

# Estudio del azul de índigo y su degradación mediante distintas técnicas analíticas y en diversos tratamientos de restauración



Memoria presentada para optar al Grado de

**DOCTOR EN BELLAS ARTES**

por la Universidad de Granada

Programa: ARTE

Línea de investigación: Consevación y Restauración de Bienes Patrimoniales

**Natalia Tello Burgos**

**Granada, 2017**

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales  
Autora: Natalia Tello Burgos  
ISBN: 978-84-9163-649-6  
URI: <http://hdl.handle.net/10481/48749>

## Directores de Tesis Doctoral:

Dra. **Ana María López Montes**  
Dpto. Pintura, Universidad de Granada

Dra. **María del Rosario Blanc García**  
Dpto. Química Analítica, Universidad de Granada



**Dña. Ana María López Montes, Investigadora del Departamento de Pintura de la Facultad de Bellas Artes de la Universidad de Granada,**

**CERTIFICA**

que el trabajo que se presenta en esta Tesis Doctoral, con el título: ESTUDIO DEL AZUL DE ÍNDIGO Y SU DEGRADACIÓN MEDIANTE DISTINTAS TÉCNICAS ANALÍTICAS Y EN DIVERSOS TRATAMIENTOS DE RESTAURACIÓN, ha sido realizado bajo mi dirección y la de la profesora Dña. María del Rosario Blanc García, Profesora Titular del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Granada, y que reúne todos los requisitos para poder optar al Grado de Doctor en Bellas Artes.

Y para que conste, expido y firmo el presente certificado en Granada el 16 de junio de 2017.



# Agradecimientos

Quiero agradecer a mis directoras todo el esfuerzo, apoyo, criterio, simpatía y ánimo con los que me han arropado durante todo el camino. A M<sup>a</sup> Rosario Blanc García por reírse de mis tonterías, por su infinita paciencia, por su disposición a escuchar todos mis “desvaríos” y por confiar en mí, gracias. A la incombustible Dra., Dra. Ana M<sup>a</sup> López Montes por su disponibilidad constante, por su savoir faire, por su buen carácter sempiterno, por ilustrarme acerca de las ventajas del orden y el concierto y por, en definitiva, ser una súper madre, profesora, jefa, tutora y amiga, gracias.

Gracias a todas las personas y departamentos de la UGR por su trabajo, profesionalidad y amabilidad en todo lo relativo a mi vida como alumna. A la Facultad de Bellas Artes que me ha visto “nacer” y a la de Ciencias que me ha visto “crecer”. Gracias a todos mis compañeros de laboratorio, y compañeros del grupo de investigación: a los veteranos Esther, Ro, ‘La Seño’, Fernando y M<sup>a</sup> Jesús; y a los nuevos, Laura, Mariate y Marta por acompañarme en los largos días de trabajo y en los cortos.

Gracias al Dr. Julio Ballesta Claver por iniciarme en los arduos caminos de la fluorescencia, por el tiempo dedicado, el interés y las ganas con las que funciona.

Gracias al Dr. Francisco Collado Montero por ser un profesor entrañable con el que se puede contar, por ser un gran profesional y por darme la vara con “los colores” y los pretéritos perfectos e imperfectos.

Gracias a la Dra. Teresa Espejo Arias por contar conmigo, por permitirme experimentar en el laboratorio de documento, por regañarme cuando me ha hecho falta y por ser una gran profesional dispuesta a ayudarme y a compartir conocimientos.

Gracias a D. David Torres, director del Archivo de la Real Chancillería de

Granada por permitirme acceder a los fondos del archivo y tomar muestras.

Gracias al Dr. José Quilez del Moral por ofrecerme la oportunidad de trabajar con RMN y por participar en la investigación.

Gracias a la Dra. Eva Valero Benito por abrirme las puertas de la física-óptica y trabajar activamente conmigo. Gracias también a los alumnos Shao (Nemo) y Ahmed por su labor y esfuerzo, estéis donde estéis ha sido un placer.

Gracias a todos los amigos y familiares que me han soportado y dado apoyo moral o intelectual cuando lo necesitaba. A Elena Esteban que siempre tiene una sonrisa y un buen consejo que ofrecer. A Antonio Aparicio por explicarme los fundamentos de la química en mi idioma y sacar tiempo pese a su condición de padre novato. A mi compañero incondicional, Leiban, por hacer de tripas corazón y mantenerse a mi vera, apoyándome y ayudándome. A Chibi por ser un manitas y arreglarme los ordenadores uno tras otro conforme los he ido rompiendo y por mantenerme siempre la mesa llena de chucherías. A Lucía Manteiga que desde Galicia me infunde ánimos y me inspira, mi amiga del alma.

A todos los que me dejo en el tintero, Gracias



*A mis padres y hermanos Patito y Aila ... y a Tito,  
os quiero*



# Índice general

<b>Antecedentes</b>	<b>29</b>
<b>Objetivos</b>	<b>33</b>
<b>Metodología</b>	<b>35</b>
<b>I INTRODUCCIÓN</b>	<b>37</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>39</b>
1.1. El color azul a través del tiempo . . . . .	39
1.1.1. El azul: simbología y civilización . . . . .	43
1.2. El azul de índigo . . . . .	54
1.2.1. Origen . . . . .	55
1.2.2. Obtención . . . . .	57
1.2.3. Composición y síntesis . . . . .	60
1.2.4. Explotación del índigo (siglo XVI) . . . . .	61
1.3. Empleo del azul de índigo en técnicas artísticas . . . . .	64
1.4. Técnicas artísticas aplicadas en documento gráfico para escritura y decoración . . . . .	65
1.4.1. Uso de tintas en documento gráfico . . . . .	67
1.4.1.1. Causas de degradación de los colorantes . . . . .	72
1.5. Conservación del documento gráfico . . . . .	72
1.5.1. Tratamientos de limpieza . . . . .	74
1.5.1.1. Limpieza superficial en seco . . . . .	74

1.5.1.2.	Lavados acuosos y no acuosos . . . . .	76
1.5.1.3.	Blanqueo químico y blanqueo solar . . . . .	81
1.5.2.	Tratamientos estabilizadores . . . . .	83
1.5.2.1.	Desacidificación . . . . .	84
1.5.3.	Tratamientos consolidantes . . . . .	86
1.5.3.1.	Fijativos . . . . .	90
1.6.	Técnicas analíticas aplicadas al estudio de colorantes . . . . .	91
1.6.1.	Técnicas analíticas empleadas en el estudio del azul de índigo. . . . .	94
1.6.1.1.	Medidas de pH . . . . .	94
1.6.1.2.	Colorimetría . . . . .	96
1.6.1.3.	Espectrofotometría de absorción molecular UV-vis . . . . .	101
1.6.1.4.	Espectroscopia de fluorescencia . . . . .	105
1.6.1.5.	Electroforesis capilar . . . . .	110
1.6.1.6.	Espectrometría de resonancia magnético nuclear . . . . .	117

## II LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN DEL AZUL DE ÍNDIGO 123

<b>2.</b>	<b>Identificación y caracterización de los productos de degradación del índigo tras envejecimiento artificial acelerado</b>	<b>127</b>
2.1.	Diseño del experimento . . . . .	128
2.1.1.	Selección de los materiales . . . . .	128
2.1.2.	Instrumentación y programas . . . . .	129
2.1.3.	Preparación de las muestras . . . . .	130
2.1.3.1.	Índigo en disolución . . . . .	130
2.1.3.2.	Índigo sobre papel . . . . .	130
2.1.4.	Condiciones para el envejecimiento artificial acelerado . . . . .	132
2.2.	Aplicación de las distintas técnicas de análisis en el estudio de los productos de degradación del índigo: desarrollo de procedimientos operatorios. . . . .	133
2.2.1.	Espectrometría UV-visible. . . . .	134
2.2.2.	Espectroscopia de fluorescencia. . . . .	135
2.2.3.	Electroforesis capilar con detector de diodos en línea (EC-DAD) . . . . .	135
2.2.4.	Espectrometría de resonancia magnético nuclear (RMN) . . . . .	137

2.2.5.	Medidas de pH . . . . .	138
2.2.6.	Colorimetría . . . . .	139
2.3.	Resultados y discusión sobre la degradación del índigo . . . . .	140
2.3.1.	Identificación de los productos de degradación del índigo en disolución . . . . .	140
2.3.1.1.	Resultados obtenidos por espectrometría UV-vis . . . . .	140
2.3.1.2.	Resultados obtenidos por espectroscopia de fluorescencia . . . . .	149
2.3.1.3.	Resultados obtenidos por electroforesis capilar . . . . .	160
2.3.1.4.	Resultados obtenidos por espectrometría de resonancia magnético nuclear . . . . .	163
2.3.2.	Estudio de degradación de índigo en documento gráfico . . . . .	165
2.3.2.1.	Estudio de los cambios de pH . . . . .	165
2.3.2.2.	Evolución del color . . . . .	168
2.3.2.3.	Estudio por espectrofotometría UV-vis . . . . .	173
2.3.2.4.	Caracterización de compuestos por EC-DAD . . . . .	174
2.3.3.	Recapitulación sobre el estudio del proceso de envejecimiento del índigo en disolución y en papel. . . . .	178

### III TRATAMIENTOS DE RESTAURACIÓN Y CONSERVACIÓN 181

<b>3.</b>	<b>Estudio de tratamientos de limpieza de tipo acuoso aplicados al azul de índigo sobre documento gráfico.</b>	<b>185</b>
3.1.	Empleo de los tratamientos de limpieza acuosa en documentos gráficos	185
3.2.	Selección y aplicación de metodologías de limpiezas acuosas . . . . .	186
3.2.1.	Materiales para el estudio de los tratamientos de limpieza . . . . .	186
3.2.2.	Modo de aplicación y preparación de las probetas . . . . .	187
3.3.	Resultados y discusión de los tratamientos de lavado . . . . .	189
3.3.1.	Estudio de pH de los tratamientos de lavado . . . . .	190
3.3.2.	Estudio colorimétrico de los tratamientos de lavado . . . . .	191
3.3.3.	Estudio por espectrofotometría UV-vis de los tratamientos de lavado . . . . .	194
3.3.4.	Estudio por electroforesis capilar de los tratamientos de lavado	196

<b>4. Estudio de tratamientos de blanqueo aplicados al azul de índigo sobre documento gráfico.</b>	<b>199</b>
4.1. Empleo de tratamientos de blanqueo en documentos gráficos . . . . .	199
4.2. Selección y aplicación de los tratamientos de blanqueo . . . . .	200
4.2.1. Materiales para el estudio de los tratamientos de blanqueo . . . . .	200
4.2.2. Modo de aplicación y preparación de las probetas . . . . .	202
4.3. Resultados y discusión de los tratamientos de blanqueo . . . . .	205
4.3.1. Estudio de pH de los tratamientos de blanqueo . . . . .	207
4.3.2. Estudio colorimétrico de los tratamientos de blanqueo . . . . .	209
4.3.3. Estudio por espectrofotometría UV-vis de los tratamientos de blanqueo . . . . .	212
4.3.4. Estudio por electroforesis capilar de los tratamientos de blanqueo . . . . .	215
<b>5. Estudio de tratamientos de desacidificación aplicados al azul de índigo sobre documento gráfico.</b>	<b>219</b>
5.1. Empleo de tratamientos de desacidificación en documentos gráficos . . . . .	219
5.2. Selección y aplicación de metodologías de desacidificación . . . . .	220
5.2.1. Materiales para el estudio de los tratamientos de desacidificación . . . . .	220
5.2.2. Modo de aplicación y preparación de las probetas . . . . .	222
5.3. Resultados y discusión de los tratamientos de desacidificación . . . . .	223
5.3.1. Estudio de pH de los tratamientos de desacidificación . . . . .	224
5.3.2. Estudio colorimétrico de los tratamientos de desacidificación . . . . .	225
5.3.3. Estudio por espectrofotometría UV-vis de los tratamientos de desacidificación . . . . .	228
5.3.4. Estudio por electroforesis capilar de los tratamientos de desacidificación . . . . .	230
<b>6. Estudio de tratamientos de adhesión aplicados al azul de índigo sobre documento gráfico.</b>	<b>233</b>
6.1. Empleo de tratamientos de adhesión en documentos gráficos . . . . .	233
6.2. Selección y aplicación de metodologías con adhesivos . . . . .	234
6.2.1. Materiales para el estudio de los tratamientos de adhesión . . . . .	234
6.2.2. Modo de aplicación y preparación de probetas . . . . .	236
6.3. Resultados y discusión de los tratamientos de adhesión . . . . .	239

6.3.1.	Estudio de pH de los tratamientos de adhesivos . . . . .	240
6.3.2.	Estudio colorimétrico de los tratamientos de adhesión . . . . .	241
6.3.3.	Estudio por espectrofotometría UV-vis de los tratamientos de adhesión . . . . .	243
6.3.4.	Estudio por electroforesis capilar de los tratamientos de adhesión . . . . .	246
<b>7.</b>	<b>Comportamiento del azul de índigo frente a fijativos.</b>	<b>249</b>
7.1.	Empleo del tratamiento fijativo con ciclododecano en documentos gráficos . . . . .	249
7.2.	Selección y aplicación de metodologías de fijación . . . . .	250
7.2.1.	Materiales para el estudio del tratamiento de fijación . . . . .	250
7.2.2.	Modo de aplicación y preparación de probetas . . . . .	251
7.3.	Resultados y discusión del tratamiento de fijación . . . . .	252
7.3.1.	Estudio de pH del tratamiento de fijación . . . . .	253
7.3.2.	Estudio colorimétrico del tratamiento de fijación . . . . .	253
7.3.3.	Estudio por espectrofotometría UV-vis del tratamiento de fijación . . . . .	256
7.3.4.	Estudio por electroforesis capilar del tratamiento de fijación . . . . .	257
<b>IV</b>	<b>APLICACIÓN SOBRE MUESTRAS HISTÓRICAS</b>	<b>259</b>
<b>8.</b>	<b>Identificación del azul de índigo en los fondos del Archivo de la Real Chancillería de Granada.</b>	<b>263</b>
8.1.	Colección de Dibujos, Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada . . . . .	265
8.1.1.	Toma y tratamiento de muestras . . . . .	267
8.1.2.	Resultados y discusión . . . . .	268
8.2.	Registro Notarial de Torres . . . . .	284
8.2.1.	Toma y tratamiento de la muestra . . . . .	284
8.2.2.	Resultados y discusión . . . . .	286
<b>9.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>289</b>
9.1.	Sobre identificación y caracterización de los productos de degradación del índigo . . . . .	289

---

9.1.1. Envejecimiento de índigo en disolución . . . . .	289
9.1.2. Envejecimiento de índigo en muestras sobre papel . . . . .	290
9.2. Sobre los tratamientos de restauración y conservación de documentos con presencia de índigo . . . . .	291
9.2.1. Tratamientos de limpieza . . . . .	291
9.2.2. Tratamientos de blanqueo . . . . .	292
9.2.3. Tratamientos de desacidificación . . . . .	292
9.2.4. Tratamientos de adhesión . . . . .	293
9.2.5. Tratamiento con fijativo . . . . .	293
9.3. Sobre el análisis de muestras históricas . . . . .	294
9.4. Conclusiones finales . . . . .	294
<b>Bibliografía</b>	<b>297</b>



# Índice de figuras

1. Testimonios de empleo de pigmento ocre, piedra de moler y fragmentos. . . . .	30
1.1. Mineral lapislázuli y pigmento molido. . . . .	40
1.2. Mineral azurita y pigmento molido. . . . .	41
1.3. Hojas de Indigofera tinctoria y colorante en polvo. . . . .	42
1.4. Amuleto del tesoro del faraón Tutankhamón (Dinastía XVIII 1334-1325 a.C.) cuyo cuerpo central es un escarabajo de lapislázuli, oro y turquesa. . . . .	43
1.5. Dios maya de la lluvia, el rayo, el relámpago y el agua . Códice Madrid, p. 31b. Reprografía: Marco Antonio Pacheco / Raíces. . .	45
1.6. Pintura mural hallada en el edificio 1 de la zona arqueológica de Chiapas. . . . .	46
1.7. Cuba en donde mujeres de Tami, India, oxigenan el agua de índigo. . . . .	47
1.8. El azul heráldico en pintura se representa con el azul oscuro y en el grabado por medio de líneas horizontales muy espesas. . . . .	50
1.9. Tintura con Polygomun tinctorium en Yan. Foto: Rickets. . . . .	54
1.10. Situación geográfica de las plantas tintóreas más utilizadas. Foto: Indigo, Balfour, 2001. . . . .	56
1.11. Proceso de extracción del índigo. . . . .	57
1.12. Bolas de índigo de diferentes procedencias. . . . .	58
1.13. Transformaciones químicas durante la extracción del colorante. . .	59
1.14. Formas leuco y ceto y subsiguiente oxidación a isatín. . . . .	59
1.15. Obtención de indol por reducción. . . . .	60
1.16. Pierre Pomet, Lámina 35 "Indigo preparation", Saint-Martin. <i>A complet history of drugs</i> (1725). . . . .	62

1.17. (a) Preparado del baño, (b) batido y (c) cortado de índigo. Bengala (1867) Foto: Oscar Mallite. . . . .	63
1.18. Utagawa Koneyoshi, La cortesana Hanao de Ōgi-ya, pintura grabada en azul de índigo. (1830-1844). Biblioteca digital mundial. . . . .	64
1.19. Esquema de estratos usando pigmentos. . . . .	67
1.20. Hidrólisis de las cadenas de celulosa. Enlace B-acetal. . . . .	84
1.21. Escala gráfica del pH cuyos valores van desde el 0 al 14. . . . .	95
1.22. Esquema de un electrodo combinado de pH. . . . .	96
1.23. Representación de las coordenadas $L^*$ $a^*$ $b^*$ del espacio de color CIELAB . . . . .	99
1.24. Representación de las coordenadas $L^*$ , $C^*_{ab}$ , $h_{ab}$ del espacio de color CIELAB. . . . .	100
1.25. Espectrofotómetro utilizado para el estudio. . . . .	100
1.26. Esquema de un equipo espectrofotométrico. . . . .	104
1.27. Esquema de un espectro UV-vis. . . . .	104
1.28. Estados excitados singulete y triplete. . . . .	106
1.29. Diagrama de los estados energéticos de una molécula fotoluminiscente. . . . .	107
1.30. Configuración de los componentes de un espectrofluorímetro. . . . .	108
1.31. Ejemplo de espectro de excitación y emisión de una sustancia fluorescente. . . . .	110
1.32. Esquema de la formación de la doble capa eléctrica en un capilar de sílice fundida. . . . .	113
1.33. Esquema básico de un equipo de electroforesis capilar. . . . .	114
1.34. Diagrama esquemático de un electroferograma. . . . .	117
1.35. Orientación de espines nucleares. . . . .	118
1.36. Espectros de RMN del etanol a una frecuencia de 60 MHz. . . . .	119
1.37. Esquema de los componentes del espectrómetro de RMN con transformada de Fourier. . . . .	121
1.38. Disolución de índigo para el análisis por RMN. . . . .	122
1.39. Esquema organizativo correspondiente a la parte II. . . . .	125
2.1. Elaboración de la pintura con índigo y aplicación de las capas de color. . . . .	131
2.2. Tipos de muestras y condiciones de envejecimiento. . . . .	133
2.3. Muestra de índigo en disolución y cubeta de cuarzo. . . . .	134

2.4. Extracción del colorante de las muestras de papel para su análisis por EC-DAD. . . . .	136
2.5. Muestras 0 h - 6 h, 12 h y 24 h en disolución de DMSO para RMN.	137
2.6. Procedimiento de medida con pHmetro. . . . .	138
2.7. Espectro de índigo REF 0 h y blanco de control (BL). . . . .	141
2.8. Espectros de absorbancia de las muestras REF y OSC tras 144 h de envejecimiento. . . . .	142
2.9. Espectros de absorbancia de las muestras REF 0 h y LUZ en todos los intervalos de envejecimiento. . . . .	143
2.10. Espectros de absorción de las muestras EXT en todos los intervalos de envejecimiento. . . . .	144
2.11. Espectros de absorción en todas las condiciones tras 144 h de envejecimiento. . . . .	145
2.12. Comparación entre las muestras de índigo, el compuesto de degradación obtenido a las 24 h LUZ y el patrón isatín. . . . .	146
2.13. Viales expuestos a la luz de la cámara de envejecimiento artificial en todos los intervalos de tiempo. . . . .	147
2.14. Espectros de absorción de las muestras LUZ en intervalos de una hora. . . . .	148
2.15. Cambios de color en las muestras LUZ durante los intervalos de envejecimiento (1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h y 12 h). . . . .	149
2.16. Espectro de emisión y excitación de las muestras 0 h LUZ horas incluido el blanco. . . . .	150
2.17. Espectros de excitación y emisión de las muestras de 1 h a 6 h y 12 h.	151
2.18. Espectros de excitación y emisión del patrón puro isatín. . . . .	152
2.19. Fluorescencia de los viales de 1 h a 6 h y 12 horas de exposición LUZ.	153
2.20. Espectros de absorbancia de las muestras REF 0h, LUZ 5h y OSC 144 h. . . . .	154
2.21. Espectros REF 0 h y 144 h. . . . .	155
2.22. Fluorescencia máximos de emisión-excitación de muestras IND EXT.	156
2.23. Efecto de la degradación de una muestra de índigo tras irradiar con luz solar a tiempos mayores de 144 h. . . . .	157
2.24. Compuestos de oxidación del índigo. Leuco corresponde a IND 0h, Ceto a OSC 144h y DHI LUZ 24h . . . . .	159

2.25. Electroferograma y espectro de absorción UV-vis de la muestra IND 0h. . . . .	160
2.26. Electroferograma y espectro de absorción correspondiente a dehidroíndigo, muestra IND LUZ 6h. . . . .	161
2.27. Electroferograma y espectro de absorbancia del patrón puro de isatín.	162
2.28. Figura. Electroferograma y espectros de absorción de IND LUZ 12 h.	163
2.29. Espectro de RMN de las muestras de índigo en disolución correspondientes a las horas de exposición 6, 12 y 24 h. . . . .	164
2.30. Valores iniciales y finales de pH en las muestras BL, IND e IND+GA.	168
2.31. Valores de croma ( $C^*_{ab}$ ) y claridad ( $L^*$ ) de las muestras BL tras el envejecimiento en todas las condiciones. . . . .	169
2.32. Datos de las muestras BL en todas las condiciones correspondientes a las coordenadas cromáticas $a^*$ y $b^*$ . . . . .	170
2.33. Variaciones de croma ( $C^*_{ab}$ ) y claridad ( $L^*$ ) de las muestras IND e IND+GA tras el proceso de envejecimiento en todas las condiciones.	171
2.34. Variaciones de tono ( $h_{ab}$ ) de las muestras IND e IND+GA tras el proceso de envejecimiento en todas las condiciones. . . . .	172
2.35. Coordenadas colorimétricas de las muestras IND e IND+GA $a^*$ y $b^*$ .	173
2.36. Espectros de absorción de las muestras en papel IND e IND+GA expuestas a las condiciones de envejecimiento LUZ y EXT. . . . .	174
2.37. Electroferograma de IND 0 h sobre papel. . . . .	175
2.38. Electroferograma de la muestra IND OSC 72h. . . . .	176
2.39. Electroferograma de la muestra IND LUZ 48h. . . . .	177
2.40. Electroferograma de la muestra IND+GA LUZ 72h. . . . .	177
2.41. Aparición de los productos de degradación del índigo tras el proceso de envejecimiento de las muestras LUZ en disolución. . . . .	178
2.42. Aparición de los productos de degradación del índigo tras el proceso de envejecimiento de las muestras en papel (IND e IND+GA) en todas las condiciones (REF, OSC, LUZ y EXT). . . . .	179
2.43. Esquema de los cinco tipos de tratamientos aplicados. . . . .	184
3.1. Esquema del experimento de lavados. . . . .	188
3.2. Valores de las coordenadas $a^*$ y $b^*$ CIELAB de los lavados tras el tratamiento y después del envejecimiento. . . . .	192

3.3. Valores de claridad $L^*$ y croma $C^*_{ab}$ CIELAB de los tratamientos de lavado. . . . .	193
3.4. Valores de claridad $L^*$ y ángulo de tono $h_{ab}$ CIELAB de los tratamientos de lavado. . . . .	194
3.5. Espectros de absorbancia de tras la aplicación de todos los tratamientos de lavado. . . . .	195
3.6. Espectros de absorbancia de las muestras lavadas y envejecidas. . .	196
3.7. Electroferograma de las muestras tratadas con amoníaco. . . . .	197
4.1. Cubetas y reactivos para el tratamiento de blanqueo. . . . .	203
4.2. Esquema de los tratamientos de blanqueo. . . . .	204
4.3. Valores de las coordenadas $a^*$ y $b^*$ CIELAB de los tratamientos de blanqueo. . . . .	210
4.4. Valores de claridad $L^*$ y croma $C^*_{ab}$ CIELAB de los tratamientos de blanqueo. . . . .	211
4.5. Valores de claridad $L^*$ y ángulo de tono $h_{ab}$ CIELAB de los tratamientos de blanqueo. . . . .	212
4.6. Índigo sin tratar REF y tras los 4 tratamientos seleccionados de blanqueo. . . . .	213
4.7. Comparación de los espectros de absorbancia de la muestra REF y BQ-1 y BQ-2 envejecidas (ENV) y neutralizadas y envejecidas (NENV). . . . .	214
4.8. Espectros de absorción de la muestra REF y las muestras envejecidas BQ-3 ENV, BQ-3 NENV y BQ-4 ENV. . . . .	214
4.9. Electroferograma de las muestras blanqueadas con hipoclorito sódico (BQ-1) tras el blanqueo y tras el envejecimiento previa neutralización. . . . .	215
4.10. Electroferograma de las muestras tratadas con hipoclorito cálcico (BQ-2) tras el envejecimiento y después del envejecimiento previamente neutralizado. . . . .	216
4.11. Electroferograma de las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno (BQ-3) tras el envejecimiento previa neutralización. . . . .	217
5.1. Esquema del tratamiento de desacidificación. . . . .	222
5.2. Valores de las coordenadas $a^*$ y $b^*$ CIELAB de los tratamientos de desacidificación. . . . .	226

5.3.	Valores de claridad $L^*$ y croma $C^*_{ab}$ CIELAB de los tratamientos de desacidificación. . . . .	227
5.4.	Valores de claridad $L^*$ y ángulo de tono $h_{ab}$ CIELAB de los tratamientos de desacidificación. . . . .	228
5.5.	Espectros de absorbancia de las muestras tras el proceso de acidificación. . . . .	229
5.6.	Espectros de absorción de la muestra acidificada en comparación con las muestras tras el tratamiento de desacidificación y su posterior envejecimiento. . . . .	230
5.7.	Electroferograma de las muestras tratadas con Bookkeeper <sup>®</sup> (DES-3). 231	
6.1.	Procedencia de las fibras que componen el papel Zairei. . . . .	236
6.2.	Alga Fu-Nori. . . . .	237
6.3.	Escamas de gelatina de esturión. . . . .	237
6.4.	Muestras y adhesivos. . . . .	238
6.5.	Esquema de los tratamientos con adhesivos. . . . .	238
6.6.	Valores de las coordenadas $a^*$ y $b^*$ CIELAB de las muestras tratadas con adhesivos. . . . .	241
6.7.	Valores de claridad $L^*$ y croma $C^*_{ab}$ CIELAB de las muestras tratadas con adhesivos. . . . .	242
6.8.	Valores de claridad $L^*$ y ángulo de tono $h_{ab}$ CIELAB de las muestras tratadas con adhesivos. . . . .	243
6.9.	Espectrofotometría de las muestras tratadas con almidón de trigo. . . . .	244
6.10.	Espectrofotometría de las muestras tratadas con el alga Fu-Nori. . . . .	244
6.11.	Espectrofotometría de las muestras tratadas con gelatina de esturión. . . . .	245
6.12.	Espectrofotometría de las muestras tratadas con metilcelulosa. . . . .	245
6.13.	Espectrofotometría de las muestras tratadas con el producto comercial Klucel <sup>®</sup> G. . . . .	246
6.14.	Electroferograma de las muestras tratadas con todos los adhesivos tras el envejecimiento artificial. . . . .	247
7.1.	Esquema del tratamiento con ciclododecano. . . . .	251
7.2.	Muestra de índigo sobre papel tras la aplicación de ciclododecano en spray. . . . .	252
7.3.	Valores de las coordenadas $a^*$ y $b^*$ CIELAB de las muestras tratadas con ciclododecano. . . . .	254

7.4. Valores de claridad $L^*$ y croma $C^*_{ab}$ CIELAB de las muestras tratadas con ciclododecano. . . . .	255
7.5. Valores de claridad $L^*$ y ángulo de tono $h_{ab}$ CIELAB de las muestras tratadas con ciclododecano. . . . .	256
7.6. Espectrofotometría de las muestras tratadas con ciclododecano. . . . .	257
7.7. Electroferograma de las muestras tratadas con ciclododecano. . . . .	258
7.8. Esquema ilustrativo correspondiente a la toma de las muestras históricas, tratamiento y posterior identificación de índigo. . . . .	261
8.1. Detalle de las firmas de autoría halladas en el mapa n <sup>o</sup> 70 de la “Colección de Dibujos, Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada”. . . . .	265
8.2. Detalle del sistema de codificación numérica perteneciente al mapa n <sup>o</sup> 116 de la colección de “Dibujos, Planos y Mapas de la Real Chancillería de Granada”. . . . .	266
8.3. Mapa n <sup>o</sup> 69 y ubicación de la toma de muestras. . . . .	270
8.4. Electroferograma de la muestra de tonalidad verde del mapa n <sup>o</sup> 69. . . . .	271
8.5. Localización de la muestra de tonalidad verde correspondiente con el electroferograma presentado (Mapa n <sup>o</sup> 69). . . . .	271
8.6. Mapa n <sup>o</sup> 83 y ubicación de toma de muestra. . . . .	273
8.7. Electroferograma de la muestra de tonalidad azul del mapa n <sup>o</sup> 83. . . . .	274
8.8. Localización de la muestra de tonalidad azul correspondiente con el electroferograma presentado (Mapa n <sup>o</sup> 83). . . . .	274
8.9. Mapa n <sup>o</sup> 87 y ubicación de la toma de muestra. . . . .	275
8.10. Electroferograma de la muestra de tonalidad azul del mapa n <sup>o</sup> 87. . . . .	276
8.11. Electroferograma de la muestra de tonalidad tierra del mapa n <sup>o</sup> 87. . . . .	277
8.12. Localización de las muestras de tonalidad tierra (a) y tonalidad azul (b) correspondiente con los electroferogramas presentados (Mapa n <sup>o</sup> 87). . . . .	277
8.13. Mapa n <sup>o</sup> 116 y localización de las zonas de toma de muestra. . . . .	279
8.14. Electroferograma de la muestra de tonalidad tierra del mapa n <sup>o</sup> 116. . . . .	280
8.15. Localización de la muestra de tonalidad azul correspondiente con el electroferograma presentado (Mapa n <sup>o</sup> 116). . . . .	280
8.16. Mapa n <sup>o</sup> 136 y localización de la toma de muestra. . . . .	282
8.17. Electroferograma de la muestra de tonalidad verde del mapa n <sup>o</sup> 136. . . . .	283

---

8.18. Localización de la muestra de tonalidad verde correspondiente con el electroferograma presentado (Mapa nº 136). . . . .	283
8.19. Localización y extracción del hilo de costura del Registro Notarial de Torres (1382-1410). . . . .	285
8.20. Tratamiento de extracción del colorante: a) hilo en una disolución SDS 0,1 M en agua para limpiar la fibra; b) hilo en ác. acético para la extracción del colorante. . . . .	286
8.21. Espectros de fluorescencia del hilo de costura en comparación con una muestra de índigo preparada en el laboratorio. . . . .	287
8.22. Electroferograma de la muestra del hilo de costura. . . . .	288



# Índice de tablas

1.1. Clasificación por países de algunos tipos de colorantes azules. . . .	55
1.2. Tipos de aplicación de las técnicas artísticas en documento gráfico.	66
1.3. Clasificación de pigmentos inorgánicos. . . . .	68
1.4. Principales colorantes naturales. . . . .	70
1.5. Tipos de limpieza en superficie sobre documento gráfico. . . . .	75
1.6. Ventajas e inconvenientes del tratamiento de lavado. . . . .	76
1.7. Tipos de aplicación de lavado en soportes gráficos. . . . .	79
1.8. Principales aditivos empleados en lavado. . . . .	80
1.9. Relación de los principales agentes blanqueantes empleados en res- tauración de documentos. . . . .	82
1.10. Productos empleados en los tratamientos acuosos por inmersión o por impregnación. . . . .	86
1.11. Tipos y naturaleza de los adhesivos. . . . .	88
1.12. Principales adhesivos de tipo acuoso y no acuoso. . . . .	89
1.13. Clasificación de técnicas analíticas experimentales empleadas en pa- trimonio. . . . .	93
1.14. Color de la luz absorbida y el tono percibido. . . . .	102
2.1. Longitudes de onda de Ex – Em de los productos de degradación de índigo. . . . .	153
2.2. Máximos de excitación y emisión de los compuestos de oxidación del índigo. . . . .	158
2.3. Valores medios de pH en las muestras patrón sin envejecer (0 h)(DSR 0,2). . . . .	165

2.4.	Valores de pH de las muestras BL en las diferentes condiciones en todos los intervalos de tiempo (DSR 0,2). . . . .	166
2.5.	Valores de pH de las muestras IND en las diferentes condiciones en todos los intervalos de tiempo (DSR 0,2). . . . .	166
2.6.	Valores de pH de las muestras IND +GA en las diferentes condiciones y en todos los intervalos de tiempo (DSR 0,2). . . . .	167
3.1.	Aditivos empleados en los lavados. . . . .	186
3.2.	Muestras de IND+GA tras los tratamientos de lavado y después del envejecimiento. . . . .	189
3.3.	Valores de pH durante las distintas fases del experimento (DSR 0,2). . . . .	190
4.1.	Agentes blanqueantes. . . . .	202
4.2.	Muestras y abreviaturas empleadas para la exposición de los resultados de los tratamientos de blanqueo. . . . .	206
4.3.	Valores de pH de las muestras REF con respecto a las muestras empleadas como referencia (PRE). . . . .	207
4.4.	Valores de pH obtenidos durante las distintas fases del experimento (DSR 0,2). . . . .	208
5.1.	Agentes desacidificadores. . . . .	221
5.2.	Muestras y abreviaturas empleadas para la exposición de los resultados de los tratamientos de desacidificación. . . . .	224
5.3.	Valores de pH de las muestras coloreadas con índigo y sin colorear en todas las condiciones y de todos los tratamientos aplicados (DSR 0,2). . . . .	225
6.1.	Selección de adhesivos empleados para este estudio. . . . .	235
6.2.	Muestras y abreviaturas empleadas para la evaluación de adhesivos. . . . .	239
6.3.	Valores de pH tras la aplicación de los adhesivos seleccionados (DSR 0,2). . . . .	240
7.1.	Ventajas e inconvenientes del empleo del fijativo ciclohexano [REF tesis de master Jareño 2008 y Ruiz, 2015]. . . . .	250
7.2.	Muestras y abreviaturas empleadas para la evaluación del ciclohexano. . . . .	253

7.3. Medidas de pH de las muestras tras la aplicación del tratamiento y después del proceso de envejecimiento. . . . . 253

8.1. Muestras analizadas por EC-DAD con presencia de índigo. . . . . 269



# Antecedentes

El interés por el color y los materiales que lo componen es común para artistas, restauradores y científicos. Para algunos artistas la selección de los materiales y su degradación forman parte del objetivo de la propia obra. Son casos en los que solo la documentación de estos procesos es lo que nos queda, si bien esto también requiere un conocimiento exhaustivo de las transformaciones que por la degradación irán apareciendo, para poder controlar la pieza. Por su parte, restauradores y conservadores desean ampliar el conocimiento sobre la composición, evolución y deterioro de los materiales para que perduren en el tiempo y sean testigos de nuestra historia.

Los artistas buscan expresar y emocionar con sus obras; los profesionales de la restauración y la conservación, entender las causas de su degradación para evitarlas y corregirlas; mientras que los científicos trabajan para desarrollar técnicas de análisis que caractericen e identifiquen los materiales que componen la obra y los productos de degradación que se forman con el deterioro además de elaborar materiales más resistentes. Por lo tanto, el arte depende de la ciencia para evolucionar y perdurar, y ésta del arte para desarrollar nuevas tecnologías analíticas, para orientar la elaboración de materiales e interpretar los análisis que den respuesta a incógnitas sobre la evolución histórico y artística de la humanidad.

Esta inquietud por aprender, conocer y controlar el medio que nos rodea toma forma en las primeras representaciones artísticas donde el hombre más primitivo demuestra abierta preocupación por la representación de su mundo. Signo de esto es la búsqueda de colores que ayudan a significar y matizar los dibujos encontrados en las manifestaciones artísticas más primitivas en el arte parietal de hace más de 30.000 años (Figura 1).



Figura 1: Testimonios de empleo de pigmento ocre, piedra de moler y fragmentos.

Diversos estudios sobre el uso de materiales colorantes en las representaciones artísticas demuestran que desde hace más de 30.000 años la paleta de color fue volviéndose más compleja con el transcurso de los siglos, acorde con los avances tecnológicos y el desarrollo de las civilizaciones. Pero es significativa la ausencia y preocupación por los colores azules, dado que la naturaleza no los provee con tanta facilidad; el color del cielo y los océanos, tan presente en nuestro planeta, se resistía.

La aparición de esta gama de color hace su primer acto de presencia en tejidos de hace 6.000 años, procedentes de Mesoamérica, para desaparecer y aparecer años más tarde en el Imperio egipcio (3000 a.C aprox.- 31 d.C) en forma de mineral precioso (lapislázuli) y también como tinte para tejidos.

Debido a la escasez de materiales que proporcionan este color, su complicada extracción, su difícil estabilidad en algunos casos, los limitados recursos y el alto coste cuando proviene del mineral precioso, el azul se ha convertido en un color esquivo, muy buscado e interesante desde el principio de la historia y objeto de estudio en esta Tesis.

Durante la revisión de la literatura existente, se ha observado la publicación de abundantes estudios sobre metodologías para la identificación de colorantes orgánicos naturales, ya sean de origen animal o vegetal, debido, sobre todo, a su interés en la industria cosmética, alimentaria y farmacéutica [Senackerib, 2009; García, 2004 y Chigurupati, 2002]. Asimismo, se encontró otro grupo numeroso de estudios de colorantes empleados en capas pictóricas [Millani, 1998 y Buti, 2013]

o como tintes en textiles [Guirola, 2010 y Roquero, 2003], en los que se prestaba especial atención a los amarillos de cúrcuma, gualda o el exótico amarillo indio, los rojos de granza y cochinilla o los verdes de bayas silvestres en distintos periodos de maduración, siendo el índigo un color poco presente en estos trabajos científicos.

La mayoría de estos estudios se centran en la caracterización e identificación de los materiales, pero no en estudios de valoración de las alteraciones que pueden sufrir por efecto de agentes externos o por el propio envejecimiento natural. En los últimos años ha crecido el interés en este campo, encontrándose estudios sobre la influencia de los factores ambientales en colorantes naturales [Kampasakalli, 2008] y estudios de envejecimiento acelerado de colorantes usados en documentos gráficos [López-Montes, 2008]. En estos trabajos se observaron alteraciones en el tono, sin llegar a describir por completo las causas ni la aparición de los materiales de degradación y se desconoce si los cambios que se producen son reversibles para poder recuperar las tonalidades originales.

Todas estas cuestiones han llevado a querer profundizar en este campo, diseñando experimentos que permitan evaluar, de manera independiente y conjunta, los efectos de los agentes externos en el azul de índigo, por ser un colorante de gran valor histórico y artístico. Por ello, se ha planteado esta investigación, en la que se pretenden ampliar los conocimientos sobre este colorante centrándose, en primer lugar, en el recorrido histórico de este color y en la carga simbólica de la que se le ha dotado; en segundo lugar, en la observación y evaluación de las alteraciones que sufre durante su envejecimiento, determinando los principales agentes responsables. Por último, en la valoración de los efectos que pueden producir los tratamientos más empleados en restauración y conservación en documentos gráficos con presencia de este material.





# Objetivos

Para la realización de esta investigación se han planteado objetivos de carácter general, para abordar las diferentes partes en las que se articula, y de carácter específico, para la correcta consecución de los objetivos generales planteados.

Los objetivos generales de este estudio son, en primer lugar, **realizar un seguimiento acerca de la transcendencia del color azul, su significado y su uso a lo largo de la historia** para entender cómo se ha utilizado y para qué, así como para poder enmarcarlo históricamente en el transcurso de las distintas civilizaciones.

En segundo lugar, **estudiar los cambios físicos y químicos que se producen en el azul de índigo por incidencia de factores ambientales externos como la luz, la humedad y temperatura.** De esta manera se hace posible la identificación de este colorante o de sus productos de degradación en bienes patrimoniales a la vez que se aporta información sobre los parámetros ambientales a tener en cuenta para su correcta conservación.

En tercer lugar, **evaluar la repercusión de los tratamientos de restauración más empleados en documento gráfico** para, por un lado, poder analizar los efectos de estos sobre el colorante y por otro lado, disponer de una correcta metodología de conservación y restauración en futuras intervenciones.

Por último, tras el cumplimiento y desarrollo de los objetivos anteriores, proceder a la **identificación del índigo en obra real para reconocer y determinar su estado de conservación.**

Durante el desarrollo del trabajo también se pretenden cumplir además los siguientes objetivos específicos:

- Realizar una revisión en profundidad de la literatura existente sobre estudios de evaluación de los procesos de envejecimiento y alteración de colorantes

empleados en el Patrimonio Cultural.

- Recopilar la historia y simbología del color azul a lo largos de diferentes civilizaciones para valorar la importancia de la presencia y uso de este color en la historia de las civilizaciones.
- Elaborar un seguimiento histórico-cultural, con el fin de obtener información sobre el uso y la destinación del empleo de este color como punto de partida para posteriores investigaciones sobre este campo.
- Profundizar en las áreas de la física (óptica) y la química (química analítica) que tienen aplicación directa en el estudio del Patrimonio.
- Conocer y comprender los procesos de degradación por envejecimiento artificial acelerado del colorante objeto de este trabajo: el azul de índigo.
- Evaluar los efectos que pueden causar los tratamientos de restauración más habituales en documento gráfico (obras en papel) sobre las piezas que contengan este colorante.
- Presentar los resultados y discusiones de cada experimento teniendo en cuenta los diferentes agentes que intervienen en la degradación de este colorante.
- Exponer de manera clara los resultados obtenidos para conseguir aportar nueva información y confirmar o desmentir hipótesis planteadas alrededor de este colorante tan complejo.

# Metodología

La metodología de trabajo seguida para la realización de esta investigación ha sido la siguiente:

- Revisión de fuentes bibliográficas y documentales de publicaciones relacionadas con el tema, ya sea relativa a este tipo de aplicación (Patrimonio) y a otras afines. Además consulta de investigaciones similares que ha servido de antecedentes y referentes incluíbles del trabajo.
- Selección de los materiales empleados como objeto de estudio prestando especial atención al origen de los materiales, principalmente a la planta originaria de la que se ha extraído el azul de índigo.
- Elección de las condiciones de envejecimiento según las normas ISO y UNE para la evaluación del envejecimiento de las probetas que se realicen en el laboratorio y planificación de las sesiones de exposición a las condiciones marcadas.
- Preparación de las probetas de ensayo a partir de los materiales seleccionados teniendo en cuenta el número de réplicas instrumentales y experimentales necesarias.
- Evaluación de los cambios inducidos en el azul de índigo en disolución y sobre soporte papel por los procesos de envejecimiento a través de las siguientes técnicas:
  - a) Estudio de las variaciones de absorción del índigo en disolución por espectrofotometría UV-visible.

- b) Estudio de pH para evaluar las modificaciones de acidez o alcalinidad del colorante sobre el soporte seleccionado durante el envejecimiento.
  - c) Estudio colorimétrico de las variaciones de tono, croma y claridad del índigo sobre el soporte seleccionado.
  - d) Estudio por espectroscopia de fluorescencia para comprobar la formación de nuevos compuestos químicos derivados del índigo que pueden presentar emisiones fotoluminiscentes.
  - e) Estudio por electroforesis capilar para identificar la presencia de compuesto de degradación del índigo.
  - f) Estudio mediante Resonancia Magnético Nuclear para confirmar la formación de nuevos compuestos químicos derivados del índigo.
- Balance y discusión por comparación y en relación a los resultados obtenidos en todos los experimentos y técnicas empleadas.
  - Selección de métodos, productos y realización de ensayos de los principales tratamientos de restauración en documentos gráficos con presencia de este colorante. Estos tratamientos han sido: limpieza, blanqueo, desacidificación, consolidación y protección de tintas.
  - Valoración de las consecuencias de los principales tratamientos de restauración en documentos gráficos con presencia de este colorante a corto y largo plazo a través el proceso de envejecimiento acelerado y la metodología analítica desarrollada.
  - Aplicación de esta propuesta metodología sobre muestras históricas para la identificación del colorante y valoración de su estado de conservación.
  - Programación y elaboración de actividades de publicación y difusión de los resultados logrados para su divulgación.

Parte I

INTRODUCCIÓN



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. El color azul a través del tiempo

El conocimiento y uso de las materias colorantes se remonta a época prehistórica, periodo del cual aún quedan restos de las primeras sustancias empleadas: los pigmentos inorgánicos procedentes de tierras naturales. También se conoce el uso de colorantes orgánicos hallados en restos neolíticos de herramientas y rastros de semillas y hojas de gualda o fragmentos de tejidos teñidos con hierba pastel o con granza [Delamere, 1999 y James, 2009]. Si bien no han llegado demasiadas muestras materiales debido a su fácil y rápida degradación, estos únicos restos indican que hacían uso de este material [Varichon, 2009].

Desde entonces, se han utilizado materiales capaces de generar un color estable que permanezca en el tiempo y se ha trabajado en la búsqueda de diferentes pigmentos y colorantes que la naturaleza proporciona de manera directa para conseguir amarillos, verdes, rojos y negros de plantas o tierras coloreadas ricas en óxidos de hierro, magnesio, aluminio, etc... Sin embargo, el azul, omnipresente en la naturaleza, presentaba una difícil fabricación y requería un gran dominio en la aplicación, por lo que hubo que esperar más tiempo hasta que el hombre supiera obtener esa gama cromática a partir de limitados minerales y escasas plantas tintóreas.

Los azules que formaban la paleta de los Antiguos estaban constituidos, mayoritariamente, de productos de origen mineral, aunque como se ha citado antes, también formaban parte de esta paleta aquellos obtenidos de la planta denominada

añil.

De origen mineral, se encuentra el lapislázuli (Figura 1.1), siendo el más reconocido por su carácter precioso, al mismo nivel que el bermellón y el oro. Dependiendo de la época, ha tenido diferentes denominaciones, siendo la de azul ultramar una de las más conocidas. También, debido a su origen, se le ha llamado azul de Armenia. Este se compone de un silicato de sodio y aluminio con sulfuros, además de otras impurezas como la presencia de trazas de pirita, calcita y otros silicatos. Si bien los yacimientos del actual Afganistán fueron explotados durante la civilización mesopotámica, el uso de este pigmento en Occidente no se extendió hasta el siglo XI.



Figura 1.1: Mineral lapislázuli y pigmento molido.

Pese a su elevado coste y uso restringido, resultó ser un pigmento de carácter inigualable y con los mejores resultados tonales y de estabilidad empleado al óleo, incluso al fresco, aunque es preciso apuntar que, aunque resulta estable a los agentes atmosféricos, puede reaccionar con otros materiales. Ocasionalmente también se puede encontrar en iluminaciones y aguadas [Palomino, 1724].

Otro de los materiales colorantes más empleados durante la Antigüedad es la azurita, también llamada malaquita azul, chesilita, azul de Alemania y azul de las montañas, entre otros. Está compuesto de carbonato hidratado de cobre, que dependiendo de la proporción de iones de cobre que posea produce un color u otro. Está presente en los revestimientos de pintura mural desde el Antiguo Egipto, pero



fue principalmente empleado en la Edad Media, en parte por ser más barato, pero con peores resultados que su hermano mayor, el azul ultramar, en la ejecución de miniaturas o iluminaciones, aunque también se puede encontrar presente en obras al óleo y al fresco (Figura 1.2).



Figura 1.2: Mineral azurita y pigmento molido.

Este compuesto resulta bastante estable en condiciones ambientales normales, aunque es sensible a la humedad, por ello en las pinturas murales que han presentado problemas de humedad tiende a transformarse en sales de cobre, como la atacamita, de color verde, mientras que al óleo tiende a oscurecerse y también virar al verde. Por esta razón, los cielos pintados durante a la Edad Media en su origen azules hoy presentan coloraciones verdes parciales o totales.

Por último, de origen vegetal, se encuentra el índigo o añil, procedente de diversas plantas tintóreas, principalmente del género *Indigofera*, que por su versatilidad y estabilidad ha sido empleado como colorante a la tina, destinado a teñir fibras de tejidos [Cennini, 2002], principalmente, y como pigmento, ya que, aglutinado, puede presentar resultados bastante cubrientes y resulta químicamente muy estable (Figura 1.3).



Figura 1.3: Hojas de *Indigofera tinctoria* y colorante en polvo.

Debido a sus cualidades el índigo es muy usual en diferentes técnicas para matizar, oscurecer y elaborar colores, por lo que se encuentra presente en tejidos desde el 3000 a.C, en pinturas mezcladas con aceites, en la elaboración de tintas de escritura, como componente de colas para unir vidrio [Cennini, 2002], temple para pintar en iluminaciones, etc. . . En pintura al fresco se emplea con peores resultados ya que resulta muy inestable, aunque se presenta como un caso particular en las pinturas murales mayas donde se han encontrado evidencias de su utilización mezclado con una arcilla que dota a este pigmento de un comportamiento de singular solidez frente a los agentes ambientales [Doménech, 2014].

Estas sustancias, debido a su coste o en aras de encontrar un mejor comportamiento y, también, gracias al azar en muchos de los casos, han sido sustituidas por materiales sintéticos. A partir del siglo XVIII comenzaron a desarrollarse diferentes azules sintéticos que sustituyeron a los naturales. Partiendo del descubrimiento por error del azul de Prusia en 1704 se desarrollaron a lo largo de los siglos XIX y XX varios compuestos sintéticos colorantes como el azul de cobalto, conocido desde la Edad Media, pero verdaderamente aplicado en forma de esmalte a partir de principios del siglo XIX. A finales de este siglo se descubrió el azul de manganeso por la empresa Windsor&Newton a la vez que se logró sintetizar el primer índigo artificial de la mano de Adolf Baeyer en 1880. Ya en el siglo XX se obtuvo el azul de ftalocianina de cobre o el azul Klein, creado a mediados del siglo XX por el artista Yves Klein [Palet, 2002].

### 1.1.1. El azul: simbología y civilización

En numerosas culturas, tanto del pasado como actuales, el origen del color está muy relacionado con la luz, de la que emanan todos los colores. Si bien no todas las culturas y civilizaciones han aplicado el mismo significado sí que el lenguaje del color ha estado íntimamente relacionado con los ritos en todos los pueblos de la Antigüedad [Gage, 1993]. Es necesario aclarar, que el color que hoy se puede ver no es el mismo que ellos veían, no solo por las modificaciones que el transcurso del tiempo ha podido ocasionar, sino porque hoy los colores se perciben bajo otras “luces”; por un lado la propia literalidad de la luz, evolucionada desde la lámpara de aceite o la vela hasta la alimentada por la electricidad, y por el otro la luz de la mente, el conocimiento, el dominio de la palabra y el vocabulario, incluso la imaginación y la consciencia de nuestros sentimientos.

En concreto, el color azul posee una consideración especialmente espiritual y sagrada para las culturas más antiguas como se recoge en las numerosas figuritas y amuletos azules encontrados en las tumbas egipcias (Figura 1.4) y realizadas con materiales muy valiosos como el lapislázuli, asociando este color a los ritos funerarios y a la muerte.



Figura 1.4: Amuleto del tesoro del faraón Tutankhamón (Dinastía XVIII 1334-1325 a.C.) cuyo cuerpo central es un escarabajo de lapislázuli, oro y turquesa.

También se encuentra esta significación en China, donde el azul es el color de los muertos, tratado como símbolo de las almas después de la muerte [Báez, 2002]. Por otro lado, cruzando el océano Atlántico, se han encontrado restos de tejidos

tintados con índigo y datados en el periodo pre-inca (4000 a.C.), en la zona de Perú. El color azul en Mesoamérica poseía un elevado valor simbólico. Se sabe que la planta denominada Xiuquillite que en el idioma náhuatl significa hierba azul, de la que extraían un tinte de color azul llamado mochouitl, era conocida en las regiones pertenecientes al centro del actual México.

Existe literatura en la que se hace referencia a algunas de las ceremonias religiosas realizadas por los sacerdotes en el periodo maya, dedicadas a Chac<sup>1</sup> el dios de la lluvia (Figura 1.5), donde los esclavos o los niños que iban a ser sacrificados eran desnudados y su cuerpo untado con una pasta azul. Para sacarles el corazón, el sacerdote y sus ayudantes los llevaban a la piedra de sacrificios untada también con color azul [Merwin, 1931]. Dentro de esta cultura el azul, como hemos visto, se encontraba asociado a ceremonias y ritos de contenido religioso. Sin embargo, la amplia utilización del pigmento en la pintura mural como, se cree, ayuda/refuerzo para la representación de conceptos en su “palabra pintada”, parece sugerir la existencia de una tecnología del azul maya más o menos diversificada, más allá del empleo ceremonial ya que también existen referencias sobre su empleo junto con los colores rojos y negros para designar direcciones relacionadas con los puntos cardinales.

---

<sup>1</sup>La representación del dios Chaac en la figura 1.6 se encuentra ligado con Kawiil (segunda cosecha del maíz) unidos al cuerpo de una serpiente.

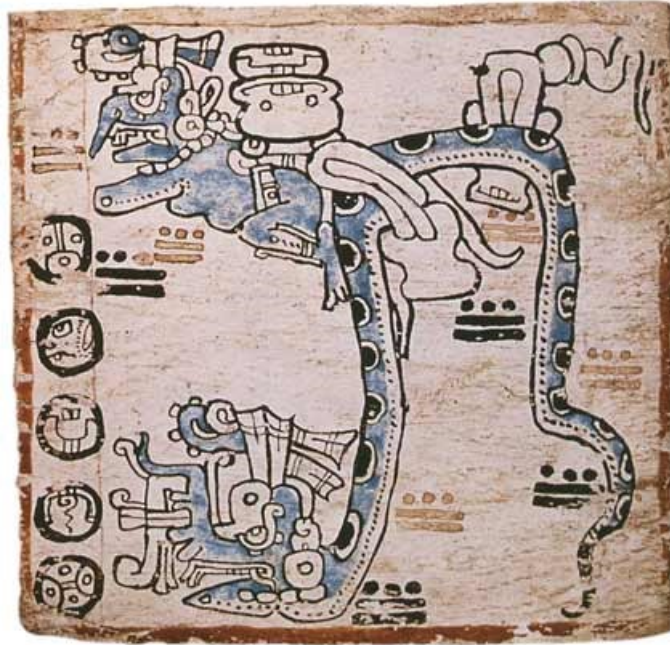


Figura 1.5: Dios maya de la lluvia, el rayo, el relámpago y el agua . Códice Madrid, p. 31b. Reprografía: Marco Antonio Pacheco / Raíces.

