierta: Original, de cartera, aunque ha perdido una solapa.

Revestimiento: Piel

Decoración: Florón y greca dorados. El fileteado que recorren el perímetro.

Cuerpo

Papel: De trapos

Filigrana: No se observa

Estado de conservación

Cubierta: muy sucia, frágil y muestra evidencias de ataque de microorganismos e insectos al igual que el resto del documento.

Cuerpo: en avanzado estado de descomposición por acción de humedad en combinación con microorganismos lo que le confiere un aspecto algodonoso e impide su manipulación. Su estado implica, además, la existencia de un importante número de degradaciones características de este tipo de soportes, las más destacables serían: pulverulencias, faltas, rajadas, cortes, dobleces, arrugas y la desnaturalización de la celulosa, lo que dificulta la lectura del documento.

▪ **Nº de registro: 22**

Localización: Sin determinar

Cubierta: Original, de cartera

Revestimiento: Piel en el lomo, bisagras y cortes. Las tapas se han revestido con papel decorado.

Decoración: La policromía utiliza el rojo, azul y verde como principales colores protagonistas utilizando la repetición de lo que pudiera ser un motivo vegetal.

Cuerpo

Papel: Lino y cáñamo

Filigrana: Representa las letras A y O (alfa y omega) rematadas por un motivo vegetal en forma de tres hojas que coinciden con uno de los corondeles que separa estas letras de forma simétrica.

Estado de conservación

Cuerpo: En buen estado. Presenta algunas alteraciones tales como dobleces, arrugas, manchas y ataque biológico, entre otras, sobre todo en los últimos folios.

Cubierta: Su estado de conservación es bueno.

Capítulo 14

GLOSARIO DE TÉRMINOS

AGOTAMIENTO DEL ELECTROLITO: Fenómeno de electrolisis que se produce en una disolución tampón dando lugar a un gradiente de pH a lo largo del capilar en EC.

ADITIVO: En este caso sustancia añadida a una disolución tampón para modificar sus propiedades.

AGENTES COMPLEJANTES: Sustancias capaces de interactuar con analitos y formar un complejo.

ARQUEOMETRÍA: aplicación de las ciencias físicas al estudio de objetos antiguos.

CAMPO ELÉCTRICO: Voltaje aplicado por unidad de longitud del medio de separación, expresado en V/cm.

CROMÓFORO (GRUPO CROMÓFERO): aquel que se le puede asignar la responsabilidad de absorber radiación electromagnética.

FACTOR DE RETENCIÓN (K): Es el parámetro experimental que se usa para comparar las velocidades de migración de solutos en columnas.

ELECTROFORESIS: técnica de separación en la que las sustancias a analizar se separan en función de su diferente movilidad, en sentido y velocidad, bajo la acción de un campo eléctrico.

ELECTROFOTOMETRÍA: Se refiere a la medida de cantidades relativas de luz absorbida por una muestra, en función de la longitud de onda.

ELECTROÓSMOSIS: movimiento relativo de un líquido con respecto a una superficie cargada bajo la acción de un campo eléctrico.

ELUCIÓN: Proceso en el cual los solutos son arrastrados a través de una fase estacionaria por el movimiento de una fase móvil.

ELUCIÓN ISOCRÁTICA: En HPLC es aquella en la que la composición del disolvente permanece constante.

ELUCIÓN EN GRADIENTE: En HPLC es aquella en la que la composición del disolvente cambia de manera continua o escalonada.

ELUYENTE: Disolvente que se usa para transportar los componentes de una mezcla a través de una fase estacionaria.

ESPECTRÓGRAFO: Dispositivo que utiliza una rejilla para dispensar un espectro.

HUMEDAD RELATIVA: Relación entre la cantidad de gramos de vapor de agua presente en un volumen de aire dado y la cantidad máxima de vapor de agua que puede contener el mismo volumen a determinada temperatura.

MEDIO ELECTROFORÉTICO: disolución tampón que actúa simultáneamente como conductor de la corriente eléctrica y controlando la carga eléctrica de las sustancias a analizar.

MONOCROMADOR: Dispositivo que contiene una rendija de entrada y una rendija de salida. Esta última se utiliza para aislar una pequeña banda de longitudes de onda.

MORDENTADO: tratamiento de las fibras que permite fijar más sólidamente el colorantes sobre la tela mediante un baño de sal metálica que reaccionará con el colorante.