Hay que destacar que los mayas crearon e inventaron un pigmento con contenido en índigo de carácter extraordinario no solo por la belleza del tono azul turquesa con sus ligeras variantes en la tonalidad (Figura 1.6), sino también por su enorme estabilidad frente a los agentes atmosféricos, su fortaleza de cara a la acción de los reactivos químicos más energéticos [Sánchez, 2006 y Magaloni, 2001] y su resistencia al ataque biológico.



Figura 1.6: Pintura mural hallada en el edificio 1 de la zona arqueológica de Chiapas.

Su naturaleza química ha sido y está siendo todavía objeto de estudio [Sanz, 2012 y Papanastasiou, 2012] pues aunque está formado por la unión del material colorante de las hojas de la planta del añil (*Indigofera suffruticosa* L.) y la unión de una arcilla como la paligorskita [Arnold, 2012], se continúa investigando sobre la naturaleza físico-química de ese enlace [Sánchez del Río, 2006 y Doménech, 2013]. Desde el punto de vista de la ciencia de los materiales es necesario destacar que cientos de años antes de Cristo los mayas adelantaron la síntesis de lo que hoy se llaman materiales híbridos orgánico-inorgánicos y que, posiblemente, anticiparon algunos aspectos importantes de la química de los materiales como serían el control de la reactividad y el de la temperatura.

Asunto distinto es el del uso del azul como tinte. Desde la Antigüedad se desarrolló la técnica del tinte con índigo para tejidos. Existen registros de su empleo de hace 6.000 años que demuestran que se utilizaba índigo [Splitstoser, 2016]. Pese a que el azul tenía una gran carga simbólica, los oficios dedicados a la tintorería eran objeto de aversión y a su vez desacreditados debido, seguramente, a la cuba donde maceraban las hojas de la planta en la que como mordiente para los tejidos se utilizaban sustancias muy desagradables como la orina. Se piensa que era utilizado en la India desde el 2000 a.C. Sus tonos más oscuros están asociados al

dios Krishna, divinidad erótico dionisiaca, siempre pintado de color azul. Pese a la conexión del color azul con el dios Krishna, su cultura lo asociaba con la impureza considerándolo como un color abyecto, que atrae la desgracia. La historia de este color tuvo en esta zona un destino curioso.

La cultura india percibe lo que está teñido como envilecido, pues se aleja de su estado inicial. En el caso del índigo, sustancia con propiedades tintóreas muy fuertes, era considerado como una mancha para los brahmanes y como el color de la casta más baja, en este caso, la de los considerados intocables, los sudra. Ejemplo de esto es que un miembro de casta superior que entrase en contacto con el índigo, perdería su rango obligándolo a realizar un rito de reparación para reintegrarse a la casta. Hasta la profesión de tintorero ya desprestigiada por los egipcios, se consideraba impura, sobre todo en el trabajo con índigo, y a menudo llevada a cabo en los barrios aislados de la periferia por hindúes convertidos.



Figura 1.7: Cuba en donde mujeres de Tamil, India, oxigenan el agua de índigo.

La India no es el único país en el que el solo contacto con la planta tintórea resulta envilecedor, por lo que no es de extrañar que en muchas civilizaciones sean

solo las mujeres las que lo prepararen (Figura 1.7), ya que, por su condición de mujer, pertenecerían a la casta más baja y en ningún caso estarían amenazadas por la desvalorización al entrar en contacto con índigo. Aunque, como se ha descrito, en algunas zonas el tinte con índigo se desarrolló como un culto o rito lleno de secretos y tabúes, comúnmente asociado a los espíritus de los antepasados y a la fertilidad o al cumplimiento del ciclo vital femenino. Incluso atribuyendo al índigo ciertos poderes para expulsar el mal o para proteger del mal de ojo.

Por lo tanto, la percepción del color ha supuesto la propia identidad de la simbología ritual desde las creencias primigenias. La llegada hasta la actualidad de esa simbología aplicada al color, se explica por la severidad en las costumbres y las leyes de las civilizaciones antiguas, ya que los colores utilizados en las pinturas naturalistas o religiosas correspondían a ideas místicas o políticas y cambiarlos o alterarlos era un crimen de rebelión [Portal, 1989].

Pero el azul, durante algún tiempo y en ciertos periodos, fue un color muy poco apreciado. En algunos pueblos de la antigüedad, como la civilización griega, no era considerado realmente un color ya que ese estatus solo lo tenía el blanco, el rojo y el negro. Entre los griegos el azul era poco apreciado y raro, aunque en la arquitectura y la escultura policromada el azul servía como color de fondo sobre el que se inscribían las figuras. Durante el Imperio romano este color, además, se asociaba con los pueblos bárbaros, celtas y germanos. Estos pueblos usaban las propiedades tintóreas de las plantas para colorearse la piel e incluso como tinte para oscurecer el cabello, por lo que el color azul durante esa época era bastante impopular. Existen abundantes testimonios que lo aseguran como, por ejemplo, el hecho de tener los ojos azules era una mala señal, una desgracia. De hecho, en Roma vestirse de azul era generalmente denigrante, excéntrico o bien un signo de luto.

Según César y Tácito durante la guerra de Las Galias, los bárbaros germanos de ojos azules tenían también la costumbre de teñirse la cara y el cuerpo para ir a la batalla:

"Omnes vero se Britanni vitro inficiunt, quod caeruleum efficit colorem, atque hoc horridiores sunt inpugna aspectu"<sup>2</sup>.

Esta idea despectiva con respecto al color azul está presente incluso en el vocabulario, pues en el latín clásico no existe un léxico preciso para los azules. En la

---

<sup>2</sup>"Todos los de Bretaña se tiñen de un color azulado, por lo que resultan más aterradores durante la lucha".



anterior cita<sup>3</sup> se observa el empleo del término *caeruleum* para designar al azul. Este término existe junto a muchos más (*caesius*, *glaucus*, *cyaneus*, *lividus*, *venetus*, *aerius*. . .) para denominar a este color, pero es impreciso ya que etimológicamente esta palabra evoca el color de la cera, entre el blanco, el amarillo y el marrón, aunque autores de la época, como Homero, emplean bastante estos términos, en concreto *glaucus*, pero refiriéndose a varios colores (verde, azul, gris y también amarillo y marrón) o *cyaneus* que designa más bien un color oscuro (azul oscuro, violeta, negro y marrón). De hecho, cuando las lenguas romanas forjaron su lenguaje, tuvieron que buscar en las palabras germánicas (*blau*, *blavus*) y árabes (*azraq*, *azureus*) para poder designar a este color. Estas palabras acabarían imponiéndose sobre las demás lenguas románicas, como el francés, el italiano y el español.

Durante la época en la que en Occidente se desarrolló la civilización grecorromana, el azul fue escasamente utilizado por varias razones: por un lado, la consideración que de él tenían las civilizaciones imperantes, por otro lado, el pigmento azul era escaso e inestable en muchas técnicas pictóricas (*azurita*) o extremadamente raro y valioso ya que procedía de regiones muy alejadas (*lapislázuli*), por último, el desconocimiento de las recetas, perdidas o no conocidas, para crearlo. El azul no solo desapareció de la vida social y religiosa o simbólica de algunas culturas, sino que como se ha visto, llegó a ser objeto de desdén.

Pero es en los esmaltes de los escudos de armas donde sigue teniendo, aunque ya en Roma se encuentran escudos pintados de este color, un valor e importancia relevante. Es en la heráldica donde el color azul tiene su propia personalidad y lugar con el *azur* heráldico. La aparición del azul en este campo se debe a su conversión en un color de moda a partir, sobre todo, del siglo XII, aunque vivió su verdadero auge a partir de la mitad del siglo XIII. En el caso de los escudos de armas la difusión a partir del siglo XII fue rapidísima. Respecto a todos los documentos "a color", los escudos de armas tienen la ventaja de tener un carácter abstracto y conceptual que ignora los matices. Es decir, que un azul celeste, oscuro o medio en el campo de un escudo, no tiene importancia mientras no se confunda con un *sable* (negro), un *gules* (rojo) o un *púrpura*. De hecho, la mayoría de los escudos medievales no han llegado a la actualidad con sus representaciones a color, sino que se conocen gracias a las descripciones que, en lenguaje heráldico, proporcionan los textos de la época [Courtois, 1809]. Así mismo, el *azur*, en lenguaje heráldico,

---

<sup>3</sup>César, Libro Guerra de las Galias V, 14, 2.

se representa con líneas horizontales (Figura 1.8). Lo que ha supuesto una gran ventaja con respecto al estudio de otros documentos coloreados.



Figura 1.8: El azul heráldico en pintura se representa con el azul oscuro y en el grabado por medio de líneas horizontales muy espesas.

Existe un código cromático literario, usado sobre todo en escudos imaginarios, que aporta información sobre la simbología y la sensibilidad medieval. En ellos aparecen personajes imaginarios como los héroes de cantares de gesta, figuras bíblicas o mitológicas, santos y personas divinas, personajes que encarnan vicios o virtudes, etc...

En las novelas del siglo XII y XIII el código de color fue muy recurrente: el color rojo era símbolo, para el que lo portaba, de malas intenciones; el negro era un personaje importante que ocultaba su identidad (buena o mala); el personaje de blanco era positivo, a menudo mayor, protector o amigo; y el verde, con frecuencia era temerario, joven e insolente (bueno o malo). Durante el siglo XIV el negro, por ejemplo, significó algo negativo y el rojo dejó de ser peyorativo. Hasta mediados del siglo XIII, en Occidente, el azul no solo no significaba nada, sino que no tenía ningún sentido para el lector o el oyente ya que aún no entraba dentro de los códigos simbólicos utilizados. Pero a lo largo de los siglos siguientes el empleo de los colores sufrió algunas transformaciones, entre ellas la aparición del azul como símbolo de caballeridad, valor, lealtad y fidelidad [Gage, 1993].

Este cambio se debió a que después del año 1000 a.C., el azul empezó a dejar de ser en Occidente un color de segunda categoría o de poco prestigio como venía siendo durante la civilización griega, el imperio romano y la Alta Edad Media. En poco tiempo tanto su estatus como su valor económico se multiplicó e invadió la creación artística y la indumentaria [Cennini, 2002]. Su notable fama y promoción

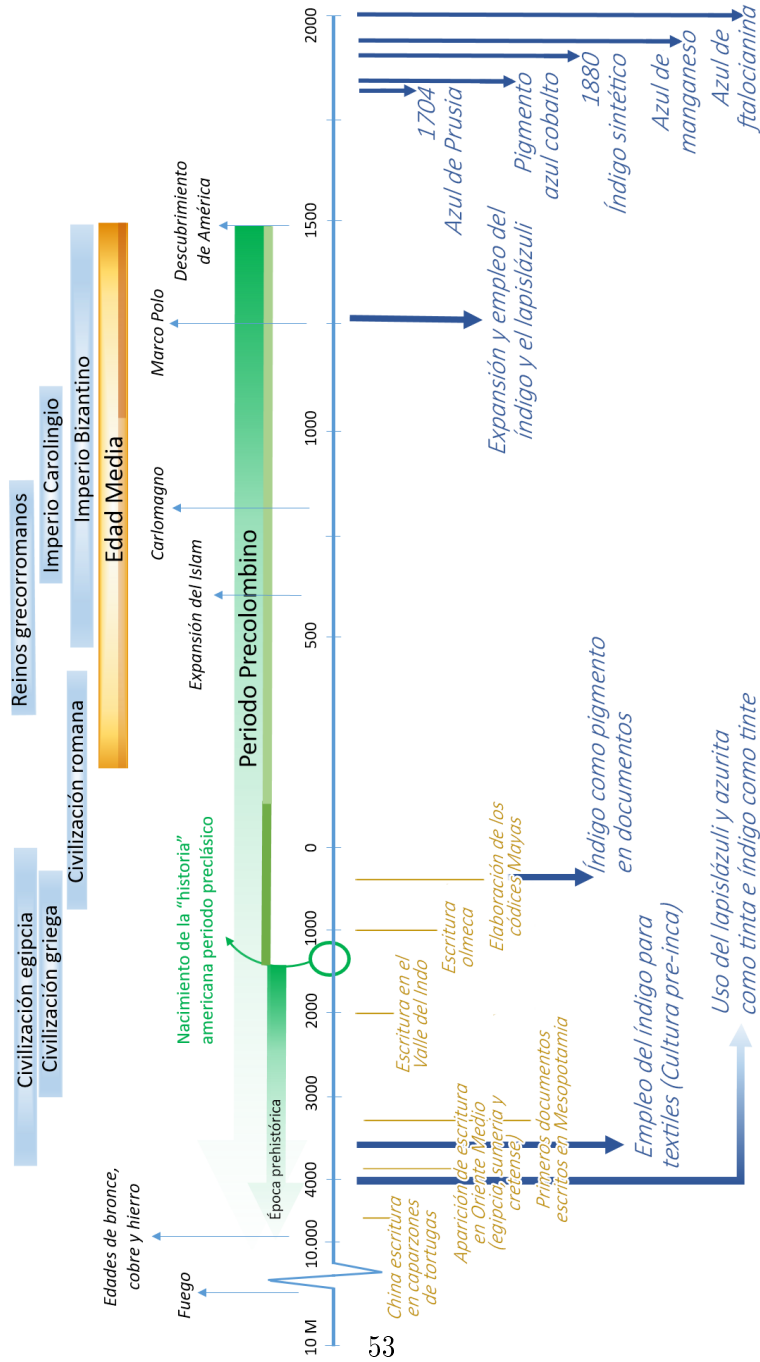
fue el reflejo de un cambio cultural y religioso. En el cristianismo antiguo, a partir del siglo I a.C, tan devoto del cielo y de la luz divina, el azul es un color que no se empleó hasta la primera mitad del siglo XII como color de la bóveda celeste, del aire; al Dios creador, salvador del hombre y redentor del cielo, se le representó siempre de color blanco como creador de la luz y no es hasta después del año 1000 a.C. cuando en la simbología religiosa, ya más rica en colores, se adoptó el color azulado como símbolo del color del cielo. Así mismo el extraordinario desarrollo del culto a la Virgen María, aseguró la promoción del azul y lo extendió rápidamente a todos los dominios del arte. Aunque este no ha sido el único de los campos afectados y que a su vez afectaron al rumbo de la vida social, sí que fue uno de los más influyentes en el destino de este color.

Es a partir del siglo XVIII cuando se convirtió en el color preferido de los europeos, no solo en pintura e iconografía religiosa sino como color distinguido con el que vestirse. Este azul en los tonos más oscuros y con los colorantes más puros y exóticos fue símbolo de poder. Así que se comenzó a comercializar, con el único colorante a la tina que posibilita esta gama, el índigo, de manera masiva desde las colonias españolas de América central y después a través del monopolio inglés en la explotación de los cultivos de índigo en las colonias de la India. En 1880 el farmacéutico Adolf von Baeyer en Berlín ganó el premio Nobel (1905) por obtener por accidente la primera síntesis de índigo artificial, pero fue en 1890 cuando el suizo Karl Heumann logró, finalmente, adecuarlo para uso industrial produciendo índigo lo suficientemente barato como para comercializarlo.

El simbolismo de los colores desapareció durante el transcurso del desarrollo científico y del alejamiento por parte del hombre de la religión o el misticismo. A medida que la religión se va distanciando de los nuevos principios occidentales, la identidad del color se ha ido degradando y desvaneciendo para terminar olvidando el “significado” de los colores. Pero el color azul, no del todo desechado de su carga simbólica, está muy presente en el actual día a día. Actualmente, desde el siglo XIX el color azul reina sobre los vaqueros re-ideados en San Francisco en un taller judío por Levi-Strauss, ya que el origen de esta prenda viene del siglo XII, en Génova (Italia) donde teñían los pantalones de los marineros de la armada genovesa con azul de índigo proveniente de la India. El elemento químico indio (In), se denomina así ya que la línea espectral se produce en la región del color índigo del espectro visible. Incluso está lleno de nuevas asociaciones, como por ejemplo a la mente superior y la intuición, así como al racionalismo y la expansión de la conciencia,

tanto es así que el término de la New Age “niños índigo” hace referencia a niños que se encuentran en un estado superior de la evolución humana en sentido espiritual, ético y mental. Sin ir más lejos es el color de la Unión Europea, la Unesco y la ONU.

A continuación se muestra un esquema con la línea temporal de aparición y empleo de los azules en la historia. Realizada por N. Tello-Burgos.



## 1.2. El azul de índigo

La primera mención escrita en occidente sobre el tinte con índigo y su presencia en la elaboración de otras sustancias colorantes, se debe a Vitruvio, en el siglo I a.C., aunque el proceso de elaboración de la pasta colorante en India fue descrito por Marco Polo durante sus viajes en la última mitad del siglo XIII a Oriente. Desde ese momento comenzó a ser muy empleado por pintores y calígrafos [Vari-chon, 2009] pero es a partir del siglo XVIII cuando su empleo aumentó en el campo de los tintes para tejidos (Figura 1.9) y fibras papeleras gracias a sus valoradas características de brillo, tono, estabilidad e inalterabilidad ante el frotamiento y el lavado [Delamare, 2000] en comparación con otros tintes.



Figura 1.9: Tintura con *Polygonum tinctorium* en Yan. Foto: Rickets.

Estos datos dan una idea de que pese a la enorme importancia y uso de este material durante la historia [Balfour, 2001] en las expresiones artísticas, es muy escasa la información sobre los materiales para su elaboración y el proceso de fabricación por lo que, incluso hoy en día, la identificación y caracterización de este colorante sigue siendo complicada y poco conocida.

### 1.2.1. Origen

El azul de índigo, por su naturaleza, puede considerarse como pigmento o colorante ya que es un azul de origen orgánico vegetal, insoluble, que no necesita mordientes para colorear, depositándose en forma de partículas microscópicas entre las fibras del soporte. Sus cualidades han hecho que sea uno de los colorantes naturales más antiguos e importantes siendo el único que sigue empleándose en la actualidad como tinte para textiles, aunque sintético [Lock, 1997].

Tradicionalmente se ha obtenido de varias plantas. Se encuentran alrededor de 300 especies diferentes que en algún momento han sido utilizadas para la extracción del azul índigo, casi todas ellas del género *Indigofera* [Mardoqueo, 2005], aunque existen varias familias de plantas tintóreas entre las cuales también nos encontramos la *Isatis tinctoria* (hierba pastel) que ha sido de las más utilizadas en el continente europeo a lo largo de la historia o la *Polygonum tinctorum* muy empleada en la isla de Japón durante la era Edo (1600-1868 d.C.).

CONTINENTE	LOCALIZACIÓN	NOMENCLATURA
Asia	India, Java, Manila y Japón	Índigo de Bengala Índigo de Madras Índigo de Coromandel Índigo de la isla de Francia Índigo Java Índigo de Manila Índigo de Japón
África	Kenia	Índigo de Egipto
América	Norte y central	Índigo de México Índigo de Guatemala Índigo de la Carolina
	Sur	Índigo de Brasil Índigo de Caracas Índigo de Santo Domingo

Tabla 1.1: Clasificación por países de algunos tipos de colorantes azules.

Estos colorantes pertenecen, normalmente, a las plantas de género *Indigofera*. Según la procedencia y dependiendo de la época cambian sus nomenclaturas. En

la tabla (Tabla 1.1) aparecen los más comunes, siendo la *Indigofera tinctoria* la utilizada para elaborar la mayoría de los índigos provenientes de la India, mientras que el guatemalteco fue el más exportado durante el siglo XVIII a Europa.

Generalmente su nomenclatura hace referencia a la zona geográfica de donde proviene (Figura 1.10), así podemos encontrar “índigo de Bengala”, procedente de Asia o “índigo de Egipto”, procedente de África (Tabla 1.1). A lo largo del tiempo se le ha llamado de numerosas maneras, los nombres más comunes encontrados son: añil empleado sobre todo en los países de América del Sur y correspondiente a la especie *Indigofera suffruticosa*, indaco o indico hace referencia a la *Indigofera tinctoria* procedente de Oriente y glasto o pastel que correspondería a los géneros *Isatis tinctoria*, nativa de las estepas y zonas desérticas de la zona del Cáucaso, centro de Asia y al este de Siberia, cultivada en Europa, especialmente en el suroeste del continente desde la Antigüedad.

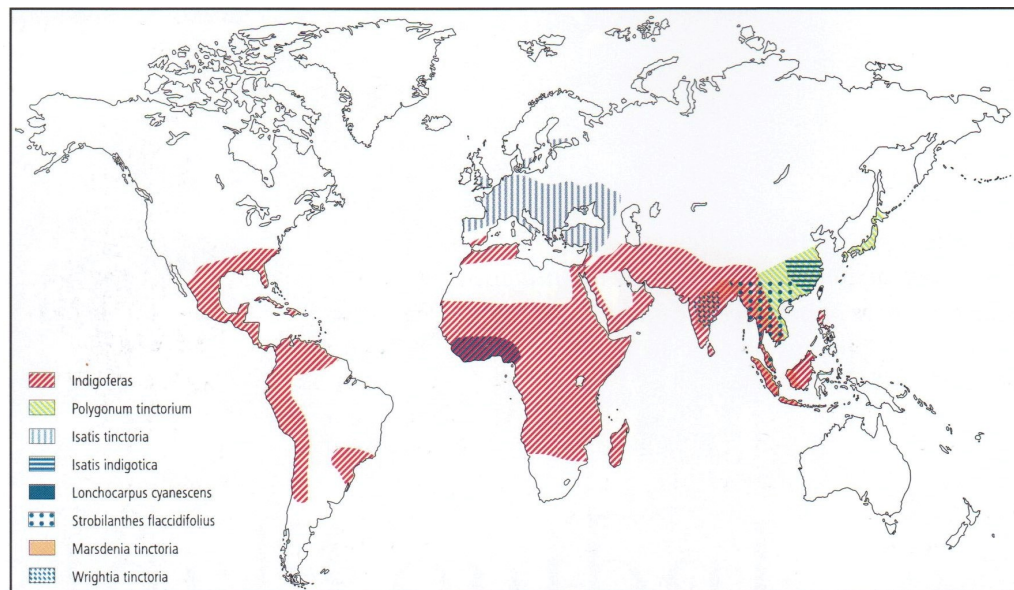


Figura 1.10: Situación geográfica de las plantas tintóreas más utilizadas. Foto: Indigo, Balfour, 2001.



### 1.2.2. Obtención

El proceso de extracción del colorante de su planta de origen es laborioso y debe realizarse con esmero para conseguir la tonalidad deseada. El índigo, tal y como se conoce actualmente, es el resultado de un complejo proceso de extracción y tratamiento de la planta. Su precursor, llamado indicán, se presenta en estado natural unido a una molécula de glucosa (glucósido indicán) localizado en las hojas de la planta. Para su correcta extracción (Figura 1.11) se cortan las plantas al amanecer (Figura 1.12 (a)) y se sumergen inmediatamente en agua con cal en grandes tinajas en las que se las dejan macerar un día entero (Figura 1.12 (b)). Pasado ese tiempo, se procede a batir enérgicamente la mezcla para que se oxigene lo máximo posible y suelte toda la materia colorante (Figura 1.12 (c)). Esta operación dura entre 48 y 72 horas. Después se deja reposar hasta el día siguiente retirándose entonces el agua (Figura 1.12 (d)) consiguiendo una pasta de índigo.

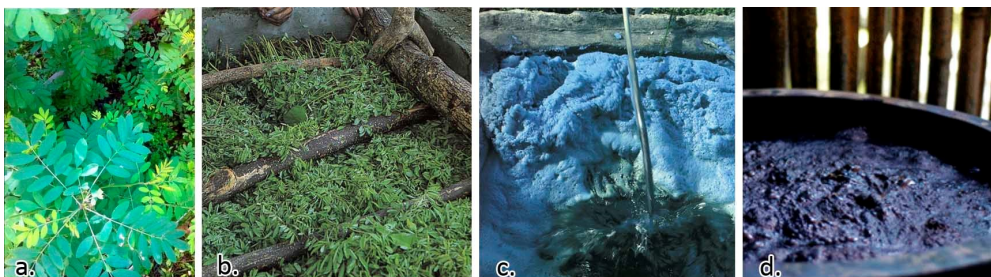


Figura 1.11: Proceso de extracción del índigo.

El resultado es una pasta azul oscura con la que se forman bolas o pastillas que una vez completamente secas se conservan perfectamente el tiempo que sea necesario hasta su utilización [Roquero, 1981] (Figura 1.12).



Figura 1.12: Bolas de índigo de diferentes procedencias.

Al tratar las hojas introduciéndolas en agua y dejándolas que fermenten, el precursor del índigo que es incoloro y soluble en medio acuoso (indican), se transforma sacando por un lado la glucosa y por el otro lado el indoxilo (Indoxyl) por fermentación. Éste, al entrar en contacto con el aire, se oxida dando lugar al pigmento azul índigo o indigotina (no soluble en agua). De esta oxidación también se obtiene la indirrubina que es un colorante rojo que al mezclarse con el índigo produce coloraciones violáceas muy características de este colorante natural que lo diferencia de los índigos provenientes de otras plantas o de colorantes sintéticos (Figura 1.13).

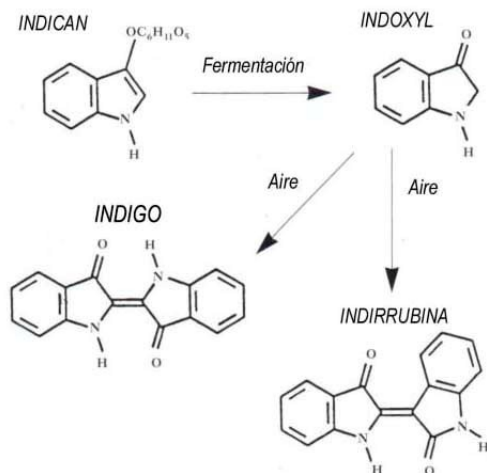


Figura 1.13: Transformaciones químicas durante la extracción del colorante.

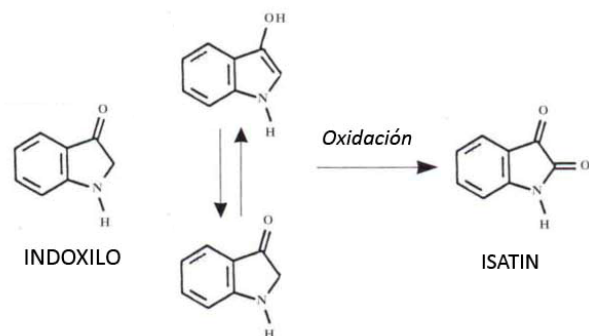


Figura 1.14: Formas leuco y ceto y subsiguiente oxidación a isatín.

El indoxilo está presente en dos formas tautómeras (ceto y leuco) [Seixas de Melo, 2004]. De la oxidación del indoxilo se obtiene el índigo o indigotín que llega a transformarse en isatín si persiste la oxidación (Figura 1.14).

### 1.2.3. Composición y síntesis

Según la constitución química y debido al grupo cromóforo principal, existen tres tipos de colorantes azules: azoicos, antraquinonas e indigoides. El índigo, perteneciente al grupo de los indigoides, presenta ventajas sobre los azoicos debido a su pureza (croma alto) y por tener una estructura más simple y resultar relativamente menos costoso. Por otro lado, también resulta más barato que los azules de antraquinona que aun teniendo un croma también bastante alto (colorido), son más hipocrómicos, es decir, muestran una disminución en la absorbancia.

El índigo proveniente de la planta *Indigofera tinctoria* contiene indirrubina o rojo de índigo, indihumina o pardo de índigo, además de sustancias gelatinosas, materiales nitrogenados y sales minerales, silicato, calcio, potasio, magnesio, hierro, etc. . . teniendo como componente principal al indigotín [López-Montes, 2015].

La propiedad más destacable del índigo es su color, ya que dependiendo del medio en el que se encuentre, cambia de rojo en estado de vapor, a violeta en disolución y a azul oscuro y brillante en estado sólido. Por su naturaleza resulta insoluble en agua y soluble en nitrobenzeno, ácido acético y ácido sulfúrico.

Durante el siglo XVIII la predilección por el índigo fue en aumento y el interés por fabricar este colorante había crecido de forma generalizada por lo que gran número de químicos trabajaban para determinar su estructura o posibles síntesis. En 1869 Adolf Von Baeyer, en Berlín, obtuvo el indol por reducción del índigo (Figura 1.15). Esta síntesis fue mejorada con el tiempo pudiendo mostrar la estructura de la molécula de índigo.

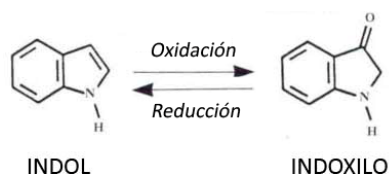


Figura 1.15: Obtención de indol por reducción.

Tras proponer la estructura de índigo, Baeyer publicó en 1880 su primera síntesis aunque hoy en día solamente tiene valor histórico. Diez años después, en 1890, Heuman consiguió indoxilo por fusión alcalina con hidróxido potásico, que al oxidarse con el oxígeno forma índigo. El rendimiento mejorado de esta síntesis

de índigo supuso conseguir su comercialización en 1897. En 1901 la síntesis de Heuman fue mejorada por Pfleger lo que permitió utilizar anilina, más barata, como material de partida. En todos estos colorantes la etapa final es siempre la oxidación, industrialmente se utiliza el oxígeno atmosférico para la síntesis de indigoides.

#### 1.2.4. Explotación del índigo (siglo XVI)

Durante siglos el comercio de índigo con Asia había enriquecido a muchos comerciantes y mercaderes. A partir de 1498, en Europa, existía un generalizado deseo por obtener un ‘buen’ azul por lo que se comenzó a plantar glasto. Pero el cultivo de índigo despojaba al suelo de nutrientes, lo cual obligaba a limitar las plantaciones de índigo. Con el descubrimiento de América y la apertura de nuevas rutas comerciales, la producción se vio muy afectada, además de que el índigo procedente de América, ofrecía mucha más calidad, por lo que se empezó a arruinar la economía generada por las plantaciones de índigo europeo [Sendra, 2003 y Pacheco, 2000]. En el siglo XVI la reina Isabel I de Inglaterra, protegiendo al glasto local prohibió el uso del índigo. En Alemania se prohibió el cultivo e importación de índigo entre los siglos XVI y XVII y en Francia suponía la pena de muerte. La prohibición europea de importar índigo duró hasta el siglo XVIII, época en que eliminaron las restricciones debido a la elevada demanda del color azul.

Así que algunos comerciantes sobre todo franceses e ingleses construyeron enormes plantaciones de índigo en zonas como las Islas del Caribe, siguiendo la receta que se conocía hasta el momento para su extracción. Para ello había que “cosechar la planta al amanecer, empaparla en orina, pisotearla y golpearla durante tres días, levantar el limo podrido que se precipita en el suelo, amasarlo y sacarlo al sol” [Kumar, 2012]. Para hacer eso recurrían a los lugareños como esclavos en las factorías llamadas “indigoterías” (Figura 1.16).

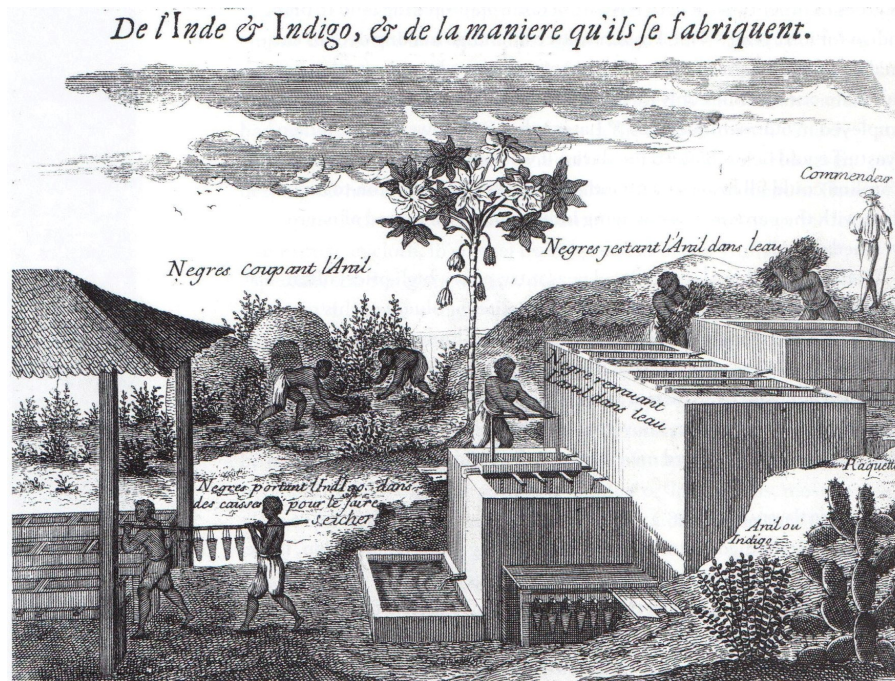


Figura 1.16: Pierre Pommet, Lámina 35 "Indigo preparation", Saint-Martin. *A complete history of drugs* (1725).

Tras este proceso se amasaban las bolas o ladrillos de índigo y se giraban durante 8 semanas, uno por uno, para que secaran de manera homogénea. De esta manera, con el empleo de esclavos como mano de obra gratuita, el índigo procedente de las colonias se exportaba en grandes cantidades y se convirtió en forma de producción 'cómoda' cada vez más en alza. Más tarde, los holandeses hicieron lo mismo en Java. Los esclavos trabajaban gratis o por escasos favores para que los colonos no los mataran. Como morían jóvenes y enfermos, con las piernas y brazos teñidos de azul de por vida, los colonos preferían la mano de obra de color negro, así que compraban o secuestraban esclavos en las costas de África. Se calcula que la industria del índigo costó tantas vidas en el Caribe e Indonesia que fue un verdadero genocidio azul. Pero el verdadero auge del cultivo de índigo, en los países colonizados, se desarrolló tras la Revolución Francesa, en la que se ordenó por parte de Napoleón, el uso de uniformes azules en el ejército

francés. Este hecho aumentó de manera desorbitada la demanda de índigo [Rebeur, 2010]. Durante ese periodo solo Haití exportó un millón de kilos de índigo en el tercer cuarto del siglo XVIII. En 1730 había más de 3000 indigoterías en Haití. El declive del monopolio del índigo caribeño empezó a principios del siglo XIX a causa de explotación de nuevos cultivos en otras partes del planeta y acabó con la independencia de Haití en 1804. Inglaterra, sin embargo, asentó sus cultivos en la India [Kumar, 2012], concretamente en Bengala, creando la Compañía Británica de las Indias Orientales. Y en 1837 el índigo se convirtió en la primera exportación de la India al mundo con 5.000.000 de kilos anuales.



Figura 1.17: (a) Preparado del baño, (b) batido y (c) cortado de índigo. Bengala (1867) Foto: Oscar Mallite.

Las condiciones del cultivo de índigo junto con la situación esclavista y los precios que imponían los ingleses en la exportación contribuyeron de forma clara a las revueltas de 1857 de los cipayos que condujeron a la independencia de la India en 1945 (Figura 1.17).

La última fábrica de glasto se cerró en Neudietendorf, Alemania, en 1821. En 1865 se abrió la empresa Badische Anilin und Sodafabrik (BASF) que se dedicó sin pérdida de tiempo a hacer índigo artificial de acuerdo a la fórmula descubierta en ese mismo año por el químico alemán Adolf von Baeyer, el cual lo sintetizó a partir de orto-nitro benzaldehído, acetona y una base, recibiendo la patente oficial quince años después del descubrimiento: el 19 de marzo de 1880. Otros quince años después de haberlo patentado, en 1905, Baeyer ganó el Premio Nobel de Química por el hallazgo de los colorantes químicos.

Hoy en día siguen existiendo indigoterías para complacer la demanda de color índigo natural que se fabrica, a diferencia de las originales, en China y Turquía.

### 1.3. Empleo del azul de índigo en técnicas artísticas

El índigo, gracias a sus cualidades y sobre todo a su gran estabilidad, es un material que se ha empleado en muy diversas técnicas artísticas debido a su doble aptitud como pigmento y colorante además de ser compatible sobre diversos soportes: papel, pergamino, tabla, lienzo, textiles, pintura mural. . . Por lo que se encuentra, por ejemplo, en pinturas tanto al óleo como al temple, en decoraciones en seda y/o algodón o en pintura mural con mayor o menor éxito dependiendo de la técnica empleada (Figura 1.18).



Figura 1.18: Utagawa Koneyoshi, La cortesana Hanao de Ōgi-ya, pintura grabada en azul de índigo. (1830-1844). Biblioteca digital mundial.

Pero el índigo no sólo constituye el principal azul vegetal en técnicas pictóricas como pigmento empleado aislado, sino que aparece como sustancia añadida en diversas recetas de tintas caligráficas o para la realización de otras mezclas de colores como elemento matizador, es decir, aportando matices tonales, oscuridad, profundidad, etc. . . a otros muchos colores que van desde el azul a los violetas



pasando por distintos verdes [Rodríguez 2012] y rojos.

En la presente Tesis doctoral se investiga el comportamiento de este color sobre papel como principal soporte de documentos gráficos, ya que en la trayectoria del grupo de investigación en la que se desarrolla, se observó que era un color habitual y peculiar que se comportaba de manera sorprendente y que necesitaba de un estudio particular.

Existen numerosos tipos de documentos con diferentes características pero, con el fin de facilitar la manipulación, y debido a su versatilidad, se ha seleccionado el papel como soporte ya que es de fácil adquisición y con características variables, como la composición, cargas o aditivos. La industria actual posibilita la obtención de papeles libres de elementos que puedan interferir en los resultados de los experimentos permitiendo elegir entre una gran gama de papeles el más adecuado para esta investigación y garantizar la veracidad de los resultados.

#### **1.4. Técnicas artísticas aplicadas en documento gráfico para escritura y decoración**

A la hora de aplicar color se pueden emplear diferentes materiales ya sean pigmentos o colorantes. Estos pueden proceder de materiales orgánicos vegetales o animales e inorgánicos, minerales y también pueden ser de carácter natural o sintético.

Dependiendo de la naturaleza del material colorante, ya sea pura o mixta, se obtendrán diferentes resultados; su aplicación y supervivencia va a estar ligada, no solo a sus cualidades intrínsecas sino también al medio con el que se preparara, a su aplicación, al soporte en que se sustentará y, por su puesto, a los agentes ambientales a los que se exponga.

Dependiendo del aglutinante, la proporción y el modo de fabricación se pueden crear distintos materiales, lo que se traduce en distintas formas de aplicar el color. Estas se pueden clasificar en dos: técnicas en seco y técnicas en húmedo. (Tabla 1.2)

	MATERIALES	COMPOSICIÓN	PROPIEDADES	CONSERVACIÓN	
<i>Técnica seca</i>	Grafito	Arcillas	-De dureza variable	-Estables ante agentes químicos, radiación lumínica y tratamientos acuosos. -Sensibles a la acción mecánica.	
		Grafito pulverizado	-Compacto		
	Lápices de color	Aglutinantes varios	-Materiales céreos - Fijación media superficial	-Según su naturaleza estables a agentes químicos, radiación lumínica y tratamientos acuosos.	
		Pigmentos			
		Tintes solubles			
Pastel	Pigmentos	-Fijación superficial -Acabado aterciopelado	-Sensibles a la acción mecánica.		
	Aglutinantes				
Carboncillo	Madera carbonizada (carbono)	-Fijación superficial	-Estable ante agentes químicos, y radiación lumínica. -Sensible a la abrasión.		
<i>Técnica húmeda</i>	Pinturas	Aglutinantes grasos	-Oleo-resinosas -Solubles en bálsamos, trementinas y aceites. -Hidrófobos.	-Estables en tratamientos acuosos.	Sensibles: Según naturaleza -Disolvente -Acción mecánica
		Aglutinantes al agua	-Emulsiones de huevo, goma, caseína y sintéticas.	-Estables tratamientos secos.	
		Médiums diluyentes	-Se evaporan tras su aplicación -Aportan fluidez, viscosidad...	-Según naturaleza	
	Tintas ferrogáficas	Pigmentos	-Cubrientes	-Según naturaleza	
		Sulfatos de Fe Agallas Materiales variados	-Aportan acidez -Insoluble	-Problemas generados por oxidación.	
	Tintas modernas de impresión	Materiales grasos Tintes o pigmentos Aditivos desconocidos	-Muy variadas según naturaleza.	-Ligada a la calidad del producto. -Exceso de aceites secativos.	

Tabla 1.2: Tipos de aplicación de las técnicas artísticas en documento gráfico.

### 1.4.1. Uso de tintas en documento gráfico

En documento gráfico se pueden encontrar 4 tipos de materiales de color, pudiendo clasificarse en:

- a) Pigmentos. Los pigmentos son partículas de diversos tamaños, prácticamente insolubles en el medio formando dispersiones coloidales, es decir, quedando suspendidas en el aglutinante sin disolverse. De esta manera se pueden obtener capas de color totalmente cubrientes situadas en superficie formando estratos (Figura 1.19).

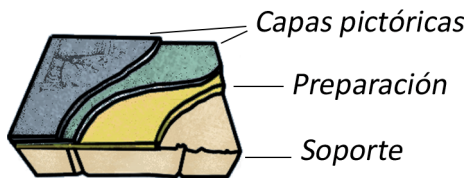


Figura 1.19: Esquema de estratos usando pigmentos.

El tamaño y la forma de las partículas afecta no solo a la apariencia de la pintura (granulosa, mate...) sino también al tipo de técnica con la que se puede emplear la pintura resultante y a su estabilidad. Estos pueden ser de origen inorgánico natural, como los procedentes de las tierras o minerales; requieren ciertos tratamientos antes de su empleo como el lavado para eliminar impurezas, exposición al aire o al sol para forzar la oxidación, quebrado o pulverizado dependiendo del tamaño de partículas deseadas y en algunas ocasiones calcinado, molido o cocido dependiendo de la homogeneización que se desee, todos estos tratamientos influyen directamente en la tonalidad del pigmento resultante. Los pigmentos también pueden ser inorgánicos sintéticos, es decir, tienen que ser fabricados en el taller o laboratorio ya que no se encuentran directamente en la naturaleza (Tabla 1.3).

PROCEDENCIA	TIPOS	COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS
De Tierra	Ocres	-Silicatos de aluminio con contenido en óxidos de hierro -Gammas del rojo al ocre
	Sombras	-Silicatos de aluminio con contenido en óxidos de hierro (rojos) y magnesio (violetas)
	Tierras verdes	-Silicatos de óxido de hierro (verde)
	Marrón Vandyke	-Composición variable -Parcialmente orgánico
Minerales	Blancos	-Calcitas, yesos, creta (depósitos fósiles marinos) -También empleadas como cargas
	Lapislázuli	- Silicatos de calcio, calcita, pirita -Muy estable
	Azurita	- Carbonatos de cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{CuCO}_3)$ (azul)
	Malaquita	- Carbonatos de cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ (verde)
	Cinabrio (Bermellón natural)	Contenido en mercurio y azufre (rojo-naranja brillante)
Sintéticos	Blancos	Blanco de plomo (siglo IV a.C), zinc (1843), titanio (1918)
	Amarillos y rojos	-Antimoniato de plomo $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Amarillo de Nápoles)
	Azules	Azul de cobalto (siglo XIX), orgánico-sintético de ftalocianina o Prusia (1740)
	Verdes	Verde de cobalto y zinc

Tabla 1.3: Clasificación de pigmentos inorgánicos.

- b) Colorantes. Los colorantes (Tabla 1.4), en cambio, son sustancias capaces de transferir su color a las fibras, ya sean de origen celulósico (papel, papiro. . .), proteínico (pergamino, cuero, lana. . .), sintético o plástico (provenientes de productos derivados del petróleo), también se utilizan como sustancias cromáticas en la elaboración de los alimentos por lo que deben tener afinidad por el soporte o sustancia sobre el que se aplica. Estas sustancias, a diferencia de los pigmentos, poseen un tamaño casi molecular (disolución ideal) por lo que son capaces de disolverse parcial o totalmente en un líquido formando disoluciones transparentes que tiñen ya que no contienen sustancias sólidas en suspensión. Estos son normalmente conocidos como tintes para tejidos y aunque tras su aplicación en técnicas pictóricas puedan resultar similares a las pinturas, se comportan de manera diferente. Así mismo han sido ampliamente utilizados en la creación de tintas caligráficas ya sea como componente principal o como aditivo para matizar y dar ciertas calidades. Por lo general, son muy sensibles al pH (ácido o alcalino) dependiendo de su composición, a las radiaciones lumínicas (sobre todo a la ultravioleta) y a la oxidación.

COLOR	NOMBRE	COLORANTE	PROCEDENCIA	EMPLEO
Amarillo	Gualda	Luteolina	Vegetal ( <i>Reseda luteola</i> )	Tinte para seda
	Bayas de Persia	Ramnetina	Vegetal ( <i>Rhamnus tinctoria</i> )	Tinte para tejidos
	Azafrán	Crocetina	Vegetal ( <i>Coccus sativis</i> )	Colorante y tinte para tejidos
Negro Azul oscuro	Palo de Campeche	Hemateína	Vegetal ( <i>Hematoxytum campechianum</i> )	Colorante y tinte para tejidos Tintas caligráficas
Rojo	Palo de Brasil	Brasileína	Vegetal ( <i>Cesalpina brasiensis</i> )	Tinte para tejidos
	Granza, Rubia	Alizarina	Vegetal ( <i>Rubia tinctorum</i> )	Tinte para fibras vegetales
	Cochinilla	Ácido carmínico	Animal ( <i>Dactylopius coccus</i> )	Tintas pictóricas y tinte para tejidos
Azul	Índigo	Indigotina	Vegetal (Géneros <i>Indigofera</i> e <i>Isatis</i> )	Tintas caligráficas, pigmento y teñido de fibras
Púrpura	Púrpura de Tiro	Dibromoíndigo	Animal (Moluscos <i>Murex</i> y <i>Púrpura</i> )	Tinte de tejidos

Tabla 1.4: Principales colorantes naturales.

- c) Lacas. Los pigmentos lacas o lacas resultan al precipitar o fijar una sustancia colorante soluble en una sustancia mordiente, como el hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Este proceso lo hace insoluble pero no le confiere opacidad, obteniendo así, un pigmento orgánico transparente capaz de crear capas finas (veladuras) intensamente coloreadas. Generalmente se emplean añadiéndoles un pigmento inerte. De esta manera disminuye el poder de tinción al descender la concentración, pero otorga cuerpo a la pintura produciendo mejores resultados. En su forma más concentrada, disminuyendo el poder de tinción, en ausencia de la carga inerte, se le denomina tono puro.
- d) Tintas de impresión. Las tintas de impresión más empleadas en Occidente desde el descubrimiento de la imprenta (siglo XV) están realizadas con base oleosa, normalmente de origen vegetal y actualmente mineral, empleada como aglutinante. Estas bases se mezclan con colorantes, pigmentos y diferentes tipos de aditivos que permiten variar características de brillo, tiempo de secado, penetración, etc. . . Hay que resaltar que existe una diferencia clara entre las tintas caligráficas o pictóricas y las tintas de impresión ya que las primeras son adecuadas para el empleo directo y las tintas impresas están destinadas a la reproducción de obras seriadas y múltiples con un determinado número de veces. Existen gran variedad de mecanismos para la impresión por lo que hay un variado número de fórmulas con composiciones diferentes y, por lo tanto, de diversas características para cada uno de los procedimientos (calcografía, serigrafía, tipografía, offset, litografía. . .)

La composición es fundamental a la hora de evaluar el comportamiento de los materiales, aunque resulta muy complicado conocer su composición al completo debido a todas las posibilidades que ofrecen ya que existen sustancias muy diversas y, a veces, desconocidas, que se añaden para lograr efectos y cualidades en, por ejemplo, los acabados y la textura. También se desconocen, por diferentes motivos, muchos de los materiales empleados ya sea por tratarse de adulteraciones en la elaboración o por secreto de taller o secreto industrial. Por ello es fundamental realizar pruebas y análisis previos a los tratamientos para la evaluación del estado de conservación y elaborar una buena metodología para su restauración.

#### 1.4.1.1. Causas de degradación de los colorantes

Los agentes que intervienen en la degradación de la materia colorante son, principalmente, la humedad y la temperatura que, aislados y dentro de parámetros controlados, no suponen una amenaza considerable. Sin embargo niveles altos de temperatura y humedad pueden formar el medio perfecto para el desarrollo de ataques biológicos y la subsiguiente degradación química que conllevan. Además, tienen la habilidad de interactuar entre ellos y otros agentes y actuar como catalizadores de reacciones químicas. Los cambios bruscos de estos parámetros pueden ocasionar la pérdida de cohesión entre el colorante y el soporte, perdiendo fijación. Dependiendo del aglutinante o técnica con la que se ha realizado también puede producirse la descohesión entre el medio y la sustancia colorante.

Por regla general los colorantes son sensibles a la contaminación ambiental resultante, por ejemplo, de procesos de combustión de hidrocarburos o emisión de gases procedente de vehículos, centrales térmicas, etc. . . Estas sustancias se depositan en la superficie de la materia colorante y al interactuar con las partículas de agua del ambiente y el oxígeno provocan reacciones químicas alterando la composición del material.

También pueden verse afectados por agentes biológicos, como los hongos, que producen un deterioro de tipo enzimático del cual se originan sustancias coloreadas y daños de tipo químico y faltas de materiales.

De entre todos los agentes implicados en la degradación de los colorantes, las radiaciones lumínicas son el factor que más deterioro produce, siendo la radiación solar la más perjudicial, ya que el espectro de radiación electromagnética que posee es capaz de provocar reacciones de tipo fotoquímico, que en presencia de otros agentes como la humedad o el oxígeno ayuda a mantener las reacciones de degradación dando como resultado decoloraciones, desvanecimiento y desviaciones en la tonalidad original.

### 1.5. Conservación del documento gráfico

La intervención directa sobre cualquier obra material supone una modificación de los materiales originales. En el caso de la obra gráfica o documental la sustracción o adición de elementos puede influir directamente en la legibilidad, la apariencia y, en general, la integridad física y estética del documento.



Para determinar los métodos y materiales más adecuados para la conservación de una obra, es necesario tener en cuenta su valor material, documental y estético. También es indispensable tener en consideración los aspectos y principios éticos en la intervención de conservación y/o restauración, ya que estos criterios deben regir la intervención restaurativa. Estos se engloban en los siguientes puntos:

- a) Abstención de todas las manipulaciones que impliquen una modificación tanto de las características auténticas del objeto, así como de las adiciones inherentes al recorrido histórico de la obra.
- b) Eliminación de cuantos elementos ajenos a la integridad de la obra oculten, impidan o desvirtúen su interpretación.
- c) Estabilización y consolidación de los elementos degradados.
- d) Reposición de los elementos separados físicamente cuando se ha comprobado debidamente su pertenencia a la obra.
- e) Reconstrucción de los elementos perdidos con materiales de calidad, inocuos, reversibles y diferenciables, siempre y cuando su presencia sea necesaria para la comprensión o el mantenimiento físico del conjunto.
- f) Documentación de manera exhaustiva y archivada de todas las intervenciones realizadas.

Los tratamientos, por su parte, deben de estar enfocados principalmente a restablecer las pérdidas ocasionadas en las propiedades funcionales del documento como, por ejemplo, la adición de consolidantes para fortalecer su resistencia mecánica, estabilización de los materiales y neutralización de las sustancias de alteración presentes ya sea aplicando una limpieza superficial de la suciedad o sometiendo al documento a un tratamiento de anoxia para frenar el ataque biológico. Por esto al seleccionar un tratamiento se deben evaluar a conciencia los beneficios que se suponen frente a los posibles efectos negativos que puedan resultar de la aplicación. Por ello se debe determinar previamente la naturaleza y estado de la obra, la función que cumple y así decidir el nivel de la intervención.

Los tratamientos de restauración más comunes en patrimonio documental y bibliográfico se pueden agrupar en tres grupos. En primer lugar, los encargados de

la limpieza del documento ya sea a nivel superficial o disolviendo agentes cromóforos que aportan color al papel; en segundo lugar, los tratamientos estabilizadores que poseen la capacidad de frenar el proceso de degradación y por último, los tratamientos consolidantes tanto del soporte como de los elementos sustentados.

### **1.5.1. Tratamientos de limpieza**

La limpieza constituye una de las intervenciones con más posibilidades, si se entiende por limpieza la acción de eliminar la materia ajena a la obra presente por distintas causas. Dependiendo de las características de la suciedad que se quiera eliminar es posible realizar, por ejemplo, limpiezas superficiales en seco, lavados, acuosos y no acuosos, con diferentes técnicas para la suciedad soluble más incrustada, lavados de tipo químico como el blanqueo químico y solar para la transformación de ciertos productos de degradación, etc. . . Esta operación implica la pérdida irreversible de elementos adquiridos con el paso de los años, de ahí la importancia del estudio y documentación previa a la intervención, ya que todo puede ser una fuente en potencia de información.

#### **1.5.1.1. Limpieza superficial en seco**

Antes de realizar un tratamiento más agresivo es conveniente empezar de forma gradual por lo que la limpieza mecánica inicial de polvo y suciedad sin adherir a la superficie es necesaria ya que en otros procedimientos posteriores esta podría penetrar o adherirse con más fuerza al documento. En la tabla 1.5 se enumeran los distintos tipos de limpieza superficial en seco.

LIMPIEZA SUPERFICIAL			
Tipos	Características	Ventajas/Desventajas	
Brochas y aspiradores	Eliminación de la suciedad 'libre'	No supone mucho contacto con las superficie	Limpieza muy ligera
Gomas de borrar	Frotación de la superficie Diferentes composiciones	Diversidad de formatos y durezas	Roturas accidentales Modificación de superficie Restos de partículas
Bisturí y abrasivos fuertes	Método más directo Intervienen el raspado y la erosión localizada	Eliminación de depósitos abundantes	Perdida de capas superficiales y levantamiento de fibras Modificación del comportamiento ante futura suciedad
Hisopos húmedos	Disolución y arrastre de la suciedad interior Posibilidad de variar agentes limpiadores, viscosidad y niveles de penetración	Eliminación suciedad adherida	Disolución de elementos solubles Interacción con los productos residuales
Tecnología láser	Acción fototérmica ante la suciedad, fotoablación Láser de infrarrojos (IR) y ultravioleta (UV)	Sin disolventes Sin contacto superficial Precisión	Desestabilización a largo plazo Degradación de celulosa Precisión

Tabla 1.5: Tipos de limpieza en superficie sobre documento gráfico.