MORDIENTE: Sal metálica o el orgánico equivalente que se une permanentemente con la estructura molecular de una fibra cuando ésta es disuelta en agua. El colorante se combina con el mordiente durante el proceso de teñido.

MOVILIDAD ELECTROFORÉTICA: Es directamente proporcional a la velocidad de migración.

p.p.m.: partes por millón. Cantidad de miligramos de soluto contenidos en un litro de disolución. $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg} / 1 \text{ l}$.

POLICROMADOR: Dispositivo que contiene múltiples rendijas de salida, por lo que es posible aislar varias bandas de longitudes de onda simultáneamente.

PRECURSOR: compuesto incoloro que necesitará una serie de reacciones químicas complementarias para liberar el color.

PROCESO ANALÍTICO: conjunto de operaciones que separan a la muestra sin ratar y sin medir los resultados del análisis.

TÉCNICA DE SEPARACIÓN: procedimiento utilizado para dejar al componente de interés fuera de la acción de la sustancia o sustancias que interfieren en su determinación.

TÉCNICAS SEPARATIVAS DISCONTINUAS: la medición de la señal analítica si efectúa de manera discontinua (off-line) respecto a la separativa.

TÉCNICAS SEPARATIVAS CONTINUAS: las que pueden implicar la detección o determinación de las especies involucradas de manera continua (on-line) después de ser separadas.

TIEMPO DE MIGRACIÓN: el tiempo que tarda el soluto en moverse desde el principio del capilar hasta la ventana del detector.

TIEMPO MUERTO: Es el tiempo que una especie no retenida tarda en pasar a través de una columna cromatográfica.

TIEMPO DE RETENCIÓN: Es el tiempo transcurrido entre la inyección de una muestra y la aparición de un pico de soluto en el detector de una columna cromatográfica.

VELOCIDAD DE MIGRACIÓN: la velocidad con la que se mueve una molécula hacia el ánodo o el cátodo durante la electroforesis.

Bibliografía

- Angelini L, Pistelli L, Belloni P, Bertoli A, Panconesi S. Rubia tinctorum a source of natural dyes: agronomic evaluation, quantitative analysis of alizarin and industrial assays. *Ind. Crops Prod.* 1997; 6: 303.
- Balfour-Paul, J. *Indigo*, British Museum Press. London 1998
- Bello Urgellès, C. y Borrell Crehuet, A. Restauración de la obra gráfica. Metodología aplicada a la reintegración gráfico-pictórica Balaam, Barcelona, 1995.
- Bello Urgellès, C. y Borrell Crehuet, A. El patrimonio bibliográfico y documental. Claves para su conservación preventiva, Trea, Gijón, 2002.
- Blanc, R., Espejo, T., López-Montes, A., Torres, D., Crovetto, G., Navalón, A., Vílchez, J.L., *J. Chromatogr. A*, 2006 (aceptado).
- Bogdan Szostek, Jowita Orska-Gawrys, Izabella Surowiec and Marek Trojanowicz, Investigation of natural dyes occurring in historical Coptic textiles by high-performance liquid chromatography with UV-Vis and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1012(2) (2003) 179-192.
- Bologna, G. *Manuscritos y miniaturas. El libro antes de Gutenberg*. Anaya, Madrid, 1994.
- Bomford, D. *The History of Colour in Art*, COLOR, Art & Science, Cambridge, 1995.
- Burandt, J. *American Institute for Conservation Book and Paper Group Annual* 13 (1994).