### 1.5.1.2. Lavados acuosos y no acuosos

El proceso de lavado implica un nivel de intervención superior lo que significa un mayor grado de limpieza, pero a la vez un aumento del riesgo de pérdidas, roturas o eliminación de elementos importantes (Tabla 1.6). Sin embargo, siempre que se adopten medidas de protección el lavado es recomendable ya que aumenta, una vez seco, las propiedades físicas del papel mejorando su aspecto y dotándolo de mayor consistencia al potenciar las uniones interfibrilares y eliminar los residuos o elementos que reducen dicha unión química. Existen dos procedimientos a la hora de lavar una obra, estos pueden ser de tipo acuoso o no acuoso.

LAVADOS	
VENTAJAS	DESVENTAJAS
Estabilidad: Extracción de productos de degradación ácidos (sulfúrico, nítrico)	Eliminación de elementos integrantes del soporte (aprestos)
	Alteración dimensional de la superficie del papel
Flexibilidad: Regeneración de los puentes de H <sup>+</sup> alterados en los enlaces de celulosa	Modificación de las características superficiales del papel
	Riesgo de roturas durante la manipulación
Incremento de blancura: mejora en las propiedades ópticas del papel	Sangrado y migración de tintas y colorantes aglutinados al agua
	Presencia de elementos catalizadores de reacciones oxidantes

Tabla 1.6: Ventajas e inconvenientes del tratamiento de lavado.

El lavado acuoso consiste en el uso principalmente del agua, en mayor o menor cantidad, para disolver y extraer manchas o productos de degradación solubles que contribuyen a la acidificación y/o amarilleamiento del papel. Estas manchas o productos de degradación pueden ser debidas a varios factores: degradación química de la celulosa, aditivos añadidos al soporte durante su proceso de elaboración, condiciones de conservación o manipulación.

Existen soportes para los que está totalmente desaconsejado el empleo de lavados, aunque como se ha recogido anteriormente, dependiendo de los beneficios que aporte se contempla su uso. También cabe señalar que existen numerosas técnicas de aplicación para realizar los lavados, por ejemplo, en el caso de que el papel sea de poco espesor y esté debilitado por microorganismos o contenga presencia de tintas que puedan ser reblandecidas es aconsejable lavados que supongan el mínimo movimiento del agua. Sin embargo, para papeles resistentes en buen estado de conservación y con elementos sustentados que no se vean afectados por el contacto del agua pueden emplearse métodos más enérgicos (Tabla 1.7). Aunque los documentos suelen, según el caso, ir protegidos durante el desarrollo de la aplicación, esto es comúnmente realizado colocando la obra entre dos láminas de Reemay<sup>4</sup> o material similar. Hay que tener presente que estos tipos de tratamientos implican grandes riesgos ya que algunos, debido al medio, son difícilmente controlables por lo que en caso de observar algún comportamiento inesperado es importante parar inmediatamente.

---

<sup>4</sup>El Reemay es un tipo de tejido no tejido, entrelazado al azar, exento de ácido. Ampliamente empleado en procesos de restauración que implican inmersión en un líquido por ser un material inerte, muy resistente ya que mantiene sus propiedades físicas y, aunque se produzcan cambios de humedad, sus dimensiones permanecen estables.

MÉTODO	CARACTERISTICAS	PARAMETROS
Lavado por inmersión	<p>Nivel de agua proporcional a las hojas de lavado</p> <p>Colocación de las hojas en conjunto o de una a una</p> <p>Evitar la formación de burbujas empleando brochas o varillas de vidrio</p> <p>Extracción cuidadosa evitando desplazamientos</p>	<p>Agitación del agua del baño (empujar documento hacia el fondo)</p> <p>Cambios de baño</p> <p>Tiempos de duración</p> <p>Temperatura del baño</p> <p>Volumen de agua</p>
Lavado por flotación	<p>Mantiene las hojas en superficie mediante una rejilla flotante a ras del agua del baño</p> <p>Procedimiento más lento</p> <p>Requiere una nivelación perfecta tanto de la rejilla como del contenido en agua</p>	<p>Agitación del agua del baño</p> <p>Cambios de baño (desaguar o levantar la rejilla)</p> <p>Mayor tiempo de duración sin no se producen movimientos en el agua</p> <p>Temperatura del baño</p>
Lavado con brocha	<p>Aplicación individual con brocha o encharcando</p> <p>Dejar actuar y retirar el agua desde centro hacia el exterior</p>	<p>Tiempo de actuación</p> <p>Temperatura del baño</p>
Lavado sobre fieltro	<p>Colocación del fieltro por encima del nivel del agua</p> <p>Procedimiento por capilaridad</p>	<p>Cambios periódicos del fieltro</p> <p>Temperatura del agua</p>

Lavado con papeles secantes	<p>Empleo de papeles secantes previamente humectados encima y debajo de la obra</p> <p>Cobertura que impida la sequedad prematura de los papeles secantes</p>	<p>Cambios periódicos del papel</p> <p>Empleo de pesos en superficie para promover el contacto con la obra</p> <p>Aceleración del proceso (empleo de un papel secantes sin humectar o utilización de mesa de succión)</p>
Lavado con mesa de succión	<p>Colocación de un papel secante entre la obra y la superficie de la mesa</p> <p>Humectación frecuente</p>	<p>Tiempo de intervención</p> <p>Nivel de humedad</p> <p>Temperatura en la cámara</p>

Tabla 1.7: Tipos de aplicación de lavado en soportes gráficos.

En los lavados pueden incluirse aditivos que optimicen el procedimiento (Tabla 1.8). Los alcoholes logran mejor grado de penetración en el documento a la vez que, dependiendo de la proporción, minimizan la acción del agua sobre el soporte y las tintas. Otro de los beneficios que presentan es que no dejan residuos al evaporarse. Los detergentes se suelen emplear para la eliminación de la suciedad grasa además de evitar su recolocación en otro lugar del soporte. Esto ocurre por la formación de emulsiones de las partículas grasas dispersas en el agua de este tipo de baño. También se puede emplear hidróxido de amonio (amoniaco) que dado su carácter alcalino mejora la extracción y limpieza, sobre todo, de la suciedad de origen orgánico. Además durante el lavado se neutraliza la acidez de los elementos del documento. Por otro lado aparecen los agentes coloidales que sumados al agua son capaces de retener las partículas de suciedad y permiten un mayor control durante la humectación del documento. Por último, las enzimas cuya función consiste en acelerar las reacciones químicas y son aplicadas principalmente para el reblandecimiento de adhesivos naturales.

ALCOHOLES	DETERGENTES	ALCALINO	COLOIDES	ENZIMAS
Etanol	Aniónicos		Metilcelulosa	Pancreatina
Propanol	Catiónicos	Amoniaco	Hidroximetil- celulosa	Amylase y Proteasa
Metanol	No-iónicos		Carboximetil- celulosa	

Tabla 1.8: Principales aditivos empleados en lavado.

Siempre, de manera localizada, se debe comprobar la reacción del material, aunque solo al realizar el lavado completo, es decir, añadiendo los aditivos al baño, se pueden observar cómo reacciona todo el conjunto (elementos sustentantes y sustentados).

### Saponificación

Este tratamiento de lavado consiste en la alteración química de las grasas en medio fuertemente alcalino para convertirlas en sustancias solubles en agua –jabón-. Aunque este tratamiento se ha empleado de manera puntual en casos muy particulares, se ha comprobado que se trata de un método muy agresivo [Charles, 1997], pudiendo afectar al aglutinante de las tintas de impresión y al papel, ya que la celulosa oxidada es sensible a la acción de los álcalis.

### Geles

La utilización de los geles como materiales de limpieza en patrimonio es bastante reciente. Los primeros estudios fueron realizados por Wolbers hacia la mitad de los años 80 [Wolbers, 1998]. Sin embargo las primeras verdaderas aplicaciones se realizaron más tarde y se introdujeron en Italia a partir de los trabajos de Paolo Cremonesi hacia la mitad de los años 90 [Cremonesi, 2012]. Las aplicaciones y el reconocimiento en el ámbito internacional por parte de los restauradores y de la comunidad científica fueron graduales, pero al final la utilización de las soluciones densificadas y de los solvent-gel en la limpieza se ha convertido en una práctica consolidada y frecuente [CTS, 2014].

En los últimos años se está recurriendo al uso de geles, especialmente de geles rígidos de agar-agar, para la limpieza de superficies en patrimonio cultural. Esta



metodología se ha experimentado en diversas superficies como en escultura policromada, materiales pétreas, pintura mural y evidentemente en documento gráfico. Los geles se adaptan perfectamente a la superficie y permiten una limpieza localizada y controlada. Además se pueden cargar con gran variedad de disolventes o enzimas para realizar la limpieza puntual o general del documento. Actualmente se están realizando estudios científicos en dos líneas de trabajo: la primera para optimizar los parámetros que intervienen como son el poder de penetración o el poder de disolución. Por otra parte, valorar la idoneidad de esta metodología a corto y largo plazo para observar si hay algún riesgo para la obra por la permanencia de los posibles residuos que los geles o sus cargas puedan dejar.

### 1.5.1.3. Blanqueo químico y blanqueo solar

En el caso de las limpiezas blanqueantes o blanqueos de carácter químico lo que se pretende es que aquellas sustancias coloreadas insolubles, como manchas de carácter oleoso [Tacón, 2004], modifiquen su estructura química produciendo su solubilización o se transformen en compuestos incoloros. El problema que presenta este tratamiento, dada la agresividad de la mayor parte de los productos, es que afecta de manera general al resto de materiales del documento (aprestos, tintas, elementos decorativos. . . ) que pueden sufrir modificaciones a corto o largo plazo en su estructura química provocando cambios drásticos en su comportamiento o provocando reacciones indeseadas con otros elementos.

Los efectos nocivos más relevantes en el empleo de agentes blanqueadores son:

1. Destrucción de las cadenas de celulosa ya que el proceso de blanqueo no solo puede romper y solubilizar las moléculas de los agentes cromóforos responsables de la coloración, sino que también provoca una disminución del grado de polimerización de la celulosa, debilitando el soporte.
2. Oxidación de algunos grupos celulósicos funcionales del papel, originando una reducción de la resistencia mecánica, lo que se traduce como una aceleración de la velocidad de amarilleamiento.
3. Eliminación o alteración físico química de tintas y/o aglutinantes.

De hecho, no solo corre riesgo la obra a tratar, sino que el empleo de estos agentes, dada su naturaleza requieren de una infraestructura compleja, es decir, laboratorios y equipos especializados. Algunos de los tratamientos, debido a su complicada

o peligrosa aplicación, no resultan económicamente rentables o pueden suponer graves riesgos de salud para el restaurador. Por otro lado, teniendo en cuenta las máximas de inocuidad, estabilidad y perdurabilidad, pueden resultar poco efectivos en algunos casos.

Dentro del blanqueo químico podemos encontrar diferentes tipos dependiendo del origen del producto blanqueante o de su naturaleza (Tabla 1.9).

BLANQUEO QUÍMICO			
Oxidantes	Reductores	Ácidos	Natural
Hipocloritos de sodio y calcio	Ditionitas	Ácido cítrico	Radiaciones lumínicas: - Solar - Lámpara artificial
Peróxido de hidrogeno		Ácido oxálico	
Permanganato de potasio	Borohidruro de sodio	Ácido acético	
Clorito cálcico			
Cloro y dióxido de cloro			
Ozono			

Tabla 1.9: Relación de los principales agentes blanqueantes empleados en restauración de documentos.

Una alternativa natural es el blanqueo con radiaciones lumínicas [Keyes, 1982]. La luz del sol ha sido utilizada para blanquear paños de lino y algodón empleados en la fabricación del papel y desde hace algún tiempo se emplea para tratamientos de decoloración en restauración de papel. La luz solar ha resultado eficaz para el blanqueo de documentos gráficos en blanco y negro y papiros egipcios, con resultados buenos y uniformes. La aplicación de radiaciones lumínicas se realiza rociando de manera intermitente con agua para mantener la superficie húmeda o baños por inmersión en solución de bicarbonato de magnesio. Siendo factible la exposición intermitente o localizada, bloqueando la penetración de la luz en las áreas de riesgo por ejemplo con presencia de elementos sensibles a las radiaciones lumínicas. También se pueden utilizar lámparas artificiales [Branchick, 1982] con

las que se puede variar el tipo de radiación que recibe el documento, el empleo de una o de otra puede depender de la disponibilidad de luz natural o del propio juicio del restaurador.

### 1.5.2. Tratamientos estabilizadores

La estabilización es un proceso que se establece tanto para la conservación preventiva como para las intervenciones de restauración. Con ella se pretende garantizar la perdurabilidad de la obra frenando, neutralizando o eliminando los procesos de alteración química que se estén desarrollando. Con respecto a la conservación preventiva, una de las opciones es implantar los medios de control necesarios para instaurar un ambiente inerte (sin contaminantes) proporcionando al documento la temperatura, humedad y radiaciones lumínicas adecuadas, en la medida de lo posible, para evitar las reacciones químicas que estos factores pueden provocar y así impedir el deterioro de la obra gráfica.

Por otro lado, también es necesario actuar directamente sobre la obra con tratamientos que persiguen estabilizar químicamente los materiales y retrasar su descomposición.

Las alteraciones más comunes que se producen en la obra gráfica son debidas a la fotooxidación y la hidrólisis ácida. La fotooxidación es una reacción de oxidación en la que influye la luz. En dicha reacción se rompen los enlaces entre las uniones de glucosa de la celulosa (enlace  $\beta$ -acetal), lo cual disminuye directamente la resistencia del papel. La hidrólisis ácida es una reacción química que consiste en el deterioro de la celulosa debido a la reacción de ésta con el agua en medio ácido. El deterioro se basa en la rotura de los mismos enlaces entre las unidades de glucosa, ocasionando que disminuya la resistencia de las cadenas moleculares de la celulosa y por tanto del papel (Figura 1.20). El aumento de la acidez en el papel es provocado por los procesos de fabricación del papel (blanqueos, encolantes, proceso de la eliminación de la lignina, etc...), la presencia de distintas tintas y pigmentos como las tintas metaloácidas y el pigmento de acetato de cobre (como el verdigris), contaminantes atmosféricos como el dióxido de azufre y el dióxido de nitrógeno que en medio acuoso forman ácidos, el exceso de humedad, los excrementos de algunos insectos, etc...

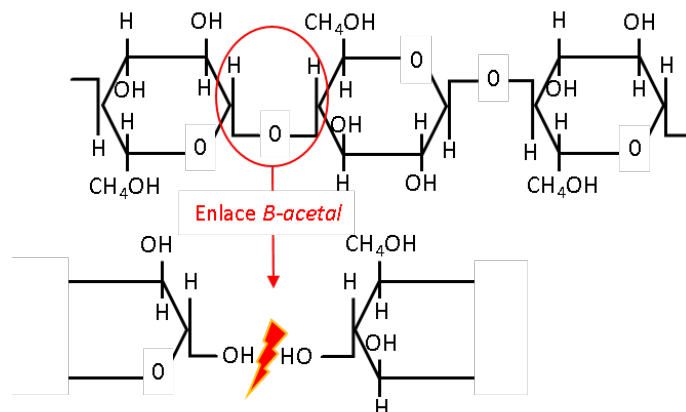


Figura 1.20: Hidrólisis de las cadenas de celulosa. Enlace B-acetal.

Estas reacciones pueden verse favorecidas debido a la presencia de catalizadores como los metales, provenientes de la propia composición del papel y de tintas como las ferrogánicas o metaloácidas, así como contaminantes atmosféricos como el polvo.

Por último, debido a los procesos metabólicos de ciertos microorganismos, se puede dar la hidrólisis enzimática. Ante condiciones altas de humedad relativa es común encontrar ataque de hongos, que son capaces de producir enzimas para descomponer la celulosa con fines nutricionales.

De todo lo anterior se deduce que el deterioro químico producido por la hidrólisis de la celulosa es uno de los problemas principales de la conservación del papel, de ahí la importancia de controlar la acidez del papel o de realizar tratamientos de desacidificación para evitar el deterioro de la obra gráfica.

#### 1.5.2.1. Desacidificación

La desacidificación es uno de los tratamientos más empleados e importantes durante la restauración de la obra gráfica. Esto es debido a que el objetivo que se persigue con ella no es sólo el de neutralizar la acidez presente en el papel, sino que también prevenir una futura acidez en la obra documento introduciendo una reserva alcalina.

Existen diferentes tratamientos, acuosos o no acuosos, que utilizan distintos

reactivos que neutralizan la acidez del papel a la vez que introducen una reserva alcalina que evita su futuro deterioro. La selección de uno u otro tratamiento dependerá de varios factores como el estado del documento, el volumen a desacidificar, el coste o el riesgo que implique para el restaurador y la obra y finalmente, del propio juicio del restaurador (Tabla 1.10).

TRATAMIENTOS ACUOSOS (Inmersión o impregnación)	
REACTIVOS	OBSERVACIONES
Hidróxido de calcio $\text{Ca(OH)}_2$	Valores de pH muy altos (pH 11-12) puede producir hidrólisis alcalina.  Para valores más bajos (pH 8-9) mayor disolución, por lo que resulta una menor reserva alcalina → Repetición del proceso
Bicarbonato de calcio $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$	Valores de pH adecuados (pH 6-8)  Difícil preparación e inestable → no permite su almacenamiento  Pueden aparecer depósitos blancos en la superficie del papel
Bicarbonato de magnesio $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Mg}$	Valores de pH altos (pH 7-10) → Suele ir mezclado con el $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$
Hidróxido de bario $\text{Ba(OH)}_2$	En desuso  Alta toxicidad  También pueden ser aplicados por nebulización
Hidróxido de amonio $\text{NH}_4\text{OH}$	Valores altos de (pH 8-10)  No proporciona reserva alcalina

Borohidruro de sodio $\text{NaBH}_4$	Valores de pH moderados Limitados efectos estabilizadores
Acetatos de calcio y magnesio $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Desaconsejado → produce ácido acético
Propionato de calcio $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{Ca}$	Inhibidor de mohos y otros microorganismos  También pueden ser aplicados por nebulización
TRATAMIENTOS NO ACUOSOS (Nebulización o inmersión en atmosfera de partículas en suspensión)	
Hidróxido de bario $\text{Ba}(\text{OH})_2$	En desuso. Alta toxicidad. Especialmente peligrosa por aplicarse en disolución con metanol
Nanopartículas de hidróxido de calcio y/o magnesio en alcohol isopropílico	Produce valores de pH altos Aconsejado para papel envejecido  Empleando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se inhibe el amarilleamiento en papeles con contenido en lignina
Macropartículas de óxido de magnesio en suspensión (producto comercial Bookkeeper®)	Escasa penetración sobre todo en papeles satinados o con recubrimientos

Tabla 1.10: Productos empleados en los tratamientos acuosos por inmersión o por impregnación.

### 1.5.3. Tratamientos consolidantes

En la restauración de una obra gráfica es necesario valorar la necesidad de realizar un tratamiento de consolidación y/o fijación antes de llevar a cabo los

tratamientos de limpieza y estabilización ya que al aplicar estos se pueden producir pérdidas irreparables tanto de los elementos sustentantes como de los sustentados.

Ambos tratamientos consisten en restituir o fortalecer los elementos que comportan la obra para asegurar su estabilidad en el tiempo o en futuras intervenciones. Para ello se utilizan adhesivos que, dependiendo de sus cualidades y proporción, son empleados tanto para consolidar soportes y elementos descohesionados como para fijar, es decir impermeabilizar o asegurar los elementos susceptibles a desaparecer.

Las operaciones de consolidación están dirigidas a devolver a la obra gráfica su integridad ya sea sobre el soporte o sobre los elementos que sustenta, de esta forma se evita que durante su futura manipulación sufra deterioros mayores. Las intervenciones más usuales tienen como objetivo devolver la resistencia mecánica, reparar roturas, reintegrar pérdidas y consolidar los materiales disgregados, tanto pigmentos como fibras. En el caso de los colorantes o tintes no se consolidan, simplemente se fijan y protegen, ya que la cantidad de aglutinante es mínima o nula y están adheridos al soporte coloreándolo.

Un primer paso puede ser la regeneración de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de celulosa, formados en presencia de moléculas de agua que, debido al envejecimiento, han desaparecido debilitando la estructura interna del papel. Esta restitución puede realizarse aplicando agua, es decir, rehidratando el documento. Sin embargo, esta mejora de la resistencia mecánica no suele ser suficiente, por lo que se suelen emplear sustancias adhesivas que consigan unir físicamente los materiales deteriorados.

Hay que tener en cuenta, a la hora de seleccionar el adhesivo, que este permanecerá indefinidamente en la obra, por lo que su empleo debe ir sujeto al previo conocimiento de la composición y de las cualidades que posee, por un lado, el material a consolidar y por el otro el adhesivo. A partir de ahí la selección se puede hacer en función del tipo de aplicación (medio acuoso, fundentes...), de la penetración dependiente de la cantidad que se emplee y viscosidad que posea, de la composición (proteínicos, polisacáridos, polímeros sintéticos) que debe ser afín a la del soporte y, por último, de la resistencia y estabilidad ante el envejecimiento y los productos de degradación que puedan derivarse de él. Siempre teniendo en cuenta que la necesidad y la magnitud en la aplicación de estos tratamientos está supeditada tanto al criterio del restaurador como a la funcionalidad de la obra tras su restauración.

NATURALEZA DE LOS ADHESIVOS			
NATURALES			SINTÉTICOS
Animales	Vegetales	Minerales	
-Colas: restos de animales	-Almidones: trigo o arroz	-Cargas o aditivos: carbonato cálcico, piedra pómez, silicato de sodio	-Vinílicos
-Gelatinas: colágenos (pescado)	-Gomas: resinas vegetales		-Poliamidas
- Caseína o albumina: proteínas lácteas			-Derivados de la celulosa: éteres de celulosa, metilcelulosa, nitrato de celulosa, carboximetilcelulosa

Tabla 1.11: Tipos y naturaleza de los adhesivos.

Existen infinidad de adhesivos de diferente naturaleza (Tabla 1.12) que son empleados usualmente en obra gráfica y que dependiendo del tipo de intervención deseada (reapresto, reintegración, laminado, fijación de tintas. . .) serán seleccionados, fabricados o comprados. Estos se pueden clasificar según su origen, aunque también pueden ser de naturaleza mixta, por ejemplo, los adhesivos semisintéticos derivados de la celulosa. Los adhesivos naturales suelen presentar un buen comportamiento con materiales de origen similar, aunque a veces son sensibles a agentes medioambientales por lo que su uso es restringido. Por ello se recomienda el uso de biocidas en su fabricación, ya que son propensos al ataque biológico.

Los adhesivos sintéticos son polímeros derivados del petróleo que se encuentran junto con un disolvente y algún aditivo de tipo carga que le proporcione una cualidad deseada (plastificantes, aceleradores. . .). Por su composición pueden ser más resistentes a degradantes físicos o biológicos, pero no inmunes. Este tipo de adhesivos presentan una gran flexibilidad en su empleo ya que existe un amplio abanico de parámetros estudiados. Por ejemplo, según su temperatura de fraguado podemos encontrar adhesivos termoendurecibles (resinas epoxídicas y siliconas), termoestables (poliuretanos), termoplásticos (resinas vinílicas, acrilatos) o termofusibles (hot-melt<sup>®</sup>) entre otras.



Los adhesivos pueden ser de carácter acuoso, no acuoso o mezcla de agua y productos alcohólicos u otros disolventes (Tabla 1.12) y pueden emplearse de formas distintas: en disolución (aplicación mediante pinceles), en emulsión acuosa (colas vinílicas), por nebulización (aerógrafos o ultrasonidos ) o en seco (pegado con calor o en estado mordiente) [Tacón, 2003].

TIPOS DE ADHESIVOS			
	Características	Ventajas	Inconvenientes
Acuosos	Éteres de celulosa solubles en agua o hidroalcohol Metilhidroxietilcelulosa (MHEC), carboximetilcelulosa (CMC) Proteicos Colas animales, gelatinas Almidones Trigo, arroz, maíz	Buena penetración Reversibles en agua Consolidación muy efectiva	Formación de brillos y diferencias de color Desplazamiento de material solubles Aparición de cercos
No acuosos	Éteres de celulosa solubles en disolventes orgánicos <i>Hidroxipropilcelulosa (HPC), Metilcelulosa (MC)</i> Resinas acrílicas o vinílicas <i>Paraloid B-72 en tolueno, Cola blanca</i>	Buena fijación Gran flexibilidad tras el secado Menor riesgo de disolución de tintas	Amarilleamiento Dudas sobre su estabilidad Reversibilidad baja Menor efectividad

Tabla 1.12: Principales adhesivos de tipo acuoso y no acuoso.

Las concentraciones de los adhesivos deben de ser bajas para que la penetración sea lo suficientemente efectiva, pudiendo repetir la operación si fuera necesario. Evitar las concentraciones altas prevé la aparición de brillos en superficie, cambios cromáticos altos y que la tensión superficial al secar desemboque en el desprendimiento de la tinta o en un mayor cuarteado.

#### 1.5.3.1. Fijativos

Estas sustancias llamadas fijativos pueden ser utilizados como fijativos propiamente dichos o como impermeabilizadores antes de otra intervención en la que se observa peligro de solubilización de elementos gráficos. De esta manera el adhesivo debe ser insoluble en el medio y actuar solo en superficie ya que no permanecerá en la obra. Los productos empleados más frecuentes para proteger tintas que van a ser bañadas o sometidas a tratamientos acuosos pueden ser los siguientes:

Disolución de metacrilato de etilo y acrilato de metilo (Paraloid B72<sup>®</sup>). Esta resina acrílica puede cambiar la naturaleza del material gráfico y casi siempre su aspecto, ya que suele producir brillos, además resulta sumamente difícil de eliminar.

Parafinas o ceras microcristalinas en disolvente no polar (White Spirit). Es necesaria la aplicación en caliente para favorecer la penetración lo que hace que la impermeabilización con este producto resulte sumamente alta y muy difícil de retirar.

Gelatina para medios no acuosos y el acetato de celulosa usando como disolvente acetona o el nylon soluble diluido en alcohol caliente.

Ciclododecano, hidrocarburo insoluble en agua con la propiedad de sublimar a temperatura ambiente, que puede aplicarse en capas en disolución, mediante fusión o pulverización. Dependiendo del tipo de aplicación presentará más o menos porosidad en superficie, lo que lleva a un mayor o menor grado de impermeabilización.

Todos ellos pueden aplicarse por pulverización o impregnación con brocha, lo que resulta más adecuado para asegurar que el pigmento queda bien empapado, técnica que a su vez entraña el riesgo de arrastrar o mezclar pigmentos. En ocasiones también se emplean lápices grasos para recubrir la tinta y aislarla de los medios acuosos, estos lápices resultan fácilmente eliminados mediante el uso de borradores.

Con respecto a las tintas, los deterioros que pueden presentar en temas de consolidación son cuarteados y escamas derivados de la falta de adherencia o aspecto pulverulento por degradación del colorante. Por normal general las más afectadas y que suelen requerir tratamientos de consolidación son las aplicadas de manera manual. Ejemplo de esto lo tenemos en las tintas de escritura, papeles coloreados con diversas técnicas, dibujo, iluminaciones, etc. . . En el caso de las tintas de impresión sólo las de mala calidad suelen presentar disgregaciones del pigmento.

## 1.6. Técnicas analíticas aplicadas al estudio de colorantes

Existen diferentes aspectos que nos pueden ayudar a tener una adecuada apreciación acerca de las obras de arte, estos son fundamentalmente la importancia histórico-artística y el estudio de los materiales de dichas obras.

Las técnicas analíticas (o de análisis) desarrolladas por las ciencias experimentales como la química y la física nos posibilitan la caracterización de los materiales que constituyen una obra de arte y el estudio del comportamiento de dichos materiales a lo largo del tiempo debido a su naturaleza y a la interacción con el ambiente que les rodea y con otros materiales utilizados en su restauración.

El estudio de los materiales constituyentes de una obra aporta datos de utilidad histórica y artística, como información sobre la datación o la técnica de ejecución de la obra, al mismo tiempo que nos da información sobre el propio material, como de las posibles interacciones con otros materiales durante su evolución en el tiempo o sustancias añadidas en tratamientos de restauración como repintes. De una forma natural, todos los materiales están inevitablemente sujetos a continuas transformaciones que se ponen de manifiesto en las alteraciones que padecen, por ello el conocimiento sobre dichas transformaciones y sus principales causas es sustancial para decidir sobre la intervención de restauración y/o conservación que se pretenda aplicar.

Con la información que aportan las técnicas analíticas experimentales se puede determinar el estado de conservación de los materiales, datos muy útiles que ayudan a la hora de seleccionar y también, evaluar los productos necesarios para la restauración, lo que permite un mayor control sobre las intervenciones. Gracias a que existen diferentes técnicas analíticas se puede estudiar tanto el comportamiento de los materiales en las condiciones previstas durante su conservación como su

envejecimiento sometiéndolo a un estudio de envejecimiento artificial controlado. Así se puede valorar si se deben utilizar o no para tal fin.

En función de la naturaleza del material analizado, orgánica o inorgánica, existen diversas técnicas de análisis que aportan información sobre la composición y características fisicoquímicas de los materiales. Para saber que técnica de análisis se debe elegir es necesario determinar previamente qué información se necesita, qué finalidad tienen los resultados obtenidos.

Son variadas las técnicas de análisis empleadas en el estudio de los colorantes, dentro del ámbito del patrimonio, aunque también dentro de distintas matrices como la alimentación, la cosmética o la medicina (Tabla 1.13).

FENÓMENO	TÉCNICA ANALÍTICA	APLICACIÓN	REFERENCIA
Absorción de Radiación	Colorimetría	Caracterización del color	Vázquez, 2015
	Espectrofotometría UV- vis	Determinación de colorantes en manuscritos	Aceto, 2014
	Espectrofotometría IR	Mapeados y análisis cuantitativos y cualitativos	Ricciardi, 2011 Derrick, 1999
	Resonancia Magnética Nuclear	Caracterización de curcumina	Ríos, 2009
Emisión de Radiación	Fluorescencia	Identificación de pigmentos en tapices renacentistas	Clementi, 2009

Dispersión de Radiación	Espectroscopía Raman	Determinación identificación de pigmentos	Jocelyn, 2015 Borja, 2011 Kampasakali, 2007
Difracción de la radiación	Difracción de Rayos X	Estudio de dibujos y manuscritos	Bruni, 2008
Observación microscópica	Microscopía electrónica de barrido	Industria pesquera-conservera	Bernal, 2012
Observación microscópica	Microscopía electrónica de barrido	Industria pesquera-conservera	Bernal, 2012
Separación Selectiva	Cromatografías: Líquida de alta resolución (HPLC)	Códice Matritense de Sahagún	Sanz, 2012
	Electroforesis	Caracterización de adhesivos en arte	Größl, 2005
Relación masa/carga(q)	Espectrometría de Masas	Témpera	Van der Brink, 2009
Corriente Eléctrica	Voltamperometría	Caracterización	Doménech, 2013

Tabla 1.13: Clasificación de técnicas analíticas experimentales empleadas en patrimonio.

La aplicación de estas técnicas de análisis ha dado lugar a numerosos métodos para la identificación y caracterización de pigmentos y colorantes. La mayoría de estos métodos se han desarrollado en investigaciones muy específicas [González,

2010 y Yin-Ku, 2009] relacionadas con estudios de composición y formación de estructuras químicas o para la separación de los componentes de dichos pigmentos y colorantes.

### **1.6.1. Técnicas analíticas empleadas en el estudio del azul de índigo.**

En esta sección se recogen las técnicas analíticas empleadas para la identificación y caracterización del azul de índigo, así como de los productos formados durante su envejecimiento.

Algunas de estas técnicas analíticas son de carácter invasivo ya que requieren extracción de muestra. Aunque se debe evitar en la medida de lo posible adularterar o alterar los materiales constitutivos de la obra de arte, en ocasiones se hace indispensable este tipo de análisis para concretar la composición y el comportamiento de los materiales antes, durante y tras la intervención de restauración así como después de su envejecimiento.

De todas las técnicas de análisis disponibles y válidas para realizar la caracterización del azul de índigo y la evaluación de los cambios en el azul de índigo en disolución y/o sobre papel se han seleccionado las medidas de pH, la colorimetría, la espectrofotometría UV-Vis, la espectroscopia de fluorescencia, la electroforesis capilar y, por último, la resonancia magnético nuclear. La selección de estas técnicas se ha realizado en función de los equipos disponibles en el laboratorio, así como, por su sencillez y economía.

#### **1.6.1.1. Medidas de pH**

La determinación del pH es un parámetro muy importante dentro del estudio de los materiales ya que, mediante esta y sus variaciones, es posible conocer si se ha dado algún tipo de alteración, debido a que el deterioro químico de los soportes produce unos compuestos de degradación de naturaleza ácida, por lo que a partir del aumento o descenso de la medida de pH se podrían establecer los motivos de la alteración y el grado de deterioro químico.

## Fundamento teórico

La medida de pH consiste en determinar la concentración molar de protones  $H^+$  en una disolución para determinar la acidez o basicidad de la misma. Se define el pH como la inversa del logaritmo de la concentración molar de  $H^+$ .

$$pH = -\log[H^+]$$

La escala de pH varía entre 0 y 14. Como pH neutro se considera pH 7. Un pH inferior a 7 es ácido y un pH superior a 7 es básico (figura 1.21). El pH se puede medir de forma aproximada con papel indicador de pH y de forma exacta mediante pHmetros.

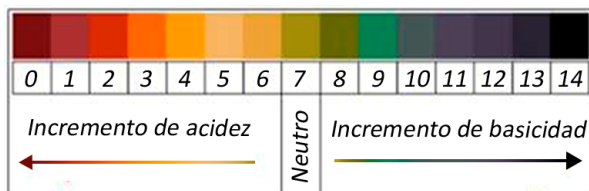


Figura 1.21: Escala gráfica del pH cuyos valores van desde el 0 al 14.

El pHmetro utilizado para las mediciones de este experimento es un electrodo combinado conectado a un potenciómetro. Este electrodo combinado (Figura 1.22) cuenta con dos partes: una parte de vidrio sensible a la concentración de protones donde se encuentra una disolución interna tamponada y un electrodo con una disolución de referencia. La medida que realiza este instrumento es en mV (milivoltio), que se transforman en medidas de pH con el potenciómetro.

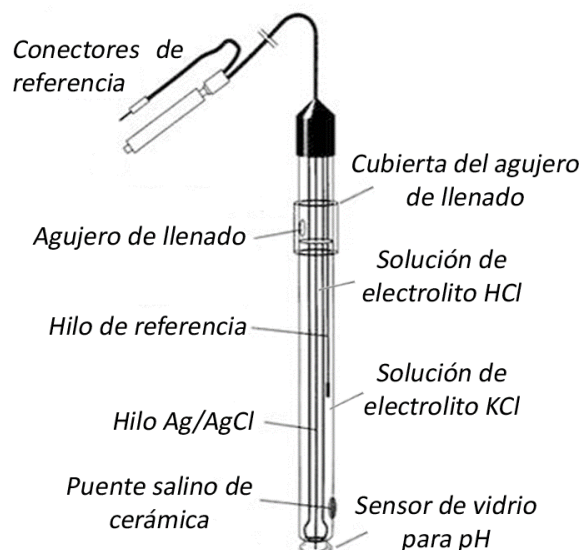


Figura 1.22: Esquema de un electrodo combinado de pH.

#### 1.6.1.2. Colorimetría

La colorimetría es la ciencia de la medición de la luz en su aspecto de color, luminosidad y cromaticidad [Lozano, 1978], siendo su función la de proporcionar datos específicos sobre cualquier color, lo que significa identificar de modo inequívoco el color de luces (fuentes de luz primaria) u objetos (luz transmitida o reflejada), y establecer los principios para su reproducción exacta. La colorimetría ha sido utilizada en numerosas ocasiones como complemento al estudio en materias de conservación y restauración del patrimonio.

#### Fundamento teórico

El principio básico en el que se basa la colorimetría, el tricromatismo, afirma que se puede igualar cualquier color mediante la suma de tres colores adecuados llamados primarios (síntesis o mezcla aditiva). Ello es posible debido a que nuestros ojos poseen tres tipos de receptores encargados de la visión cromática (conos, sensibles a rojo, verde y azul), además de otros (bastones) sensibles a la visión



acromática (nocturna).

Para que estos primarios sean válidos deben ser suficientemente luminosos e independientes entre sí, por lo que podemos definir los colores primarios como "estímulos especificados en magnitudes de potencia radiante de ciertas longitudes de onda cuyo efecto produce sensaciones visuales que son linealmente independientes entre sí, o sea, que no pueden describirse como una combinación lineal de cualquier par de ellos." [Lozano, 1978].

Sin embargo, la respuesta del ojo a los estímulos de color será una determinada sensación de color, integral, sin que el observador pueda discriminar la composición espectral de la radiación visible que estimula la retina. Lo que sí puede identificar el observador, al ver un color, son los parámetros o atributos psicológicos del color, ya comentados: luminosidad, tono y cromacidad (o colorido) [Vocabulario del color, 2002], y que explican la trivariancia de la visión.

Por lo tanto, la especificación del color (objeto de la colorimetría) se ocupa de medir las características del estímulo de color a partir de la evaluación de la sensación cromática producida en el observador, una vez establecidas por convención (normalizadas) las condiciones de medición.

Por ello, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), ha ido elaborando, desde su primera reunión en 1931, diversos sistemas matemáticos para la especificación del color, que se consideran los patrones o estándares internacionales en colorimetría, basándose, para ello, en la medición espectrofotométrica de muestras de color, utilizando iluminantes (ISO 11664-2:2007) y observadores (ISO 11664-1:2007) patrones (ideales).

De este modo, en 1931, la CIE propone tres colores primarios ideales (no reales), a partir de los primarios (reales) R, G, B conocidos como valores triestímulos (X, Y, Z), correspondientes al Sistema colorimétrico patrón CIE 1931. Posteriormente se introducirán otros tres estímulos patrones o de referencia (X10, Y10, Z10), adoptados por el Sistema colorimétrico patrón CIE 1964. Las ternas de los valores triestímulos, correspondientes a una determinada muestra, sirven siempre de base a todos los cálculos necesarios para obtener las coordenadas cromáticas establecidas en los sucesivos espacios de color [Gourre, 2011 y Choudhury, 2004] [J. Guild (1889-1979) W. Wright (1906-1997)].

Existen numerosas teorías con respecto a la percepción humana del color. El espacio de color utilizado para los cálculos colorimétricos en esta Tesis se basa en la teoría de los cuatro colores propuesta por E. Hering (1834-1918), donde los co-

lores opuestos representan estímulos complementarios [Lachapelle, 1999]. De esta manera, cuando los estímulos que representan el blanco y el negro están en equilibrio, percibimos el color gris. Según esto, debe existir una sustancia receptiva que puede sufrir un cambio positivo (asimilación) cuando se ve el blanco y un cambio negativo (disimilación) cuando se ve el negro. Según Hering, existen otras dos sustancias visuales, una que por asimilación da el color de rojo y por disimilación el color verde y otra que por asimilación da el color amarillo y por disimilación el color azul.

A partir del sistema colorimétrico *XYZ CIE 1931* se han ido creando diversos espacios de color que permiten transformar los valores triestímulos en coordenadas más fácilmente relacionadas con la percepción cromática, esto es, que representan el color en términos de luminosidad, tono y cromacidad, y en los que la distancia entre dos puntos corresponda con mayor aproximación a la diferencia de color que percibimos realmente: lo que se denomina como espacio (o escala) aproximadamente uniforme de color (UCS). De entre estos espacios uniformes de color, se ha empleado el CIELAB (CIE 1976  $L^*a^*b^*$ ).

El espacio CIE 1976  $L^*a^*b^*$  es tridimensional, y permite la representación del color mediante las coordenadas rectangulares  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  o mediante las coordenadas cilíndricas  $L^*$ ,  $C^*_{ab}$  y  $h_{ab}$ . [Hunter, 1948] (Figura 1.23).

Coordenadas rectangulares:

- $L^*$  es la claridad CIELAB, situada en el eje vertical. Sus valores se expresan en tantos por ciento. Van del 0 % (en el polo negativo), correspondiente al negro, al 100 % (polo positivo), que corresponde al blanco.
- Las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  CIELAB son las coordenadas cromáticas; determinan un plano horizontal que corta transversalmente al eje  $L^*$ . Donde  $a^*$  se sitúa en el eje horizontal que representa valores del rojo (positivo) al verde (negativo) y  $b^*$  es la coordenada horizontal perpendicular a la anterior que representa valores del amarillo (positivo) al azul (negativo).

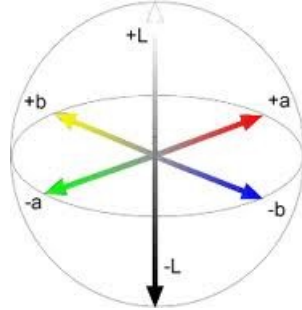


Figura 1.23: Representación de las coordenadas  $L^*$   $a^*$   $b^*$  del espacio de color CIELAB

Coordenadas cilíndricas (Figura 1.24):

- $L^*$ : claridad CIELAB. Coincide con la coordenada correspondiente descrita anteriormente. Donde la correspondencia de las coordenadas son las siguientes:
- $C^*_{ab}$ , corresponde al croma CIELAB. El valor es de 0 para estímulos acromáticos, pudiendo tomar valores superiores a 1000 para estímulos monocromáticos.
- $h_{ab}$  corresponde al ángulo de tono CIELAB. Su valor está comprendido entre  $0^\circ$  y  $360^\circ$ .  $0^\circ$  ( $+a^*$ )= rojo;  $90^\circ$  ( $+b^*$ )= amarillo,  $180^\circ$  ( $-a^*$ )= verde;  $270^\circ$  ( $-b^*$ )= azul.

Estos sistemas permiten el cálculo de las diferencias de color total entre dos colores ( $\Delta E^*_{ab}$ ), así como las diferencias de claridad ( $\Delta L^*$ ), croma ( $\Delta C^*_{ab}$ ) y tono ( $\Delta H^*_{ab}$ ).

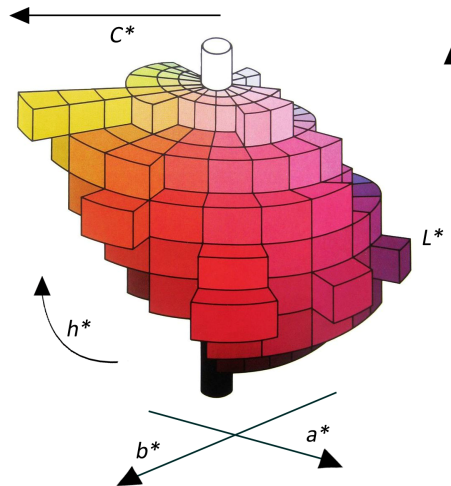


Figura 1.24: Representación de las coordenadas  $L^*$ ,  $C^*_{ab}$ ,  $h_{ab}$  del espacio de color CIELAB.

Para medir el color se emplean aparatos denominados colorímetros, entre los que destacan los colorímetros triestímulo y los espectrofotómetros, cuyos resultados pueden expresarse en diferentes sistemas y espacios de color, como el CIELAB (Figura. 1.25) . El método de cálculo utilizado en la representación de los resultados sigue los propuestos por las normas internacionales ISO y CIE relativas a la colorimetría.



Figura 1.25: Espectrofotómetro utilizado para el estudio.

El método de medición utilizado se basa en una luz emitida de espectro conocida como la fuente por la fuente que lleva el equipo, que incide en la superficie lisa de la muestra, la absorbe parcialmente y la refleja de nuevo (según un ángulo determinado), tras atravesar el monocromador (que la descompone en las diferentes longitudes de onda) hacia la cabeza fotométrica o detector y que, finalmente, son interpretados por un programa informático. Dicho programa determinará las curvas espectrales correspondientes a la luz emitida determinándose los valores triestímulos ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , para observador patrón CIE 1931 o  $X_{10}$ ,  $Y_{10}$ ,  $Z_{10}$ , para observador patrón CIE1964) correspondientes a la muestra [Wright, 1964] [Wyszecky, 1982] [Nassau, 1998]. Dichos valores triestímulos se han convertido en las coordenadas de color CIELAB, ya comentadas, más idóneas para la comprensión e interpretación de las medidas del color.

### 1.6.1.3. Espectrofotometría de absorción molecular UV-vis

La espectrofotometría de absorción molecular es un método de análisis óptico que se basa en la medida de la transmitancia ( $T$ ) o de la absorbancia ( $A$ ) de disoluciones que están en cubetas transparentes que tienen un camino óptico de  $b$  cm. Normalmente, la concentración  $c$  de un analito está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la siguiente ecuación:

$$A = -\log T = \log P_o/P = \epsilon bc$$

donde  $P_o$  y  $P$  son la intensidad de la radiación después de pasar a través de las cubetas que contienen el disolvente y el analito respectivamente, y  $\epsilon$  es la absorptividad molar.

La radiación electromagnética transmitida o absorbida está en el rango de longitudes de onda comprendido entre 160 y 780 nm, en la zona del ultravioleta y el visible.

Las medidas de absorción de la radiación ultravioleta y visible tienen una gran aplicación en la identificación y determinación de una enorme cantidad de especies tanto inorgánicas como orgánicas, sean absorbentes o no, ya que si no lo son existen numerosos reactivos que reaccionan selectivamente con estas especies, no absorbentes, y generan productos que absorben fuertemente en las regiones ultravioleta y visible. Cuando se analiza una disolución mediante esta técnica 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 1.14).

<b>Longitud de onda de absorbancia (nm)</b>	<b>Color absorbido</b>	<b>Color observado</b>
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

Tabla 1.14: Color de la luz absorbida y el tono percibido.

En el caso de los colorantes negros o muy oscuros, 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 aporta información sobre la naturaleza del mismo aunque será una característica fundamental para su identificación y como complemento de otras técnicas analíticas

Las ventajas que presenta esta técnica son: rapidez, precisión, versatilidad, facilidad de uso, economía y con capacidad para 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.

### **Instrumentación**

Los espectrofotómetros (Figura 1.26) son los instrumentos utilizados para medir la absorción de radiación ultravioleta-visible y están compuestos por los siguientes componentes:

- 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 monocromador para realizar el barrido espectral que está formado por: una rendija de entrada, un prisma que dispersa la radiación en sus longitudes de onda individuales y una rendija de salida que aísla la banda espectral deseada.
- Un compartimento para la muestra donde se situará una cubeta que tiene que ser de cuarzo para que pase a través de ella la radiación ultravioleta. Un fotodetector que convierte la energía radiante en una señal eléctrica.
- Un procesador de señal y dispositivo de lectura.

El espectrofotómetro utilizado permite determinar la absorción de luz en una muestra en el intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 190 y 1100 nm.

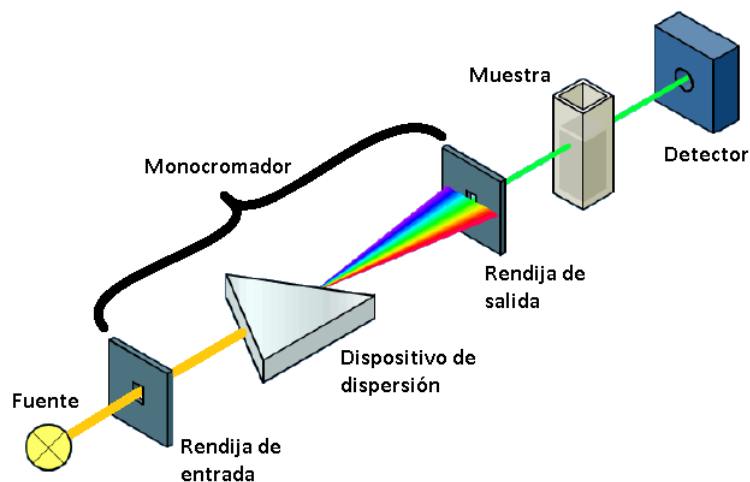


Figura 1.26: Esquema de un equipo espectrofotométrico.

La representación gráfica de la radiación absorbida por la muestra en función de la longitud de onda es denominada como el espectro UV-vis (Figura 1.27).

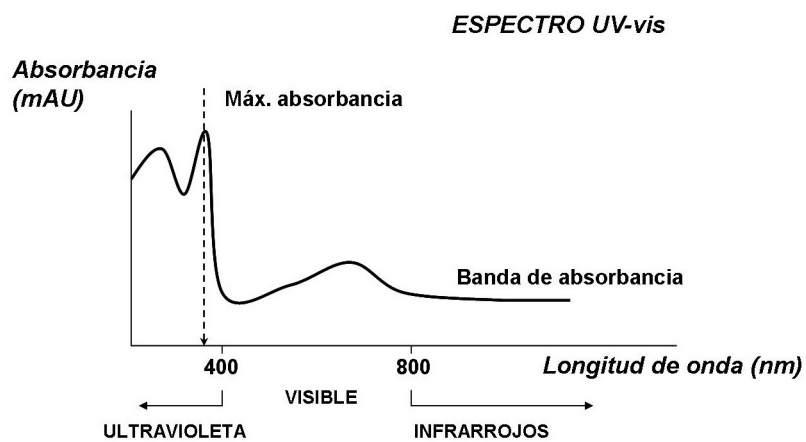


Figura 1.27: Esquema de un espectro UV-vis.



#### 1.6.1.4. Espectroscopia de fluorescencia

Dentro de los métodos de análisis ópticos nos encontramos con los métodos luminiscentes moleculares que son la fluorescencia y fosforescencia molecular y la quimioluminiscencia. Estos se basan en que las moléculas de un analito se excitan para dar una especie cuyo espectro de emisión suministra información para el análisis cualitativo y cuantitativo.

Si la excitación de las moléculas se consigue mediante la absorción de fotones se habla de la fluorescencia y la fosforescencia, que también se conocen con el término de fotoluminiscencia. La emisión fotoluminiscente es de mayor longitud de onda que la radiación utilizada para la excitación. Si la especie excitada se forma en el curso de una reacción química se trata entonces de la quimioluminiscencia.

Una de las principales ventajas de los métodos fotoluminiscentes es su alta sensibilidad por lo que pequeñas cantidades de muestra pueden ser detectadas, pero, debido a la alta sensibilidad suele sufrir interferencias procedentes de la matriz de la muestra, por lo que suele emplearse en combinación con otras técnicas de separación como la electroforesis capilar o la cromatografía líquida. Como contrapunto, no todas las sustancias son fluorescentes, por lo que se pueden detectar unas moléculas frente a otras que se encuentran conjuntamente en una mezcla.

### Principios de la espectroscopia de fluorescencia

Para comprender la diferencia entre el fenómeno de fluorescencia y de fosforescencia hay que tener en cuenta el espín del electrón y los estados excitados singulete/triplete:

- Según el principio de exclusión de Pauli se establece que no puede haber más de dos electrones con el mismo número cuántico<sup>5</sup> en un orbital y que los dos deben tener estados de espín opuestos (espines apareados). Cuando esto ocurre, la mayoría de las moléculas no presentan campo magnético (diamagnéticas). Por el contrario, cuando la molécula presenta electrones desapareados, como en los radicales libres, tienen un 'momento' magnético por el que se ven afectados cuando se encuentran en un campo magnético

---

<sup>5</sup>El número cuántico se encuentra estrechamente relacionado con las propiedades magnéticas que presentan los electrones. El número cuántico hace referencia al giro y solo puede tener dos valores diferentes:  $+1/2$  o  $-1/2$ .

(paramagnéticas). El estado fundamental para una molécula en el cual todos los espines de los electrones están apareados se llama estado singlete fundamental. Por otro lado, el estado fundamental para un radical libre es un estado doblete.

- La absorción, por parte de la molécula, de un fotón ultravioleta o visible hace que un electrón de valencia pase de su estado fundamental a un estado excitado de energía superior y se forma un estado singlete excitado o triplete excitado (Figura 1.28).

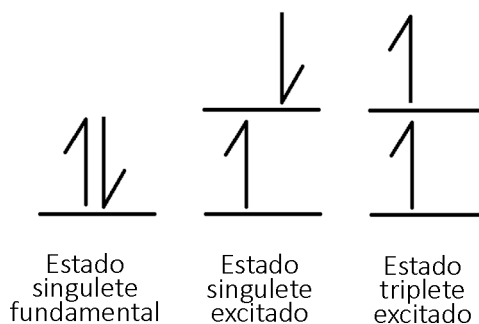


Figura 1.28: Estados excitados singlete y triplete.

En el estado de singlete excitado el espín del electrón promovido continúa apareado con el electrón del estado fundamental mientras que en el estado de triplete excitado los electrones se han desapareado. Las propiedades de una molécula en estado de singlete y triplete excitado se diferencian en:

- El estado de triplete excitado es menos energético que el estado singlete excitado.
- En el estado singlete excitado una molécula es diamagnética mientras que el estado triplete excitado la molécula es paramagnética.
- Una transición singlete-triplete o viceversa es significativamente menos probable que una transición singlete-singlete por eso la vida media de un estado singlete excitado ( $10^{-8}$  a  $10^{-5}$ ) es menor que la del estado triplete excitado ( $10^{-4}$ ).

En la figura 1.29 se muestra el diagrama de los niveles de energía para una molécula fotoluminiscente característica.

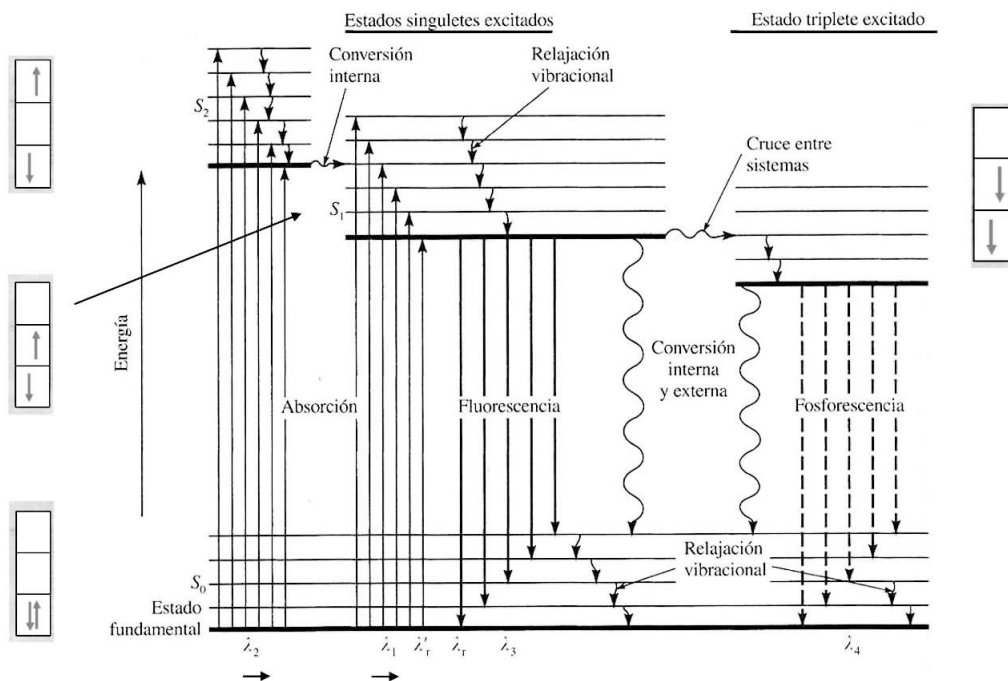


Figura 1.29: Diagrama de los estados energéticos de una molécula fotoluminiscente.

La molécula inicialmente está en su estado fundamental singulete  $S_0$ . La absorción de un fotón de la energía adecuada excita a la molécula hacia uno de los distintos niveles de energía del primer estado electrónico excitado  $S_1$ , o al segundo estado electrónico excitado  $S_2$ , los dos estados singuletes. La molécula excitada puede volver a su estado fundamental por distintos mecanismos, con radiación (emisión de fotones) y se produce la fluorescencia o fosforescencia, o sin radiación, por relajación vibracional, conversión interna, conversión externa o cruce entre sistemas. La vía que con mayor probabilidad sigue la molécula para relajarse y volver al estado fundamental es la que supone un menor tiempo de vida en el estado excitado.

Los factores que influyen en la luminiscencia de una sustancia son tanto la estructura molecular como el entorno químico determinando, también, la intensidad de la emisión.

### Instrumentación para la medida de la fluorescencia

Los equipos empleados para la medida de fotoluminiscencia son los fluorímetros y los espectrofluorímetros (Figura 1.30).

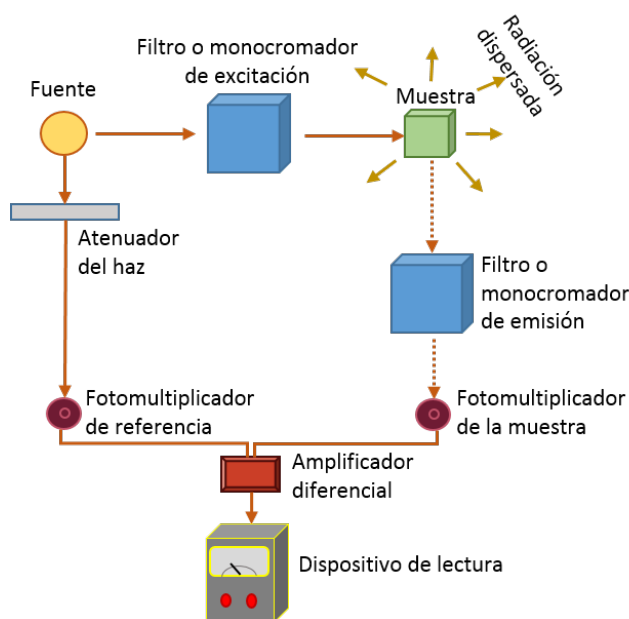


Figura 1.30: Configuración de los componentes de un espectrofluorímetro.

Casi todos los instrumentos de fluorescencia emplean doble haz con el fin de compensar las fluctuaciones de la fuente. El haz de la radiación emitido por la fuente pasa primero a través de un filtro o monocromador de excitación que transmite la radiación que provocara la fluorescencia excluyendo la radiación de la longitud de onda de la emisión fluorescente. La fluorescencia se propaga desde la muestra en todas las direcciones siendo lo más conveniente la que forma un ángulo de  $90^{\circ}$

con el haz de excitación para que la dispersión producida en la disolución y en las paredes de la cubeta no provoque errores en la medida de intensidad. La radiación emitida llega al fotodetector después de haber pasado por un segundo filtro o monocromador que aísla la fluorescencia para su medida. Las señales procedentes del fotomultiplicador de la muestra y del de referencia se dirigen a un amplificador diferencial cuya salida se recoge en un dispositivo medidor de lectura y registro.

Los componentes más importantes de estos equipos son:

- Lámparas, siendo la más común para los espectrofluorímetros: Una lámpara de arco de xenón de alta presión, debido a que requieren una fuente de radiación continua.
- Filtros y monocromadores. Se emplean para la selección de la longitud de onda del haz de excitación y de la radiación fluorescente resultante.
- Detectores. La señal de fluorescencia es de baja intensidad, por ello, se necesita amplificarlo. Los tubos fotomultiplicadores son los detectores más utilizados en instrumentos de fluorescencia sensibles para mejorar la relación señal / ruido. También se utilizan la refrigeración de los detectores y detectores de diodos en serie y de transferencia de carga que permiten el registro rápido de los espectros de excitación y de emisión.
- Cubetas, para las medidas de fluorescencia. Se utilizan comúnmente cubetas rectangulares fabricadas con vidrio o sílice, de caras transparentes.

## Espectros de emisión y de excitación

Los espectros de excitación se obtienen midiendo la intensidad luminiscente a una longitud de onda fija mientras se varía la longitud de onda de excitación. Debido a que la primera etapa durante la generación de la emisión fluorescente es la absorción de radiación, para crear los estados excitados, un espectro de excitación es prácticamente igual a un espectro de absorción realizado bajo idénticas condiciones. Por otro lado, los espectros de fluorescencia, suponen la excitación a una longitud de onda fija mientras se registra la intensidad de emisión como función de la longitud de onda (Figura 1.31).

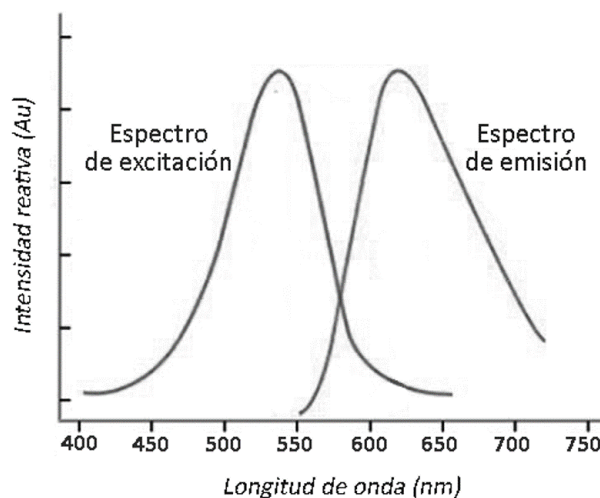


Figura 1.31: Ejemplo de espectro de excitación y emisión de una sustancia fluorescente.

#### 1.6.1.5. Electroforesis capilar

La electroforesis capilar 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”.

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 operatorios en electroforesis capilar. El que se ha empleado para el desarrollo de este trabajo 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.

Las principales ventajas de este sistema son:

- Cantidad de muestra necesaria muy pequeña, del orden de los nanolitros.
- Consumo de cantidades muy pequeñas de reactivos.
- Trabajo con disoluciones acuosas, por lo que se pueden inyectar directamente las muestras disueltas en agua.
- Separaciones a temperatura ambiente, evitando la posible descomposición o desnaturalización de las muestras que son sensibles a las temperaturas elevadas o especialmente bajas.
- 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.
- Tiempos de separación muy cortos al emplear voltajes altos y capilares cortos.
- Fácilmente automatizable en distintas etapas del proceso, tanto en la inyección de la muestra como para la toma, cuantificación y almacenamiento de los datos.
- De aplicación en una gama muy amplia de analitos por el hecho de existir distintos modos de aplicación de la electroforesis capilar.

### Principios 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 solo 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:

$$v_e = \mu_e V L T$$

donde:

$v_e$  : velocidad electroforética

$\mu_e$  : movilidad electroforética

Igualmente, la movilidad electroforética ( $\mu_e$ ) de cada especie viene dada por:

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

$e$ : carga del soluto ionizado

$\eta$  : 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 solo se diera el fenómeno de la electromigración. 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 ( $\text{SiOH}_2^+$ ) o negativamente ( $\text{SiO}^-$ ), o incluso neutros (SiOH), dependiendo del pH de la disolución tampón.

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 forma 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 1.32).

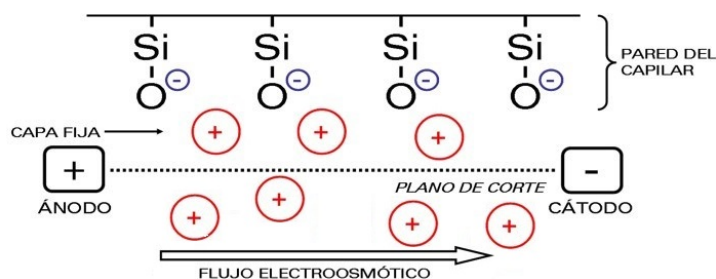


Figura 1.32: Esquema de la formación de la doble capa eléctrica en un capilar de sílice fundida.

Para obtener datos reproducibles es imprescindible mantener constante el flujo electroosmótico. Para modificar el flujo electroosmótico 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 electroosmótico.

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

CATIONES - ESPECIES NEUTRAS - ANIONES

### Instrumentación en Electroforesis Capilar

Los componentes básicos de un instrumento de Electroforesis Capilar son los siguientes (Figura 1.33)

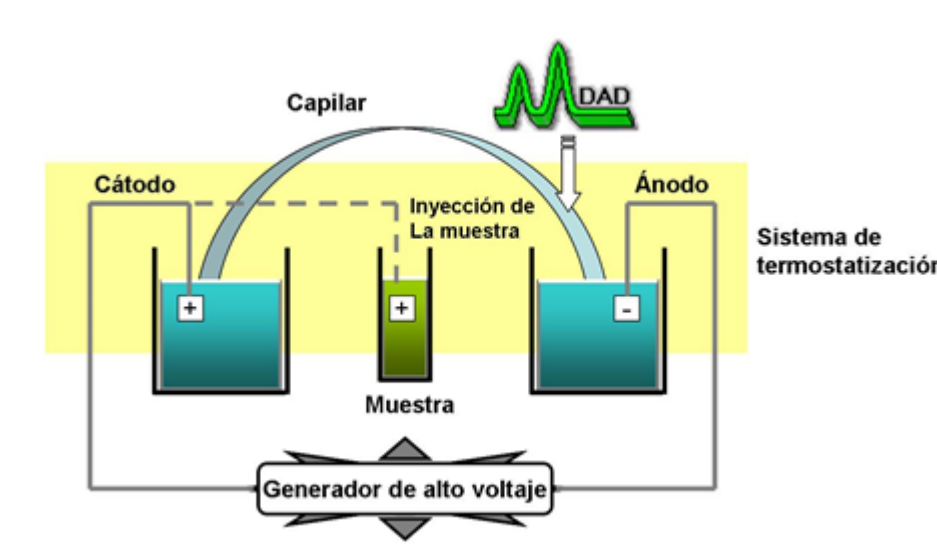


Figura 1.33: Esquema básico de un equipo de electroforesis capilar.

### 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  $\mu$  A 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  $\mu$  m que aumenta considerablemente su flexibilidad. También se pueden encontrar capilares con distintos recubrimientos internos.

## Sistema de termostatización

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.

## 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.

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 fotodiodo. 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.

## 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 1.34).

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.

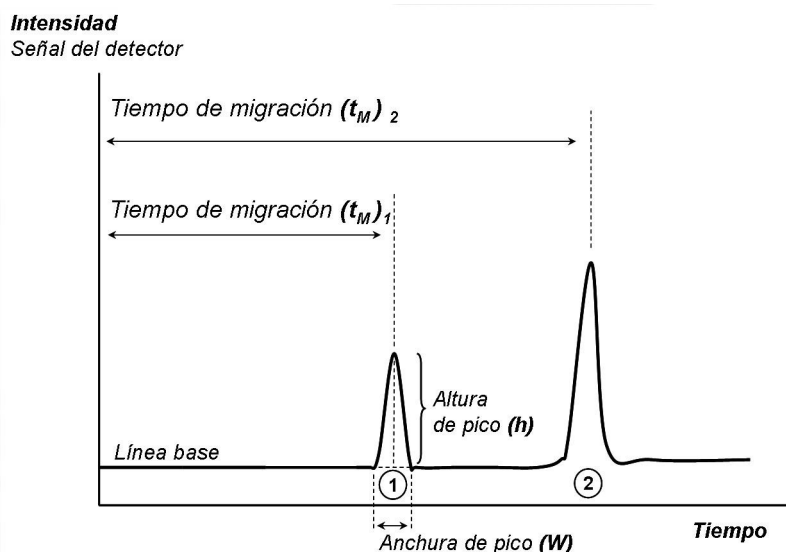


Figura 1.34: Diagrama esquemático de un electroferograma.

#### 1.6.1.6. Espectrometría de resonancia magnético nuclear

La espectrometría de resonancia magnético nuclear (RMN) mide la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias (rf) que se encuentra aproximadamente de 4 a 900 MHz. A diferencia de las absorciones vistas anteriormente, en esta técnica están implicados los núcleos de los átomos en lugar de los electrones. Ciertos núcleos atómicos tienen propiedades de espín y momento magnético. Como consecuencia de ello al colocarlos en un campo magnético aparece el desdoblamiento de los estados energéticos permitiendo la absorción.

Es importante resaltar que la frecuencia de la radiación RF que se absorbe por un determinado núcleo se ve fuertemente afectada por el entorno molecular, es decir, por los núcleos y electrones cercanos. Gracias a esto, esta técnica proporciona abundante información espectral con lo que se hace posible la identificación de las estructuras de las especies químicas, y también resulta útil para la determinación

cuantitativa de las especies absorbentes.

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnético nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse solo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir, poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético (Figura 1.35) los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$ .

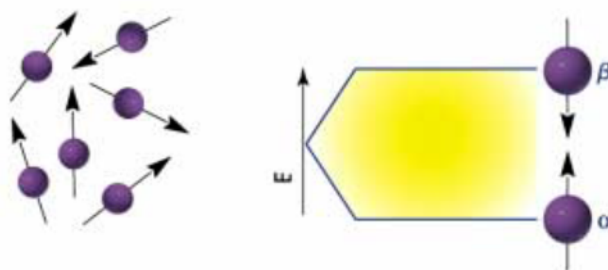


Figura 1.35: Orientación de espines nucleares.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiofrecuencias, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado

espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos.

## Los espectros y su lectura

En RMN existen distintos tipos de espectros en función del instrumento empleado, el tipo de núcleo implicado, el estado de la muestra (sólido, líquido, gaseoso), el entorno del núcleo analizado y la información que se desee obtener. Estos espectros pueden ser de líneas anchas, útiles para detectar sustancias debido al ancho de banda de la fuente de las líneas del espectro; o de alta resolución en la que se puede distinguir la estructura gracias al entorno químico en el que se encuentra. En estos últimos espectros es posible distinguir, para un isotopo determinado, varios picos como resultado de los efectos del entorno, proporcionando información sobre los núcleos y electrones vecinos y sirviendo para determinar sus estructuras químicas (Figura 1.36).

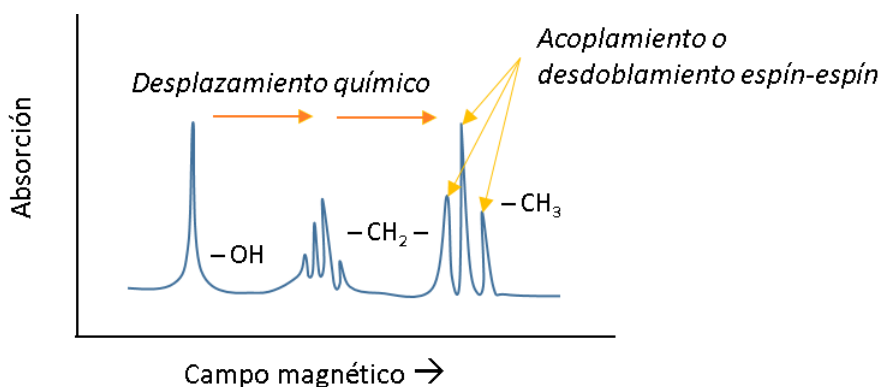


Figura 1.36: Espectros de RMN del etanol a una frecuencia de 60 MHz.

El entorno molecular puede influir provocando desplazamientos químicos o desdoblamientos espín-espín que influyen directamente en la apariencia del espectro. Del desplazamiento químico resultan las separaciones entre picos, estas separaciones son directamente proporcionales a la intensidad del campo. Este desplazamiento

se produce por el efecto de apantallamiento que viene determinado por la densidad de electrones y su distribución espacial alrededor del núcleo. Por otro lado, el desdoblamiento espín-espín hace referencia al desdoblamiento de los picos de desplazamiento químico y tiene lugar cuando se dan interacciones entre los momentos magnéticos del núcleo con los de los núcleos adyacentes. Según las combinaciones posibles de los espines de los núcleos adyacentes se producirá un desdoblamiento de los niveles de energía.

### **Espectrómetro para las medidas de RMN**

En la figura 1.37 se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear.

La radiación de radio frecuencia se produce mediante un cristal sintetizador de frecuencia controlada con una frecuencia de salida  $\nu_c$ <sup>6</sup>. La radiación rf incide en la muestra contenida en el interior de la bobina y la señal de salida (FID) resultante es recogida por la misma bobina que hace de receptor. Esta señal es amplificada y transmitida a un detector sensible de la fase. El detector determina la diferencia entre las señales nucleares  $\nu_n$  y señal de salida del cristal oscilador, lo que origina una señal que se digitaliza y se almacena en un ordenador para analizarlo a través del programa de transformada de Fourier y otros programas de análisis de datos.

---

<sup>6</sup>La duración, amplitud, forma y fase del impulso, se selecciona previamente por el técnico u operador, se introducen y controlan mediante un ordenador.



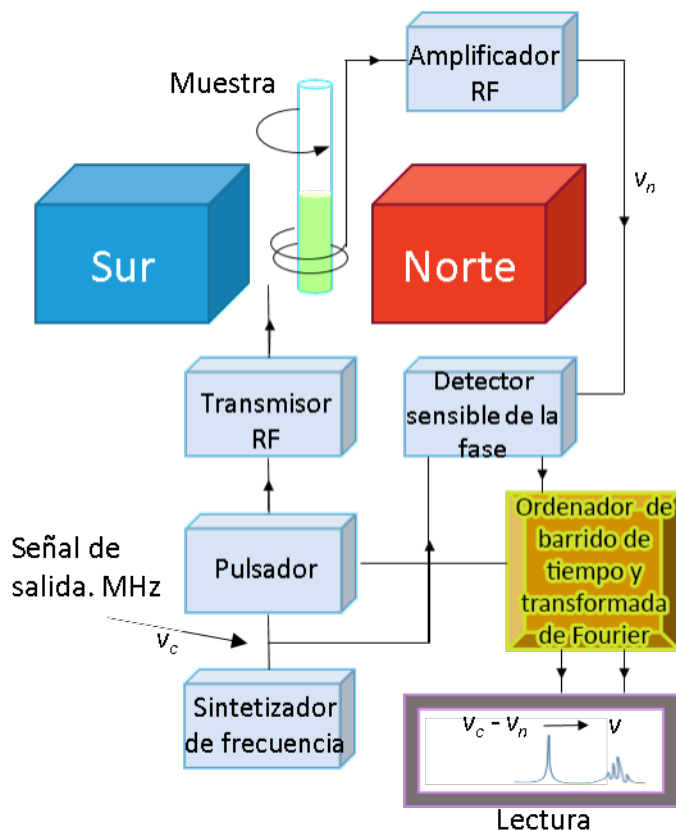


Figura 1.37: Esquema de los componentes del espectrómetro de RMN con transformada de Fourier.

El componente más importante es el imán, de la intensidad y calidad del imán depende la sensibilidad y la resolución de las imágenes que ofrece el espectrómetro.

Para obtener un espectro de RMN, se coloca una pequeña cantidad del compuesto orgánico disuelto en medio ml de disolvente en un tubo de vidrio largo que se sitúa dentro del campo magnético del aparato (Figura. 1.38). El tubo con la muestra se hace girar alrededor de su eje vertical. Los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial

emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial. Por último, el detector de señal y procesamiento de datos de un ordenador convierte la señal en una forma digital que proporciona las áreas de los picos de absorción.

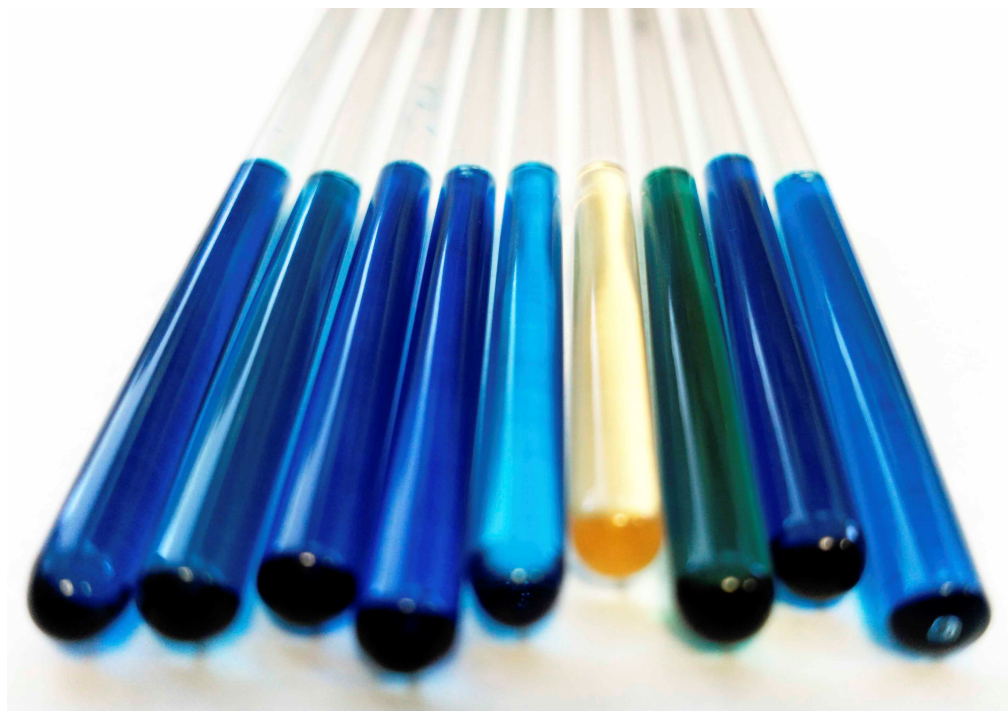


Figura 1.38: Disolución de índigo para el análisis por RMN.

## Parte II

# LOS PRODUCTOS DE DEGRADACIÓN DEL AZUL DE ÍNDIGO



En la segunda parte de esta Tesis doctoral se recogen los ensayos realizados para la identificación y caracterización de los productos de degradación del índigo en muestras en disolución y muestras sobre papel simulando un documento gráfico. Todas las muestras se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado controlado combinando varios parámetros. Finalmente las muestras resultantes fueron analizadas por espectrofotometría UV-visible, espectroscopía de fluorescencia, electroforesis capilar con detector de diodos en línea, resonancia magnético nuclear, medidas de pH y colorimetría (Figura 1.39).

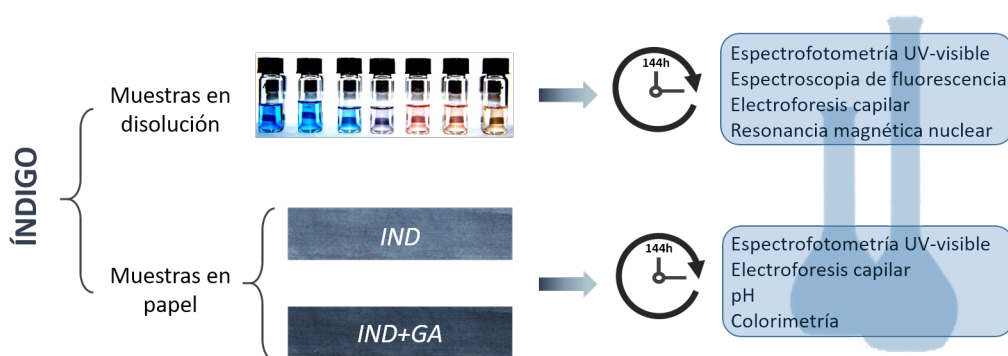


Figura 1.39: Esquema organizativo correspondiente a la parte II.



## Capítulo 2

# Identificación y caracterización de los productos de degradación del índigo tras envejecimiento artificial acelerado

Este capítulo se centra en la identificación de los productos de degradación del índigo mediante las técnicas analíticas descritas en la introducción (medidas de pH, colorimetría, espectrometría UV-visible, espectroscopía de fluorescencia, electroforesis capilar con detector de diodos en línea -EC-DAD- y espectroscopía de resonancia magnético nuclear -RMN-. En primer lugar se estudia la degradación del azul índigo en disolución para evitar la interacción con otros materiales así como los productos de degradación. En segundo lugar, una vez identificados los productos de degradación del índigo en disolución, se procede a la evaluación de la resistencia que ofrece el índigo cuando se encuentra sobre papel, empleado como tinte (IND) o como tinta (IND+GA). Los resultados obtenidos con cada una de estas técnicas analíticas aportan información acerca de los diferentes estadios tras un envejecimiento artificial acelerado del índigo.

## 2.1. Diseño del experimento

Este capítulo se centra en la identificación de los productos de degradación del índigo mediante las técnicas analíticas descritas en la introducción (medidas de pH, colorimetría, espectrofotometría, UV-visible, espectroscopia de fluorescencia, electroforesis capilar con detector de diodos en línea -EC-DAD- y espectrometría de resonancia magnético nuclear -RMN-. En primer lugar se estudia la degradación del azul índigo en disolución para evitar la interacción con otros materiales así como los productos de degradación debidos a esta interacción. En segundo lugar, una vez identificados los productos de degradación del índigo en disolución, se procede a la evaluación de la resistencia que ofrece el índigo cuando se encuentra sobre papel, empleado como tinte (IND) o como tinta (IND+GA). Los resultados obtenidos con cada una de estas técnicas analíticas aportan información acerca de los diferentes estadios tras un envejecimiento artificial acelerado del índigo.

### 2.1.1. Selección de los materiales

El azul de índigo fue suministrado por la empresa Kremer Pigmente (Agar-Agar, España) en forma de bloque compactado de pasta de índigo. Esta ha sido obtenida a partir de recursos naturales de origen indio y procede de la planta *Indigofera tinctoria*. Se seleccionó esta especie en concreto debido a su utilización generalizada y calidad demostrada como se ha detallado en la introducción.

El aglutinante elegido ha sido la goma arábica (GA) adquirido en Kremer Pigmente (Agar-Agar, España) en forma de polvo procedente de la planta *Acacia de Senegal*. Esta resina está compuesta, principalmente, por L-arabinosa (30,3 %), D-galactosa (36,8 %), L-rhamnosa (11,4 %) y ácido glucorónico (13,8 %) [Gröbkl, 2005]. Fue seleccionada por ser un aglutinante muy común en técnicas acuosas de escritura y decoración usadas en documento gráfico y empleada desde hace, al menos, 4500 años desde época egipcia. Además estudios previos de envejecimiento han demostrado su resistencia a los agentes climáticos [Castillo-Valdivia, 2009] de manera que las variaciones que pudieran ocasionarse en las muestras tratadas con este aglutinante serían conocidas y estarían controladas.

El soporte seleccionado fue papel de fibra natural de cáñamo adquirido de una partida de papel artesanal asiático (China). Este papel se seleccionó debido a su composición (70-80 % de celulosa, 2-6 % de lignina, 4-8 % de pectina y 2-4 % de cutina) y a la ausencia de colorantes y encolantes que pudieran interferir en los



resultados. La fibra de este papel se extrajo de la planta *Cannabis sativa* originaria de Asia. Sus fibras suelen medir entre 5 y 55 cm de longitud y entre 0,05 y 0,3 mm de ancho. Se emplean para la fabricación de papeles resistentes de buena calidad [Asunción, 2001].

Los disolventes utilizados han sido metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) al 99 % y dimetilsulfóxido ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ) (DMSO) procedentes de Merck (España) para la disolución del índigo en las diferentes fases del experimento. Tetraborato sódico decahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (Bórax) suministrado por Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA), dodecil sulfato sódico ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ) (SDS) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) distribuidos por Sigma Aldrich Chemie (Steinheim, Alemania).

Las disoluciones acuosas se realizaron con agua extra pura producida por el sistema Mili-Q plus (Millipore, Bedford, MA, USA).

### 2.1.2. Instrumentación y programas

Para el análisis y envejecimiento de las muestras, se han empleado los siguientes equipos.

Las medidas de pH se han realizado con un pH-metro CRINSON Instruments S.A. D501 (Volts.: 220, Amp.: 0,1, Hz.: 50) con un potencial eléctrico de 220 V, una intensidad de corriente eléctrica de 0,1 A y una frecuencia de 50 Hz. Las mediciones se han realizado mediante un electrodo plano (HANNA Instruments) proporcionando valores de pH superficiales de las muestras.

El equipo empleado para el estudio de colorimetría ha sido un espectrofotómetro portátil Konica Minolta CM 2600d. Los datos de color se han gestionado mediante el programa Spectromagic v. 3. 61, 1996 – 2002: CM-S9w.

El estudio de absorción se realizó con un espectrofotómetro Agilent 8453E en el rango comprendido entre 190 y 1100 nm registrando un rango comprendido entre 450 y 1100 nm.

Los estudios de espectroscopia de fluorescencia se llevaron a cabo mediante un espectrofluorímetro SHIMADZU RF-150. Para el tratamiento de datos se ha empleado el programa PC- 150 Personal Fluorescence Software v. 1.2.

El estudio por RMN se realizó en las instalaciones del Centro de Instrumentación científica (CIC) perteneciente a la Universidad de Granada (UGR). El estudio de RMN se llevó a cabo con un espectrofotómetro de RMN VARIAN DIRECT DRIVE.

Los análisis por electroforesis capilar se han llevado a cabo mediante un equipo de electroforesis HP30 CE Instrument (Agilent Technologies) equipado con un detector de diodos en línea, un termostatizador del capilar, una fuente de alimentación incorporada de alta tensión y un muestreador automático. El programa empleado para la adquisición y posterior procesamiento de electroferogramas ha sido HP ChemStation v. A.0901.

Para realizar el proceso de envejecimiento artificial acelerado de las muestras se contó con una cámara climática (Solarbox 3000eRH) equipada con una lámpara de Xenón y filtro indoor (S208/S408) que evita el paso de las radiaciones UV de la lámpara y permite exposiciones prolongadas en condiciones drásticas de humedad y temperatura, con una capacidad interna de 42 x 21 x 17 cm.

### **2.1.3. Preparación de las muestras**

Con el fin de observar los distintos productos de degradación del índigo en disolución, aglutinado o sin aglutinar se prepararon dos tipos de muestras. Por un lado, viales con una disolución de índigo en ác. acético y por el otro, se aplicaron capas de color de índigo elaboradas con y sin el aglutinante seleccionado (goma arábiga) sobre el papel elegido para el estudio.

#### **2.1.3.1. Índigo en disolución**

Las muestras de índigo en disolución se prepararon en viales de vidrio transparente de 7 ml de capacidad. La disolución contenía 0,03 g de índigo por cada 100 ml de ác. acético favoreciendo la completa disolución en un baño de ultrasonidos durante 45 min.

Se ha empleado ác. acético como disolvente del índigo porque es el más inocuo de los disolventes en los que el índigo es soluble (piridina y ácido sulfúrico) [López-Montes, 2006 y Qian, 2005], además de ayudar a acelerar los procesos de envejecimiento [Sousa, 2008] ya que lo que interesa es detectar los productos de degradación en el menor tiempo de estudio.

#### **2.1.3.2. Índigo sobre papel**

Para la preparación de las muestras de índigo sobre papel sin aglutinante (muestras denominadas IND) se colocó en un mortero 1g de índigo y se tritu-

ró durante 20 min hasta convertirlo en polvo muy fino. Una vez conseguido se le añadió, gota a gota, agua a temperatura ambiente hasta conseguir una pasta homogénea sin grumos. Después la mezcla resultante se dejó reposar durante 3 h de manera que las partículas más gruesas quedaron depositadas en el fondo con el objetivo de evitar heterogeneidad en las capas de pintura o ralladuras en el papel (Figura. 2.1).

La preparación de las muestras de índigo aglutinado (muestras IND+GA) se realizó siguiendo el mismo proceso anteriormente descrito de triturado del índigo, pero en este caso al mortero se le añadió una disolución de goma arábica en polvo con una proporción de 1:6 (goma arábica: agua) a temperatura ambiente. La goma arábica se había preparado anteriormente al baño maría previa humectación de la goma durante 24 h. El resultado fue una mezcla en la que la mayoría de las partículas de índigo quedaron en suspensión en la goma arábica consiguiendo una mezcla más saturada de color.

Una vez elaborados los dos tipos de mezclas, se prepararon los dos tipos de muestras sobre papel (IND e IND+GA) para lo cual se aplicó la primera capa de color sobre el papel con ayuda de un pincel de cerdas muy suaves. Este proceso se repitió dos veces dejando secar completamente la primera capa. Las capas se superpusieron en direcciones opuestas para asegurar el total recubrimiento del soporte. Durante este proceso las muestras estuvieron sujetas a un soporte más consistente para evitar que las deformaciones causadas por el agua se mantuvieran una vez secas.



Figura 2.1: Elaboración de la pintura con índigo y aplicación de las capas de color.

#### 2.1.4. Condiciones para el envejecimiento artificial acelerado

Las condiciones seleccionadas para el envejecimiento en la cámara climática empleada para simular un proceso de envejecimiento correspondieron a la norma ISO 5630-3:1996 referente al estudio de envejecimiento de papel y cartón y a la norma ISO 11241:2004 para el estudio de envejecimiento de pinturas y barnices. Por lo tanto, las muestras colocadas en el interior de la cámara se sometieron a una temperatura ( $T^a$ ) constante de 80 °C, 65 % de humedad relativa ( $H_R$ ) y una irradiancia de 550Wm<sup>-2</sup> con filtro ultravioleta (filtro indoor).

Las muestras preparadas en papel y en disolución se sometieron a 4 condiciones ambientales de envejecimiento diferentes que se muestran en la Figura 2.2 tipos de muestras y condiciones de exposición de envejecimiento y son:

- Muestras de referencia (REF): conservadas en oscuridad en condiciones estables de temperatura (25 °C) y humedad (30-35 %  $H_R$ ).
- Muestras en oscuridad (OSC): introducidas en la cámara de envejecimiento a 80 °C, 65 %  $H_R$  pero protegidas de la luz.
- Muestras a la luz (LUZ): introducidas en la cámara de envejecimiento y expuestas a 80 °C, 65 %  $H_R$  e irradiancia de 550 Wm<sup>-2</sup>.
- Muestras en exterior (EXT): expuestas a la intemperie y, por lo tanto, sometidas a las radiaciones ultravioleta<sup>1</sup>. La temperatura osciló entre 37 y 40 °C durante el día y con un 42 % de  $H_R$ .

---

<sup>1</sup>Los días de trabajo el índice de radiación UV global fue máximo, expresado, según la Agencia Estatal de Meteorología, con un índice UV extremo situado en el valor 10 sobre 11.

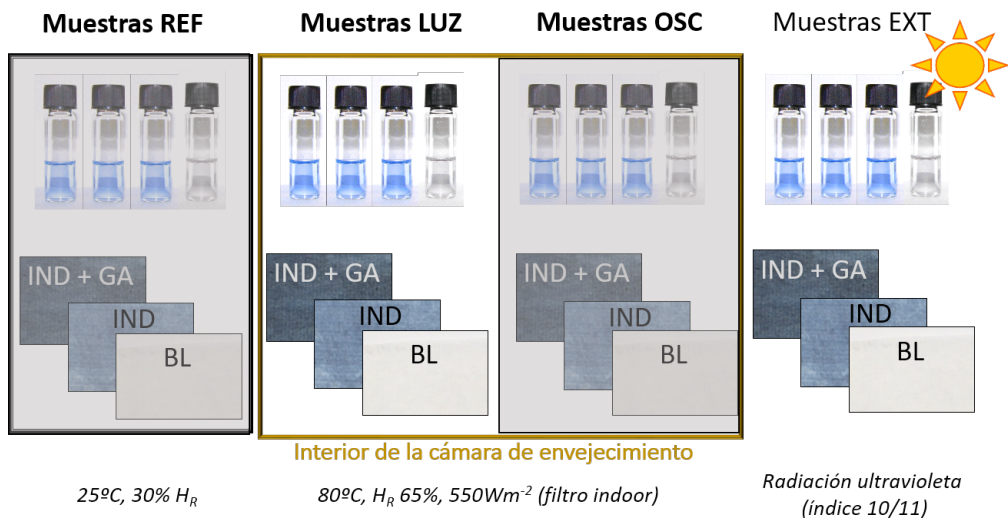


Figura 2.2: Tipos de muestras y condiciones de envejecimiento.

Para las cuatro condiciones ambientales de envejecimiento los intervalos de tiempo de exposición marcados fueron 24 h, 48 h, 72 h y 144 h.

## 2.2. Aplicación de las distintas técnicas de análisis en el estudio de los productos de degradación del índigo: desarrollo de procedimientos operatorios.

Las técnicas analíticas utilizadas para el estudio del índigo y de sus productos de degradación han sido las medidas de pH, colorimetría, espectrofotometría UV-visible, espectroscopia de fluorescencia, electroforesis capilar con detector de diodos en línea y espectrometría de resonancia magnético nuclear. Para cada técnica se ha aplicado el procedimiento operatorio adecuado. Para que los resultados se mostraran fiables se han realizado 3 réplicas instrumentales y experimentales de cada muestra y de los blancos de control (muestras BL), correspondientes al papel sin capas de color (blanco papel) y al disolvente (blanco disolución). La gran cantidad de datos obtenidos permiten dar por válidos tanto los resultados alcan-

zados como las conclusiones finales a pesar de la heterogeneidad de las muestras en papel debido a la aplicación manual con pincel.

### 2.2.1. Espectrometría UV-visible.

El estudio mediante espectrometría UV-vis se ha realizado tanto en las muestras de índigo en disolución como en las muestras de índigo preparadas sobre papel (con aglutinante y sin aglutinante), en todas las condiciones de envejecimiento (REF, LUZ, OSC, EXT) y en todos los intervalos de tiempo marcados (24 h, 48 h, 72 h y 144 h).

Para el análisis espectrofotométrico de las muestras de índigo en disolución se introdujeron 3 ml de disolución que se quiere analizar en el interior de una cubeta de cuarzo<sup>2</sup> (Figura 2.3).

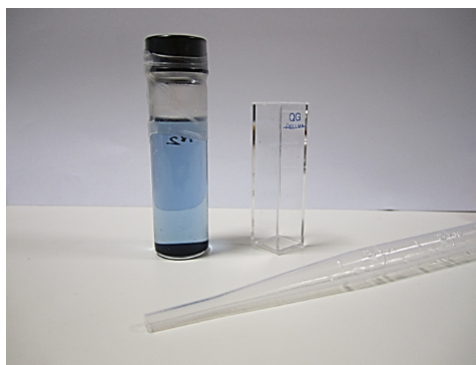


Figura 2.3: Muestra de índigo en disolución y cubeta de cuarzo.

Para analizar las muestras de índigo sobre papel hubo que extraer el colorante del soporte. Para ello se tomó una muestra de papel de 1,5 x 1,5 cm que se introdujo en un vial con 4,5 ml de ác. acético y se puso en un baño de ultrasonidos durante 45 min (Figura. 2.4 a y b).

La disolución resultante tras la extracción se introdujo en una cubeta de cuarzo para su medida, al igual que las muestras en disolución.

---

<sup>2</sup>Estas muestras fueron las mismas que se utilizaron para el estudio de espectroscopia de fluorescencia.

La cubeta utilizada para el estudio espectrofotométrico tiene que ser de cuarzo para permitir la absorción tanto de la radiación UV como del visible, ya que el estudio espectrofotométrico se realiza en el rango comprendido entre 190 y 1100 nm. Una vez analizada la disolución se devolvió al vial correspondiente para continuar con el proceso de envejecimiento.

### **2.2.2. Espectroscopia de fluorescencia.**

El estudio por espectroscopia de fluorescencia se ha realizado sobre las muestras en disolución en todas las condiciones de envejecimiento (REF, LUZ, OSC, EXT) y en todos los intervalos de tiempo establecidos (24 h, 48 h, 72 h y 144 h).

Para llevar a cabo el análisis de las muestras se tomaron 3 ml de la disolución correspondiente y se introdujeron en la cubeta de cuarzo con la precaución de que tuviese las cuatro caras transparentes ya que la medida de la fluorescencia se realiza en un ángulo de 90°.

El estudio de fluorescencia se llevó a cabo registrando los espectros de fluorescencia de excitación y emisión a las longitudes de onda correspondientes, barriendo un rango comprendido entre 250 y 900 nm. Cada disolución fue devuelta al vial correspondiente para continuar con el proceso de envejecimiento.

### **2.2.3. Electroforesis capilar con detector de diodos en línea (EC-DAD)**

Los análisis por electroforesis capilar con detector de diodos en línea (EC-DAD) se han realizado sobre las muestras en disolución en condiciones de envejecimiento LUZ (colocadas en el interior de la cámara y expuestas a la luz) y sobre las muestras en papel (IND e IND+GA) en todas las condiciones de envejecimiento (REF, LUZ, OSC, EXT). Para todas las muestras, en disolución y en papel. Se realizó el estudio de envejecimiento en todos los intervalos de tiempo (24 h, 48 h, 72 h y 144 h).

Para analizar las muestras de índigo sobre papel tanto con aglutinante como sin él mediante EC-DAD hubo que extraer el colorante.



Figura 2.4: Extracción del colorante de las muestras de papel para su análisis por EC-DAD.

El proceso de extracción se realizó siguiendo los mismos pasos que para el estudio por espectrofotometría UV-visible. Cada muestra de papel de 5 x 15 cm se introdujo en una disolución de 1,5 ml de ác. acético en un vial (Figura 2.4 (a)) dejándolas en un baño de ultrasonidos durante 45 min (Figura 2.4 (b)). Posteriormente se filtraron empleando un filtro de nylon de 0,2 mm de diámetro de poro. Las disoluciones se llevaron a sequedad con una corriente de N<sub>2</sub> a 60 °C (Figura 2.4 (c)). Por último, las muestras se redisolvieron en SDS 0,1 M quedando preparadas para su análisis.

La separación mediante EC-DAD [López-Montes, 2007] se ha realizado con un capilar de sílice fundida de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro interno, 72 cm de longitud y con una longitud efectiva de 64 cm. Este capilar fue previamente preacondicionado al inicio de su uso por primera vez con la disolución de Na OH 1 N durante 20 min a 60 °C seguido de 5 min de agua desionizada y 20 min de disolución tampón de bórax 40 mM a un pH de 9,2. La limpieza del capilar entre cada análisis se realizó con agua desionizada durante 3 min, Na OH 0,1 N durante 5 min seguido de agua durante 3 min para asegurar una buena limpieza. El capilar se equilibró previamente a la introducción de la muestra mediante el paso de la disolución tampón durante 5 min.

Las muestras fueron inyectadas hidrodinámicamente por la parte final anódica del capilar con una presión de 50 milibares durante 13 seg. La separación electroforética se realizó a 25 kV durante 22 min produciendo una corriente de 24  $\mu\text{A}$ . La temperatura del capilar fue constante a 25 °C. Las disoluciones se sustituyeron cada 3 análisis. La detección se llevó a cabo monitorizando a 252 nm. La longitud de onda se seleccionó según el espectro del índigo barriéndose en un rango de 190



nm a 600 nm. El método utilizado fue el desarrollado por A. López-Montes y col. en 2007 [López-Montes, 2007].

#### 2.2.4. Espectrometría de resonancia magnético nuclear (RMN)

El estudio por RMN se realizó sobre las muestras en disolución tras efectuar el resto de los análisis. Gracias a los resultados obtenidos con los análisis anteriores tan sólo fueron susceptibles para este estudio las muestras pertenecientes a la condición LUZ de envejecimiento y en los intervalos de tiempo siguientes 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 y 24 h.

Las muestras en disolución se llevaron a sequedad para redissolverlas posteriormente en 2 ml de DMSO (Figura 2.5) aplicando aire caliente para facilitar su disolución.

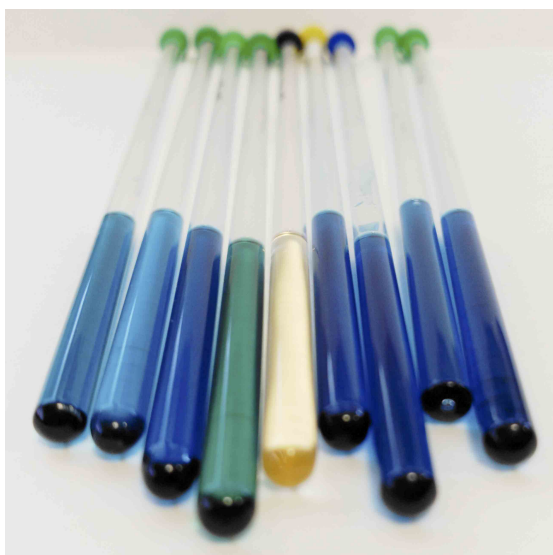


Figura 2.5: Muestras 0 h - 6 h, 12 h y 24 h en disolución de DMSO para RMN.

### 2.2.5. Medidas de pH

Se han realizado medidas de pH en todas las muestras en papel (IND e IND+GA) en todas las condiciones de envejecimiento (REF, LUZ, OSC, EXT) y tras todos los intervalos de envejecimiento (24 h, 48 h, 72 h y 144 h).

Para realizar la medida de pH las muestras se humectaron en superficie aplicando una gota de agua destilada. Seguidamente se realizaron las medidas de pH dejando que el electrodo entrase en contacto con la mayor parte posible de la superficie de la muestra durante 2 min, permitiendo que los valores se estabilizaran, tal y como se fija en la norma TAPPI 5526-1988. Para favorecer el contacto de la superficie con el electrodo las muestras se colocaron sobre una superficie almohadillada (Figura 2.6).

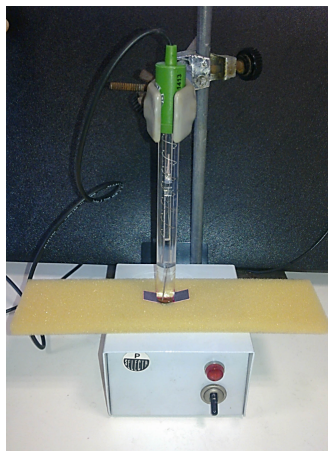


Figura 2.6: Procedimiento de medida con pHmetro.

Para obtener los mejores resultados se realizaron todas las medidas con el mismo equipo y en el mismo laboratorio tras un calibrado inicial. También se mantuvo constante la temperatura del laboratorio a 25 °C.

### 2.2.6. Colorimetría

Las medidas de color absoluto se han realizado en todas las muestras en papel (IND e IND+GA) de todos los grupos de envejecimiento, antes de ser sometidas al ensayo y después de los periodos de tiempo establecidos.

Las muestras no necesitaron ningún tipo de tratamiento ya que se trata de una medida directa no invasiva del color en superficie.

Para realizar las mediciones se ha empleado un observador patrón colorimétrico CIE 1964 ( $10^\circ$ )<sup>3</sup> con iluminante patrón D65 (CIE 1967)<sup>4</sup>, correspondiente a una luz diurna con 6500 K; el área de medición/iluminación corresponde a 3mm. Se han tomado 3 medidas automáticas por 3 medidas manuales en 3 puntos determinados de cada muestra a las cuales se les aplicó un cálculo del promedio. Estas medidas se han tomado con geometría de iluminación difusa y geometría a  $8^\circ$ , con componente especular excluida (SCE), lo que se designa como  $8^\circ$  y una iluminación con y sin componente ultravioleta (100 % UV y 0 % UV). El espacio de color para la toma de los datos colorimétricos fue el CIELAB (CIE 1976 L\*a\*b\*)<sup>5</sup>. El rango de longitud de onda empleado se ha situado entre los 360 nm y los 740 nm con un paso de longitud de onda de 10 nm.

Antes y después de cada medición se procedió al registro de la  $H_R$ , la temperatura del aire y la temperatura superficial de las muestras que siempre se mantuvo constante a 44-46 %  $H_R$ , 22-23°C  $T^a_{\text{aire}}$  y 23-24 °C  $T^a_{\text{superficie}}$ .

---

<sup>3</sup>International Organization for Standardization (ISO). Colorimetry. Part 1: CIE standard colorimetric observers. ISO 11664-1:2007(E) (CIE S014-1/E:2006).

<sup>4</sup>International Organization for Standardization (ISO). Colorimetry. Part 2: CIE standard illuminants. ISO 11664-2:2007(E) (CIE S014-2/E:2006).

<sup>5</sup>International Organization for Standardization (ISO). Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L\*a\*b\* Colour space. ISO 11664-4:2008(E) (CIE S 014-4/E:2007).

International Commission on Illumination (CIE). Publication 15:2004. Colorimetry, 3th Edition. CIE Central Bureau: Vienna, 2004.

## **2.3. Resultados y discusión sobre la degradación del índigo**

### **2.3.1. Identificación de los productos de degradación del índigo en disolución**

Una vez realizados todos los análisis a las muestras de índigo en disolución, antes y después del estudio de envejecimiento utilizando las distintas técnicas analíticas, se procedió a la identificación y caracterización de las transformaciones que se producen en el colorante durante su envejecimiento, observando la aparición y evolución de los productos de degradación del índigo en una disolución de ácido acético.

#### **2.3.1.1. Resultados obtenidos por espectrometría UV-vis**

Con el estudio por espectrofotometría UV-vis se han obtenido los espectros de absorción característicos del índigo en disolución de ác. acético para cada condición de envejecimiento (REF, LUZ, OSC, EXT) y en cada intervalo de tiempo de envejecimiento (24 h, 48 h, 72 h y 144 h). En la figura 2.7 se muestran el espectro de absorción del azul de índigo, como patrón de referencia a las 0 h (REF) y el blanco correspondiente.

El azul de índigo presentaba bandas de absorción características a 252 nm, 286 nm, y 623 nm junto con un hombro a 348 nm. La banda que se aprecia a 252 nm, si bien está presente en todas las muestras, condiciones e intervalos, al presentar esa zona del espectro mucho ruido no se ha tenido en cuenta para las valoraciones por esta técnica.

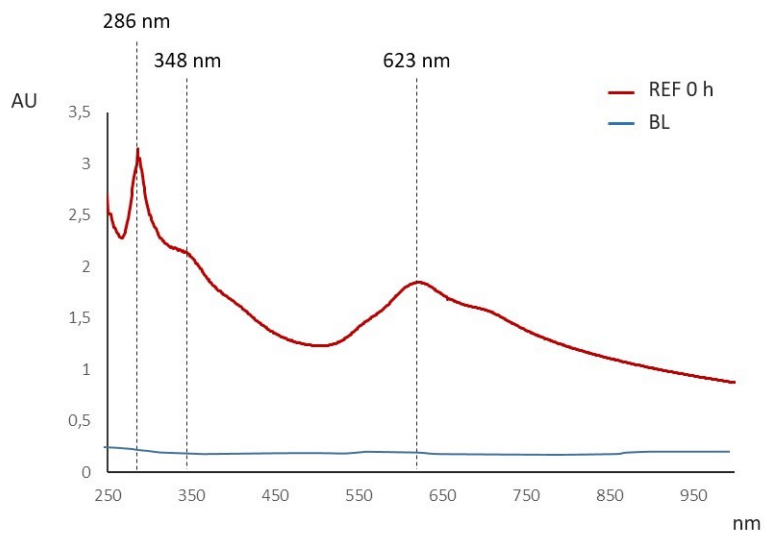


Figura 2.7: Espectro de índigo REF 0 h y blanco de control (BL).

Tras el proceso completo de envejecimiento (144 h) las muestras que se mantuvieron protegidas de la luz (REF y OSC) conservaron las bandas de absorción características del índigo a 286, y 623 nm y el hombro a 348 nm (Figura 2.8). Sin embargo, si bien no se observaron cambios trascendentes, se apreció una ligera degradación de las bandas de absorción con el paso del tiempo a pesar de no estar expuestas a la luz y a condiciones drásticas de humedad y temperatura. Este cambio si bien es apreciable no resulta relevante ya que la valoración que se ha realizado es de carácter cualitativo, no cuantitativo.

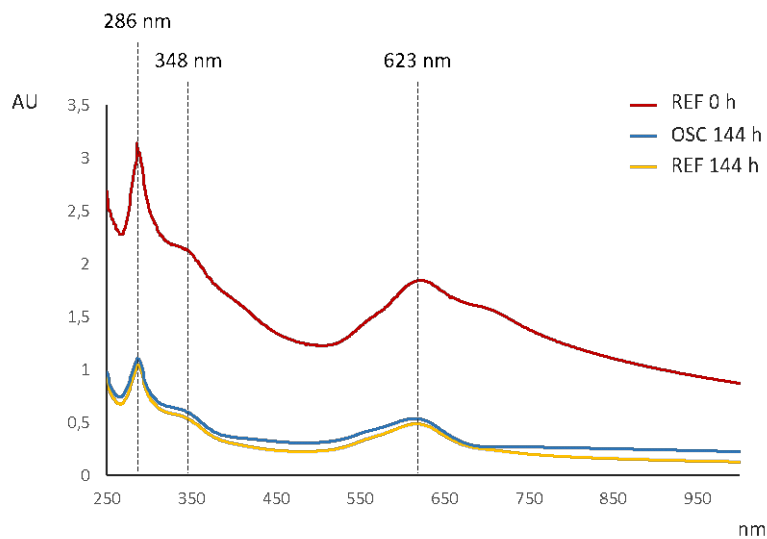


Figura 2.8: Espectros de absorbancia de las muestras REF y OSC tras 144 h de envejecimiento.

Las muestras envejecidas en la cámara y expuestas a la luz (LUZ) se volvieron de color amarillo pasadas 24 h y sus espectros de absorbancia presentaron un nuevo máximo de absorción a 307 nm y un hombro a 412 nm. A las 24 h de envejecimiento ya había desaparecido el hombro a 348 nm y a las 48 h de envejecimiento desaparecieron las bandas originales a 286 nm y 623 nm (Figura 2.9).