- Cao, Hong; Liu, Yun; Qin, Honglin, Determination of indigo and indirubin in compound indigo naturalis tablet by HPLC. *Yaowu Fenxi Zazhi* (1999), 19(3), 195-198.
- Capronnier, J.B., Schalm, O., Janssens, K., Caen, J., Characterization of the main causes of deterioration of grisaille paint layers in 19th century stained-glass windows, *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003).
- Casas-Catalan, M.J. y Domenech-Carbo, M.T., Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382(2) (2005) 259.
- Castro, K., Vandenabeele, P., Rodriguez-Laso, M.D., Moens, L., Madariaga, J.M., Improvements in the wallpaper industry during the second half of the 19th century: Micro-Raman spectroscopy analysis of pigmented wallpapers, *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005).
- Cela, R., Lorenzo, R.A. y Casais, M.C., Técnicas separativas en química analítica, Ed. Síntesis, Madrid, 2002.
- Cennini, C. El libro del arte, Akal, Madrid, 2002.
- Clarke, M., The analysis of medieval European manuscripts.
- Clarke, M., The Art of All Colours. Medieval Recipe Books for Painters and Illuminators. (Great Britain: Archetype Publications Ltd. 2001)
- Clark, R.J.H., Gibas, P.J., Analytical Chemistry, 1998, 70, 99.
- Cordy, A. y Yeh, K., Blue dye identification on cellulosic fibers: indigo, logwood and Prussian blue. *Journal of the American Institute for Conservation*, 24 (1984).
- Cruces, M.C., Electroforesis Capilar, Universidad de Almería, Almería, 1998.
- Dávila-Jiménez, M.M., Elizalde-González, M.P. Gutiérrez-González, A. y Peláez-Cid, A.A, Electrochemical treatment of textile dyes and their análisis by high-performance liquid chromatography with diode array detection, *Journal of chromatography A*. 889 (1-2) (2000) 253-259.

- Delamare F. y Guineau, Los colores, historia de los pigmentos y colorantes, Claves, Barcelona, 2000.
- Denoel, S., Oger, C., Allart D., Art '99, Rome (1999) 999.
- Derksen GCH, van Beek TA, de Groot E, Capelle A. High-performance liquid chromatographic method for the análisis of anthraquinone glycosides and aglycones in madder root (*Rubia tictorum* L.). *J. Chromatogr. A* 1998; 816:277.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Saurí-Peris, M.C., *Talanta*, 2005, 66, 769.
- Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó, M., Moya-Moreno, J.V., Gimeno-Adelantado, F. Bosh-Reig, Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film electrodes by stripping differential pulse voltammetry, *Analitical Chimica Acta* 407 (2000).
- Enríquez, P. y Marín, R., El Archivo de la Real Chancillería de Granada, en *Guía de los Archivos Históricos de la ciudad de Granada. Ficciones*. Granada 2001, pp. 79-94.
- Evershed, R.P., Heron, C. y Goad, L.J. Analysis of Organic Residues of Archaeological Origin by High-temperature Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Analyst*. 115 (1990).
- Fabbri, D., Chiavari, G., Ling, H., Analysis of anthraquinoid and indigoid dyes used in ancient artistic work by thermally assisted hydrolysis and methylation in the presence of tetramethylammonium hydroxide, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 56 (2000).
- Fisher C, Bischof M, Rabe J. Identification of natural and early synthetic textiles dyes with HPLC and UV/vis spectroscopy by diode array detection. *J. Liq. Chromatogr.* 1990; 13: 319.
- Flieder, F., Mise au point des techniques d'identification des pigments et des liants inclus dans la couche pectorale des enluminures de manuscrits, *Studies in Conservation* 13, 1968, 49-86.

- Foley J.P., Dorsey J. G., *Anal. Chem.*, 594 (1983) 1.
- Gilbert, K.g., Hill, D.J. Crespo, C. A. Mas, M. Lewis, B. Rudolph and D. T. Cooke, Qualitative analysis of indigo precursors from woad by HPLC and HPLC-MS. *Phytochemical Analysis* 11 (2000) 18-20.
- Gilabert, E.J. *Química textil*, editorial de la UPV, Valencia 2003.
- Gómez Gómez, A.A., *Las pruebas periciales en la Administración de Justicia del Antiguo Régimen, La administración de Justicia en la historia de España. Actas de las III Jornadas de Castilla-La Mancha sobre investigación en Archivos. Archivo histórico provincial de Guadalajara. Guadalajara, 1997.*
- Gómez, M.L., *La restauración. Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte. Cuadernos de arte cátedra. Madrid, 2000.*
- Grygar, T., Kuckova, S., Hradil, D., Hradilova, D., J. *Solid State Electrochem.* 2003, 7, 706-713.
- Goverdina C. H. Derksen, Gerrit P. Lelyveld, Teris A. van Beek, Anthony Capelle and Aede de Groot., Two Validated HPLC methods for the Quantification of Alizarin and other Anthraquinones in *Ruaia tinctorum* cultivars, *Phytochemical Analysis* 15, 397-406 (2004).
- Guineau, B., Villela-Petit, I., Roy, A. y Smith, P., *Painting Techniques: History, Materials and Studio Practice. Contribución a Congreso, Dublin (1998). The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1998,*
- Halpine, S.M., An improved dye and lake pigment analysis method for high-performance liquid chromatography and diode-array detector. *Studies in Conservation* 41 (1996).
- Halpine, Susana M., *Chromatographic Science Series (1998), 78 (Handbook of HPLC), 903-927.*
- Hamel, C. *Artesanos medievales. Copistas e iluminadores, Akal, Madrid, 2001.*