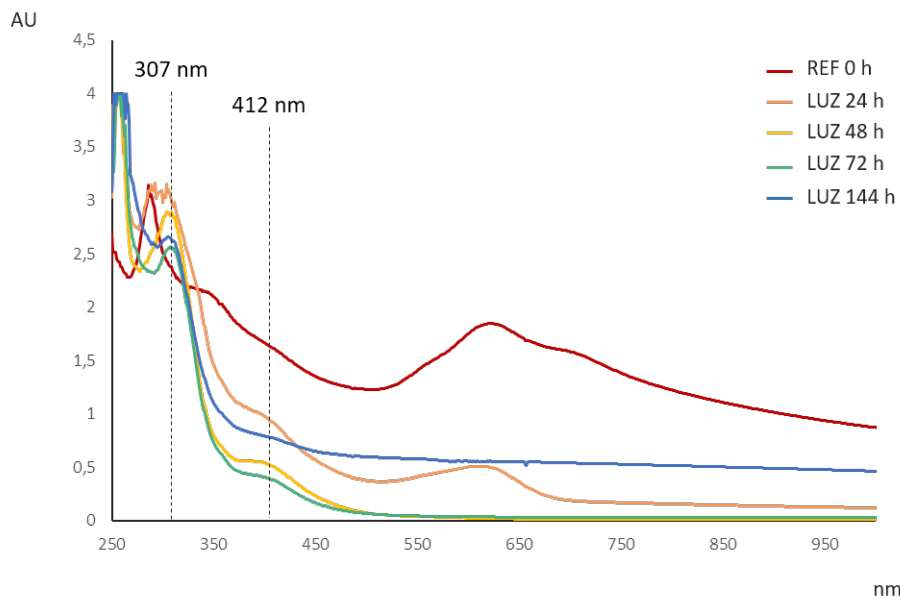


Figura 2.9: Espectros de absorbancia de las muestras REF 0 h y LUZ en todos los intervalos de envejecimiento.

En las muestras EXT a las 24 h de exposición solar, el espectro de absorbancia característico de índigo desapareció y apareció un espectro de absorbancia con una banda de absorción a 307 nm y un hombro a 412 nm que terminó degradándose al final del envejecimiento (144 h) (Figura 2.10).

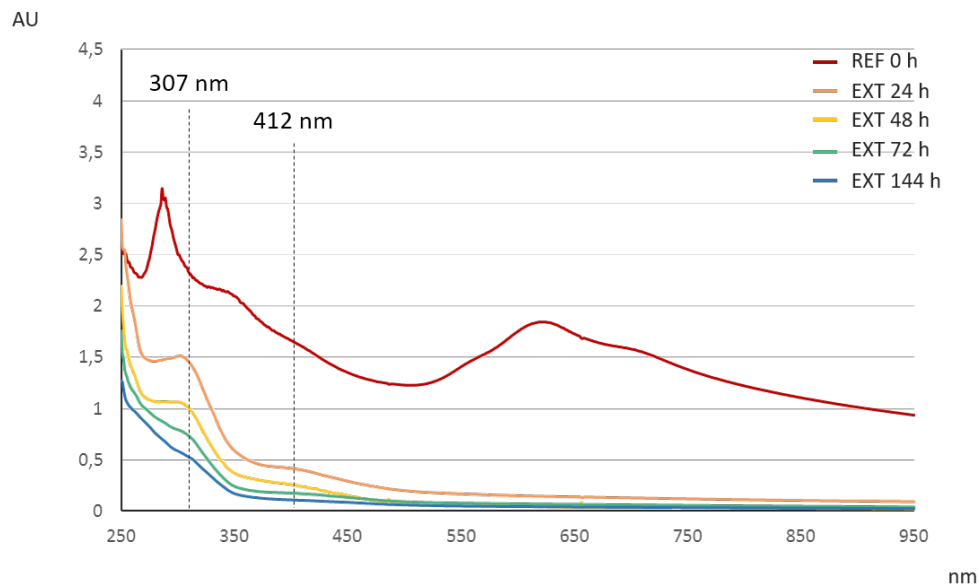


Figura 2.10: Espectros de absorción de las muestras EXT en todos los intervalos de envejecimiento.

La Figura 2.11 recoge los espectros de absorbancia obtenidos al final del proceso de envejecimiento en todas las condiciones. Las muestras que se mantuvieron sin radiaciones lumínicas (REF y OSC) mantuvieron las bandas de absorción (286, 348 y 623 nm) de la muestra patrón (REF 0 h) mientras que en las muestras irradiadas (LUZ y EXT) desaparecieron las bandas características del índigo apareciendo un espectro de absorción distinto con una banda de absorbancia a 307nm junto con un hombro a 412 nm.



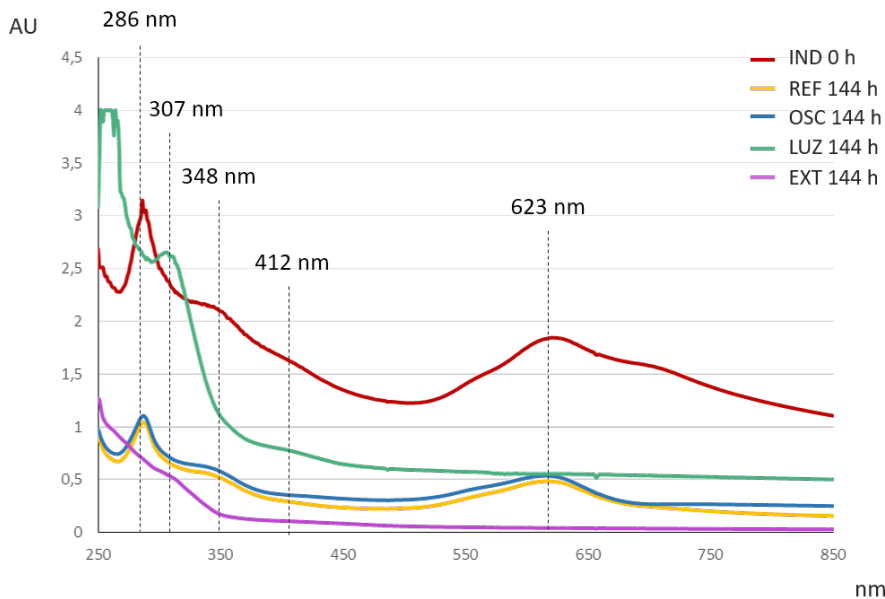


Figura 2.11: Espectros de absorción en todas las condiciones tras 144 h de envejecimiento.

El nuevo espectro de absorbancia indicaba la transformación del índigo en un compuesto distinto. Según las referencias bibliográficas el índigo se oxida a dehidroíndigo y este a isatín [Rondao, 2006]. Para identificar este nuevo compuesto se registró el espectro de absorbancia de una disolución patrón de isatín aunque no de dehidroíndigo al no disponer de un patrón comercial<sup>6</sup>.

Comparando el espectro de la muestra LUZ 48 h con el espectro de una muestra patrón de isatín (Figura 2.12) se pudo corroborar que se había producido la formación y conversión del índigo de color azul a isatín de coloración amarilla como producto de degradación obtenido de la oxidación del índigo.

<sup>6</sup>Debido a la complejidad de síntesis, el dehidroíndigo es un producto que no se comercializa.

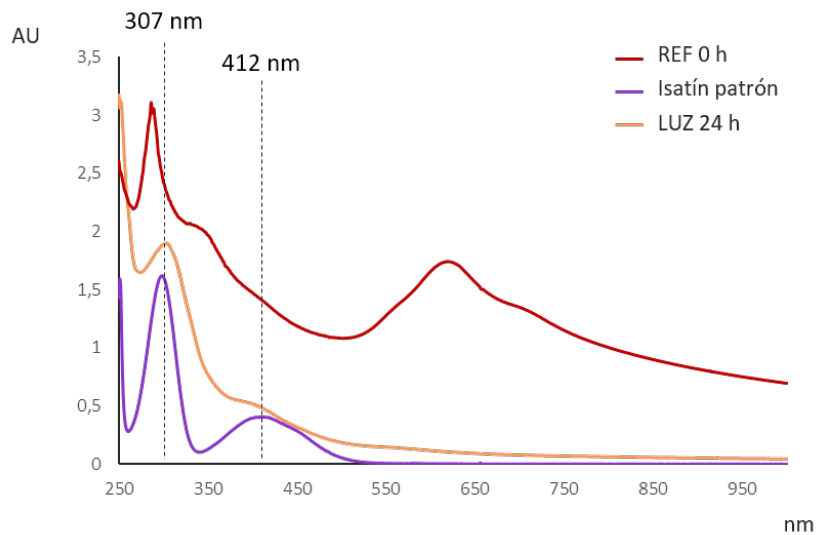


Figura 2.12: Comparación entre las muestras de índigo, el compuesto de degradación obtenido a las 24 h LUZ y el patrón isatín.

A partir de los resultados de este estudio se consideró interesante crear una nueva serie de envejecimiento entre 0 h y 12 h para observar la secuencia gradual de la degradación del índigo durante el primer intervalo de envejecimiento (24 h). Debido a que en ese intervalo desaparece la coloración azul (Figura 2.13).

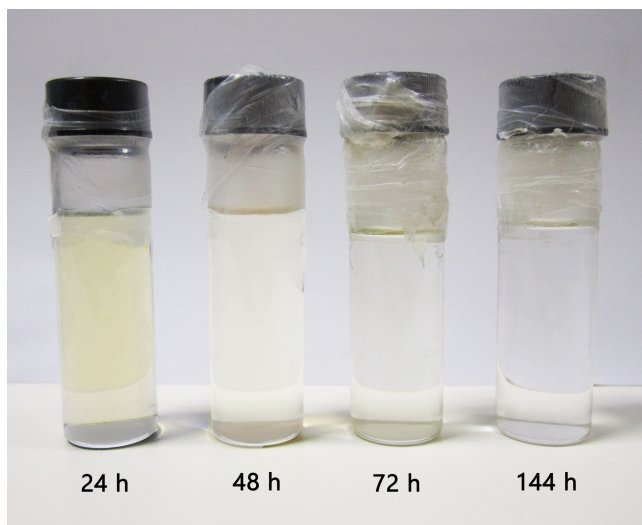


Figura 2.13: Viales expuestos a la luz de la cámara de envejecimiento artificial en todos los intervalos de tiempo.

Para ello se preparó una serie de muestras de índigo en disolución de ác. acético que se envejecieron en la cámara de envejecimiento expuestas a  $550 \text{ Wm}^{-2}$ , a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura y  $65\% \text{ H}_R$ . Se ha escogido la condición LUZ ya que es en la que se han producido más cambios (REF y OSC no presentaron cambios relevantes) y de manera más controlada (EXT provocó la rápida degradación del colorante). Se hicieron las medidas en intervalos de 1 h desde 0 h a 6 h y salto hasta las 12 h (Figura 2.14).

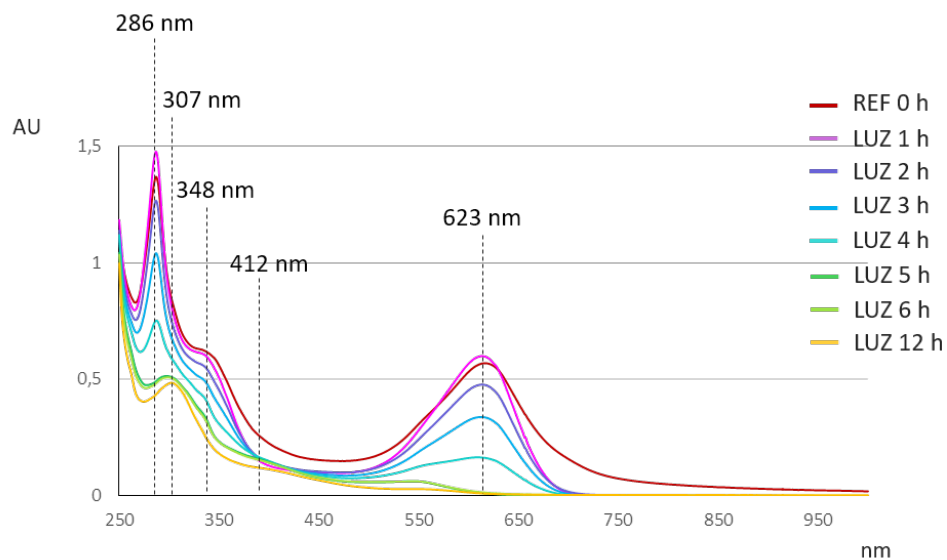


Figura 2.14: Espectros de absorción de las muestras LUZ en intervalos de una hora.

De los resultados obtenidos en este estudio se observó el cambio del espectro característico del índigo pasadas 5 horas. A partir de la quinta hora de envejecimiento desaparecieron las bandas de absorción características del índigo (286 nm, 348 nm, 623 nm) y comenzaron a observarse bandas de absorción a 307 nm y 412 nm. En los viales se observa a simple vista las variaciones de color de la disolución durante los intervalos de envejecimiento (Figura 2.15).

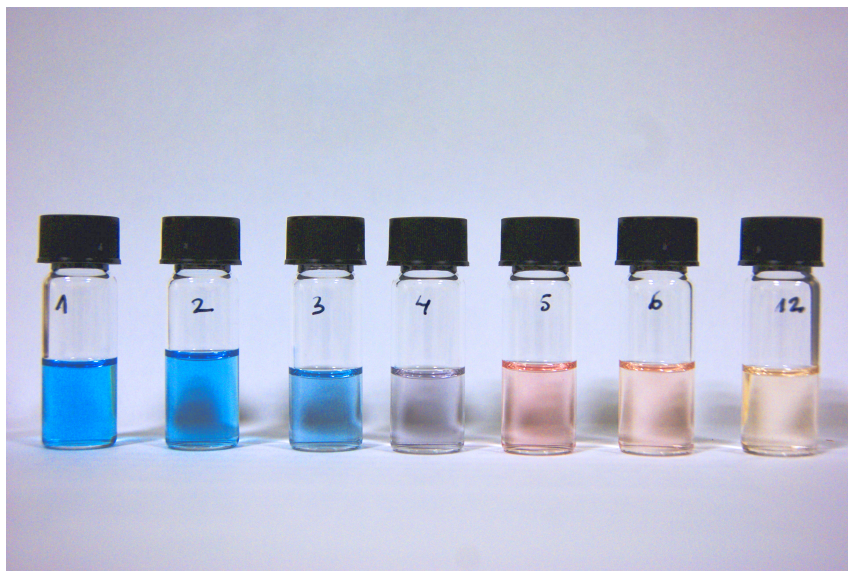


Figura 2.15: Cambios de color en las muestras LUZ durante los intervalos de envejecimiento (1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h y 12 h).

De los resultados obtenidos por espectrofotometría UV-vis se puede indicar la degradación de índigo a isatín a partir de la quinta hora de envejecimiento artificial cuando la muestra de índigo en disolución ha estado expuesta a 80 °C, 65 % HR y 550 Wm<sup>-2</sup>.

### 2.3.1.2. Resultados obtenidos por espectroscopia de fluorescencia

Partiendo de los máximos de absorción obtenidos en el estudio de las muestras de índigo en disolución por espectrofotometría UV-vis se inició el estudio por espectroscopia de fluorescencia. En primer lugar se trabajó con la muestra de índigo en disolución 0 h empleada como patrón y se registraron los espectros de fluorescencia de emisión excitando a las longitudes de onda de excitación de 300 y 347 nm (máximos de absorción de la disolución de índigo patrón) y a 310 nm (máximo de absorción que aparece en la degradación del índigo).

Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 2.16 como se puede observar la muestra de índigo en disolución 0 h empleada como patrón presentó dos máximos

de excitación a 300 y 347 nm y un máximo de emisión de 405 nm, aunque también 2 hombros relevantes a 380 nm y 425 nm. Si la excitación se produce a 347 el espectro de fluorescencia de emisión es el mismo (con un máximo a 405 nm) pero desaparecen los hombros a 380 y 425 nm.

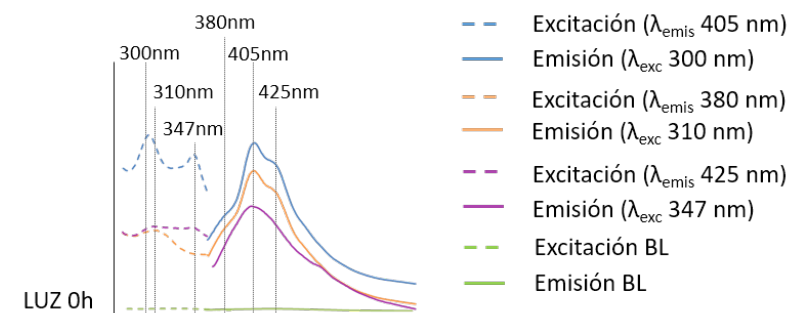


Figura 2.16: Espectro de emisión y excitación de las muestras 0 h LUZ horas incluido el blanco.

El estudio se continuó empleando las mismas muestras que en espectrofotometría UV-vis (muestras LUZ en disolución) en los intervalos de tiempo 0 h a 6 h y 12 horas. Se registraron los espectros de fluorescencia de excitación y emisión para todas las muestras igual que para la muestra a 0 h. Los resultados se muestran en la Figura 2.17.

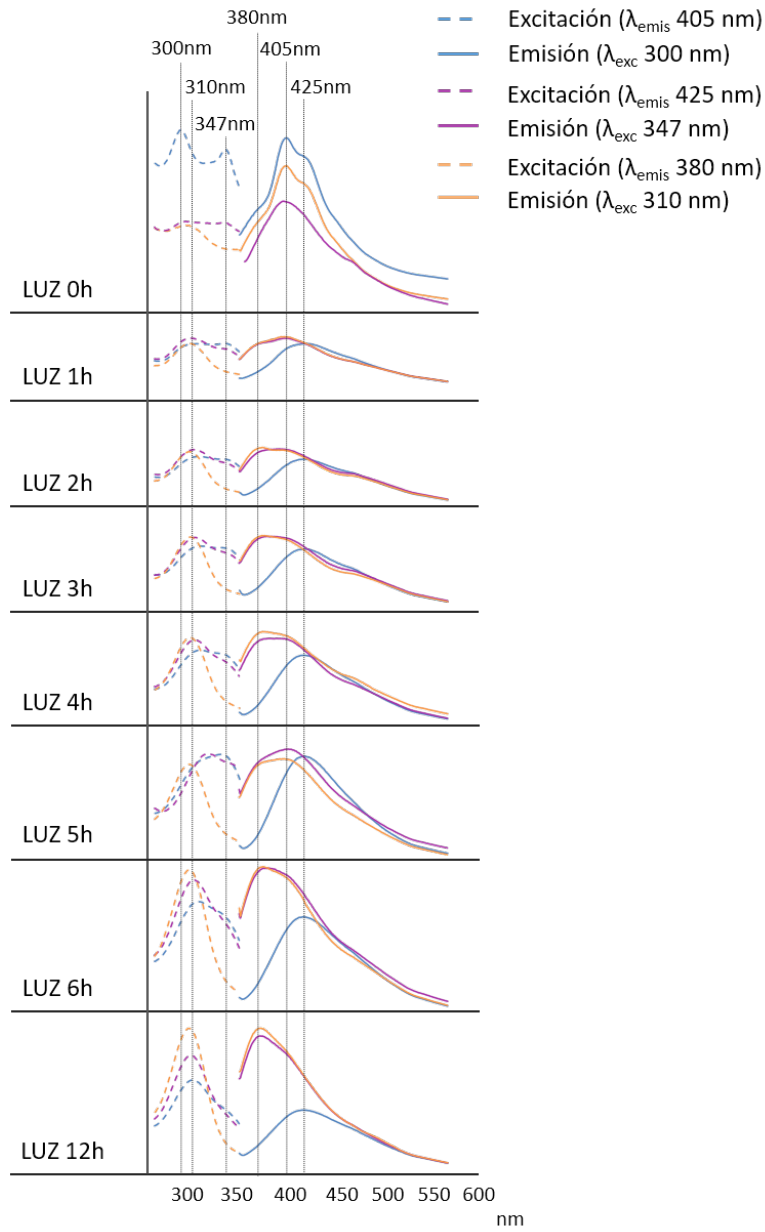


Figura 2.17: Espectros de excitación y emisión de las muestras de 1 h a 6 h y 12 h.

Tras la primera hora de envejecimiento artificial el máximo de excitación a 300 nm desapareció y aumentó el máximo de excitación a 310 nm, manteniéndose el máximo a 347 nm. Con respecto al espectro de emisión el máximo localizado a 405 nm descendió de forma considerable y comenzaron a ser más notables los máximos a 380 y 425 nm. Es a partir de las 6 h cuando el máximo de excitación se presentó a 310 nm y el de emisión a 380 nm. Máximos que continuaron aumentando durante el resto de los intervalos (48 h, 72 h y 144 h) de envejecimiento.

Para conocer las características de fluorescencia de isatín, el producto de degradación que podría aparecer en las muestras, se analizó una muestra patrón de este compuesto, el cual no mostró fluorescencia (Figura 2.18).

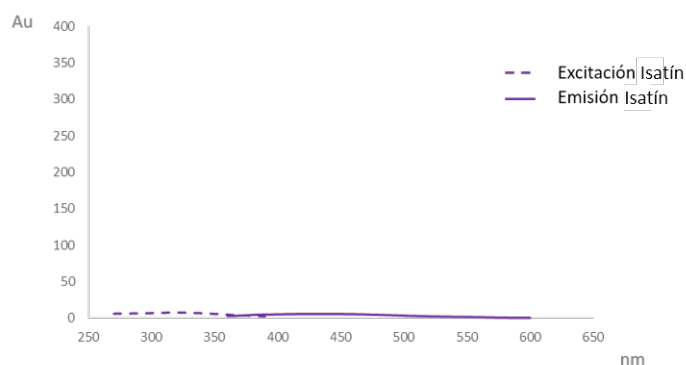


Figura 2.18: Espectros de excitación y emisión del patrón puro isatín.

A partir de las 6 h de envejecimiento apareció una nueva sustancia que predominó de forma clara y que presentaba una inequívoca fluorescencia por lo que se descartó que se tratara de isatín. Revisando los resultados obtenidos de los análisis por espectrofotometría Uv-vis en ese intervalo de tiempo coexistiría índigo con un compuesto de color amarillo, identificado como isatín. A la vista de los resultados por fluorescencia existiría otro compuesto con emisión de fluorescencia. Consultando la bibliografía probablemente será dehidroíndigo [Doménech, 2013 y Sousa, 2008], ya que es el compuesto intermedio entre el índigo y el isatín en el proceso de degradación del primero [Rondao, 2010] (Tabla 2.1). La presencia de dehidroíndigo se hizo patente en su totalidad transcurridas las 12 h.

Del estudio de envejecimiento de las muestras LUZ se ha observado que el



dehidroíndigo (DHI) está presente desde el principio [Rondao, 2010] predominando tras las 6 h de envejecimiento artificial acelerado (Figura 2.1).

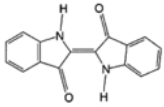
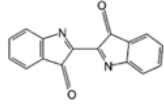
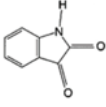
Compuestos	$\lambda_{Exc}$	$\lambda_{Em}$
IND 	300 nm, 347nm	405 nm
DHI 	310 nm	380 nm
IS 	–	–

Tabla 2.1: Longitudes de onda de Ex – Em de los productos de degradación de índigo.

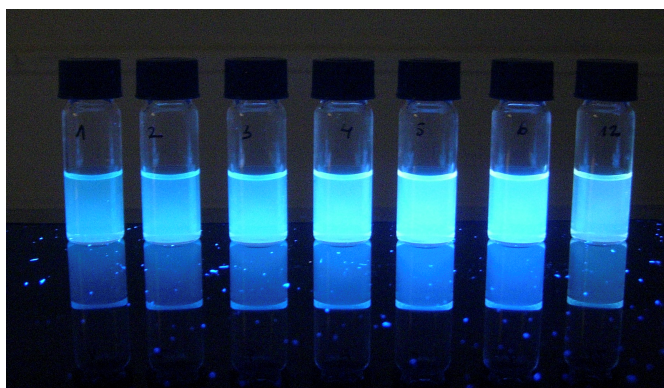


Figura 2.19: Fluorescencia de los viales de 1 h a 6 h y 12 horas de exposición LUZ.

Se realizó el mismo estudio de fluorescencia para las muestras de índigo en disolución en todas las condiciones de envejecimiento restantes (OSC, REF y EXT). En las muestras de índigo en disolución, mantenidas en oscuridad en el interior de la cámara pero expuestas a altas temperaturas y humedad (OSC), se advirtió otro tipo de transformación. A las 24 h de envejecimiento empezaron a disminuir el máximo de excitación a 300 nm y el máximo de emisión a 405 nm. Tras 144 h de envejecimiento, los espectros mostraron un cambio en los máximos de excitación y emisión, el nuevo máximo de excitación aparecía a 347 nm y el de emisión a 425 nm.

Este proceso también se advirtió en las muestras de índigo en disolución en condiciones LUZ tras 5 h de envejecimiento (Figura 2.19); lo que sucede en 144 h en oscuridad sucede en 5 h con exposición a la luz de la cámara a las mismas condiciones elevadas de temperatura y humedad (Figura 2.20).

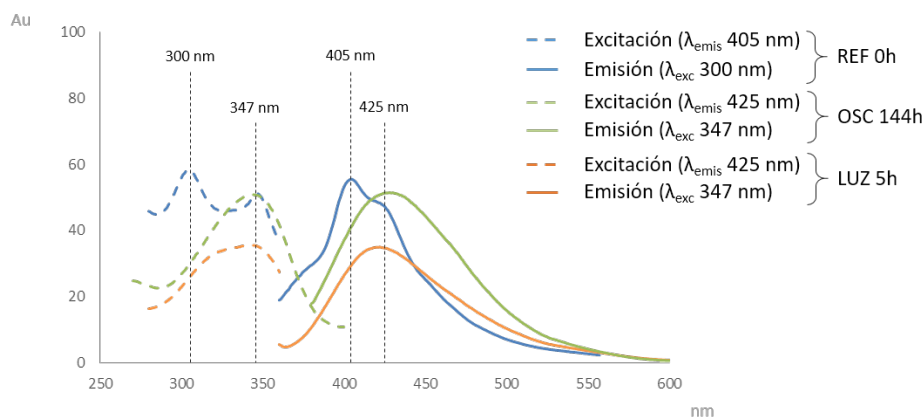


Figura 2.20: Espectros de absorción de las muestras REF 0h, LUZ 5h y OSC 144 h.

Estos nuevos espectros de fluorescencia ( $\lambda_{em}$  425nm y  $\lambda_{exc}$  347nm) podrían corresponderse al compuesto ceto-índigo, ya que como se ha visto en la introducción es una de las formas presentes en el índigo que al oxidarse forma DHI, de coloración amarilla. En ese caso la transformación de la forma reducida leuco a la forma oxidada ceto estaría catalizada por la presencia de altas temperaturas [Rondao, 2006 y 2010].

A lo largo del envejecimiento de las muestras de índigo de referencia que se encontraban en condiciones de mayor estabilidad ambiental, desapareció el máximo de excitación a 300 nm, el cual decreció lentamente, mientras que el máximo de excitación a 347 nm se desplazó a 317 nm, cambio que comenzó a hacerse patente a partir de las 48 h. También se observó un desplazamiento del máximo de emisión situado a 405 nm hacia 417 nm (Figura 2.21).

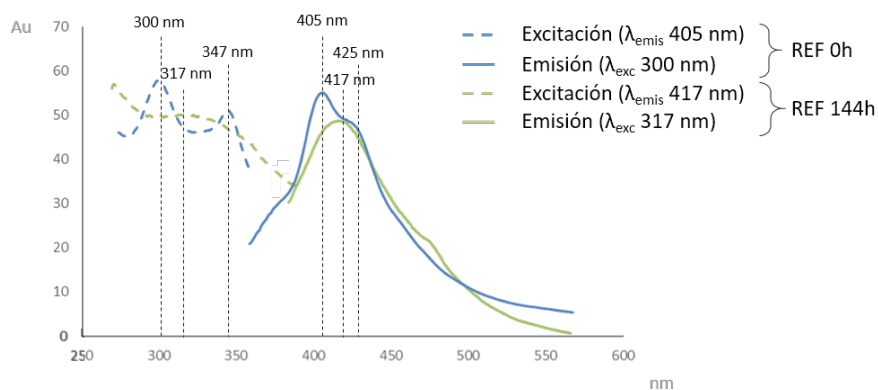


Figura 2.21: Espectros REF 0 h y 144 h.

En la Figura 2.22 se muestran los resultados obtenidos en el estudio de las muestras de índigo en disolución en condiciones EXT.

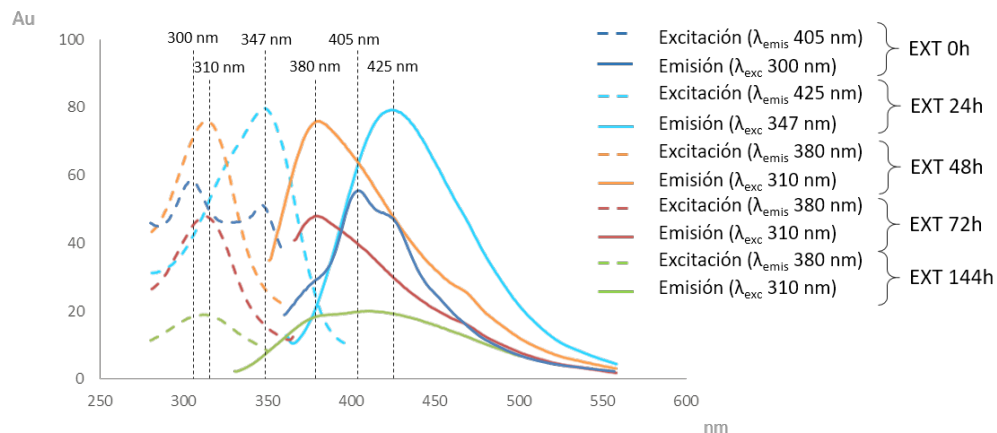


Figura 2.22: Fluorescencia máximos de emisión-excitación de muestras IND EXT.

Tras 24 h de envejecimiento las muestras presentan un máximo de excitación a 347 nm y de emisión a 425 nm, máximos detectados durante el envejecimiento en condiciones OSC a 144 h. A las 48 h los espectros de excitación y emisión cambian obteniéndose un máximo de excitación a 310 nm y de emisión a 380 nm del compuesto DHI, perdiendo intensidad de fluorescencia a lo largo del proceso de envejecimiento y disminuyendo considerablemente en tiempo superiores a 144 h de envejecimiento como se muestra en la siguiente figura (Figura 2.23).

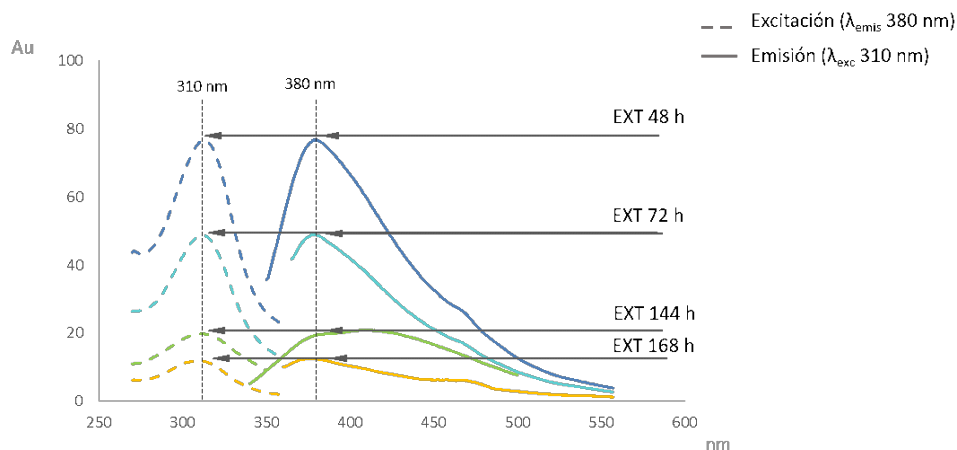


Figura 2.23: Efecto de la degradación de una muestra de índigo tras irradiar con luz solar a tiempos mayores de 144 h.

De esta manera se infiere que si bien la luz de la cámara provoca en las muestras la foto-oxidación de los compuestos (leuco y ceto) del índigo con la correspondiente oxidación a dehidroíndigo, esta molécula se mantiene sin llegar a degradarse completamente. Sin embargo las muestras de exterior (luz solar con componente UV) realizan la misma conversión con la salvedad de que fotodegradan la molécula de dehidroíndigo, como puede observarse por el descenso de la intensidad de fluorescencia en la gráfica.

Los diferentes estados de oxidación del índigo corresponderían a los espectros de fluorescencia de la figura 2.24 compuestos de oxidación del índigo con los máximos de excitación y emisión que aparecen en la Tabla 2.2.

	$\lambda_{Exc}$	$\lambda_{Em}$
Leuco-índigo	300 nm	405 nm
Ceto-índigo	347 nm	425 nm
Dehidroíndigo	310 nm	380 nm
Isatín	–	–

Tabla 2.2: Máximos de excitación y emisión de los compuestos de oxidación del índigo.

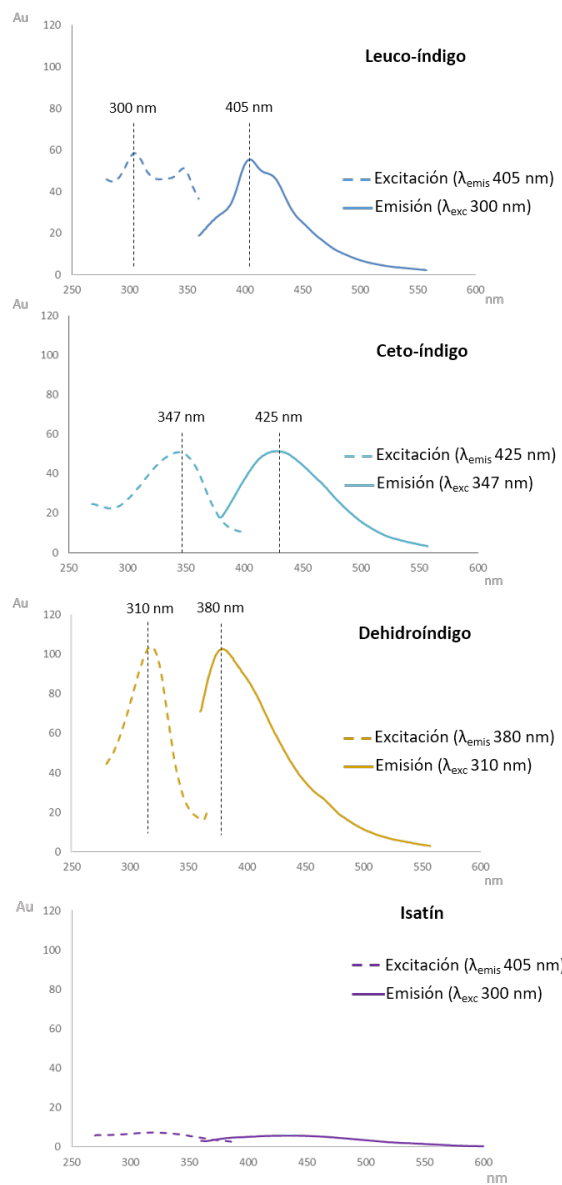


Figura 2.24: Compuestos de oxidación del índigo. Leuco corresponde a IND 0h, Ceto a OSC 144h y DHI LUZ 24h

### 2.3.1.3. Resultados obtenidos por electroforesis capilar

La electroforesis capilar con detector de diodos en línea (EC-DAD) se ha utilizado como técnica de identificación cualitativa para confirmar la presencia de las distintas sustancias durante el proceso de degradación del índigo en disolución. El estudio se ha centrado en la separación e identificación del índigo y de los dos compuestos principales que aparecen durante su degradación (dehidroíndigo e isatín) ya que por espectroscopia de fluorescencia no se pudo detectar el isatín debido a que no presentaba fluorescencia y por espectrometría UV-vis las bandas de máxima absorción del isatín coinciden con las del compuesto dehidroíndigo.

La identificación de las sustancias se realizó empleando los datos de tiempo de migración ( $t_m$ ) y el espectro UV-vis que se obtuvo en el ápice del pico electroforético. La longitud de onda seleccionada para la detección por EC-DAD fue 252 nm, por ser una banda de absorción perteneciente y coincidente en los compuestos IND, DHI e IS.

La muestra de índigo en disolución sin envejecer (0 h) presentó un pico con  $t_m$  de 17,14 min (Figura 2.25) cuyo espectro de absorbancia coincide con el obtenido en los análisis espectrofotométricos de la misma muestra, lo que permite confirmar este compuesto.

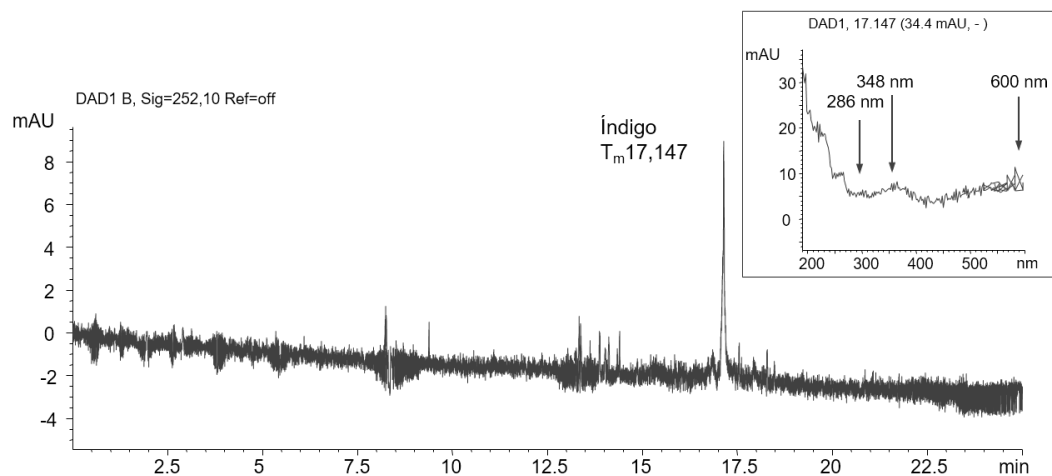


Figura 2.25: Electroferograma y espectro de absorción UV-vis de la muestra IND 0h.



Tras las 6 horas de envejecimiento (muestras LUZ), según los análisis por UV-vis y fluorescencia se produjo la transformación a un producto de degradación que podría ser DHI o IS. En esa misma muestra por EC apareció un nuevo pico electroforético con  $t_m$  17,86 min. (con un espectro de absorbanza diferente al obtenido en la muestra de 0h) que corresponde con el registrado por UV-vis para el compuesto de DHI o IS (Figura 2.26).

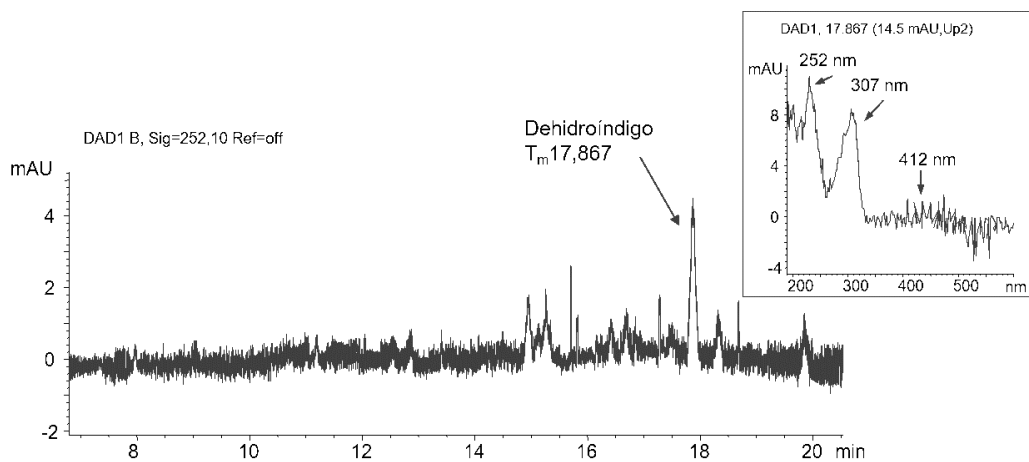


Figura 2.26: Electroferograma y espectro de absorción correspondiente a dehidroíndigo, muestra IND LUZ 6h.

Para discernir si el producto de degradación encontrado es DHI o IS, se registró por EC una disolución del patrón de isatín (Figura 2.27).

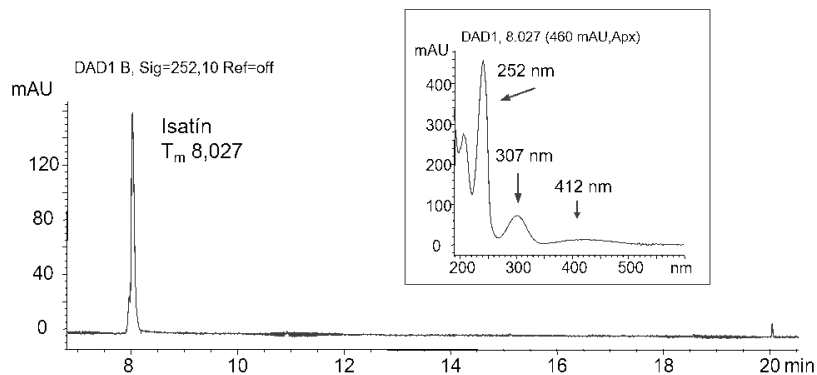


Figura 2.27: Electroferograma y espectro de absorbancia del patrón puro de isatín.

Como se observa en la figura anterior el  $t_m$  del isatín es de 8,02 min y el espectro de absorbancia en el ápice del pico coincide con el espectro de absorbancia de la disolución patrón de isatín. Esto permitió confirmar que el producto de degradación obtenido a un  $t_m$  de 8,02 min era el isatín y el obtenido con un  $t_m$  de 17,86 min a las 6 horas de envejecimiento es el DHI. Ambos compuestos, el DHI y el IS tienen el mismo espectro de absorbancia, pero debido a la diferencia en los tiempos de migración se pueden diferenciar.

En el estudio de envejecimiento se identificó el IS a partir de las 12 h. Asimismo, se localizó también al compuesto DHI con  $t_m$  17,13 min confirmando la coexistencia de ambas sustancias en la degradación del IND (Figura 2.28).

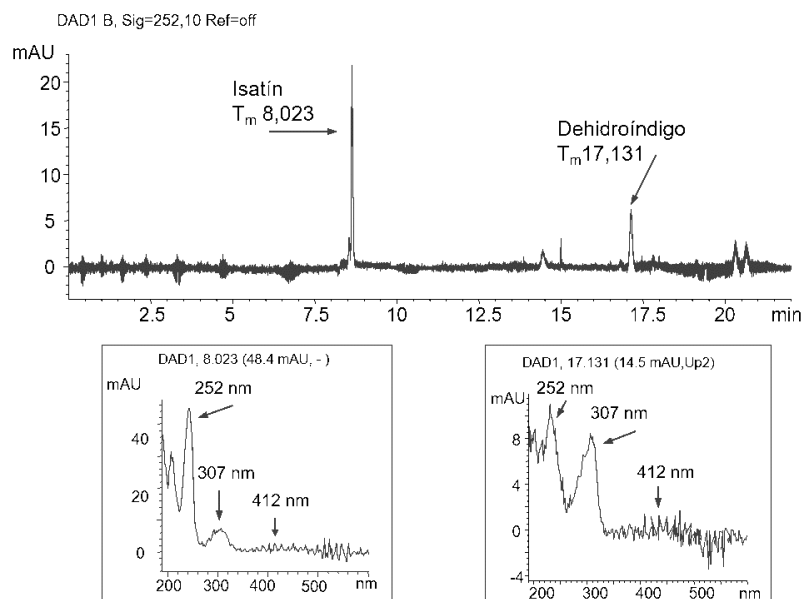


Figura 2.28: Figura. Electroferograma y espectros de absorción de IND LUZ 12 h.

#### 2.3.1.4. Resultados obtenidos por espectrometría de resonancia magnético nuclear

Los análisis por RMN confirmaron la transformación del índigo a isatín (Figura 2.29). El índigo presenta un espectro de doblete, triplete, doblete, triplete que está presente hasta las 12 h de envejecimiento. A las 6 h de envejecimiento se puede apreciar la aparición del producto de degradación isatín, perfectamente identificable si se compara con el espectro del patrón (parte superior de la figura 2.29). El patrón de isatín presenta un espectro de triplete, doblete, triplete, doblete.

El mismo espectro de RMN se repite en el obtenido a las 12 h de envejecimiento pero presentando una configuración distinta en el segundo doblete del índigo que podría indicar la presencia del producto de degradación dehidroíndigo.

Finalmente, se puede apreciar claramente cómo a las 24 h de envejecimiento no ha quedado nada del compuesto original y sólo se encuentra presente el isatín.

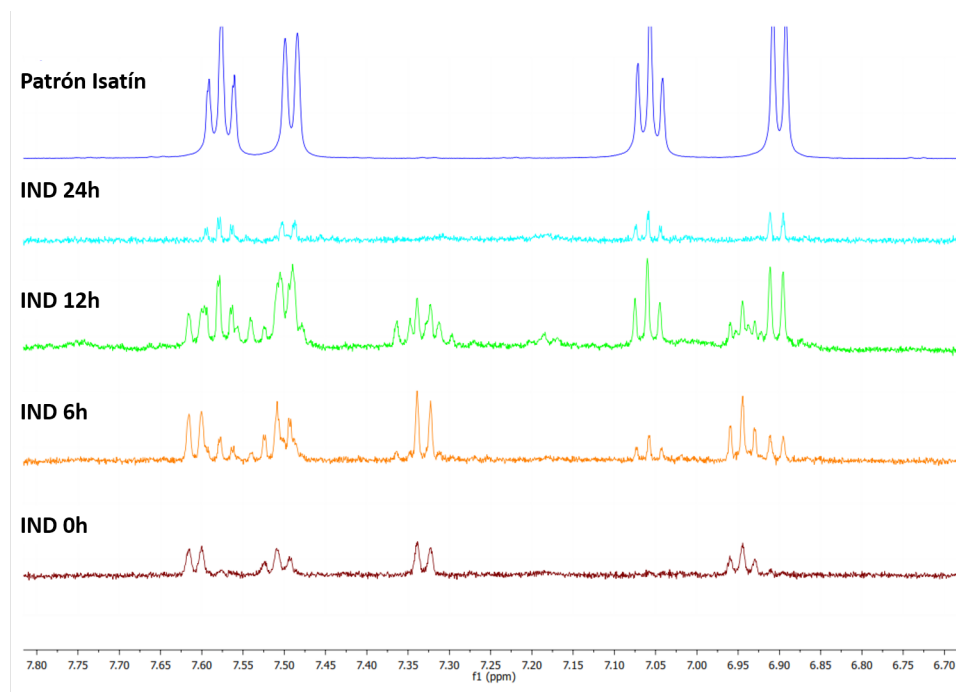


Figura 2.29: Espectro de RMN de las muestras de índigo en disolución correspondientes a las horas de exposición 6, 12 y 24 h.

La particular combinación de dobletes y tripletes son característicos de una sustancia en particular. Con su interpretación se puede determinar la estructura molecular de una sustancia además de hacer estudios cuantitativos. En este caso y como con el resto de las técnicas empleadas, se ha realizado un estudio cualitativo para caracterizar la aparición de las sustancias de degradación del índigo. La caracterización de índigo e isatín ha sido posible gracias a la comparación con los patrones puros comerciales. De nuevo la falta de un patrón de dehidroíndigo no ha permitido afirmar con rotundidad la presencia de esa sustancia intermedia aunque queda evidenciada por el espectro de resonancia obtenido a las 12 h de envejecimiento acelerado.

### 2.3.2. Estudio de degradación de índigo en documento gráfico

Una vez finalizado el estudio de degradación del índigo en disolución se estimó necesario realizar el mismo estudio sobre índigo pero aplicado sobre papel como soporte ya que este colorante se puede encontrar en documentos gráficos como tinte para su teñido o como tinta de dibujo o decoración. La necesidad de este estudio se centra en corroborar si el proceso de degradación del índigo es igual en disolución o cuando se encuentra aplicado sobre documento gráfico. Para realizar este estudio se emplearon muestras blanco (BL) (papel sin colorante), muestras de índigo sobre papel (IND) y muestras de índigo con aglutinante (goma arábiga) sobre papel (IND+GA).

#### 2.3.2.1. Estudio de los cambios de pH

El valor de pH es un parámetro importante a tener en cuenta cuando se trabaja sobre documento gráfico debido a que se deben evitar, siempre que sea posible, que en el papel se alcance y/o conserve niveles bajos de pH que pueden dañarlo.

Para estudiar las variaciones de pH se tomaron como datos de referencia los obtenidos sobre muestras en papel sin colorante (muestras blanco (BL)), muestras teñidas con índigo (IND) y muestras con índigo aglutinado con GA (IND+GA) todas ellas a las 0 horas, es decir, sin envejecer (Tabla 2.3).

Muestras	Valores de pH
BL	6,0
IND	6,3
IND+GA	6,1

Tabla 2.3: Valores medios de pH en las muestras patrón sin envejecer (0 h)(DSR 0,2).

Como se observa en tabla 2.3 las 3 muestras de referencia presentaron, un pH ligeramente ácido casi neutro encontrando una ligera variación en las muestras

preparadas con índigo sin aglutinante. El proceso de envejecimiento se aplicó bajo todas las condiciones, igual que en las muestras en disolución (REF, OSC, LUZ y EXT) y en los mismos periodos de tiempo (0 h, 24 h, 48 h, 72 h y 144 h) a los tres tipos de muestras (BL, IND, IND+GA). Tras el proceso de envejecimiento las muestras BL no presentaron cambios significativos de pH, si bien la tendencia general fue hacia la acidez. Se registró la mayor diferencia en las muestras en condiciones LUZ y EXT que presentaron una diferencia de -0,2 unidades de pH con respecto a la muestra sin envejecer (Tabla 2.4)

Horas de envejecimiento	REF	OSC	LUZ	EXT
0 h	6	6	6	6
24 h	5,9	5,9	5,9	5,8
48 h	5,8	5,9	5,7	5,7
72 h	5,8	5,8	5,6	5,7
144 h	5,7	5,8	5,6	5,6

Tabla 2.4: Valores de pH de las muestras BL en las diferentes condiciones en todos los intervalos de tiempo (DSR 0,2).

Las muestras IND sufrieron igualmente un leve descenso del pH después del estudio de envejecimiento (Tabla 2.5) repitiéndose la misma situación, la mayor variación se dio en las muestras en condiciones LUZ y EXT (-0,6 ud), mientras que los valores de REF y OSC (-0,3 ud) se mantuvieron más estables.

Horas de envejecimiento	REF	OSC	LUZ	EXT
0 h	6,3	6,3	6,3	6,3
24 h	6,2	5,9	5,8	5,8
48 h	6	6,1	5,8	5,7
72 h	5,9	6	5,6	5,7
144 h	5,8	5,8	5,5	5,5

Tabla 2.5: Valores de pH de las muestras IND en las diferentes condiciones en todos los intervalos de tiempo (DSR 0,2).

Por último, las muestras IND+GA presentaron las mayores variaciones de pH en todas las condiciones de envejecimiento siendo la mayor variación de 1 unidades en la condición LUZ (Tabla 2.6).

<b>Horas de envejecimiento</b>	<b>REF</b>	<b>OSC</b>	<b>LUZ</b>	<b>EXT</b>
<b>0 h</b>	6,1	6,1	6,1	6,1
<b>24 h</b>	5,6	5,3	5,5	5,7
<b>48 h</b>	5,4	5,4	5,3	5,6
<b>72 h</b>	5,3	5,2	5,3	5,3
<b>144 h</b>	5,3	5,2	5,1	5,2

Tabla 2.6: Valores de pH de las muestras IND +GA en las diferentes condiciones y en todos los intervalos de tiempo (DSR 0,2).

Las muestras en las que se apreciaron menores variaciones pertenecen al blanco en todas las condiciones de envejecimiento presentando la mayor estabilidad, mientras que las coloreadas sufrieron mayores variaciones de pH. De entre estas últimas, las muestras IND+GA fueron las que más variaron en todas las condiciones con respecto a IND, probablemente debido a la penetración del colorante ya que cuando se encuentra aglutinado se encuentra en superficie por lo que queda más expuesto y por lo tanto se altera en mayor medida.

En general todas las muestras han mostrado ser muy estables. La mayor parte de las muestras no presentaron variaciones relevantes en los valores de pH con respecto a los de referencia (Figura 2.30). Sin embargo, las muestras expuestas a radiaciones lumínicas registraron mayores cambios. Las muestras LUZ han presentado las mayores variaciones, siendo la muestra IND+GA la que mayor variación registró, con una variación de -1 unidad de pH. Por lo que se puede decir que durante su envejecimiento las muestras resguardadas de la luz no sufrieron cambios significativos de pH. Aun así, todas las muestras han mostrado una tendencia ligera hacia la acidificación y en ninguna de ellas se ha encontrado algún valor llamativo que pueda indicar la transformación de la sustancia o la aparición de nuevos compuestos.

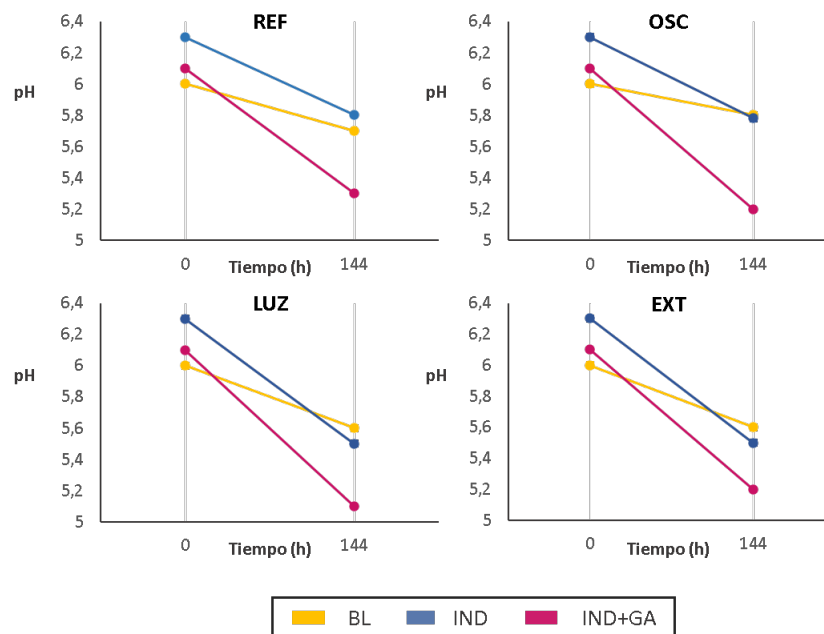


Figura 2.30: Valores iniciales y finales de pH en las muestras BL, IND e IND+GA.

### 2.3.2.2. Evolución del color

El registro de los valores colorimétricos se ha empleado para especificar de manera inequívoca las variaciones de claridad, croma y tono producidas durante los ensayos. Se conoce que el índigo ha sido muy valorado por su capacidad para perder intensidad y ganar claridad sin mostrar variaciones tonales durante su envejecimiento natural [Schweppe, 1997], por ello estudiar estos cambios en el colorante resulta interesante para determinar bajo qué condiciones su comportamiento es más estable.

Para establecer los valores de las medidas colorimétricas se han calculado las diferencias de color de las muestras de ensayo con respecto a una muestra patrón de acuerdo con la fórmula de diferencia de color CIELAB : diferencia de claridad CIELAB ( $\Delta L^*$ ), diferencia de  $a^*$  y  $b^*$  CIELAB ( $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$ ), diferencia de croma CIELAB ( $\Delta C^*_{ab}$ ), diferencia de tono CIELAB ( $\Delta H^*_{ab}$ ) y diferencia de



color CIELAB<sup>7</sup> ( $\Delta E^*_{ab}$ ).

Los resultados obtenidos, tanto en las mediciones realizadas incluyendo la radiación UV de la fuente de luz (100 % UV) como excluyéndola (0 % UV) ofrecieron valores, en términos absolutos proporcionales con relación a las variaciones cromáticas registradas para una misma muestra. Debido a la similitud de los datos obtenidos, una comparación entre ambos resultados no aportaría nada nuevo. Por este motivo, sólo se han seleccionado las mediciones que excluyen UV para la presentación de los resultados.

Las muestras BL sufrieron ínfimas modificaciones de claridad presentando un ligero oscurecimiento del papel junto con un descenso de croma y con respecto al tono mostraron un ligero amarilleamiento (Figura 2.31 y Figura 2.32). Por lo que se consideró desestimable la influencia del envejecimiento en las modificaciones de las muestras BL.

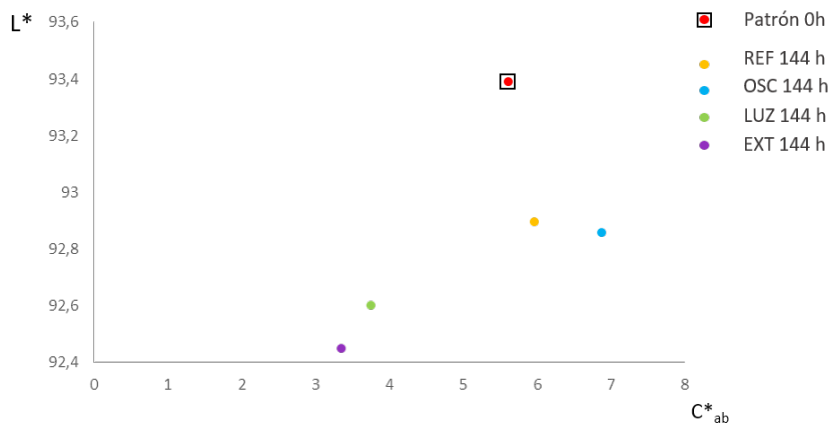


Figura 2.31: Valores de croma ( $C^*_{ab}$ ) y claridad ( $L^*$ ) de las muestras BL tras el envejecimiento en todas las condiciones.

<sup>7</sup>International Commission on Illumination (CIE). Publication 15:2004. Colorimetry, 3th Edition. CIE Central Bureau: Vienna, 2004.

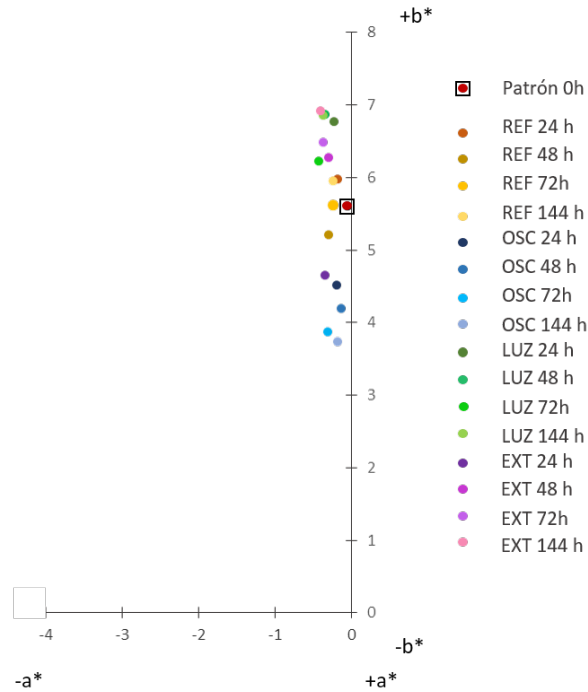


Figura 2.32: Datos de las muestras BL en todas las condiciones correspondientes a las coordenadas cromáticas  $a^*$  y  $b^*$ .

Según el estudio colorimétrico se observó que la claridad ( $L^*$ ) fue el parámetro que más se modificó con respecto al patrón de referencia tanto para las muestras IND como para las IND+GA, destacando un incremento progresivo en función del número de horas de envejecimiento siendo siempre mayor en el caso de las muestras IND. Las muestras en las condiciones de LUZ y EXT, tanto IND como IND+GA, fueron las que más se aclararon.

El croma o colorido ( $\Delta C^*_{ab}$ ) se incrementó en el caso de las muestras IND+GA y decreció generalmente en las muestras IND, tendencias que continúan con el tiempo de envejecimiento. Igualmente, podemos relacionar el mayor aumento de  $\Delta L^*$  en las muestras de IND con un menor  $C^*_{ab}$ . A medida que la muestra se aclara se percibe con menor colorido (Figura 2.33).

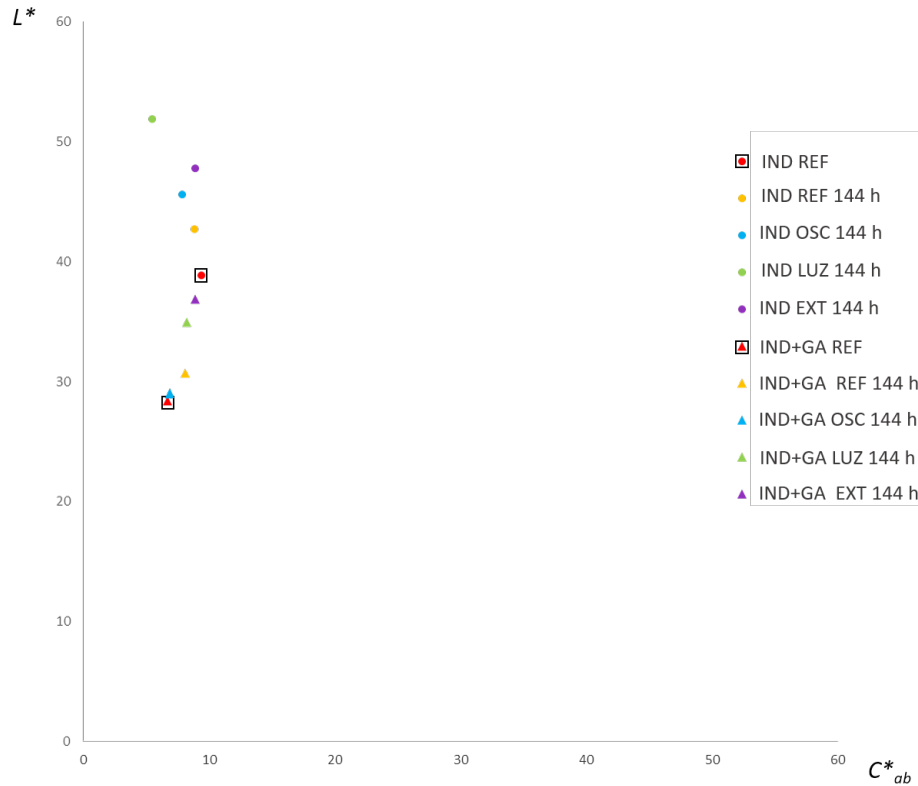


Figura 2.33: Variaciones de croma ( $C^*_{ab}$ ) y claridad ( $L^*$ ) de las muestras IND e IND+GA tras el proceso de envejecimiento en todas las condiciones.

La medición del ángulo de tono ( $h_{ab}$ ) y el cálculo de la diferencia de tono ( $\Delta H^*_{ab}$ ) indicó que tanto las muestras IND como las IND+GA viraron en todas las condiciones (REF, OSC, LUZ y EXT) del azul al verde (descenso de  $\Delta H^*$ ) siendo las muestras envejecidas LUZ y EXT las que mayores diferencias de tono registraron. Entre ambos tipos de muestras las variaciones de tono fueron mayores en las muestras IND respecto a las muestras IND+GA para todas las condiciones de envejecimiento (Figura 2.34).

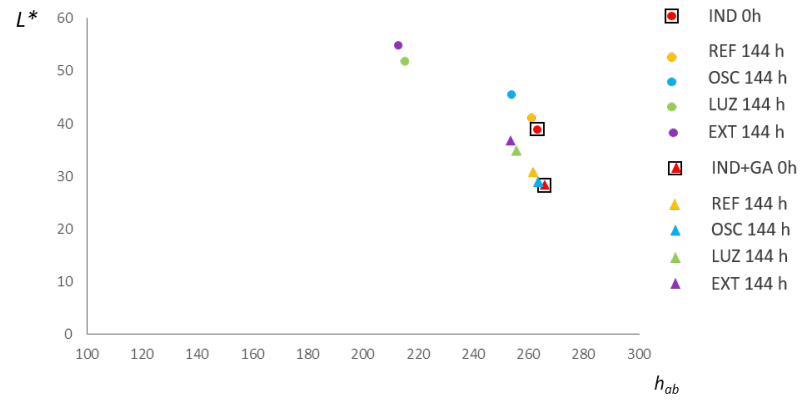


Figura 2.34: Variaciones de tono ( $h_{ab}$ ) de las muestras IND e IND+GA tras el proceso de envejecimiento en todas las condiciones.

Las diferencias de color total ( $\Delta E^*_{ab}$ ) se incrementaron progresivamente a medida que aumentaron las horas de envejecimiento, siendo las muestras IND+GA las más estables (Figura 2.35).

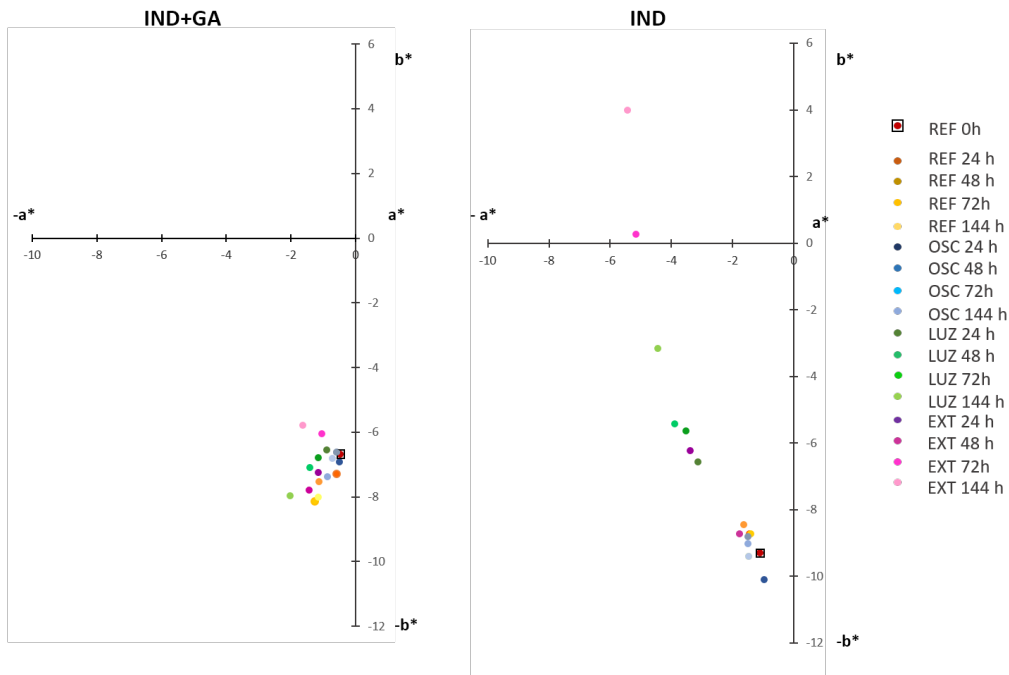


Figura 2.35: Coordenadas colorimétricas de las muestras IND e IND+GA  $a^*$  y  $b^*$ .

Ninguna de las muestras ofreció valores que pudiesen indicar la transformación del compuesto o la aparición de nuevas sustancias, tampoco es posible relacionar estos resultados con los obtenidos en los análisis de pH.

### 2.3.2.3. Estudio por espectrofotometría UV-vis

El estudio por espectrofotometría UV-vis de las muestras con índigo sin aglutinar (IND) y con índigo aglutinado (IND+GA) se ha empleado para comprobar si el proceso de envejecimiento afecta de igual manera a las muestras en papel que en disolución y poder evaluar las diferencias.

El análisis espectrofotométrico no reveló ninguna variación entre las muestras IND e las muestras IND+GA. Ninguna de las muestras sometidas tanto a las condiciones de envejecimiento de mayor estabilidad (REF) como las expuestas en el interior de la cámara (LUZ y OSC) o situadas en el exterior (EXT) presentó

variaciones en el espectro. Sin embargo, tanto en las muestras IND como en las IND+GA expuestas a las radiaciones lumínicas (LUZ y EXT) se observó una mayor pérdida de las bandas características del índigo (286, 348 y 623 nm) (Figura 2.36).

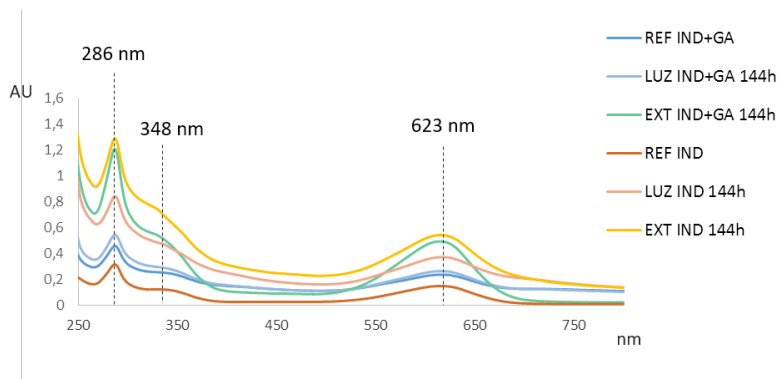


Figura 2.36: Espectros de absorción de las muestras en papel IND e IND+GA expuestas a las condiciones de envejecimiento LUZ y EXT.

#### 2.3.2.4. Caracterización de compuestos por EC-DAD

Se ha empleado la electroforesis capilar para estudiar la degradación del índigo en las muestras preparadas en papel. Para ello se emplearon las muestras de índigo sin aglutinante sobre papel (IND) e índigo aglutinado (IND+GA), expuestas a envejecimiento en todas las condiciones (REF, OSC, LUZ y EXT) y en los intervalos de tiempo establecidos (0 h, 24 h, 48 h, 72 h y 144 h).

El electroferograma de IND e IND+GA sin envejecer (0 h) presentaba el pico electroforético característico de índigo con un tiempo de migración de 17,12 min (Figura 2.37).

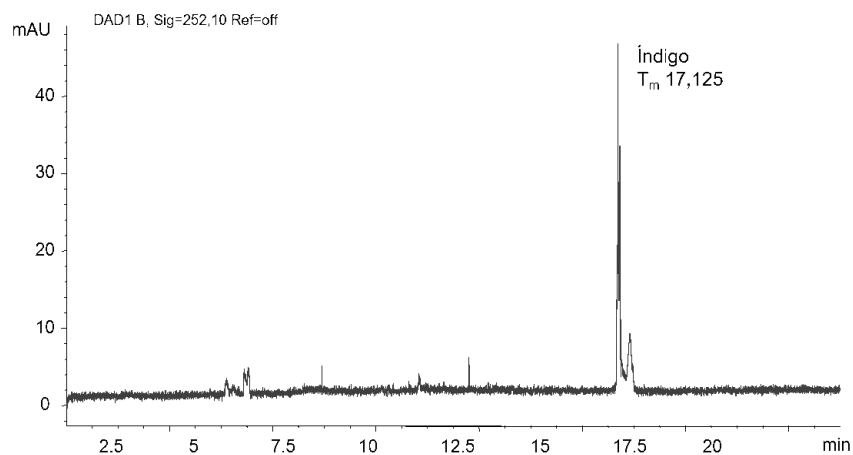


Figura 2.37: Electroferograma de IND 0 h sobre papel.

Durante el proceso de envejecimiento en las muestras guardadas en condiciones de estabilidad ambiental (REF) se observó la aparición de los compuestos DHI e IS a partir de las 48 h manteniéndose hasta el final del envejecimiento. Lo mismo ocurrió en las muestras (OSC) del interior de la cámara y reservadas de la luz (Figura 2.38). En estas muestras coincidirían los tres compuestos indicados.

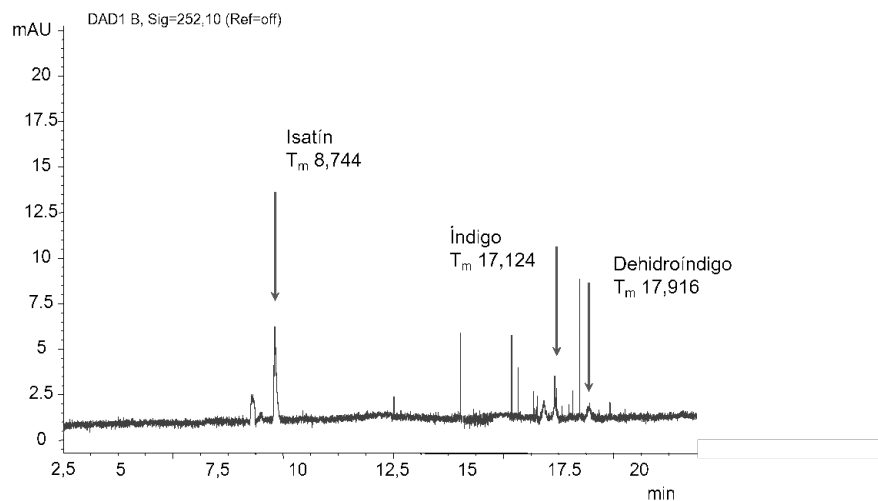


Figura 2.38: Electroferograma de la muestra IND OSC 72h.

Sin embargo las muestras en papel sin aglutinante expuestas a la luz de la cámara (LUZ) evidenciaron la presencia de ambos compuestos de degradación (DHI e IS) a las 24 h de exposición, resultando perfectamente identificados en los intervalos posteriores (48, 72 y 144h) (Figura 2.39). En las muestras de exterior también se identificó DHI e IS a partir de las 24 h, aunque probablemente estos productos de degradación se encuentren antes de las 24 h.



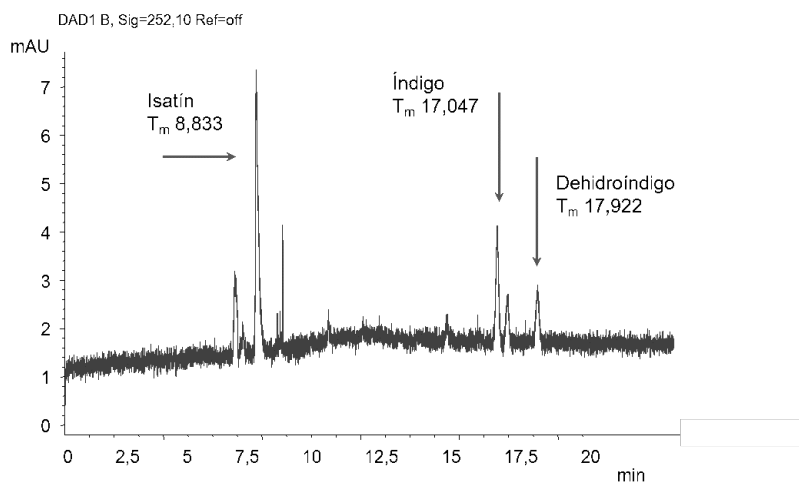


Figura 2.39: Electroferograma de la muestra IND LUZ 48h.

En el caso de las muestras elaboradas con aglutinante (IND+GA) tan solo las muestras LUZ y EXT presentaron picos electroforéticos relevantes referentes a los compuestos DHI e IS. Se observó la aparición de DHI a partir de las 24 h de exposición a la luz de la cámara y de IS tras las 72 h de envejecimiento (Figura 2.40). Estos cambios aparecieron igualmente en las muestras EXT.

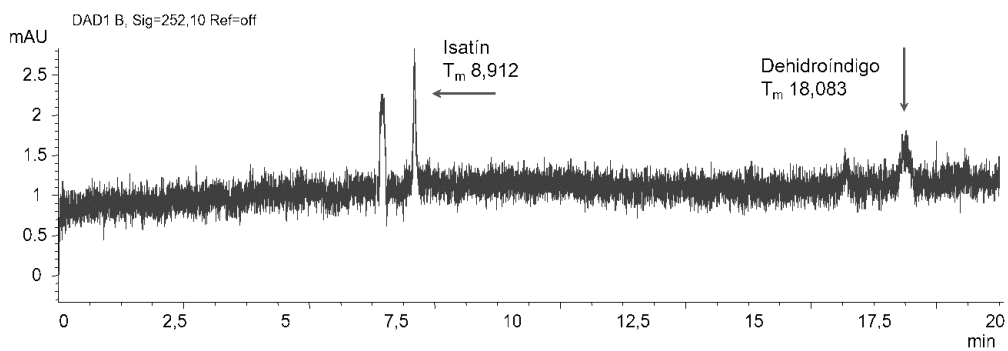


Figura 2.40: Electroferograma de la muestra IND+GA LUZ 72h.

Solo en las muestras IND OSC se ha podido confirmar la presencia de los tres compuestos simultáneamente a las 72 h. Las muestras IND+GA si bien presentaron al final del proceso de envejecimiento la degradación de IND a DHI y finalmente a IS es en las muestras IND donde antes sucedió la transformación.

### 2.3.3. Recapitulación sobre el estudio del proceso de envejecimiento del índigo en disolución y en papel.

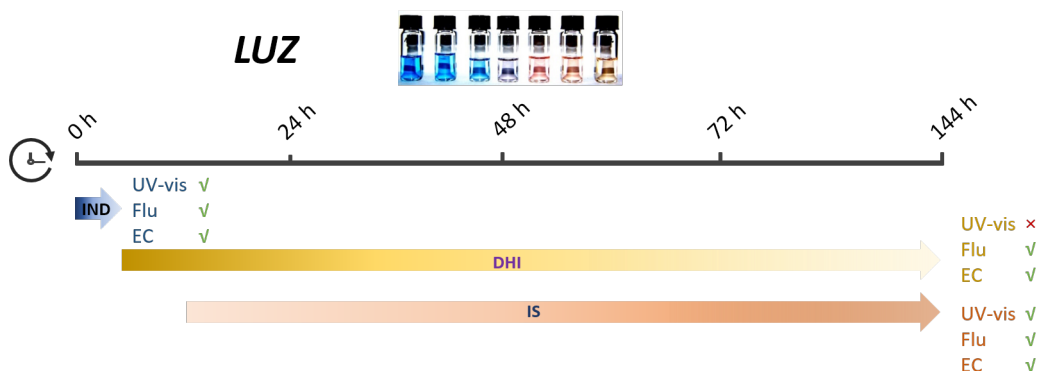


Figura 2.41: Aparición de los productos de degradación del índigo tras el proceso de envejecimiento de las muestras LUZ en disolución.

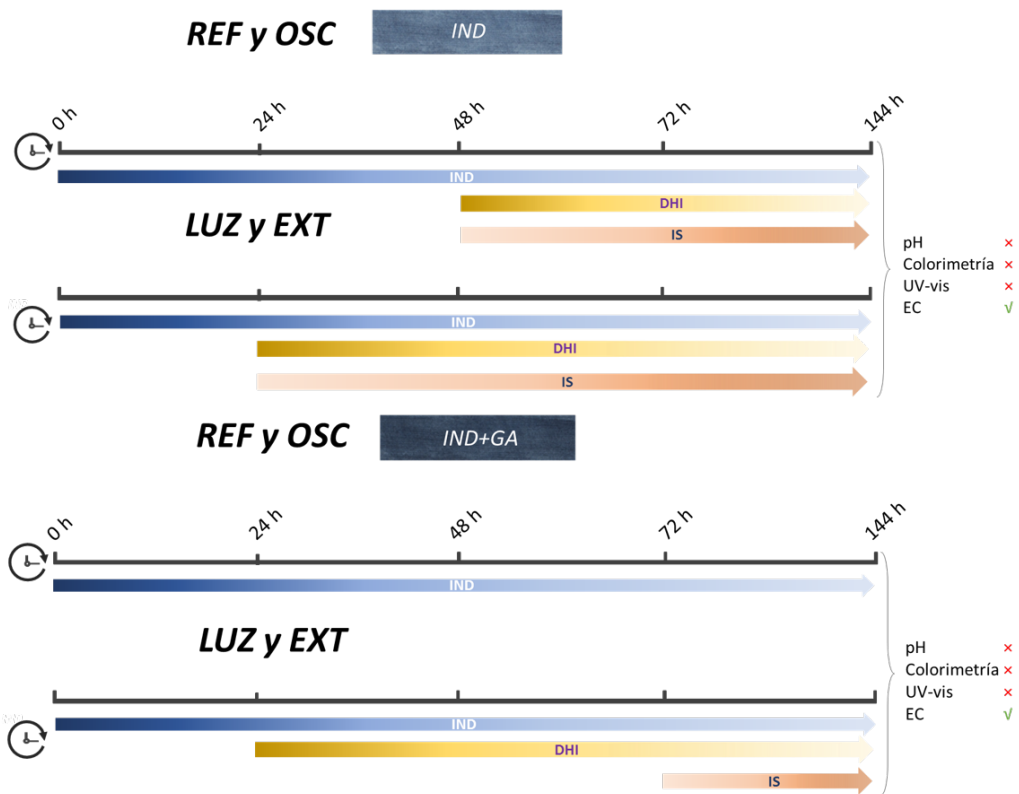


Figura 2.42: Aparición de los productos de degradación del índigo tras el proceso de envejecimiento de las muestras en papel (IND e IND+GA) en todas las condiciones (REF, OSC, LUZ y EXT).



Parte III

TRATAMIENTOS DE  
RESTAURACIÓN Y  
CONSERVACIÓN



Esta parte contiene una selección de los tratamientos más usuales en las intervenciones de restauración y conservación de documento gráfico junto con aquellos productos o reactivos que se han considerado como los más habituales a la hora de intervenir un documento. Para ello se ha recurrido tanto a la bibliografía relacionada como a diferentes trabajos de profesionales de este ámbito. Para la valoración de la efectividad de los tratamientos de restauración y la resistencia del índigo a dichos tratamientos se han preparado probetas de ensayo con índigo aglutinado con goma arábiga sobre papel (IND+GA) debido a su empleo como tinta para decoración y/o escritura. Las variaciones cromáticas se han evaluado mediante el estudio colorimétrico, la valoración de la acidez se ha evaluado con medidas de pH y las técnicas analíticas de espectrofotometría UV-visible y electroforesis capilar se han utilizado para la identificación y/o detección del índigo y de sus productos de degradación tras la aplicación de los distintos tratamientos de restauración. La selección de los tratamientos se presenta a lo largo de cinco capítulos en donde se expone la metodología empleada y se valoran los resultados (Figura 2.43).

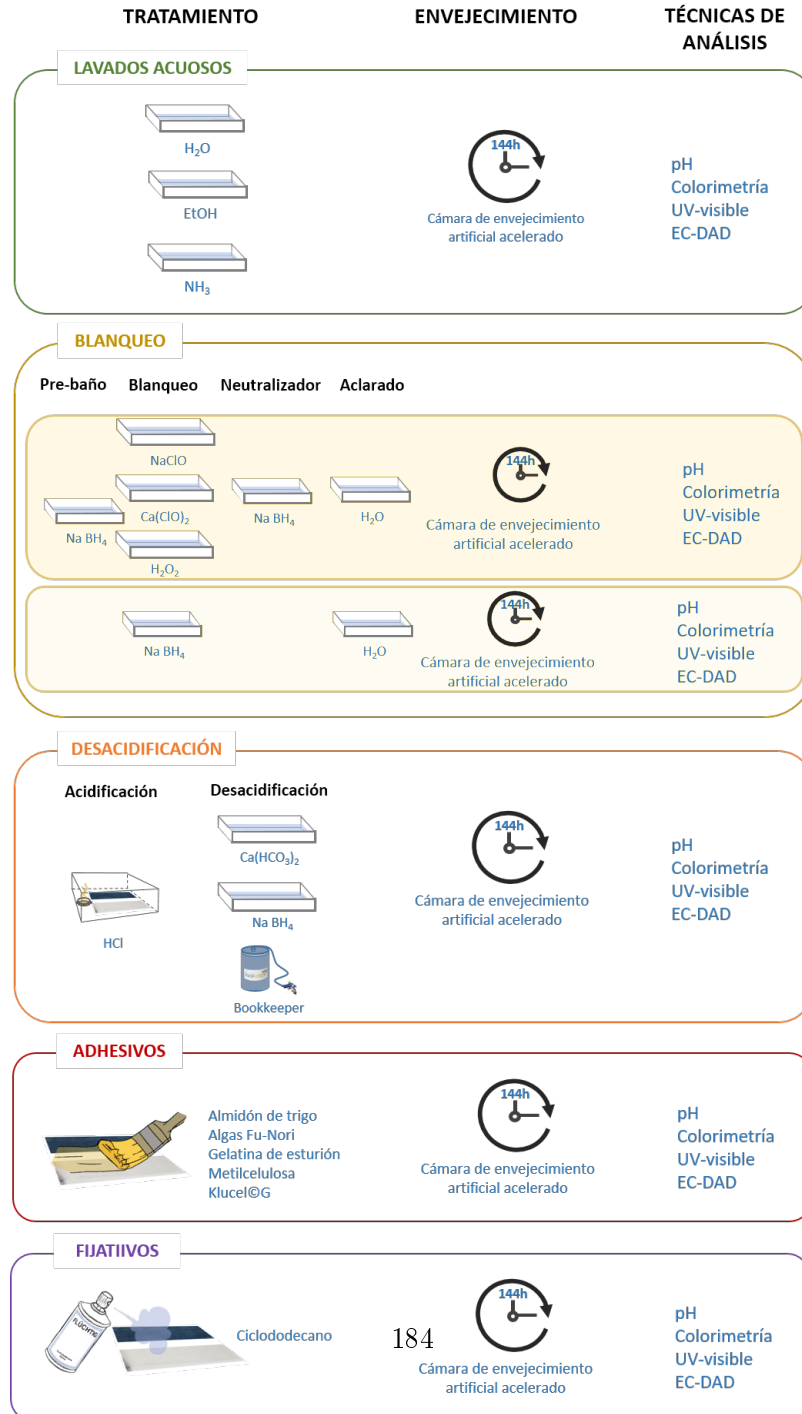


Figura 2.43: Esquema de los cinco tipos de tratamientos aplicados.



## Capítulo 3

# Estudio de tratamientos de limpieza de tipo acuoso aplicados al azul de índigo sobre documento gráfico.

En este capítulo se ha evaluado la eficacia y la implicación en la degradación del azul de índigo de una selección de distintos tipos de lavados, tras su aplicación así como tras el proceso de envejecimiento artificial acelerado.

### **3.1. Empleo de los tratamientos de limpieza acuosa en documentos gráficos**

Este estudio se ha centrado en el conocimiento de las alteraciones que pueden derivar de los tratamientos de limpieza sobre documentos que contengan índigo, en concreto en los procedimientos de lavado de tipo acuoso.

Como se ha descrito con anterioridad en el apartado de introducción (Capítulo 1), el lavado, si bien resulta básico para la limpieza y eliminación de depósitos agresivos para el documento, entraña un riesgo de solubilidad de tintas y colorantes bastante elevado. En el caso del índigo, la solubilidad o la modificación de su estructura química son esenciales, como se ha visto en la identificación de sus

productos de degradación, ya que pueden implicar la alteración o desaparición total del colorante.

Por ello la finalidad de este estudio ha sido demostrar la fiabilidad, resistencia y estabilidad del índigo frente al lavado y los aditivos más utilizados en este procedimiento.

## 3.2. Selección y aplicación de metodologías de limpiezas acuosas

### 3.2.1. Materiales para el estudio de los tratamientos de limpieza

El papel escogido para la realización de estos tratamientos ha sido papel de fibra natural de cáñamo (*Cannabis sativa*) adquirido de una partida de papel artesanal asiático (China).

Se han seleccionado 2 aditivos, basándose en sus componentes principales y en su alto empleo. En primer lugar se ha empleado un aditivo del grupo de los alcoholes, el etanol (Sigma-Aldrich) en agua a un 2 % y en segundo lugar, se ha escogido un aditivo del grupo de las bases, el amoníaco (Panreac) en agua al 2 % que suele emplearse, también, en los tratamientos de desacidificación de papel, como estabilizador de pH (Tabla 3.1).

LAVADOS	VENTAJAS	INCOVENIENTES
Agua (H <sub>2</sub> O)	>Restablece enlaces intermoleculares de celulosa >No aporta ningún elemento nuevo	> Solubilización de materiales sensibles al agua
Etanol (EtOH)	>Puede emplearse ante materiales solubles en agua.	>Rápida evaporación >Disolución de adhesivos
Amoníaco (NH <sub>3</sub> )	>Agente desacidificador	>pH muy elevado >Alta toxicidad

Tabla 3.1: Aditivos empleados en los lavados.

### 3.2.2. Modo de aplicación y preparación de las probetas

Existen diversas técnicas de limpieza en húmedo que ayudan a eliminar aquellos elementos solubles de distinta naturaleza que se encuentren en el soporte. De entre ellas, la técnica seleccionada ha sido por “inmersión”, escogida por ser una de las técnicas más invasivas que puede interferir en las cualidades del colorante y en la película pictórica.

Para la realización de los tratamientos se han preparado 4 muestras en papel coloreadas (IND+GA) de 5 x 20 cm y 1 muestra en blanco, sin colorear (BL) de igual medida. La capa pictórica se ha aplicado mediante pincel en varias capas de color.

Durante la realización de la limpieza se han preparado cubetas con y sin los aditivos mencionados a una temperatura estable de 19-20 °C. Los baños se han realizado con una sola inmersión de 2 min de duración. Después de la aplicación del lavado y una vez secas se han envejecido las muestras durante 144 h, en la cámara de envejecimiento artificial en condiciones de alta temperatura y humedad relativa (80°C y 65 % H<sub>R</sub>) y expuestas a la luz de la cámara (550 Wm<sup>-2</sup>) con objeto de observar los efectos a largo tiempo y las posibles alteraciones físico-químicas que se puedan originar a causa de cada uno de los lavados (Figura 3.1).

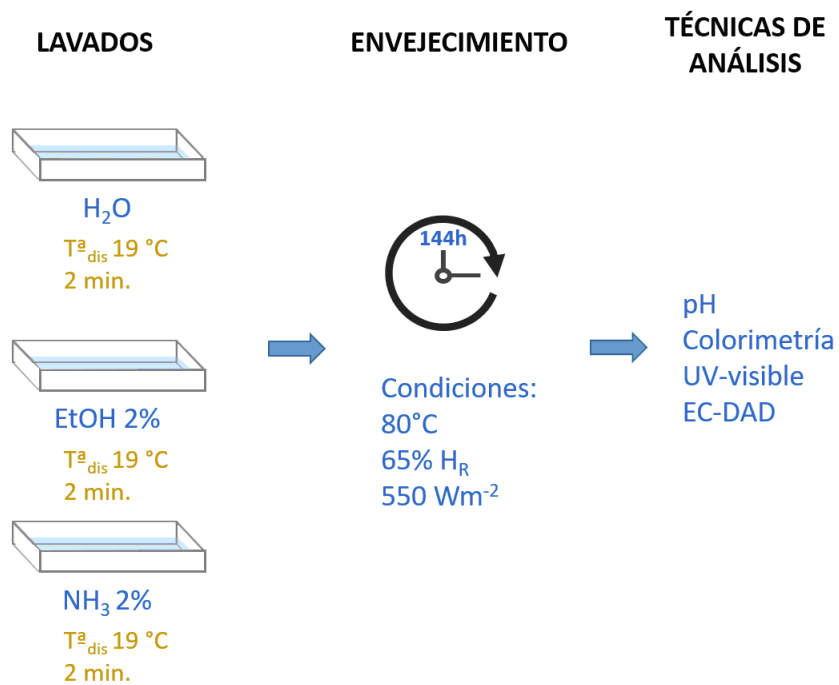


Figura 3.1: Esquema del experimento de lavados.

### 3.3. Resultados y discusión de los tratamientos de lavado

Se han tomado como referencia para los análisis las muestras sin tratar (muestras REF). Para la evaluación de los tratamientos se han analizado las muestras tras la aplicación de cada uno de los lavados: lavado con agua (muestras LAV-1), lavado con etanol (muestras LAV-2) y lavado con amoníaco (muestras LAV-3). Por último, para la evaluación del efecto de los diferentes lavados a largo plazo, se han analizado todas las muestras tratadas tras el proceso de envejecimiento artificial de 144 h. (muestras LAV-1 ENV, LAV-2 ENV y LAV-3 ENV) (Tabla 3.2).

MUESTRAS	TRATAMIENTO	ABREVIATURAS
	Sin lavar	REF
	Lavado con agua (H <sub>2</sub> O)	LAV-1
	Lavado con etanol al 2% (EtOH)	LAV-2
	Lavado con amoníaco al 2% (NH <sub>3</sub> )	LAV-3
	Lavado con agua y envejecido 144 h	LAV-1 ENV
	Lavado con etanol y envejecido 144 h	LAV-2 ENV
	Lavado con amoníaco y envejecido 144 h	LAV-3 ENV

Tabla 3.2: Muestras de IND+GA tras los tratamientos de lavado y después del envejecimiento.

### 3.3.1. Estudio de pH de los tratamientos de lavado

Se han tomado como valores de referencia los datos de pH obtenidos sobre las muestras correspondientes a IND+GA y BL sin lavar (REF).

En general, las muestras sin lavar han presentado un pH ligeramente ácido. Tras la aplicación de los distintos lavados todas las muestras han experimentado un incremento de pH, en concreto las tratadas con agua y amoníaco, y sobre todo las muestras IND+GA. El comportamiento de las muestras de control (BL) ha sido similar al de las muestras IND+GA en todos los casos, registrando valores muy poco significativos.

Se han observado mayores variaciones en las muestras sometidas al lavado con amoníaco (LAV-3), aumentando su alcalinidad en 1,2 unidades de pH (Tabla 3.3).

Tras el proceso de envejecimiento, las muestras han tendido a acidificarse en todos los casos, alcanzando unos valores más cercanos a los obtenidos en las muestras iniciales. Las muestras que mayores diferencias registraron han sido las LAV-3 ENV, con respecto a los valores obtenidos tras el lavado. Debido al poder desacidificador de la disolución de amoníaco se mantienen en valores de pH más altos.

	PRE	BQ-1 (NaClO)	BQ-2 (CA(ClO) <sub>2</sub> )	BQ-3 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	BQ-4 (NaBH <sub>4</sub> )
BL	5,5	8,5	6,8	4,7	7,6
IND+GA	6,3	8,2	6,5	4,8	6,6
<b>Envejecido</b> (144h)	BL	5,9	5,7	4,2	6,6
	IND+GA	6,5	5,1	4,4	5,8
<b>Neutralizado</b>	BL	6,2	6,2	5,5	--
	IND+GA	6,6	6,3	6,0	--
<b>Neutralizado y envejecido</b>	BL	4,6	5,6	4,6	--
	IND+GA	4,9	4,7	4,6	--

Tabla 3.3: Valores de pH durante las distintas fases del experimento (DSR 0,2).

Todas las probetas han demostrado ser estables, siendo las lavadas con amoníaco las que han presentado variaciones más relevantes con respecto a las muestras de referencia. Si bien después del proceso de envejecimiento, no presentan modificaciones importantes, todas ellas muestran una tendencia hacia un pH ácido, siendo las más estables aquellas tratadas con etanol (LAV-2).

### 3.3.2. Estudio colorimétrico de los tratamientos de lavado

Las muestras BL sufrieron ínfimas modificaciones de claridad presentando un ligero oscurecimiento del papel, un leve descenso de croma y con respecto al tono mostraron un ligero amarilleamiento. Por lo que se considera desestimable la influencia del envejecimiento en las modificaciones de las muestras BL.

Las mayores variaciones cromáticas se han producido en IND+GA registrando la mayor diferencia de color en las muestras LAV-3 ( $\Delta E^*_{ab}$  8,2) y la menor en las muestras LAV-2 ( $\Delta E^*_{ab}$  1,2) por lo que es el medio básico el que más altera cromáticamente las muestras, blanqueándolas fundamentalmente, y el medio alcohólico el que menos (Figura 3.2). La claridad se incrementa en todos los casos, excepto en el LAV-2 ( $\Delta L^*$  -1,5) donde se ha producido un oscurecimiento de las muestras de ensayo tras el lavado (Figura 3.3).

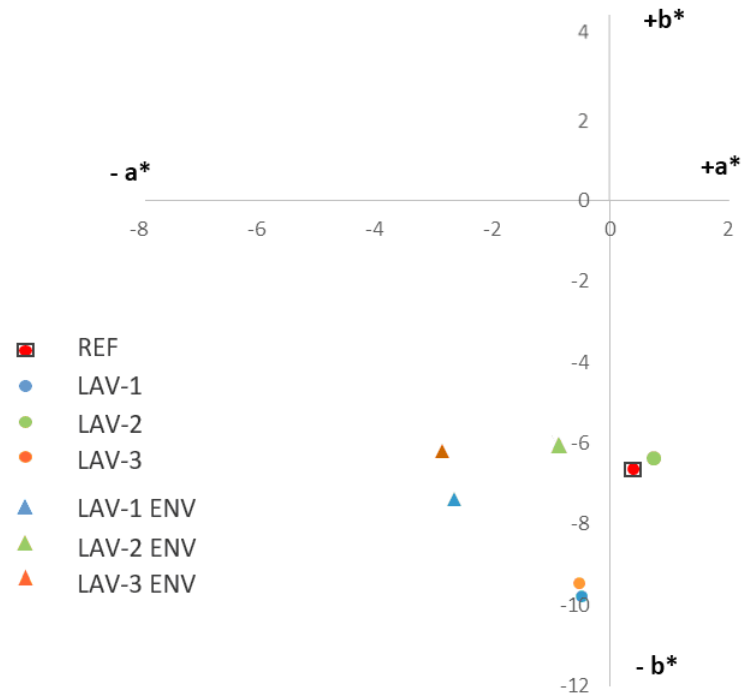


Figura 3.2: Valores de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  CIELAB de los lavados tras el tratamiento y después del envejecimiento.



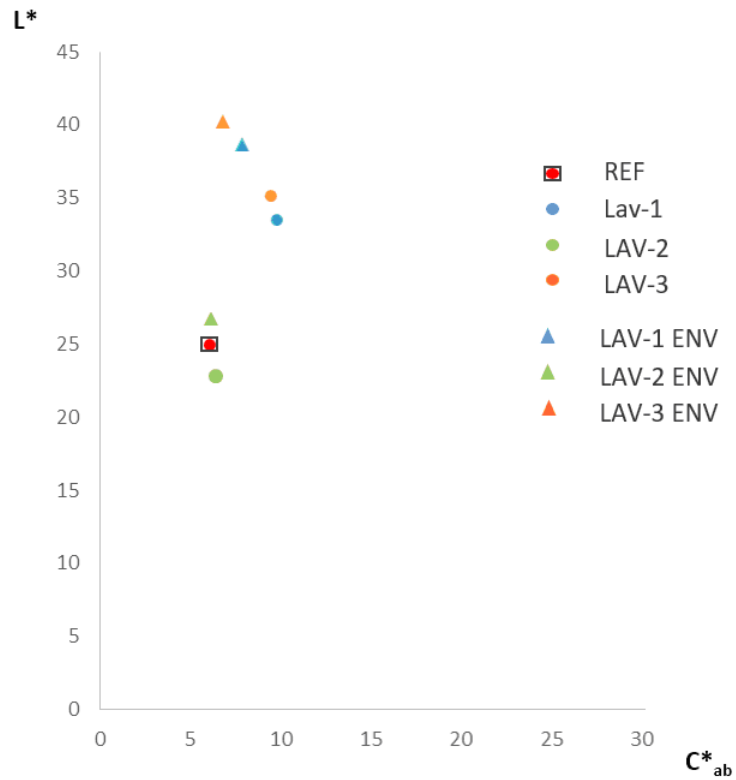


Figura 3.3: Valores de claridad  $L^*$  y croma  $C^*_{ab}$  CIELAB de los tratamientos de lavado.

Tras el proceso de envejecimiento las muestras lavadas con amoníaco han sufrido un mayor cambio de color (Figura. 3.4). Los valores de  $\Delta H^*_{ab}$  son negativos para las muestras lavadas con agua (LAV-1) y amoníaco (LAV-3), lo que indica una variación tonal hacia el verde (amarilleamiento). Mientras que para las muestras lavadas con etanol (LAV-2) el valor ha subido mínimamente ( $\Delta L^*$  0,2) lo que supone una ligera variación hacia el rojo.

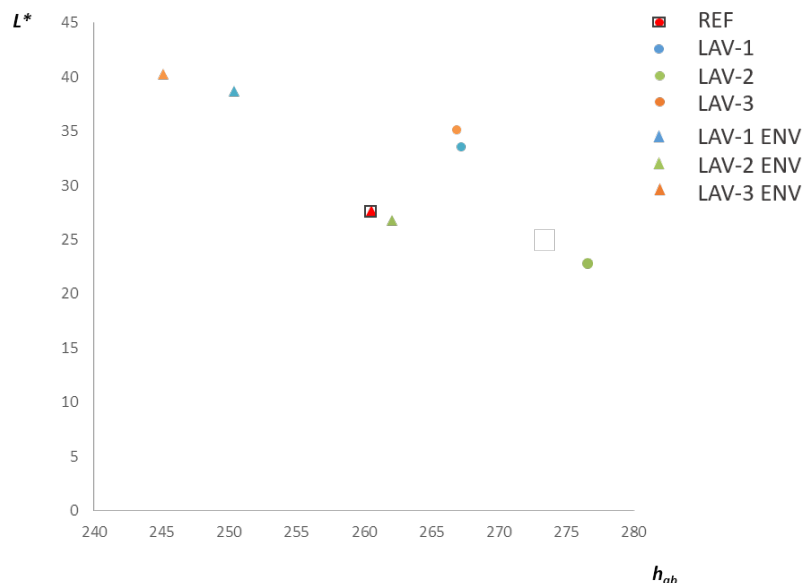


Figura 3.4: Valores de claridad  $L^*$  y ángulo de tono  $h_{ab}$  CIELAB de los tratamientos de lavado.

La mayor variación se ha registrado en un aumento del valor de  $L^*$  (Figura 3.3), es decir, aclarándose en las muestras LAV-3 ( $\Delta L^* 10,2$ ). Las muestras lavadas con etanol (LAV-2) son las que registraron menor diferencia de claridad.

### 3.3.3. Estudio por espectrofotometría UV-vis de los tratamientos de lavado

La muestras IND+GA tras el lavado han conservado los máximos de absorbanza característicos del índigo a 286, 348 y 623 nm. Sin embargo en todos los tipos de lavado (LAV-1, LAV-2 y LAV-3) ha aparecido un hombro a  $\lambda 557$  nm y en el caso del lavado con agua un segundo hombro a  $\lambda 683$  nm (Figura 3.5). Estos hombros no corresponden con ninguno de los compuestos detectados durante el estudio del proceso de identificación de los componentes de degradación del índigo.

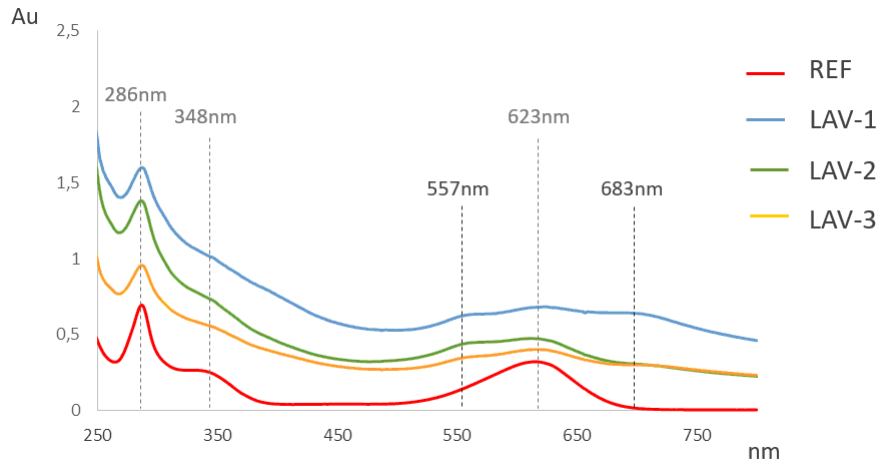


Figura 3.5: Espectros de absorción de tras la aplicación de todos los tratamientos de lavado.

Tras el envejecimiento acelerado todas las muestras han mantenido los máximos obtenidos tras el lavado a  $\lambda$  286 y 623 nm aunque se muestran un poco más suavizados, sin embargo el máximo de referencia a  $\lambda$  348 nm se ha ido perdiendo sobre todo en las muestras LAV-3. El hombro situado a  $\lambda$  557 nm ha decrecido visiblemente en todas las muestras. Con respecto al hombro obtenido a  $\lambda$  683 nm las muestras LAV-1 no lo han conservados tras el envejecimiento, mientras que en las muestras LAV-3 se ha insinuado levemente. (Figura 3.6).

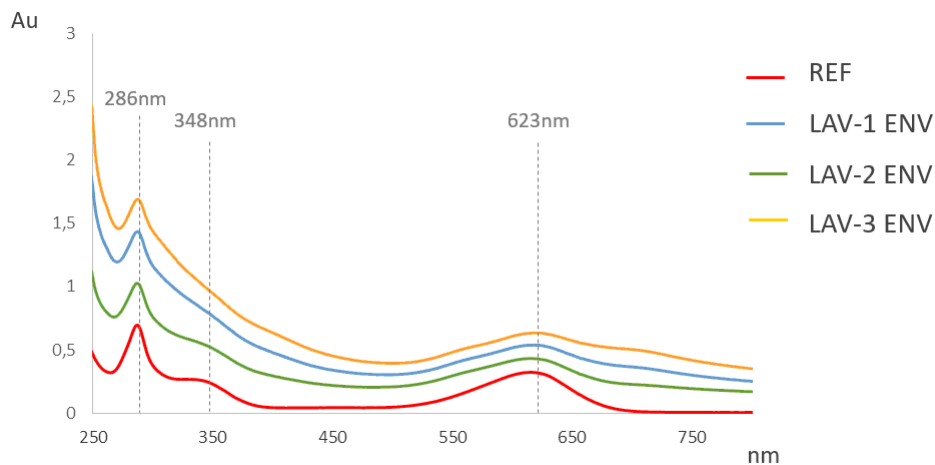


Figura 3.6: Espectros de absorbancia de las muestras lavadas y envejecidas.

#### 3.3.4. Estudio por electroforesis capilar de los tratamientos de lavado

En el estudio por EC-DAD se ha observado que el lavado con los tratamientos LAV-1 y LAV-2 correspondientes al agua y al etanol respectivamente no han causado modificaciones significativas en la composición del índigo. Sin embargo el lavado con amoníaco (LAV-3) produjo una rápida degradación del índigo ya que en el electroferograma correspondiente se ha podido identificar un pico electroforético a  $t_m$  8,86 min tiempo de migración registrado del isatín (Figura 3.7)

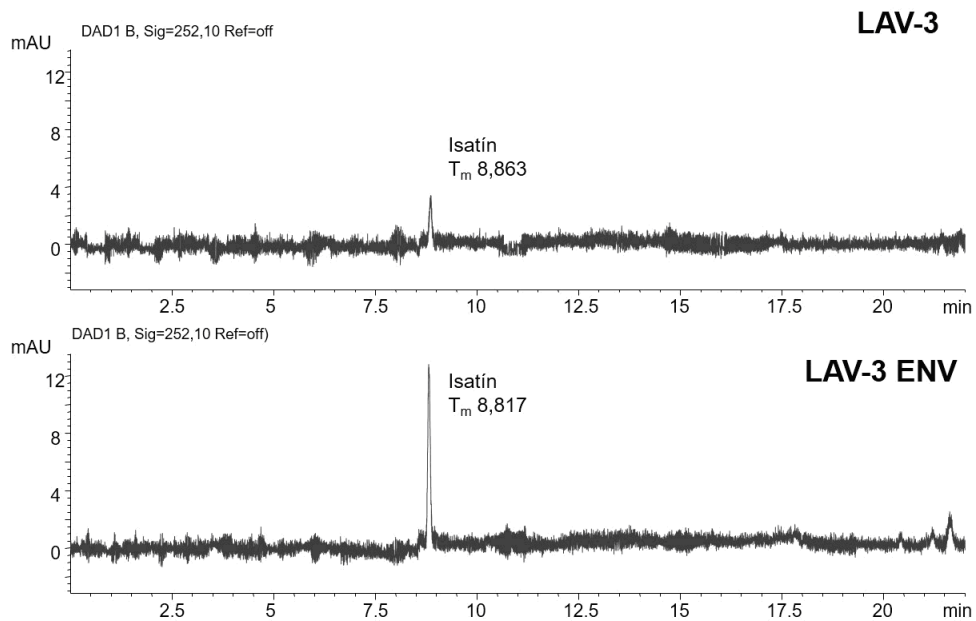


Figura 3.7: Electroferograma de las muestras tratadas con amoniaco.

Tras el envejecimiento artificial en todas las muestras se ha observado el pico electroforético correspondiente al isatin que indica la degradación del colorante.

De esta manera se confirma la aparición de subproductos del índigo tras el proceso de envejecimiento y que los lavados con agua y etanol, en principio no alteran la composición inicial del índigo, mientras que los lavados con adición de amoniaco provocan la prematura degradación del colorante.



## Capítulo 4

# Estudio de tratamientos de blanqueo aplicados al azul de índigo sobre documento gráfico.

En este capítulo se ha evaluado la eficacia y la implicación en la degradación del azul de índigo de una selección de distintos tipos de agente blanqueantes, tras su aplicación, neutralización así como tras el proceso de envejecimiento artificial acelerado.