- Hofenk-de Graaff JH. Natural Dyestuffs; Origin, Chemical Constitution, Identification. ICOM, Committee of Conservation: Amsterdam, 1969.
- Hochleitner, B., Desnica, V., Mantler, M., Schiner, M., Historical pigments: a collection analyzed with X-ray diffraction analysis and X-ray fluorescence analysis in order to create a database. *Spectrochimica Acta Part B* 58 (2003).
- Hofmann-de Keijzer, Regina; van Bommel, Maarten R., TLC and HPLC análisis of red and violet cotton yarns of indonesian textiles. *Dyes in History and Archaeology* (2005), 20 70-79.
- Hutchings J. Colour In Folklore And Tradition- The Principles, 29 (1) 2004.
- James, C., Corrigan, C., Ensayan, M.C y Grecam M.R. Manuale per la conservazione e il restauro di disegni e stampe antichi, Leo S. Olschki Firenze, 1991.
- Jorgenson, J.W., ACS. Symp. Ser., 335 (1978) 182.
- Klockenkamper, R., von Bohlen, A. y Moens, L., X-Ray Spectrometry 29 (2000) 119.
- Knut, N., Manual de restauración de cuadros, Könemann, Eslovenia 1998.
- Liakopoulou-Kyriakides, M., Tsatsaroni, E., Laderos, P., Georgiadou, K., Dyeing of Cotton and Wool Fibres with Pigments from Crocus Sativus-Effect of Enzymatic Treatment. *Dyes and Pigments*, 36 (1998).
- Lozano, P. Castellar, M.R. Simancas, M.J. y Iborra, J.L., *J. Chromatography A*. 830 (1999) 477.
- MacLaughlin, G.M., Nolan, J.A., Lindahl, J.L., Palmeri, R.H., Anderson, K.W., Morris, C., Morrison, J.A., Bronzert, T.J., *J. Liq. Chrom.*, 15 (1992) 961.
- Maltese, C. Las técnicas artísticas. Manuales arte cátedra, Madrid, 1981.
- Matteini, M. y Moles, a., La Química en la Restauración, NEREA ed., 2001, p. 19.

- Matteini M. y Moles, A. La Chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica, Nardini, 1989.
- Mayer, R. Materiales y técnicas del arte. Hermann Blume, Madrid, 1993.
- Montes, C., El arte de escribir arquitectura. Un proceso evolutivo, Tesoros de la Real Chancillería de Valladolid, 1988, p.32.
- Montagna, G., I Pigmento, prontuario del l'ate e il restauro, Nardini editore, Florencia 1993.
- Muñoz Viñas, S. Teoría contemporanea de la Restauración. Síntesis, Madrid, 2003.
- Muñoz Viñas, S. y Farrel, E. Estudio técnico de los códices miniados renacentistas, HUAM.UPV, Valencia, 2005.
- Nelson, A. Paulus A. S. Cohen, A. Guttman, B. L. Karger, J. Chromatogr., 480 (1989) 111.
- Nicolaus K. Manual de restauración de cuadros, Könemann, Eslovenia, 1999.
- Novotná P, Páková V, Bosáková Z, Otulík K. High-performance liquid chromatographic determination of some anthraquinone and naphthoquinone dyes occurring in historical textiles. J. Chromatogr. A 1999; 863: 235.
- Orska-Gawrys, J., Surowiec, I., Kehl, J., Rejniak, H., Urbaniak-Walczak, K., Trojanowicz, M., Identification of natural dyes in archeological Coptic textiles by liquid chromatography with diode array detection J. Chromatogr. A, 2003, 989, 239.
- Oxspring, Darren.; O'kane, Edmund; Marchant, Roger; Smyth, W. Franklin. The separation and determination of reactive textile dyes by capillary electrophoresis and high performance liquid chromatography. Analytical Methods and Instrumentation (1994), Volumen date 1993, 1(4), 196-202.
- Palet, A. y Porte, E. Análisis químico de los pigmentos y aglutinantes empleados en las pinturas murales de la tumba de Nefertari. VIII Congreso de Conservación de bienes culturales, Valencia, 1990.