### **4.1. Empleo de tratamientos de blanqueo en documentos gráficos**

En el papel, durante su envejecimiento natural, pueden producirse manchas u oscurecimientos generales o puntuales debido a varios factores: degradación química de la celulosa, aditivos añadidos al soporte durante su proceso de elaboración (fibras, aprestos, decoraciones, etc. . . ) por factores de conservación como la suciedad ambiental, la exposición a la humedad o incluso por el propio uso o la mala manipulación del documento, por lo que en ocasiones se hace necesario el empleo de materiales tan controvertidos como los agentes blanqueadores. Estos procedimientos han demostrado ser nocivos debido a las reacciones red-ox provocadas por el tratamiento que pueden provocar una aceleración del envejecimiento

químico del papel, lo que se traduce en un aumento de la debilidad en las fibras que lo componen y desestabilización físico-química del papel, es decir, una menor capacidad de conservación en el tiempo.

Debido a que en ocasiones se hace necesario el empleo de este tratamiento de manera general o puntual en un documento pese a sus riesgos, se han seleccionado diferentes tipos de blanqueantes según su naturaleza, todos ellos de empleo habitual. La aplicación de estos tratamientos no solo tiene el inconveniente de exponer al papel a modificaciones de estructura química sino que puede cambiar las características del color interfiriendo en su futuro comportamiento ante el envejecimiento. Por ello este estudio aporta información sobre la perdurabilidad, inocuidad y limitaciones de estos procedimientos ante documentos con presencia de índigo.

## **4.2. Selección y aplicación de los tratamientos de blanqueo**

### **4.2.1. Materiales para el estudio de los tratamientos de blanqueo**

El soporte elegido para este estudio ha sido un papel especial de restauración sin colorantes ni encolantes, de fibra natural 100 % algodón. Este ha sido adquirido de una partida de papel artesanal especial para trabajos de restauración procedente del molino papelerero Capellades (España).

Se han seleccionado 4 agentes blanqueantes según su capacidad para blanquear, su empleo habitual en talleres de restauración y su facilidad de preparación. Además, se han escogido productos de carácter oxidante y reductor que pueden emplearse de manera local o mediante baños, proporcionando diferentes intensidades de blanqueo. Se ha descartado el blanqueo solar ya que en el estudio anterior de identificación de productos de degradación se ha demostrado la fugacidad de este colorante ante las radiaciones lumínicas.

Los agentes blanqueadores de tipo oxidante han sido: hipoclorito de sodio en una concentración del 5 % p/v, hipoclorito de calcio al 70 % de pureza y peróxido de hidrogeno en una concentración de 33 % p/v. Para el blanqueo de tipo reductor se ha empleado el borohidruro de sodio al 96 % de pureza (Tabla 4.1), todos ellos suministrados por Panreac.



Nombre	Ventajas	Inconvenientes
Hipoclorito sódico (NaClO)  (También conocido como agua de Javel, sosa clorada o lejía)	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Acción blanqueante poderosa, notable en hongos y foxing</li> <li>&gt;Adecuado para papeles de trapo</li> <li>&gt;Facilidad de aplicación (local o baños)</li> <li>&gt;Diversidad de concentraciones (1%-5%)</li> <li>&gt;Bajo coste</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Grave daño químico:</li> <li>&gt; Aceleración del envejecimiento</li> <li>&gt; Disminución de resistencia mecánica</li> <li>&gt;Amarilleamiento y oscurecimiento rápido</li> <li>&gt;Necesaria neutralización con agente reductor</li> </ul>
Hipoclorito cálcico (Ca(ClO) <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Adecuado para papeles con lignina</li> <li>&gt; Facilidad de aplicación (local o baños)</li> <li>&gt;Concentración según Cl activo 1 p/v</li> <li>&gt;Menos agresivo</li> <li>&gt;Blanqueo lento</li> <li>&gt;Interrumpible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Blanqueo superficial y menos intenso</li> <li>&gt;Necesario filtrado o decantación</li> <li>&gt;pH elevado</li> <li>&gt;Decoloración de tintas por exposición prolongada</li> </ul>
Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Preparación asequible y sencilla</li> <li>&gt;Intensidad de blanqueo variable</li> <li>&gt;Adecuado para papeles con lignina</li> <li>&gt; Facilidad de aplicación (local o baños)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Puede causar quemaduras importantes depende de la concentración</li> <li>&gt;Sensibilidad ante iones metálicos presentes en el papel</li> <li>&gt;pH muy bajo</li> <li>&gt;Estabilizar con agentes reductores</li> </ul>

<p>Borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>)</p>	<p>&gt;Agresividad baja</p> <p>&gt;Estable ante: resistencia mecánica y amarilleamiento</p> <p>&gt;Apto para papeles trapo y lignificados</p> <p>&gt;Pocos elementos sustentados sensibles a agentes reductores</p>	<p>&gt;Inflamable</p> <p>&gt;Formación de burbujas que pueden modificar la textura superficial</p> <p>&gt;Solución no estable</p> <p>&gt;Menor efectividad que los tratamientos anteriores</p>
--	---	--

Tabla 4.1: Agentes blanqueantes.

#### 4.2.2. Modo de aplicación y preparación de las probetas

Los tratamientos de blanqueo se han aplicado en muestras de papel, para ello se han preparado a) 4 muestras de papel de 4x40 cm coloreadas (IND+GA) y b) 1 muestra de 4x40 cm sin colorear (BL).

Para la aplicación de los tratamientos se han preparado 4 tipos de baños diferentes (Figura 4.1), el primero ha consistido en una disolución de borohidruro de sodio en proporción de 1g por cada 100 g de papel. Esta disolución se ha preparado en varias ocasiones, debido a su rápida degradación y para diversos fines durante el tratamiento. En primer lugar, se ha empleado como tratamiento alcalino previo para todas las probetas que se han expuesto a los agentes oxidantes de blanqueo. En segundo lugar, como neutralizador de los productos blanqueantes ya que resulta necesario frenar el efecto oxidante tanto de los compuestos clorados como neutralizar la acidez aportada por el peróxido de hidrogeno. Por último, esta disolución, se ha empleado como blanqueante de carácter reductor. Durante el tiempo que han durado los baños (15 min) se han controlado los valores de pH de la disolución que han sido siempre superiores a 9,5 e inferiores a 10.



Figura 4.1: Cubetas y reactivos para el tratamiento de blanqueo.

Los baños oxidantes de 15 min de duración se han aplicado tras el baño neutralizador de igual duración (15 min).

El baño blanqueante de hipoclorito sódico se ha realizado en una proporción de 20 ml en 1 l de agua y con un valor constante de pH de 11. Para el baño de hipoclorito de calcio se ha disuelto 1 g en 1 l de agua, dando como resultado una disolución de aspecto lechoso que se ha filtrado empleando papel de filtro, antes de su empleo en los baños.

El último baño blanqueante se ha realizado con peróxido de hidrogeno. La proporción empleada ha sido de 100 ml en 1 l de agua con un valor inicial y final de 4,5 y 5,5 pH.

Tras los baños de blanqueo, las probetas se han sometido al baño neutralizador con borohidruro de sodio con una concentración de 1g por cada 100 g de papel para extraer los productos residuales de los baños oxidantes. Este baño al igual, que los anteriores, ha tenido una duración de 15 min, tiempo considerado suficiente para frenar el proceso de blanqueamiento.

Finalmente se ha realizado un último lavado en agua de 3 min de duración para retirar los restos de cualquiera de los productos utilizados durante todo el proceso en todas las muestras (Figura 4.2).

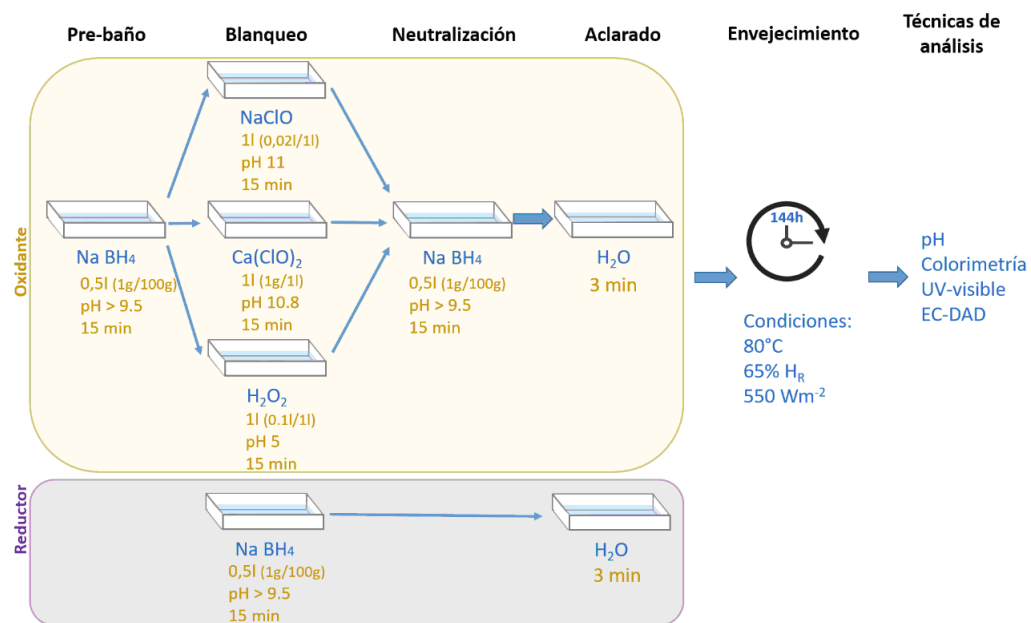


Figura 4.2: Esquema de los tratamientos de blanqueo.

### 4.3. Resultados y discusión de los tratamientos de blanqueo

Se han realizado análisis para la evaluación de los tratamientos de blanqueo tomando como referencia las muestras obtenidas tras el pre-baño con borohidruro sódico (muestras PRE), denominándose las muestras sin ningún tratamiento como muestras REF. También se han efectuado análisis tras la aplicación de los tratamientos: baño blanqueante con hipoclorito sódico (muestras BQ-1), baño blanqueante con hipoclorito cálcico (muestras BQ-2), baño con peróxido de hidrógeno (muestras BQ-3) y por último, el baño con borohidruro sódico (muestras BQ-4). Después del baño blanqueante se ha aplicado un baño neutralizador (muestras BQ-1 N, BQ-2 N, BQ-3 N y BQ-4 N). Para evaluar la eficacia y necesidad de la neutralización posterior a los tratamientos de blanqueo el proceso de envejecimiento se ha analizado tanto en las muestras de ensayo sin neutralizar (muestras BQ-1 ENV, BQ-2 ENV, BQ-3 ENV y BQ-4 ENV) como aquellas que han sido neutralizadas (muestras BQ-1 NENV, BQ-2 NENV, BQ-3 NENV y M4 NENV) (Tabla. 4.2).


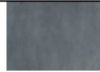

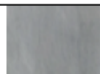

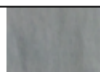

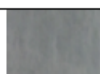


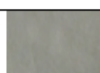

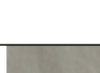

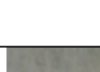
Muestras	TRATAMIENTO	ABREV	Muestras	TRATAMIENTO	ABREV.
	Sin tratamiento	REF		Pre-blanqueamiento con Na(BH <sub>4</sub> )	PRE
	Blanqueo con NaClO	BQ-1		Blanqueo con NaClO neutralizado	BQ-1 N
	Blanqueo con Ca(ClO) <sub>2</sub>	BQ-2		Blanqueo con Ca(ClO) <sub>2</sub> neutralizado	BQ-2 N
	Blanqueo con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	BQ-3		Blanqueo con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> neutralizado	BQ-3 N
	Blanqueo con Na(BH <sub>4</sub> )	BQ-4		Blanqueo con Na(BH <sub>4</sub> ) neutralizado	BQ-4 E
	Blanqueo con NaClO y envejecido	BQ-1 ENV		Blanqueo con NaClO neutralizado y envejecido	BQ-1 N ENV
	Blanqueo con Ca(ClO) <sub>2</sub> y envejecido	BQ-2 ENV		Blanqueo con Ca(ClO) <sub>2</sub> neutralizado y envejecido	BQ-2 N ENV
	Blanqueo con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y envejecido	BQ-3 ENV		Blanqueo con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> neutralizado y envejecido	BQ-3 N ENV

Tabla 4.2: Muestras y abreviaturas empleadas para la exposición de los resultados de los tratamientos de blanqueo.

### 4.3.1. Estudio de pH de los tratamientos de blanqueo

El estudio de pH se ha realizado tomando como medidas de referencia las muestras de ensayo una vez realizado el pre-baño blanqueante.

Tras la aplicación del pre- baño blanqueante las muestras PRE con índigo aumentaron en 1 unidad de pH con respecto a las muestras sin tratar (REF) (Tabla 4.3).

	Muestras REF	Muestras PRE
<b>BL</b>	5,0	5,5
<b>IND+GA</b>	5,2	6,3

Tabla 4.3: Valores de pH de las muestras REF con respecto a las muestras empleadas como referencia (PRE).

Tras aplicar los baños correspondientes a los blanqueantes de carácter oxidante, las muestras de ensayo que mayor valor de pH alcanzaron fueron las muestras blanqueadas con hipoclorito sódico, BQ-1 (8,2 pH) aumentando en  $\Delta\text{pH}$  1,9 el pH inicial. Mientras que las muestras a las que se les aplicó el baño peróxido de hidrógeno (BQ-3) experimentaron un descenso considerable<sup>1</sup> de  $\Delta\text{pH}$  -1,5, llegando a alcanzar un valor de pH de 4,8 (Tabla 4.4).

---

<sup>1</sup>Según la bibliografía consultada el pH de la disolución se puede elevar, para no resultar tan ácido, añadiendo amoníaco a la mezcla. Desaconsejable según los resultados obtenidos en experimentos anteriores

	<b>PRE</b>	<b>BQ-1</b> <b>(NaClO)</b>	<b>BQ-2</b> <b>(CA(ClO)<sub>2</sub>)</b>	<b>BQ-3</b> <b>(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	<b>BQ-4</b> <b>(NaBH<sub>4</sub>)</b>
BL	5,5	8,5	6,8	4,7	7,6
IND+GA	6,3	8,2	6,5	4,8	6,6
<b>Envejecido</b> (144h)	BL	5,9	5,7	4,2	6,6
	IND+GA	6,5	5,1	4,4	5,8
<b>Neutralizado</b>	BL	6,2	6,2	5,5	--
	IND+GA	6,6	6,3	6,0	--
<b>Neutralizado</b> <b>y envejecido</b>	BL	4,6	5,6	4,6	--
	IND+GA	4,9	4,7	4,6	--

Tabla 4.4: Valores de pH obtenidos durante las distintas fases del experimento (DSR 0,2).

El baño neutralizador aplicado a las muestras BQ-1, BQ-2 y BQ-3 consiguió un descenso de  $\Delta\text{pH}$  -1,6 para las muestras BQ-1, obteniendo así un pH más elevado que el de la muestra después del prebaño. Para las muestras BQ-2 se obtuvo una variación de pH dentro de la desviación estándar. Por último, las muestras bañadas con BQ-3 aumentaron en  $\Delta\text{pH}$  1,2 pero debido al pH tan bajo obtenido en el baño blanqueante (pH 4,8) han resultado ser las muestras que, tras la neutralización, presentan los valores más bajos de pH.

Después del proceso de envejecimiento de las muestras de ensayo sin neutralizar, el pH descendió en todas las muestras tratadas, registrando la mayor variación en las muestras BQ-1 ENV ( $\Delta\text{pH}$  -1,7) y la menor en muestras BQ-3 ENV ( $\Delta\text{pH}$  -0,4). El envejecimiento tras la neutralización de las muestras tratadas con productos oxidantes ha causado mayor descenso de los valores de pH en las muestras tratadas con agentes clorados (BQ-1 NENV  $\Delta\text{pH}$  -3,2 y BQ-2 NENV  $\Delta\text{pH}$  -1,8) mientras que en las muestras BQ-3 NENV el valor de pH está dentro de la desviación estándar, manteniéndose más estable.

Las probetas que más cambios han experimentado para todos los casos han



sido las blanco sin colorear en todas las fases del experimento. Comparando entre los resultados de los diferentes tipos envejecimiento (muestras envejecidas sin neutralizar y neutralizadas y envejecidas) se ha observado que el mejor resultado para las muestras tratadas con agentes clorados (BQ-1 y BQ-2) se encuentra en el envejecimiento sin neutralizar ya que la neutralización provoca durante el envejecimiento mayor acidez. Sin embargo, ocurre lo contrario para las muestras de ensayo BQ-3 en las que la neutralización posterior al tratamiento de blanqueo ha supuesto una diferencia  $\Delta\text{pH}:1,5$  con respecto a las no neutralizadas.

### 4.3.2. Estudio colorimétrico de los tratamientos de blanqueo

Los resultados para las muestras BL no han presentado cambios significativos durante el tratamiento, registrando variaciones de claridad ( $\Delta L^*$ ), croma ( $\Delta C^*_{ab}$ ), tono ( $\Delta H^*_{ab}$ ) y color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) mínimas, y por tanto prácticamente inapreciables al ojo humano.

Las variaciones de cromaticidad registradas son considerables en las muestras tratadas con blanqueantes oxidantes como indican los valores promedio de diferencia de color ( $\Delta E^*_{ab}$  16,3). La mayor diferencia de color se localiza en las muestras BQ-2 NENV ( $\Delta E^*_{ab}$  21,8)(Figura 4.3).

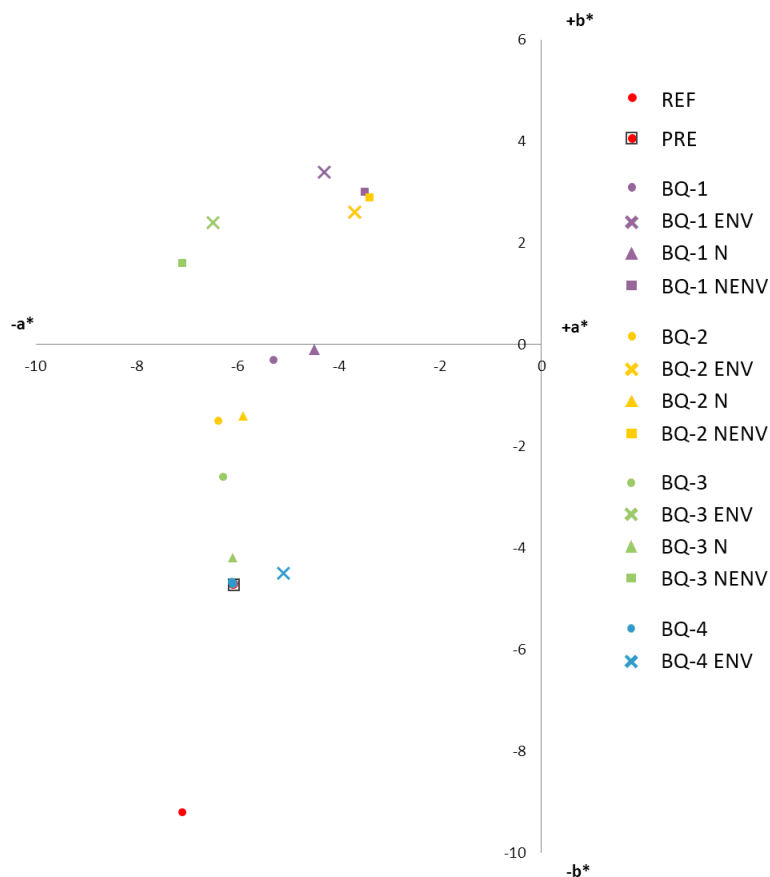


Figura 4.3: Valores de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  CIELAB de los tratamientos de blanqueo.

En todas las muestras de ensayo tratadas con agentes oxidantes los valores de claridad  $L^*$  han subido notablemente con relación al de la muestra de referencia, siendo el valor medio de  $\Delta L^*_{ab}(10,4)$ , lo que ha supuesto un aclaramiento general de las muestras. La mayor  $\Delta L^*$  se ha registrado en la muestra BQ-2 ENV ( $\Delta L^* 13,5$ ). Sin embargo las muestras BQ-4 sufren un marcado oscurecimiento tras la aplicación del tratamiento, registrando el valor más bajo con una  $\Delta L^* -24,09$  y aumentando el valor de  $L^*$  en las muestras BQ-4 ENV, que aun así han resultado

más oscuras que las muestras de referencia ( $\Delta L^*$  -14,11) (Figura 4.4).

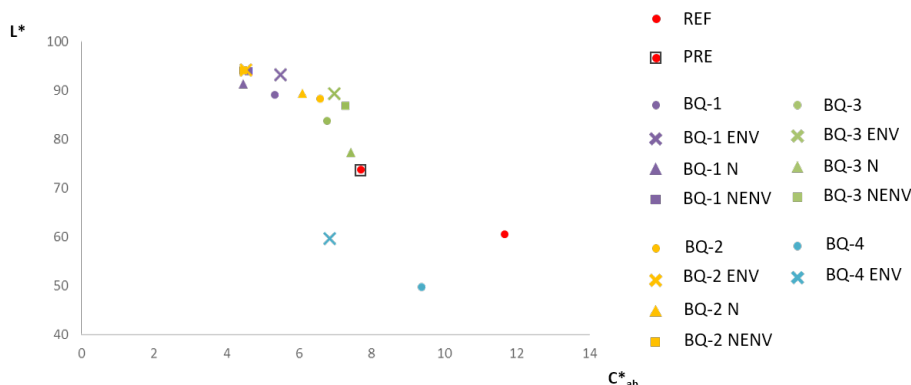


Figura 4.4: Valores de claridad  $L^*$  y croma  $C^*_{ab}$  CIELAB de los tratamientos de blanqueo.

Los valores de croma  $C^*_{ab}$  de las muestras de ensayo descienden en todos los casos excepto en BQ-4 que por el contrario aumenta ( $\Delta C^*_{ab}$  1,68) lo que indica un aumento de las intensidad con relación al valor de la muestras de referencia (Figura 4.4). El resto de las muestras de registran un descenso de croma, con un valor medio de  $C^*_{ab}$  -1,4, lo que supone una pérdida de intensidad del color, registrándose la mayor diferencia en la muestra BQ-2 NENV ( $\Delta C^*_{ab}$  -3,2).

En cuanto al ángulo de tono hab, observamos que todas las muestras de ensayo reducen el valor hab con relación al del patrón, lo que supone un viraje hacia el verde y, por tanto, un amarilleamiento generalizado. De acuerdo con ello los valores de diferencia de tono ( $\Delta H^*_{ab}$ ) son negativos, con un valor medio apreciable ( $\Delta H^*_{ab}$  -4,4). La mayor  $\Delta H^*_{ab}$  se ha registrado en la muestra BQ-1 ENV ( $\Delta H^*_{ab}$  -7,1). De nuevo, la excepción se ha encontrado en la muestra BQ-4 en la que se ha registrado un aumento del ángulo de tono, lo que indica un viraje hacia el azul-rojo (Figura 4.5).

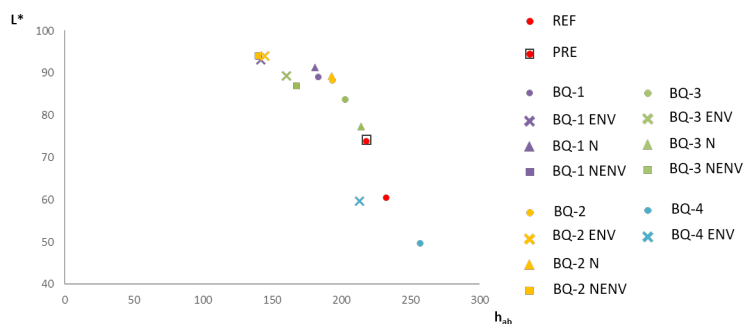


Figura 4.5: Valores de claridad  $L^*$  y ángulo de tono  $h_{ab}$  CIELAB de los tratamientos de blanqueo.

### 4.3.3. Estudio por espectrofotometría UV-vis de los tratamientos de blanqueo

Durante el estudio de absorbancia se ha observado que todas las muestras, tras el proceso de blanqueo ya se haya neutralizado o no, conservan el espectro característico del índigo, manteniendo los máximos de absorbancia vistos con anterioridad correspondientes a las longitudes de onda de  $\lambda$  286, 348 y 623 nm (Figura 4.6).

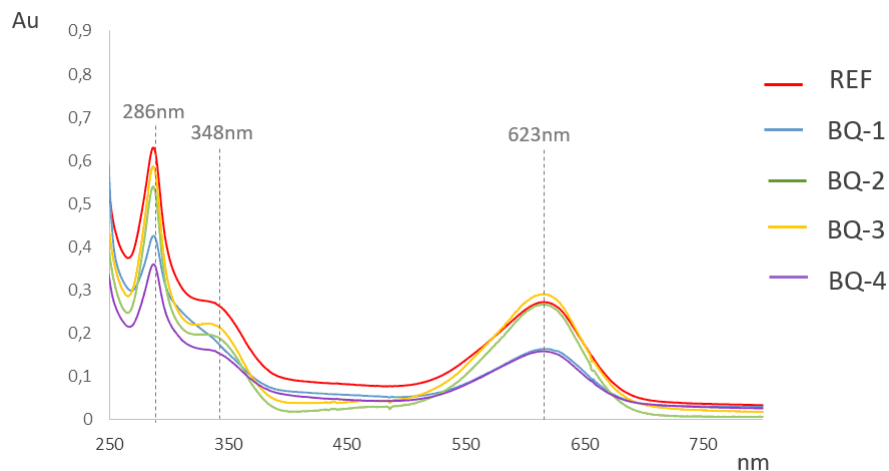


Figura 4.6: Índigo sin tratar REF y tras los 4 tratamientos seleccionados de blanqueo.

Se ha podido observar en las muestras tratadas con BQ-1 que el máximo correspondiente a  $\lambda$  348 nm desaparece produciendo en el intervalo  $\lambda$  286 nm - 348 nm un suavizado de la curvatura.

Tras el proceso de envejecimiento y envejecimiento después de la neutralización (ENV y NENV) se ha observado que las muestras BQ-1 y BQ-2 pierden los picos correspondiente a las longitudes de onda  $\lambda$  348 y 623 nm manteniendo una escasa señal a  $\lambda$  286 nm (Figura 4.7).

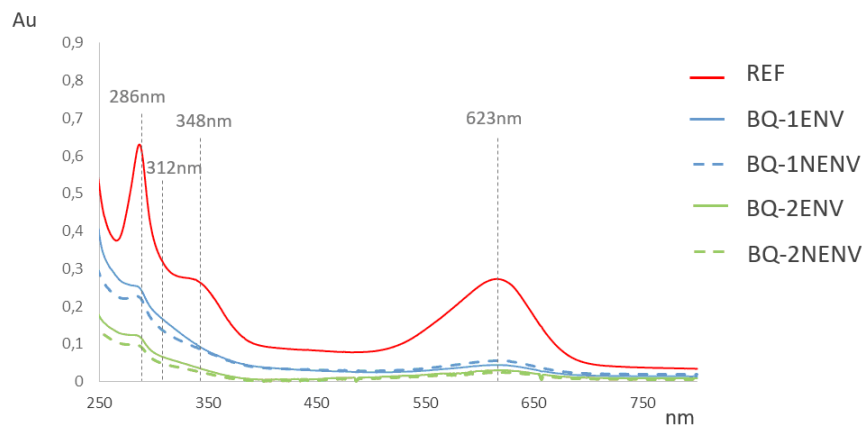


Figura 4.7: Comparación de los espectros de absorbancia de la muestra REF y BQ-1 y BQ-2 envejecidas (ENV) y neutralizadas y envejecidas (NENV).

Las muestras BQ-3 y BQ-4 han resultado ser las más estables tras el envejecimiento manteniendo los máximos característicos del índigo durante todo el proceso (Figura 4.8).

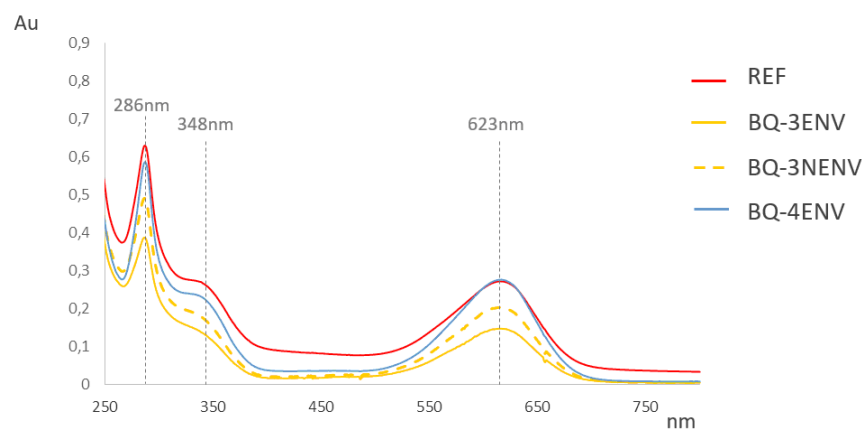


Figura 4.8: Espectros de absorción de la muestra REF y las muestras envejecidas BQ-3 ENV, BQ-3 NENV y BQ-4 ENV.

#### 4.3.4. Estudio por electroforesis capilar de los tratamientos de blanqueo

Tras la aplicación de los tratamientos sólo en las muestras BQ-1 correspondientes al hipoclorito sódico se ha detectado la aparición del producto de degradación isatín (Figura 4.9), el resto de las muestras no se ha visto afectado por sus respectivos baños blanqueantes.

Tras la neutralización no ha habido ningún cambio relevante, manteniéndose el mismo electroferograma en todas las muestras, igualmente, las muestras BQ-1 han conservado la señal del compuesto isatín.

El envejecimiento sin neutralizar ha causado la consecuente degradación del índigo a isatín, observándose en todos los casos la aparición de la señal correspondiente al compuesto isatín.

Sin embargo tras el envejecimiento con neutralización previa el comportamiento ha sido diferente. Las muestras BQ-1 NENV no han presentado evidencias de la señal de isatín de lo que se infiere la degradación de esta sustancia (Figura 4.9).

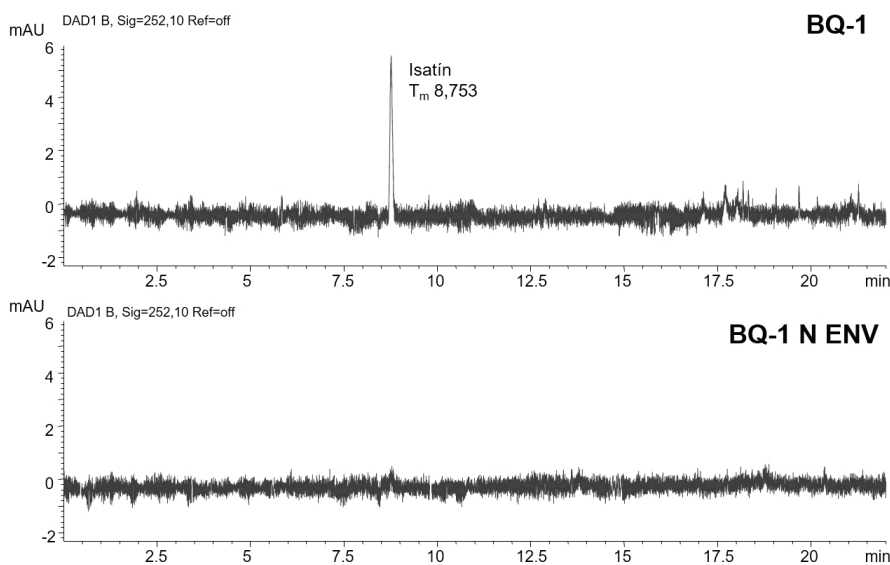


Figura 4.9: Electroferograma de las muestras blanqueadas con hipoclorito sódico (BQ-1) tras el blanqueo y tras el envejecimiento previa neutralización.

Lo mismo ha sucedido con las muestras tratadas con hipoclorito cálcico (BQ-2) que tras el envejecimiento con neutralización previa (BQ-2 NENV) no presentan señal para el compuesto isatín mientras que, como se ha dicho antes, el envejecimiento sin neutralización si lo presenta (Figura 4.10).

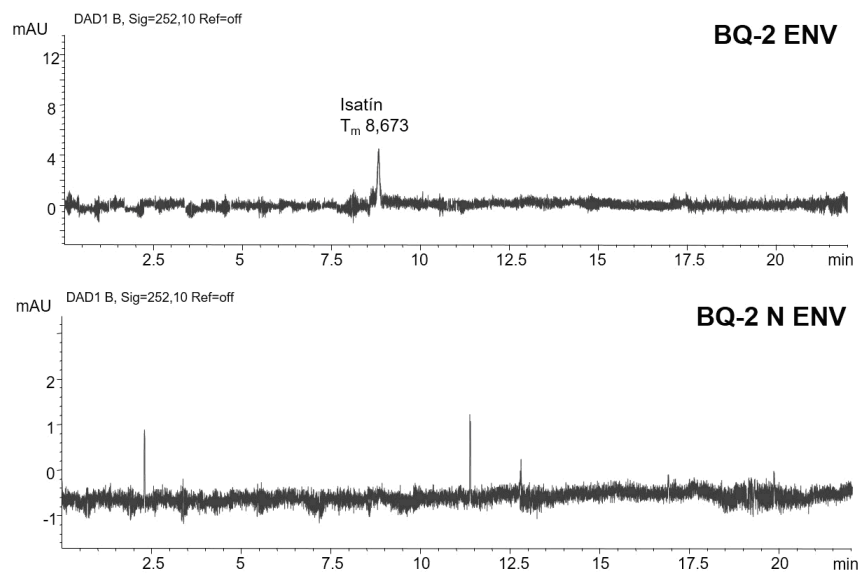


Figura 4.10: Electroferograma de las muestras tratadas con hipoclorito cálcico (BQ-2) tras el envejecimiento y después del envejecimiento previamente neutralizado.

En cuanto al blanqueo BQ-3, con peróxido de hidrógeno, sólo en las muestras neutralizas tras el proceso de envejecimiento se ha podido identificar isatín (Figura 4.11).



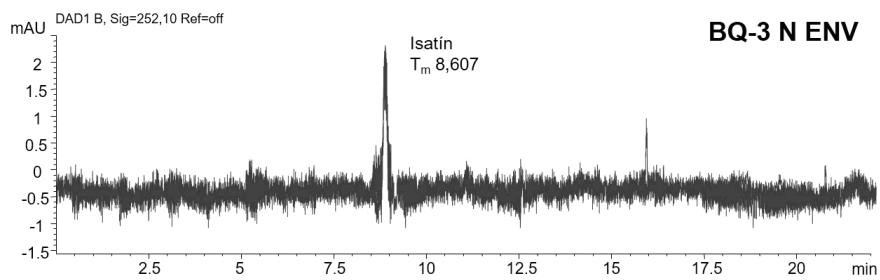


Figura 4.11: Electroferograma de las muestras tratadas con peróxido de hidrógeno (BQ-3) tras el envejecimiento previa neutralización.



## Capítulo 5

# Estudio de tratamientos de desacidificación aplicados al azul de índigo sobre documento gráfico.

En este capítulo se ha evaluado la eficacia y la implicación en la degradación del azul de índigo de una selección de distintos tipos de productos empleados en la desacidificación de documentos, tras la aplicación de cada uno de ellos así como tras el proceso de envejecimiento artificial acelerado.

### 5.1. Empleo de tratamientos de desacidificación en documentos gráficos

El deterioro químico de la celulosa es uno de los problemas principales en la conservación del papel por lo que la desacidificación constituye uno de los tratamientos más empleados e importantes ya que puede neutralizar y prevenir una futura acidez en el documento introduciendo una reserva alcalina.

Por ello se hace indispensable la evaluación de este colorante durante la desacidificación del soporte, ya que durante su aplicación se somete tanto al papel como al colorante a condiciones de alcalinidad elevada pudiendo provocar cambios en

el mismo durante este procedimiento o que, a su vez, se vea afectado física y químicamente tras el proceso de envejecimiento.

Para ello se han diseñado experimentos que han permitido evaluar los efectos de la desacidificación con diferentes tipos de reactivos y su repercusión tras el envejecimiento.

## **5.2. Selección y aplicación de metodologías de desacidificación**

### **5.2.1. Materiales para el estudio de los tratamientos de desacidificación**

Existen diferentes reactivos que reducen la acidez del papel elevando el pH, a la vez que introducen una reserva alcalina que evita su futuro deterioro. Teniendo en cuenta su alcalinidad se han escogido aquellos reactivos que, por su efectividad son los más empleados en los talleres de restauración (Tabla 5.1). Los agentes escogidos han sido: bicarbonato de calcio, borohidruro de sodio (Panreac) y Bookkeeper<sup>®</sup> (dispersión comercial de óxido de magnesio en perfluorohexano con ácido perfluoropolioxieteralcanoico) suministrado por Arte y Memoria (Madrid, España). El soporte seleccionado para la elaboración de las muestras ha sido papel de restauración, Somerset Book<sup>®</sup> Soft blanco, 100 % algodón.

AGENTES DESACIDIFICADORES	VENTAJAS	INCONVENIENTES
Bicarbonato de calcio (Ca (HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	>Composición afín al documento >Comprobada efectividad	>Aparición de cristales precipitados en superficie
Borohidruro de sodio (Na BH <sub>4</sub> )	>Agresividad baja >Estable ante: resistencia mecánica y amarilleamiento >Apto para papeles trapo y lignificados >Pocos elementos sustentados sensibles a agentes reductores	>Inflamable >Formación de burbujas que pueden modificar la textura superficial >Disolución no estable >Menor efectividad que los tratamientos anteriores
<i>Bookkeeper</i> ®	>Fácil aplicación	>Coste elevado >Necesidad de otros elementos para asegurar la penetración >Desconocimiento de la composición exacta

Tabla 5.1: Agentes desacidificadores.

El bicarbonato de calcio se ha preparado disolviendo 1,1 g de carbonato cálcico (Panreac) en una mezcla de 10 g de bicarbonato sódico con ácido tartárico (laboratorios Serra Pamies) en 1l de agua destilada y dejando reposar la disolución para impedir que el grueso del precipitado se deposite sobre la superficie del papel. La disolución de borohidruro de sodio se ha realizado en proporción de 1g de producto desacidificador por cada 100 g de papel a desacidificar. El producto comercial *Bookkeeper*® se ha aplicado tal y como se comercializa.

### 5.2.2. Modo de aplicación y preparación de las probetas

Para la aplicación de los tratamientos de desacidificación se han preparado a) 3 muestras de papel de 2,5 x 60 cm, con índigo aglutinado con goma arábiga y b) 1 muestra de papel de 2,5 x 60 cm sin colorear.

Todas las muestras, previamente acidificadas de manera artificial, se trataron con cada uno de los productos desacidificadores para observar y comparar la efectividad de éstos y evaluar los posibles cambios que pudiesen provocar.

La acidificación de las muestras se ha llevado a cabo en ambiente cerrado, exponiendo las muestras durante 20 min a vapores de ácido clorhídrico (35 % de pureza). Se realizaron medidas periódicamente del pH para controlar la acidez alcanzada de las probetas hasta alcanzar los valores de pH entre 4 y 5 (Figura 5.1).

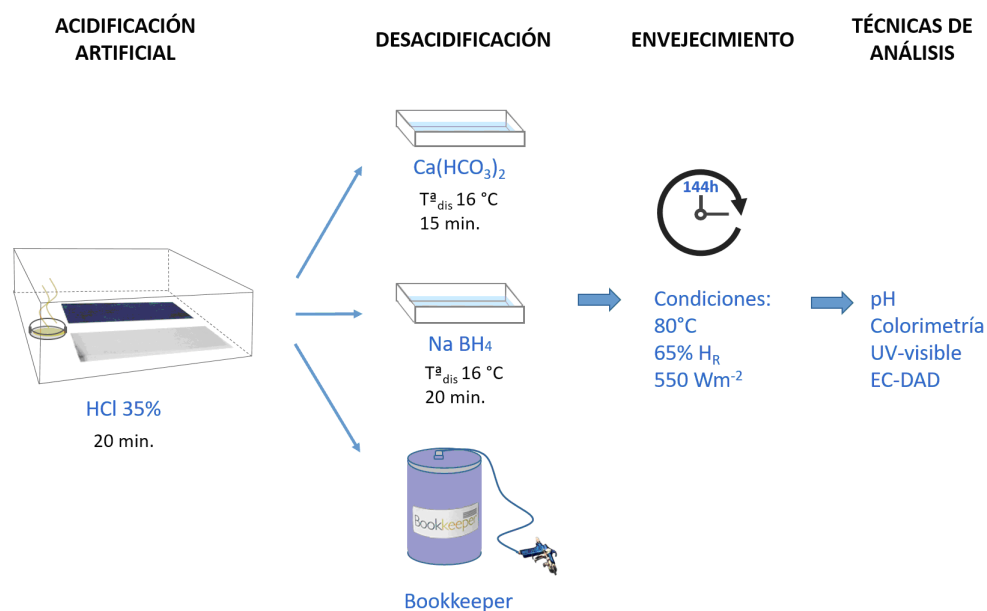


Figura 5.1: Esquema del tratamiento de desacidificación.

Los tratamientos de desacidificación con  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  y  $\text{NaBH}_4$  se han aplicado mediante inmersión. Para ello se han preparado dos cubetas con cada uno de los productos y una tercera cubeta con agua destilada para neutralizar las probetas, todas ellas a una temperatura de disolución de  $16 - 17$  °C. Se realizó una única inmersión durante 15 min en el caso de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  y 20 min en el caso de  $\text{NaBH}_4$ , tiempo considerado suficiente durante las pruebas realizadas en el laboratorio, a partir del cual se pueden observar y evaluar las posibles modificaciones. Por último el producto comercial Bookkeeper<sup>®</sup> se ha aplicado mediante pulverización de la mezcla en la superficie de las probetas para posteriormente introducir las en una cámara de succión/humectación durante 15 min para favorecer la absorción del producto. Después de la aplicación de la desacidificación se han envejecido, de manera artificial, las distintas probetas, con objeto de observar los efectos a largo tiempo.

### 5.3. Resultados y discusión de los tratamientos de desacidificación

Los análisis realizados para evaluar el efecto de los distintos métodos de desacidificación se han llevado a cabo antes del tratamiento (muestras REF), a continuación tras la acidificación (ACD), después de cada uno de los tratamientos aplicados: baño desacidificador con bicarbonato cálcico (muestras DES-1), baño desacidificador con borohidruro sódico (muestras DES-2) y nebulización del producto comercial Bookkeeper<sup>®</sup> (muestras DES-3). Finalmente se han realizado análisis después del proceso de envejecimiento (muestras DES-1 ENV, DES-2 ENV y DES-3 ENV) (Tabla 5.2).

MUESTRAS	TRATAMIENTOS	ABREVIATURAS
	Sin tratar	REF
	Acidificadas artificialmente	ACD
	Desacidificadas con $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	DES-1
	Desacidificadas con $\text{NaBH}_4$	DES-2
	Desacidificadas con Bookkeeper®	DES-3
	Desacidificadas con $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ y envejecidas	DES-1 ENV
	Desacidificadas con $\text{NaBH}_4$ y envejecidas	DES-2 ENV
	Desacidificadas con Bookkeeper® y envejecidas	DES-3 ENV

Tabla 5.2: Muestras y abreviaturas empleadas para la exposición de los resultados de los tratamientos de desacidificación.

### 5.3.1. Estudio de pH de los tratamientos de desacidificación

Todas las muestras (BL e IND+GA) tras el proceso de acidificación han presentado un valor entre 4,8 y 4,5 de pH, respectivamente, antes de someterlas a los tratamientos de desacidificación. El comportamiento de las muestras blanco es similar al de las muestras con índigo.

Después de la aplicación de los diferentes tratamientos de desacidificación las muestras IND+GA llegaron a alcanzar, para todos los lavados, valores de pH entre 7-8. Se ha registrado el valor máximo en la muestra desacidificada con borohidruro sódico (DES-2) con pH 7,8 ( $\Delta\text{pH}$  3,3) y el valor mínimo en la muestra desacidificada con bicarbonato cálcico (DES-1) con pH 6,9 ( $\Delta\text{pH}$  2,4) (Tabla 5.3).



Muestras		REF	ACD	DES	ENV
DES-1	BL	7,4	4,8	7,7	7,8
	IND+GA	6,7	4,5	6,9	7,3
DES-2	BL	7,4	4,8	7,3	6,6
	IND+GA	6,7	4,5	7,8	5,8
DES-3	BL	7,4	4,8	7,3	6,0
	IND+GA	6,7	4,5	7,1	4,2

Tabla 5.3: Valores de pH de las muestras coloreadas con índigo y sin colorear en todas las condiciones y de todos los tratamientos aplicados (DSR 0,2).

Tras el proceso de envejecimiento las muestras DES-1 ENV llegaron a aumentar su valor de pH ( $\Delta\text{pH } 0,4$ ), mientras que las muestras DES-2 y DES-3 se acidificaron. En el caso de DES-2 ENV descendió su pH en 2 unidades. En las muestras tratadas con el producto comercial Bookkeeper<sup>®</sup> (DES-3 ENV) se produjo un descenso de 2,9 unidades de pH.

### 5.3.2. Estudio colorimétrico de los tratamientos de desacidificación

En general, las muestras pertenecientes a los tratamientos de desacidificación DES-1 (bicarbonato cálcico) y DES-2 (borohidruro sódico) no han experimentado grandes variaciones de cromaticidad durante el tratamiento, mientras que el tratamiento DES-3 registra un ligero viraje hacia el rojo (Figura 5.2).

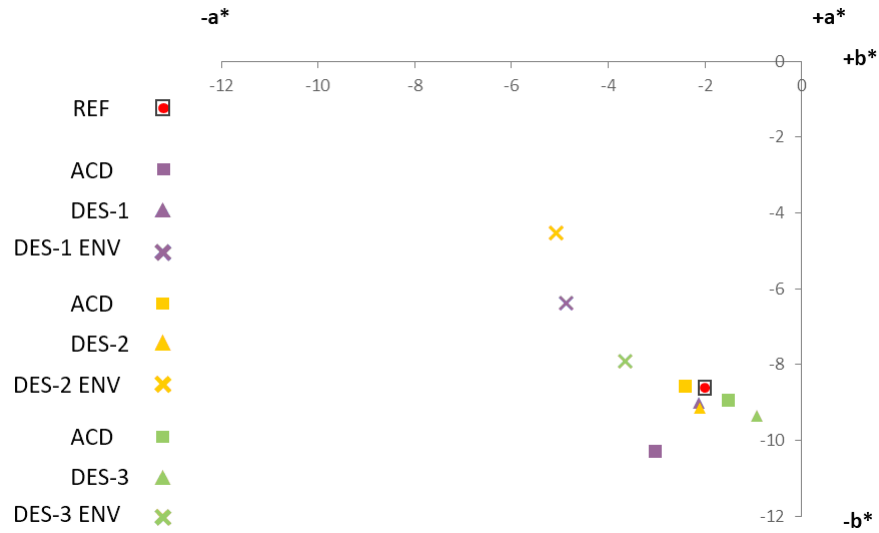


Figura 5.2: Valores de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  CIELAB de los tratamientos de desacidificación.

Tanto las muestras DES-1 como las DES-2 han experimentado un incremento de  $L^*$ , aclarándose (Figura 5.3), mientras que en las muestras desacidificadas con DES-3 (Bookkeeper<sup>®</sup>) el valor de  $L^*$  disminuye ( $\Delta L^*_{ab} -4,89$ ), lo que indica un oscurecimiento de las muestras de ensayo.

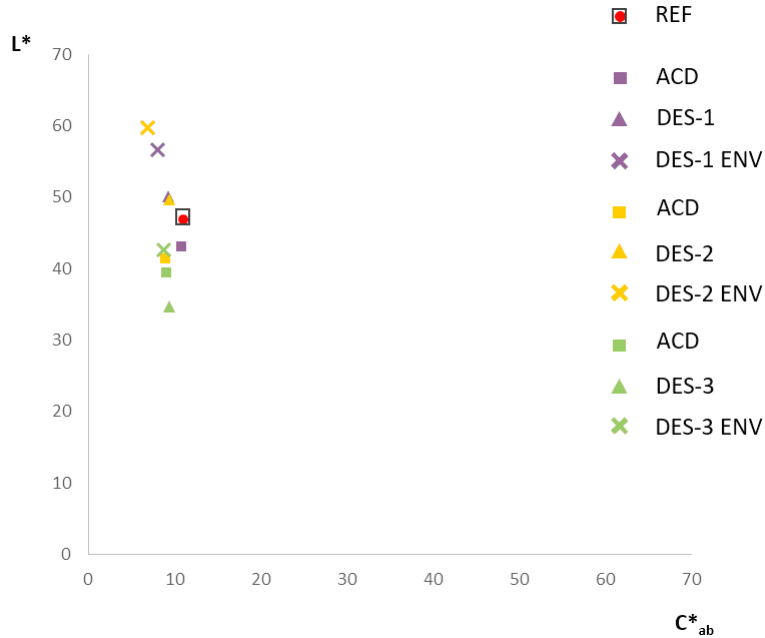


Figura 5.3: Valores de claridad  $L^*$  y croma  $C^*_{ab}$  CIELAB de los tratamientos de desacidificación.

Sin embargo el valor de  $C^*_{ab}$  apenas sufre modificaciones tras la aplicación de los tratamientos encontrándose la variación máxima en las muestras DES-1 ( $\Delta C^*_{ab} -1,5$ ).

Tras el envejecimiento de todas las muestras es cuando más han llegado a aclararse (Valor máximo DES-2 ENV  $\Delta L^* 9,98$ ; valor mínimo DES-1 ENV  $\Delta L^* 6,48$ ). Además, todas las muestras han experimentado un viraje hacia el verde, es decir amarilleamiento (Figura. 5.2).

Las mayores variaciones tonales se han registrado después del envejecimiento, en las muestras tratadas con M2 (Figura 5.4). Las muestras que han resultado más estables, durante todo el experimento, corresponden a las M3.

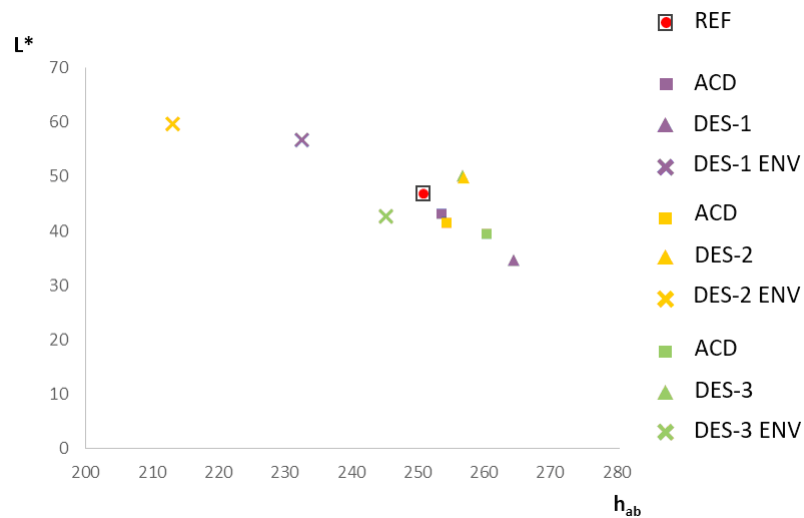


Figura 5.4: Valores de claridad  $L^*$  y ángulo de tono  $h_{ab}$  CIELAB de los tratamientos de desacidificación.

### 5.3.3. Estudio por espectrofotometría UV-vis de los tratamientos de desacidificación

El tratamiento de acidificación de las muestras de ensayo para su posterior desacidificación no presenta ningún cambio en el espectro de absorbancia manteniendo los máximos característicos del índigo ( $\lambda$ : 286, 348 y 623 nm) (Figura 5.5).

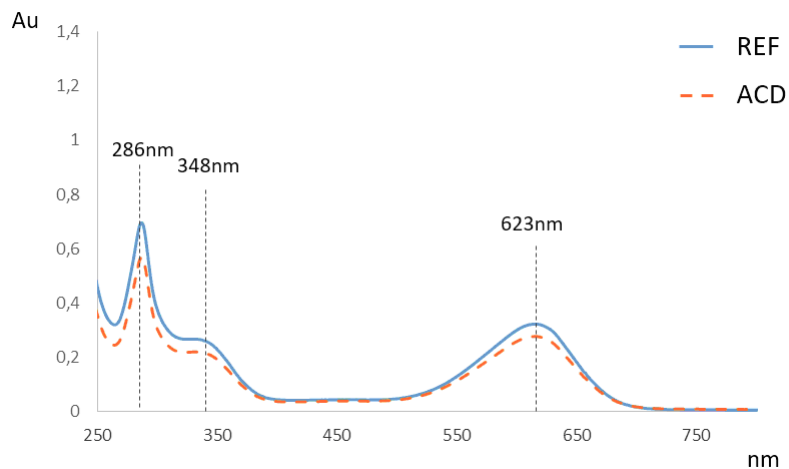


Figura 5.5: Espectros de absorción de las muestras tras el proceso de acidificación.

De igual manera tras la aplicación de cada tratamiento de desacidificación seleccionado (DES-1, DES-2 y DES-3) ninguna de las muestras ha presentado variación en el espectro de absorción. En general no se ha detectado ningún cambio significativo tras el envejecimiento en ninguna de las muestras (Figura. 5.6).

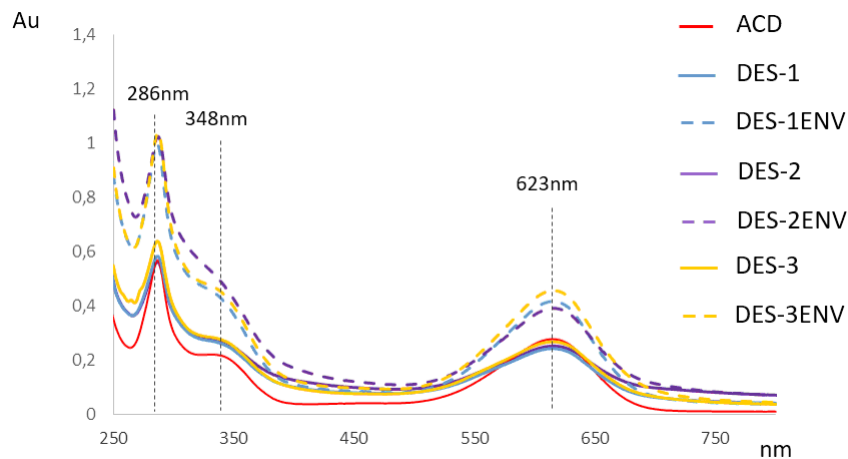


Figura 5.6: Espectros de absorción de la muestra acidificada en comparación con las muestras tras el tratamiento de desacidificación y su posterior envejecimiento.

#### 5.3.4. Estudio por electroforesis capilar de los tratamientos de desacidificación

Los análisis por EC-DAD de las muestras acidificadas no han mostrado en ninguno de los casos ningún cambio.