- Potec-Pawlak K, Mojski M, Jarros M. Wysokosprawne metody rozdzielania ze specyficzn- detekj- spektrometri- mas- w bionieorganicznej analizie specjacyjnej. *Chem In-yn. Ekol.* 2002; 9: 1135.
- Potec-Pawlak K, Jarosz M. Interface development for capillary electrophoresis connected to inductively coupled plasma mass spectrometry detector and its application. *Chem. Anal. (Warsaw)* 2002; 47: 783.
- Puchalska, M., Orlinska, M., Ackcha, M.A., Polec-Pawlak, K., Jarosz, M., J. *Mass Spectrom.*, 2003, 38, 1252-1258.
- Quandt A. Wallert, A. Roy, y Smith, P., eds, *Painting Techniques: History, Materials and Studio Practice. Contributions to the Dublin Congress (1998).* The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1998, pp. 16.
- Schweppe H. Identificación of dyes on old textiles. *J. Am. Inst. Conserv.* 1979; 19:14.
- Sonoda, N. *Studies Conservation* 44 (1999) 195.
- Szostek, B., Orska-Gawrys, J., Surowiec, I., Trojanowicz, M. *J. Chromatogr. A* 1012 (2003) 179.
- Torres Ibáñez, D., Justicia y Gobierno en el Antiguo Régimen. El fondo de la Real Audiencia y Chancillería de Granada. *Actas de las I Jornadas de Archivos Históricos en Granada, Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, Granada* 1999.
- Torres Ibáñez, D., Parra Arcas, P., Martín López, E., Bueno Vargas, J., *Recuperando el patrimonio documental, sobre el conocimiento científico de los fondos del Archivo de la Real Chancillería de Granada, Archivo Histórico Provincial de Granada, Archivo General de la Diputación de Granada, Universidad de Granada, Granada*, 2005.
- Trojanowicz, M., Orska-Gawrys, J., Surowiec, I., Szostek, B., Urbaniak-Walczak, K., Kehl, J. y Wrobel, M. *Studies in conservation* 49 (2004) 115.

- Ostwald, Ikonoskopische studien. L. Mikroskopischer nachweis der einfachen bindemittel sitzungsherichte del königlich?, Preussischen akademie der Wissenschaften, 1905.
- Parra, E., Análisis químico y estudio de la superposición de capas pictóricas en las pinturas de Jheronimus Bosch del museo del Prado, XI Congreso Restauración, Castellón, 1996.
- Pérez López, O.A., Cinética y Extracción de Colorantes Naturales para la Industria Textil, Universidad de las Américas-Puebla, México, 2001.
- Puchalska, M. Orlinska, M.A., Ackcha, K., Polec-Pawlak y Jarosz, M. J. Mass Spectrom. 38 (2003) 1252-1258.
- Puchalska, M. J. Mass Spectrom 39 (2004) 1991.
- Puchalska, M., Polec-Pawlak K., Zadrozna, I., Hryszko, H, Jarosz, M., Identification of indigoid dyes in natural organic pigments used in historical art objects by high-performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry. Paper presented at the 22nd Informal Meeting on Mass Spectrometry, Tokaj, Hungary, 2-6 May 2004.
- Raehlmann, Uber die maledinik der alten mit besonderer berucksichtigung der Römisch-pompeianischen wandmalerie mebs einer, Anleitung zur mikroskopischen untersuchung der kunstwerke, Berlin, 1910.
- Rivera, J., Avila, A. y Martín Alonso, M.L., Manual de técnicas artísticas, Historia 16, Madrid 1997.
- Ruiz-Moreno, S., Manzanedo, M.J., Yúfena, J.M., Sedó, M.J., Sorain, M.J., El renacimiento de la Espectroscopia Raman en la identificación de materiales pictóricos. X Congreso de Restauración, Cuenca, 1994.
- Rush, R.S., Cohen, A.S., Karger, B.L., Anal. Chem., 63 (1991) 1346.
- San Andrés, M., Baez, M.I., Baldonado, J.L., Barba, C., Peinado, J., Posibilidades de la microscopía electrónica de transmisión en la determinación del origen de un pigmento. Patrones de identificación de cinabrio y bermellón. X Congreso Restauración, Cuenca, 1994.

- Sánchez Hernampérez, A. El código brevuario de amor y el concepto de mínima intervención en la restauración de documentos. Internacional Meeting on Heritage Conservation, editorial de la UPV, Valencia, Noviembre 2006.
- Scout, D.A., Khandekar, N., Shilling, M.R., Turner, N., Taniguchi, Y. y Khanjian, H., *Studies in Conservation* 46 (2001) 93-108.
- Sistach, C., Ferrer, N., Romero, M.T., Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to the Analysis of Ancient Manuscripts. *Restaurator* 19 (1998).
- Skoog, D.A., West, D.M., *Análisis Instrumental*, Ed. Mc Graw Hill, México, 1989.
- Skoog, West, Holler y Crouch, *Fundamentos de la química analítica*, Thomson, Madrid, 2005.
- Smith, D., Derbyshire, A. y Clark, R.J.H., In situ spectroscopic detection of lead sulphide on a blackened manuscript illumination by Raman Microscopy, *Studies in Conservation* 47 (2002).
- Snider, L-R., Glajch, J.L. y Kirkland J.J., *Practical HPLC Method Development*, John Wiley and Sons, New York (1998) 32, 57-64, 91, 93.
- Szostek, B., Orska-Gawrys, J., Surowiec, I., Trojanowicz, M., Investigation of natural dyes occurring in historical Coptic textiles by high-performance liquid chromatography with UV-vis and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1012 (2003).
- Sun, Lixin; Tang, Hong; Yin, Ping; Ning, Lili; Bi, Kaishum. Determination of indigo and indirubin contents in the Indigo wood and leaves by RP-HPLC. *Shenyang Yaoke Daxue Xuebao* (2000), 17(3), 191-193.
- Valcárcel Cases, M., Gómez Hens, A., *Técnicas analíticas de separación*, Ed. Reverte, S.A. Barcelona, 1994.
- Van Bommel, M.R., The analysis of dyes with HPLC couple to photodiode array and fluorescence detection. *Dyes in History and Archaeology* 20 (2005) 30-38.

- Vest, M., Wouters, J. ICOM Committee for Conservation 2 (1999) 714.
- Vest, M. y Wouters, J., 12th triennial Meeting Lyon, 1999 (ICOM-committee for Conservation)
- Vickackaite, Vida; Romani, Aldo; Pannacci, Danilo; Favaro, Gianna; Photochemical and thermal degradation of a naturally occurring dye used in artistic painting. A chromatographic, spectrophotometric and fluorimetric study on saffron. *Journal of Photoenergy* (2004), 6(4), 175-183.
- Walczak, K., Kehl, J., Wrobel, M., *Studies in conservation*, 2004, 49, 115.
- Wallert, A. *Restauro* 92, n° 3 (1986) 52.
- Withman, Sharon D., Murray, A., Shurvell, H.F. The identification of pigments in paper coatings by infrared spectroscopy. www.ijvs.com/colume3/edition3/section1
- Wouters J, Rosario-Chirinos N. Dye analysis of pre-Columbian Peruvian textiles with high-performance liquid chromatography and diode array detection. *J. Am. Instit. Conserv.* 1992; 31: 237.
- Wouters, J.; Verhecken, A. High-performance liquid chromatography of blue and purple indigoid natural dyes, *Journal of the Society of Dyers and Colourists* (1991), 107(7-8), 266-9.
- Wouters, J. High performance liquid chromatography of anthraquinones: analysis of plant and insect extract and dyed textiles, *Studies in Conservation* 30 (1985) 119-128.
- Wouters J. y Verhecken, A. The coccid insect dyes: HPLC and computerized diode-array analysis of dyed yarns. *Studies in Conservation* 34 (1989) 189-200.
- Xu, Yan; Cao, Jim; Wang, Yiming; Luo, Guo'an, Simultaneous determination of 3 kinds of components in Gardenia by high-performance liquid chromatography under different UV-vis wavelength. *Yaoxue Xuegao* (2003), 38(7), 543-546.