De igual manera en las muestras tratadas con bicarbonato cálcico (DES-1) y borohidruro sódico (DES-2) no se ha observado la aparición de ningún producto de oxidación.

En el caso del producto comercial Bookkeeper<sup>®</sup> se ha identificado el isatín tras su aplicación manteniéndose después del proceso de envejecimiento (Figura 5.7).

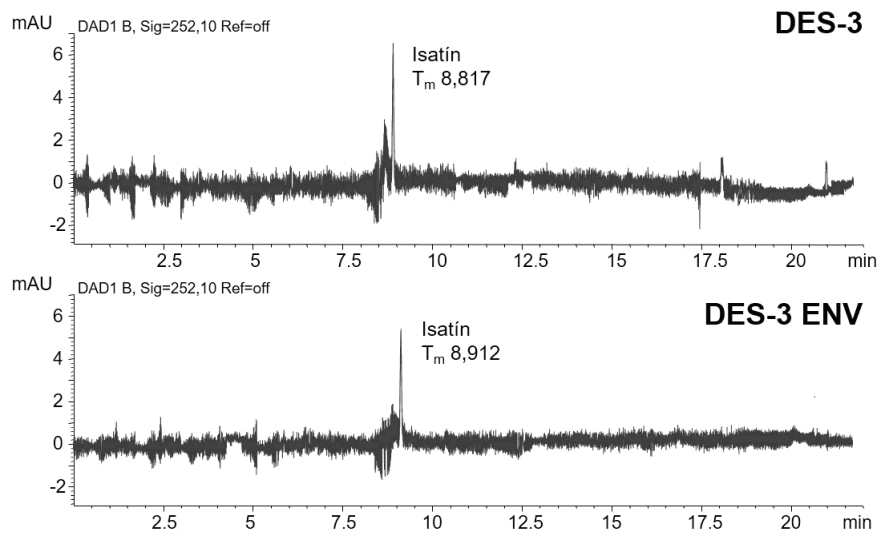


Figura 5.7: Electroferograma de las muestras tratadas con Bookkeeper<sup>®</sup> (DES-3).





## Capítulo 6

# Estudio de tratamientos de adhesión aplicados al azul de índigo sobre documento gráfico.

En este capítulo se ha evaluado la interacción e implicación de distintos tipos de adhesivos empleados en restauración de documento gráfico, en la degradación del colorante azul de índigo. Evaluándolos tras la aplicación de cada uno de ellos así como después del proceso de envejecimiento artificial acelerado.

### **6.1. Empleo de tratamientos de adhesión en documentos gráficos**

El empleo de adhesivos con base acuosa se ha extendido de manera generalizada por todos los talleres de restauración. Si bien, estos materiales pueden tener limitaciones con respecto a adhesivos de carácter sintético muy empleados con anterioridad (años 70), cada vez han ido teniendo más presencia en la restauración de documentos debido a la relativa facilidad de preparación y aplicación junto con otras características que los han hecho sustituyentes notables, como por ejemplo, su alta reversibilidad, la formación de películas flexibles que se mantienen con el tiempo o su estabilidad a corto y largo plazo.

Por esta razón se hace indispensable, ya que la presencia de estos materiales es

obligada a la hora de afrontar problemas de desprendimientos, rasgaduras, etc. . . la evaluación de una selección de adhesivos sobre documentos que contengan el colorante objeto de este estudio, el índigo.

## **6.2. Selección y aplicación de metodologías con adhesivos**

### **6.2.1. Materiales para el estudio de los tratamientos de adhesión**

Existen una gran variedad de adhesivos empleados en diferentes etapas de la restauración de un documento. Para este estudio se ha propuesto una selección de 5 de ellos de origen natural (animal y vegetal) y de origen semisintético (éteres de celulosa). Se han descartado los adhesivos sintéticos ya que son empleados preferentemente para propósitos puntuales en los que los adhesivos anteriores no resultan lo suficientemente competentes o como último recurso (Tabla 6.1).

SELECCIÓN DE ADHESIVOS		VENTAJAS	INCONVENIENTES
ORIGEN NATURAL			
VEGETAL	Almidón de trigo	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Alta reversibilidad</li> <li>&gt;Elevada 'fuerza de unión'</li> <li>&gt;Económico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Susceptible de ataque biológico</li> <li>&gt; Rápida descomposición</li> <li>&gt;Elevada viscosidad</li> </ul>
	Alga <i>Fu-Nori</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Alta reversibilidad</li> <li>&gt;Aplicación fácil debido a su baja viscosidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Susceptible de ataque biológico</li> <li>&gt;Ligera coloración amarilla</li> <li>&gt;Rápida descomposición</li> </ul>
ANIMAL	Gelatina de esturión	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Alta reversibilidad</li> <li>&gt;Fuerza de unión débil</li> <li>&gt;Idónea para zonas delicadas y porosas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Susceptible de ataque biológico</li> <li>&gt;Rápida descomposición</li> </ul>
ORIGEN SEMISINTÉTICO			
Metilcelulosa (MC)		<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;No es atacada por microorganismos</li> <li>&gt;Altamente estable</li> <li>&gt;Se puede conservar refrigerada</li> <li>&gt;Reversibilidad aceptable</li> <li>&gt;Soluble en disolventes no acuosos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Soluble en agua</li> <li>&gt;Bajo poder de adhesión</li> <li>&gt;En grandes concentraciones produce brillos en superficie</li> </ul>
Klucel©G (HPC)		<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;No es atacada por microorganismos</li> <li>&gt;Altamente estable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt;Soluble en alcohol</li> <li>&gt;Bajo poder de adhesión</li> </ul>

Tabla 6.1: Selección de adhesivos empleados para este estudio.

El soporte empleado para la elaboración de las muestras ha sido papel de restauración Zairei realizado con una mezcla de fibras japonesas de gampi, kozo y mitsumata (Figura 6.1).



Figura 6.1: Procedencia de las fibras que componen el papel Zairei.

### 6.2.2. Modo de aplicación y preparación de probetas

Para la evaluación de los diferentes tipos de adhesivos seleccionados se han preparado 5 muestras de 4 x 23 cm de índigo aglutinado con goma arábica (IND+GA) y 5 muestras de igual tamaño para los blancos o muestras sin colorear (BL).

Para la realización del adhesivo vegetal con almidón de trigo la proporción que se ha empleado ha sido de 150 g de almidón para 1l de agua [Crespo, 2013]. Se ha mezclado el almidón en una parte de agua fría y posteriormente se le ha añadido el resto de agua caliente. Se ha removido de manera constante hasta alcanzar una temperatura entre los 80 - 85 °C al baño maría. Una vez alcanzada una textura gelatinosa se mantuvo durante otros 10 min sin para de remover.

El adhesivo a base de alga Fu-Nori (Kremer-Pigmente) se ha preparado con una concentración de 6 g en 200 ml de agua destilada previo enjuague del alga en agua durante 15 min [Evans, 1984 y Robles, 2014]. En primer lugar se ha dejado el alga en remojo durante 12 h, transcurrido ese tiempo se calentó la mezcla al baño maría a una temperatura nunca superior de 60 °C (50 - 55 °C) durante 1 hora removiendo periódicamente. Después se ha filtrado y dejado enfriar a temperatura

ambiente antes de aplicar el adhesivo (Figura 6.2).



Figura 6.2: Alga Fu-Nori.

La gelatina de esturión (Kremer- Pigmente) se ha preparado a una concentración del 2% colocándola en agua desmineralizada durante 8 h para su hidratación [Haupt, 1990 y Giannini, 2008]. Se ha disuelto por completo aplicando calor a una temperatura no mayor de 60 °C (50 - 55 °C) removiéndola durante 1 h. Finalmente el adhesivo se ha filtrado para evitar impurezas (Figura 6.3).

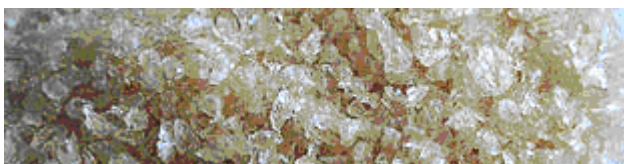


Figura 6.3: Escamas de gelatina de esturión.

El adhesivo de metilcelulosa se ha preparado a una concentración del 2% en agua [Muñoz, 2010 y Matteini, 2001]. Para ello se ha calentado una tercera parte del agua a 90°C y se le ha vertido el adhesivo, removiéndolo con una varilla de vidrio hasta su total disolución, resultando una disolución viscosa y ligeramente espumosa. Después se han añadido las otras dos partes de agua empleando el agitador magnético hasta homogeneizar la mezcla.

El adhesivo Klucel®G o hidroxipropilcelulosa (HPC) se ha preparado a una concentración del 2% en isopropanol [Tacón, 2003], para ello se le ha añadido lentamente el adhesivo al alcohol usando el agitador magnético hasta lograr una disolución transparente.

Tras la preparación de los adhesivos se ha procedido a su aplicación sobre las muestras IND+GA y BL en forma de capa delgada con un solo movimiento

mediante un pincel de pelo suave (Figura 6.4).

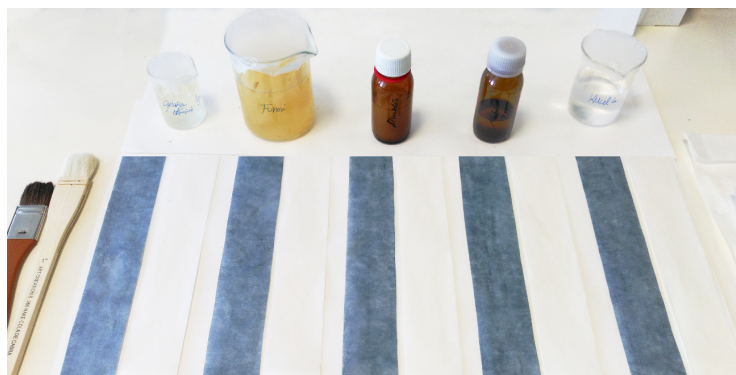


Figura 6.4: Muestras y adhesivos.

Después de aplicar cada uno de los adhesivos seleccionados y una vez completamente secas las muestras se ha procedido al envejecimiento artificial acelerado para observar los posibles cambios en el colorante (Figura 6.5).

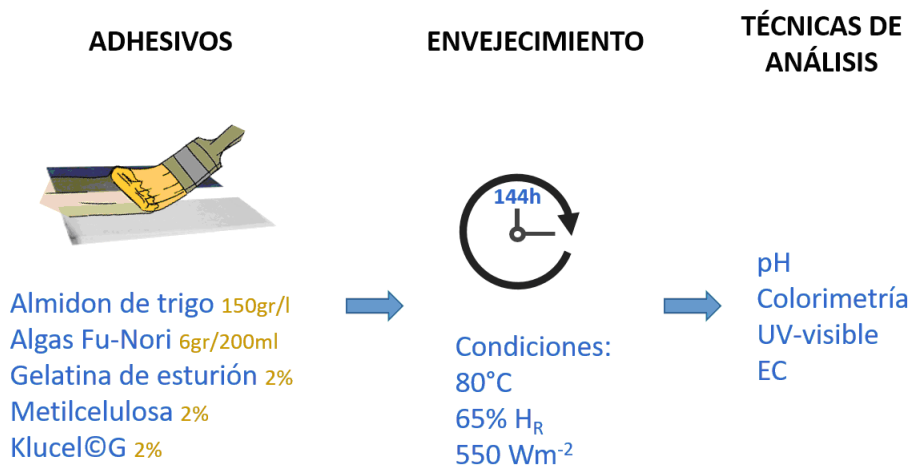


Figura 6.5: Esquema de los tratamientos con adhesivos.

### 6.3. Resultados y discusión de los tratamientos de adhesión

Para la valoración de la interacción de los adhesivos seleccionados con colorante índigo se han realizado análisis de las muestras antes de la aplicación (muestras REF), tras la aplicación de los diferentes adhesivos: almidón de trigo (muestras ADH-1), algas Fu-Nori (muestras ADH-2), gelatina de esturión (muestras ADH-3), metilcelulosa (muestras ADH-4) y Klucel©G (muestras ADH-5); y después del envejecimiento artificial (Muestras ENV) (Tabla 6.2).


MUESTRAS	TRATAMIENTO	ABREVIATURAS
	Sin tratamiento	REF
	Almidón de trigo	ADH-1
	Algas Fu-Nori	ADH-2
	Gelatina de esturión	ADH-3
	Metilcelulosa	ADH-4
	Klucel©G	ADH-5
	Almidón de trigo envejecido	ADH-1 ENV
	Algas Fu-Nori envejecido	ADH-2 ENV
	Gelatina de esturión envejecido	ADH-3 ENV
	Metilcelulosa envejecido	ADH-4 ENV
	Klucel©G	ADH-5 ENV

Tabla 6.2: Muestras y abreviaturas empleadas para la evaluación de adhesivos.

### 6.3.1. Estudio de pH de los tratamientos de adhesivos

Todas las muestras tanto BL como IND+GA presentan tras la aplicación de cada uno de los adhesivos un pequeño aumento del pH. En el caso de las muestras BL las diferencias de pH son ligeramente mayores pero todas ellas son equiparables con las muestras coloreadas (IND+GA) por lo que se puede afirmar que en la capa pictórica protege, permitiendo menos variaciones de pH, de la acidez que puede producirse sólo sobre el papel.

La mayor variación registrada se ha encontrado en el tratamiento ADH-2 (pH 5,3) con una variación de  $\Delta\text{pH}$  0,5 (Tabla 6.3).

		<b>REF</b>	<b>ADH-1</b>	<b>ADH-2</b>	<b>ADH-3</b>	<b>ADH-4</b>	<b>ADH-5</b>
	<b>BL</b>	5,2	5,3	6,1	5,1	5,5	5,4
	<b>IND+GA</b>	4,8	5,1	5,3	5,0	5,2	5,0
<b>ENV 144 h</b>	<b>BL</b>	5,0	5,2	5,5	5,0	5,3	5,1
	<b>IND+GA</b>	4,3	4,8	4,9	4,7	4,8	4,8

Tabla 6.3: Valores de pH tras la aplicación de los adhesivos seleccionados (DSR 0,2).

Tras el proceso de envejecimiento artificial acelerado todas las muestras tendieron a acidificarse (Tabla. 6.3), disminuyendo los valores de pH. En general, todas las muestras volvieron a los valores iniciales de pH, registrando el valor más bajo la muestra ADH-3 ENV (pH 4.7) y el valor más alto ADH-2 ENV (pH 4.9). Situando la mayor variación de pH entre las muestras ADH-2 ENV y ADH-4 ENV ambas con  $\Delta\text{pH}$  -0,4.

El comportamiento general de las muestras ha sido ejemplar para este estudio ya que no existen grandes diferencias de pH ni tras la aplicación de los tratamientos ni después del envejecimiento.



### 6.3.2. Estudio colorimétrico de los tratamientos de adhesión

Todas las muestras tras la aplicación de los tratamientos han tendido a un oscurecimiento generalizado siendo la que mayores variaciones de  $L^*$  ha registrado con respecto a la muestras de referencia la ADH-1 (Almidón) y la que menos ha variado la ADH-3 (Gelatina). Tras el envejecimiento todas las muestras tendieron a aclararse excepto la muestra ADH-3 que continuó oscureciéndose. La muestra que mayor variación ha sufrido de  $L^*$  corresponde a ADH-1 (Figura 6.6).

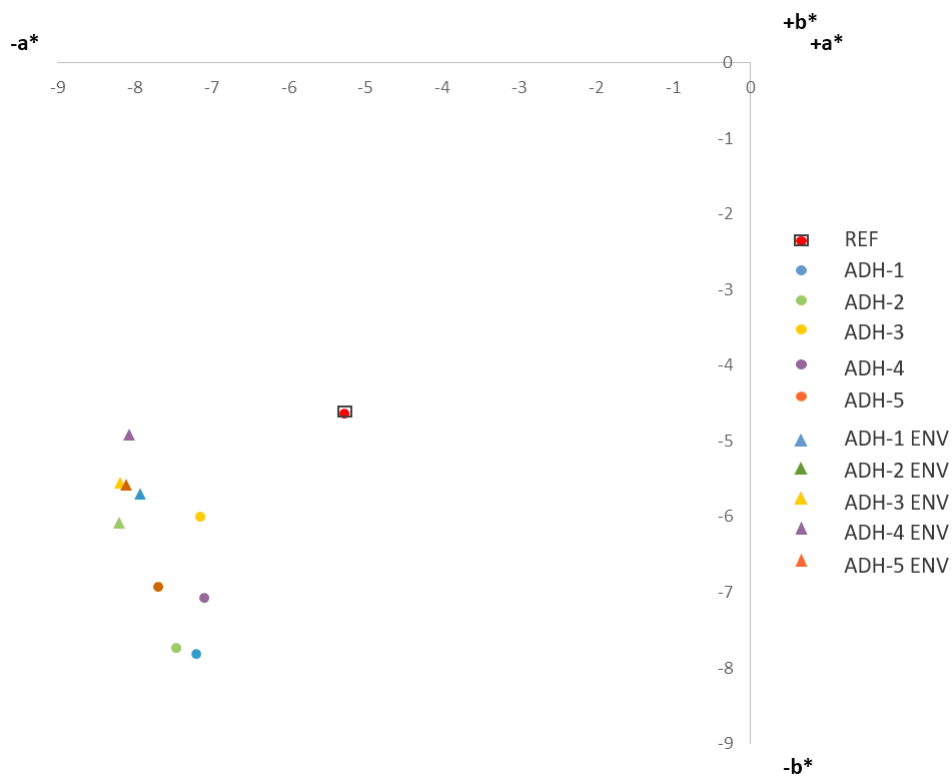


Figura 6.6: Valores de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  CIELAB de las muestras tratadas con adhesivos.

Tras la aplicación de los tratamientos todas las muestras tienden a intensificarse, la menor diferencia de intensidad o croma con respecto a la muestra de referencia (la que menos se intensifica) es la tratada con gelatina y la que más diferencia de croma presenta (más se intensifica) es la tratada con el alga Fu-Nori.

Tras el envejecimiento todas las muestras han tendido a perder intensidad, excepto la muestra ADH-3 ENV (Gelatina) que ha ganado intensidad ( $\Delta C^*_{ab}$  0,5). La muestra que más intensidad ha perdido es la muestra ADH-5 ENV (Klucel©G) y la que más intensidad pierde tras el envejecimiento es la muestra ADH-1 ENV (Almidón) (Figura 6.7).

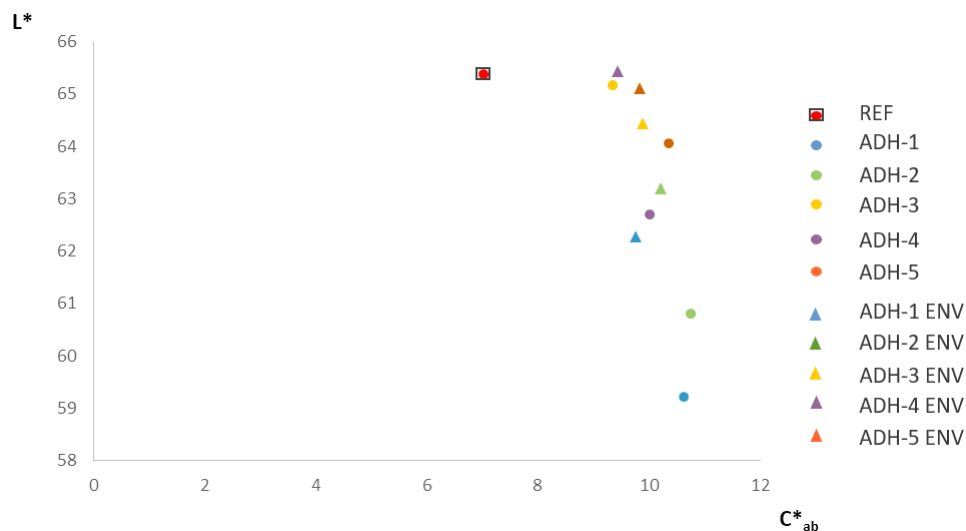


Figura 6.7: Valores de claridad  $L^*$  y croma  $C^*_{ab}$  CIELAB de las muestras tratadas con adhesivos.

Las mayores variaciones tonales se han registrado después del envejecimiento, en las muestras tratadas con ADH-4 ENV (metilcelulosa) (Figura 6.8). Las muestras que han resultado más estables, durante todo el experimento, corresponden a las tratadas con gelatina de esturión ADH-3/ADH-3 ENV.

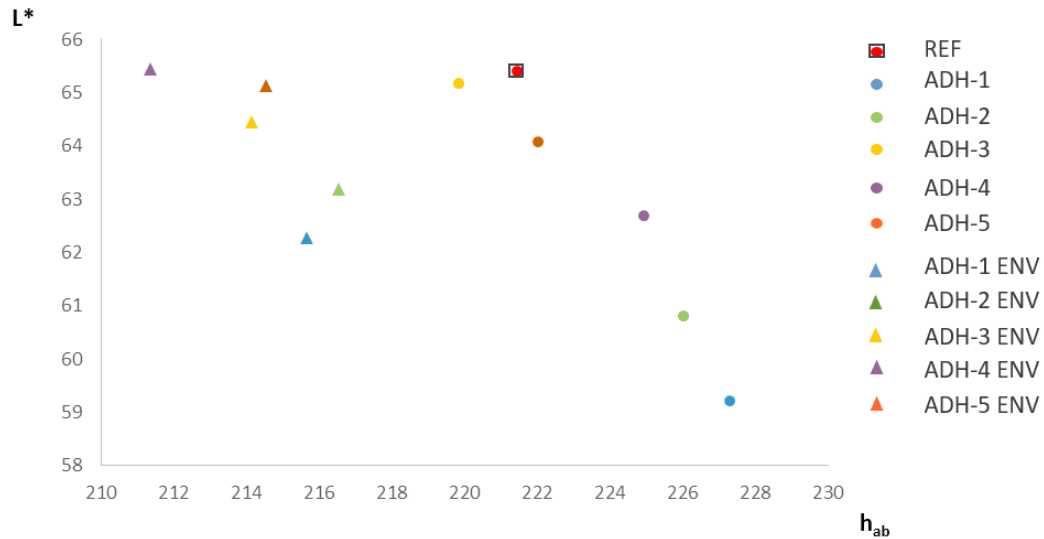


Figura 6.8: Valores de claridad  $L^*$  y ángulo de tono  $h_{ab}$  CIELAB de las muestras tratadas con adhesivos.

### 6.3.3. Estudio por espectrofotometría UV-vis de los tratamientos de adhesión

Tras la aplicación de los tratamientos y su posterior envejecimiento no se ha registrado ninguna variación en los máximos de absorbancia de ninguna de las muestras manteniéndose en todos los casos (Figuras 6.9, 6.10, 6.11, 6.12 y 6.13).

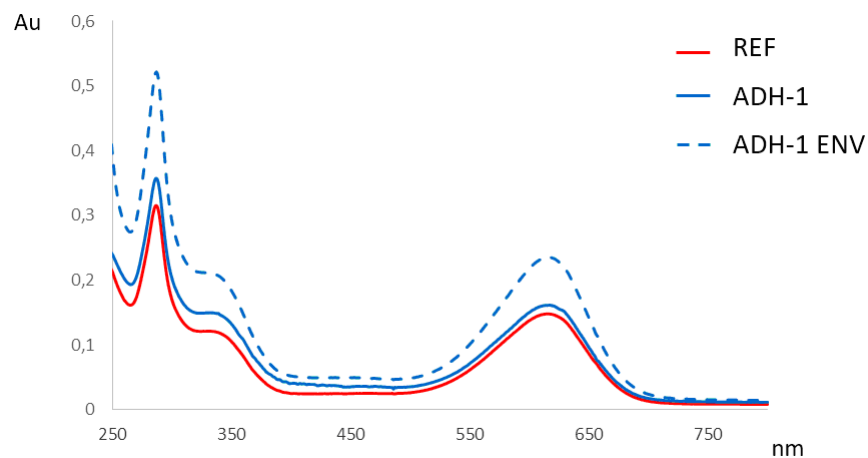


Figura 6.9: Espectrofotometría de las muestras tratadas con almidón de trigo.

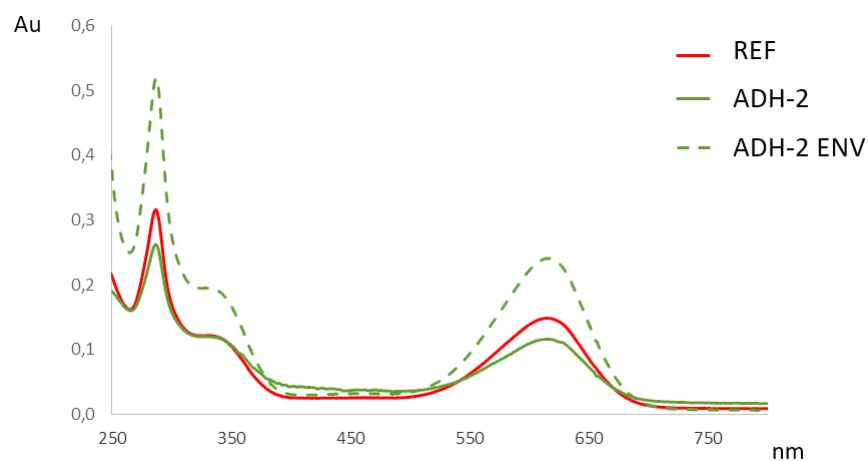


Figura 6.10: Espectrofotometría de las muestras tratadas con el alga Fu-Nori.

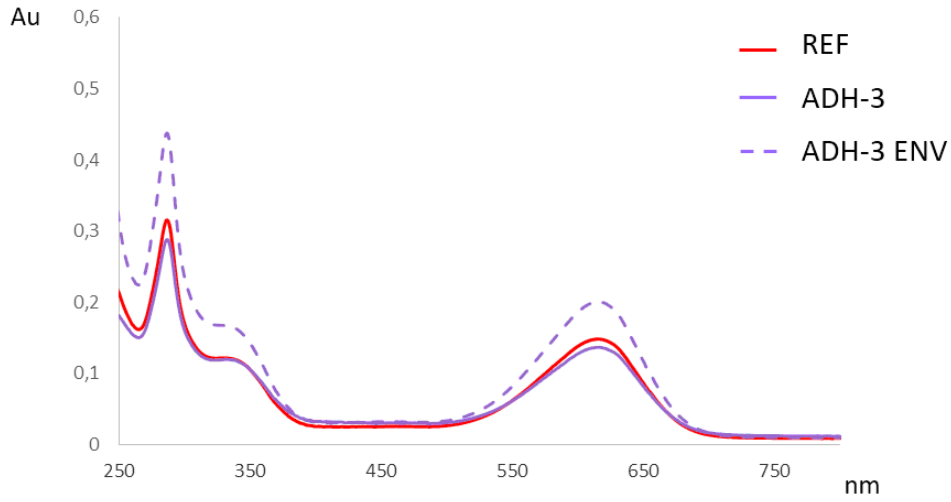


Figura 6.11: Espectrofotometría de las muestras tratadas con gelatina de esturión.

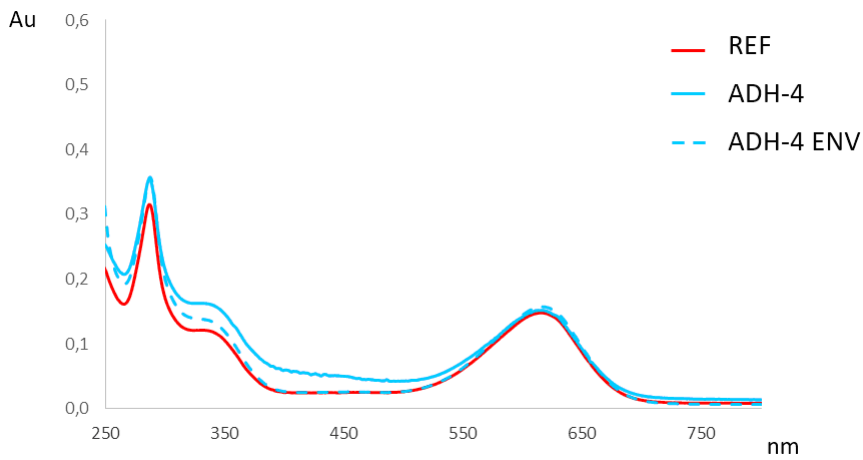


Figura 6.12: Espectrofotometría de las muestras tratadas con metilcelulosa.

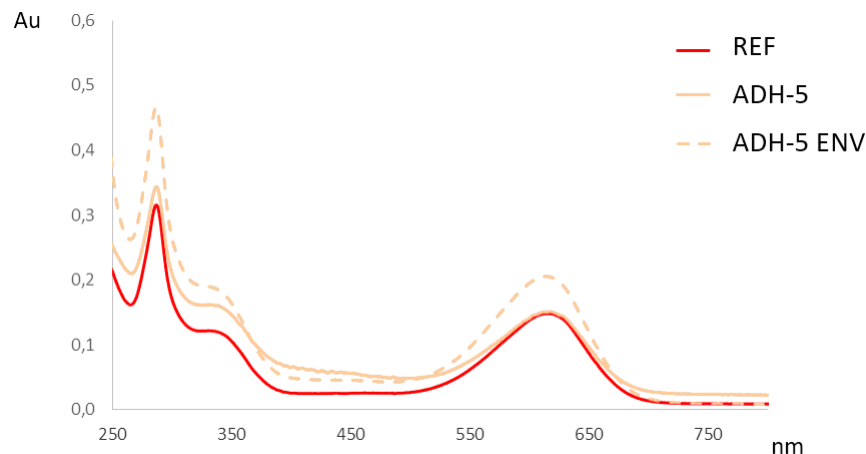


Figura 6.13: Espectrofotometría de las muestras tratadas con el producto comercial Klucel©G.

#### 6.3.4. Estudio por electroforesis capilar de los tratamientos de adhesión

Los análisis por EC-DAD no han mostrado a lo largo del experimento ningún cambio en la composición del colorante para ninguno de los casos. Por lo que no existen modificaciones significativas ni tras la aplicación de cada uno de los tratamientos ni tras el proceso de envejecimiento acelerado. De nuevo el comportamiento de los adhesivos se ha mostrado modélico evitando en este caso la aparición de nuevas sustancias de degradación tras su exposición a elevada temperatura, humedad y radiaciones lumínicas (Figura 6.14).

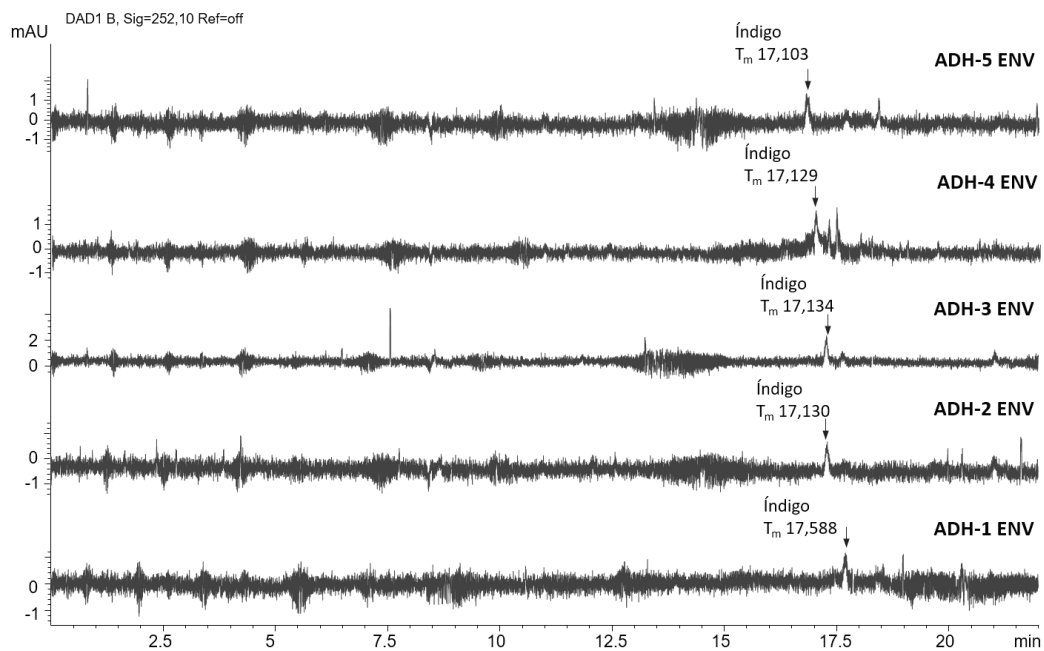


Figura 6.14: Electroferograma de las muestras tratadas con todos los adhesivos tras el envejecimiento artificial.





## Capítulo 7

# Comportamiento del azul de índigo frente a fijativos.

En este capítulo se presenta la evaluación sobre la interacción e implicación del fijativo ciclododecano en la degradación del colorante azul de índigo, tras su aplicación y después del proceso de envejecimiento artificial acelerado.

### **7.1. Empleo del tratamiento fijativo con ciclododecano en documentos gráficos**

Con el fin de solventar la disolución, total o parcial, del colorante durante la aplicación de diferentes tratamientos de restauración y/o conservación que incluyan un elemento capaz de disolverlo, se ha seleccionado el ciclododecano como agente de tipo volátil de consolidación, protección e impermeabilización para la realización de una evaluación sobre la repercusión de su empleo en presencia de documentos con contenido de índigo.

Su selección se ha realizado debido a sus muchas aplicaciones en conservación y restauración [Bagan, 2008] y por su capacidad para consolidar y fijar estratos de forma temporal y principal cualidad de reversibilidad por sublimación.

## 7.2. Selección y aplicación de metodologías de fijación

### 7.2.1. Materiales para el estudio del tratamiento de fijación

El ciclodecano es un sólido cristalino, de la familia de las parafinas que a temperatura ambiente es capaz de cambiar de estado sólido a gaseoso sin pasar por el estado líquido, sublimación (Tabla 7.1).

VENTAJAS	INCONVENIENTES
> Insoluble en solventes polares (Agua, acetona, etanol...)	> Soluble en compuestos apolares (WhiteSpirit, éter de petróleo...)
> Impermeabilización	> Control de impregnación del producto
> Diferentes métodos de aplicación	> Dificultad de aplicación en algunas superficies o en elementos reducidos
> Reversibilidad	> No forma capas totalmente homogéneas

Tabla 7.1: Ventajas e inconvenientes del empleo del fijativo ciclodecano [REF tesis de master Jareño 2008 y Ruiz, 2015].

Existen diferentes métodos de aplicación del ciclodecano que lo hacen muy versátil a la hora de su uso. Puede ser aplicado por fundido, en disolución o en spray. Dependiendo del método de empleo el ciclodecano forma una capa compuesta por cristales de color blanquecino más o menos homogénea dependiendo de varios factores como el disolvente, el soporte donde se aplica y la temperatura ambiente. Por otro lado, la reversibilidad total o sublimado completo del ciclodecano depende directamente de factores como el grosor de la capa, los aditivos que pueda contener, la temperatura o la ventilación [Muñoz, 2006].

### 7.2.2. Modo de aplicación y preparación de probetas

Para este experimento se ha seleccionado la aplicación en spray debido a la comodidad y rapidez del método ya que puede aplicarse de manera directa sobre cualquier superficie. Este ha sido un producto comercial, procedente de CTS Productos y Equipos de Conservación, en forma de bote de aerosol de 400ml (Figura 7.1).

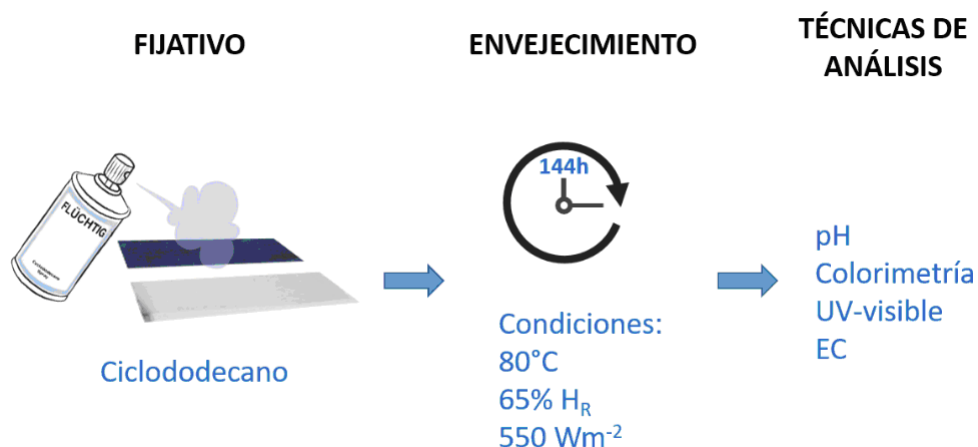


Figura 7.1: Esquema del tratamiento con ciclododecano.

La aplicación en spray se ha realizado en muestras de papel tanto de índigo aglutinado con goma arábica como muestras blanco, ambas de 5 x 20 cm. El producto se ha aplicado en campana extractora a una distancia aproximada de 3 a 4 cm de distancia [Bagan, 2008] que asegure la compacticidad y homogeneidad del producto. El acabado es una capa de color blanquecino y de aspecto pulverulento (Figura 7.2).

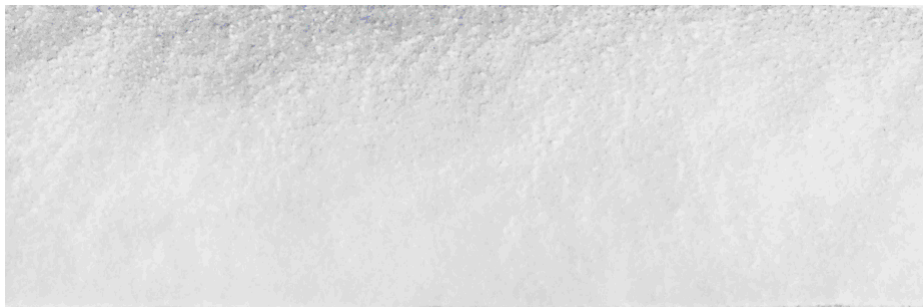


Figura 7.2: Muestra de índigo sobre papel tras la aplicación de ciclododecano en spray.

Según la bibliografía consultada, el tiempo medio de sublimación a 20 °C se encuentra entre 30 y 33 días, debido al desconocimiento acerca de la proporción de disolvente aplicado (porcentaje de propano y butano soltado por el propulsor de la boquilla) se ha esperado durante 50 días antes de proceder al envejecimiento para asegurar la sublimación al completo del producto.

Tras la sublimación del ciclododecano se ha procedido al envejecimiento artificial acelerado con el fin de observar los posibles cambios en el colorante.

### 7.3. Resultados y discusión del tratamiento de fijación

La valoración del efecto que puede tener la aplicación de este fijativo temporal en la conservación del índigo se ha llevado acabo realizando análisis de las muestras antes de la aplicación del tratamiento (muestras REF) tras la aplicación y una vez sublimado el producto (muestras FIJ) y tras el envejecimiento artificial (muestras FIJ ENV) (Tabla 7.2).

<b>MUESTRAS</b>	<b>TRATAMIENTO</b>	<b>ABREVIATURA</b>
	Sin tratar	REF
	Ciclododecano en spray	FIJ
	Ciclododecano en spray envejecido	FIJ ENV

Tabla 7.2: Muestras y abreviaturas empleadas para la evaluación del ciclododecano.

### 7.3.1. Estudio de pH del tratamiento de fijación

Tras la aplicación y sublimación del ciclododecano las muestras no presentaron variaciones de pH (Tabla 7.3), de igual manera no se aprecia ningún cambio tras el proceso de envejecimiento.

	<b>REF</b>	<b>FIJ</b>	<b>FIJ ENV</b>
<b>BL</b>	5,2	5,0	4,8
<b>IND +GA</b>	4,8	4,8	4,7

Tabla 7.3: Medidas de pH de las muestras tras la aplicación del tratamiento y después del proceso de envejecimiento.

### 7.3.2. Estudio colorimétrico del tratamiento de fijación

Tras la aplicación y sublimación del fijativo las muestras apenas sufrieron cambios de cromaticidad aunque tendieron ligeramente hacia el verde (Figura 7.3). Con respecto a la claridad las muestras tendieron a oscurecerse ligeramente tras la aplicación y sublimación del ciclododecano y se aclararon tras el envejecimiento

acelerado (Figura 7.4).

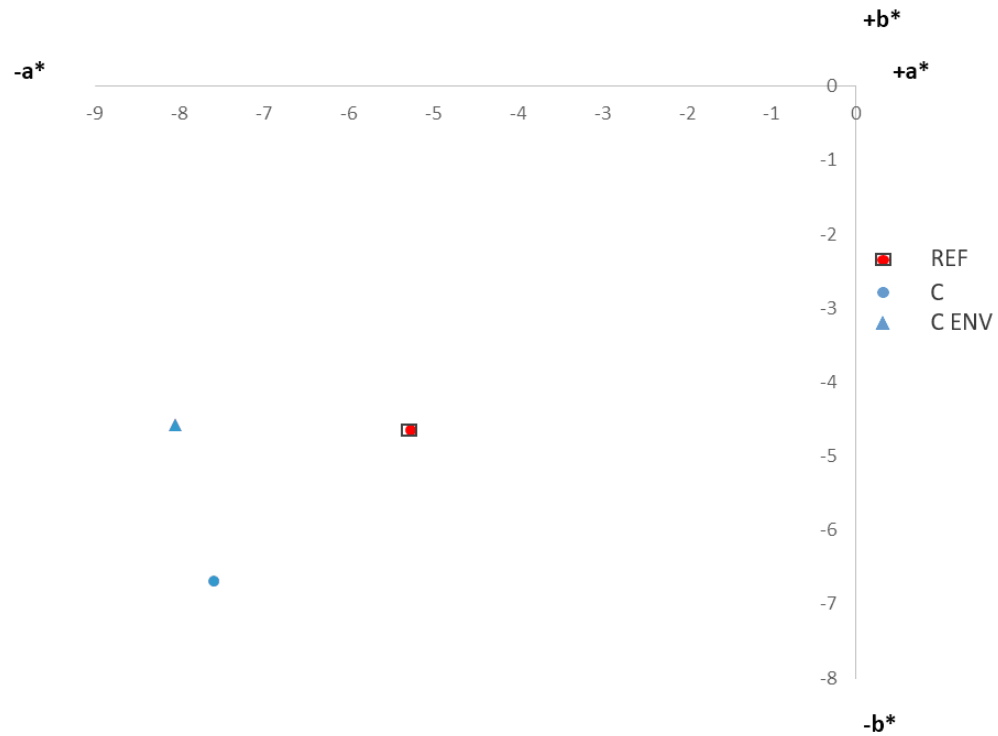


Figura 7.3: Valores de las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  CIELAB de las muestras tratadas con ciclododecano.

También cabe decir que las muestras ganaron en intensidad ( $C^*_{ab}$ ) durante todo el proceso de aplicación y sublimación del ciclododecano registrando muy poca variación tras el envejecimiento (Figura 7.4).

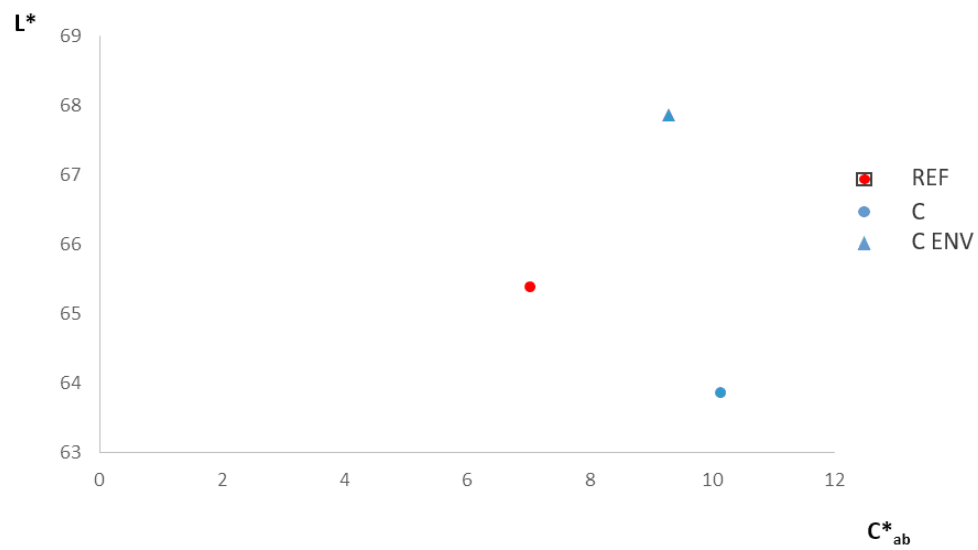


Figura 7.4: Valores de claridad  $L^*$  y croma  $C^*_{ab}$  CIELAB de las muestras tratadas con ciclododecano.

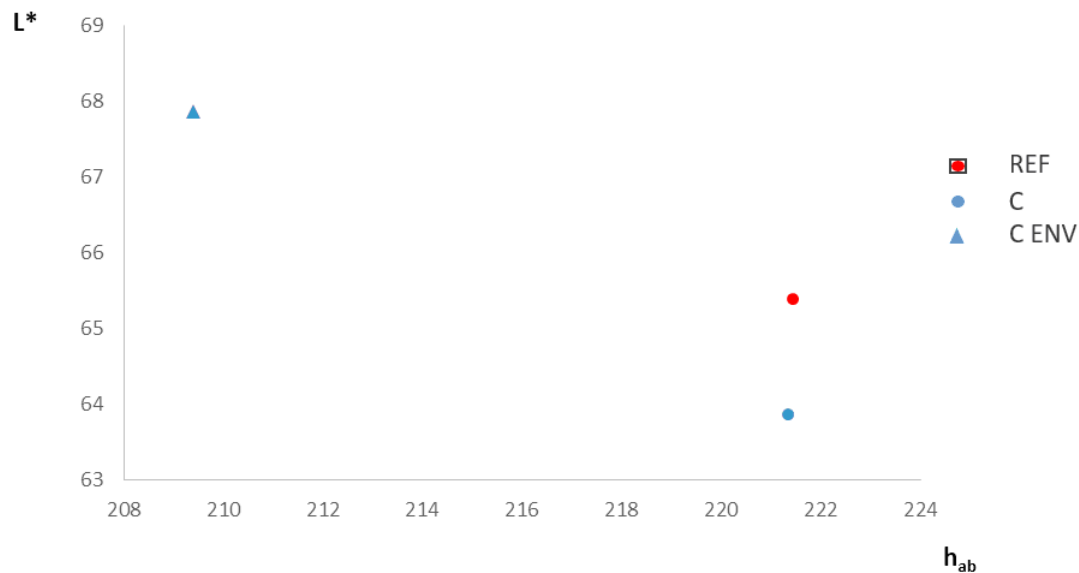


Figura 7.5: Valores de claridad  $L^*$  y ángulo de tono  $h_{ab}$  CIELAB de las muestras tratadas con ciclododecano.

Las variaciones cromáticas registradas no son relevantes en ninguna de las muestras, se ha registrado la mayor variabilidad en el parámetro de la claridad, aunque tampoco resulta excesivamente destacable.

### 7.3.3. Estudio por espectrofotometría UV-vis del tratamiento de fijación

El estudio de absorbancia de las muestras no ha registrado ninguna variación manteniéndose durante todo el experimento los máximos de absorbancia característicos del índigo como puede observarse en la figura 7.6.



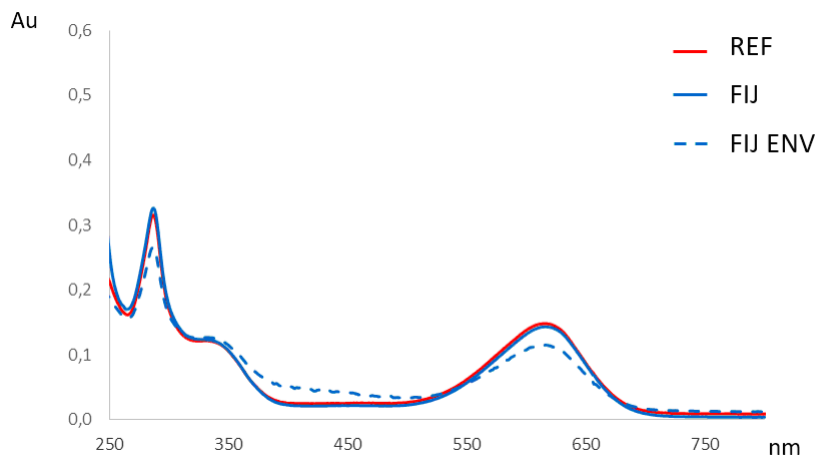


Figura 7.6: Espectrofotometría de las muestras tratadas con ciclododecano.

#### 7.3.4. Estudio por electroforesis capilar del tratamiento de fijación

El estudio por EC-DAD no ha añadido ninguna información más, ya que tanto tras el tratamiento y sublimación como después del proceso de envejecimiento las muestras tratadas con ciclododecano no muestran cambios aparentes de composición, no registrando ningún dato importante en los análisis realizados (Figura 7.7).

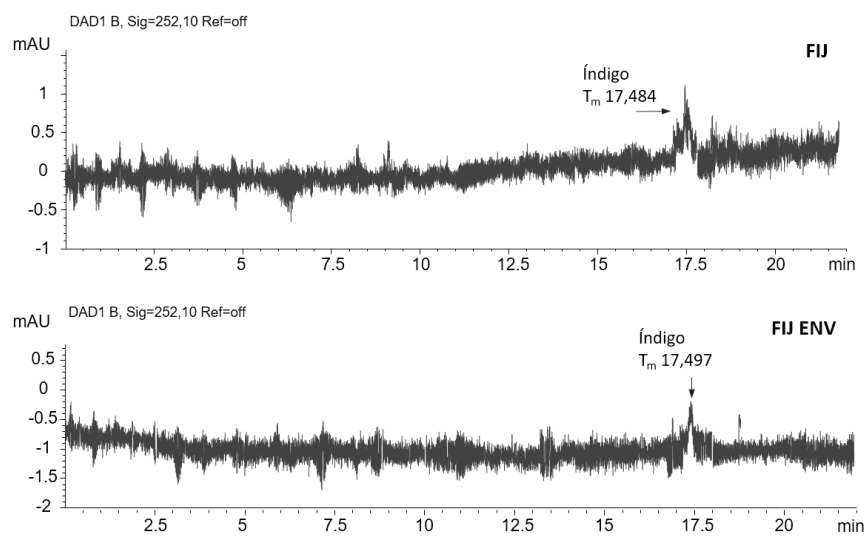


Figura 7.7: Electroferograma de las muestras tratadas con ciclodecano.

Parte IV

APLICACIÓN SOBRE  
MUESTRAS HISTÓRICAS



En esta parte se muestran los resultados obtenidos en la aplicación de los métodos analíticos propuestos para la identificación del azul de índigo y/o sus componentes de degradación en muestras históricas de documentos gráficos en papel y en textil comprendidas entre los siglos XI y XIX (Figura 7.8).

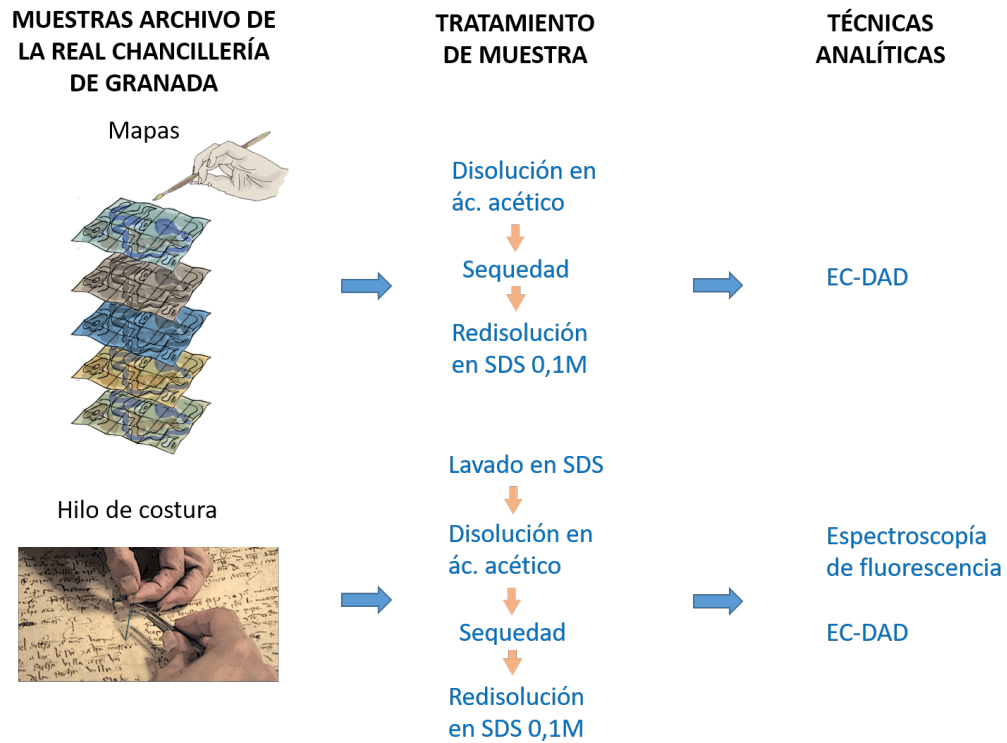


Figura 7.8: Esquema ilustrativo correspondiente a la toma de las muestras históricas, tratamiento y posterior identificación de índigo.



## Capítulo 8

# Identificación del azul de índigo en los fondos del Archivo de la Real Chancillería de Granada.

En este capítulo se presenta una breve descripción del Archivo de la Real Chancillería de Granada y de los fondos estudiados. Así mismo se muestran los resultados de identificación del colorante azul de índigo en una selección de los documentos gráficos realizados en papel de la colección de “Dibujos, Mapas y Planos de la Real Chancillería de Granada” (s. XVI-XIX) y en una muestra textil del documento “El Registro Notarial de Torres” (s. XI), todos ellos custodiados en el Archivo de la Real Chancillería de Granada (España).

Debido a la importancia de la conservación y restauración para la perdurabilidad de nuestro patrimonio se hace necesario profundizar sobre los materiales y técnicas empleadas en la creación del patrimonio documental.

El índigo, como se ha recogido con anterioridad en el apartado de introducción, ha sido habitualmente empleado como colorante o pigmento único (sin mezclas) y también en tintas de escritura para matizar y así dar mayor valor tonal o poder cubriente a la tinta. Debido a su naturaleza, este colorante es, al igual que los colorantes de origen orgánico, fotosensible y susceptible a alteraciones tonales y de composición que lo hacen soluble. Es por esta razón por la que se hace imprescindible su identificación en la colección.

## Archivo de la Real Chancillería de Granada

El Archivo de la Real Chancillería de Granada nace en el año 1494 en el momento en el que se dota al Alto Tribunal de organización y funciones. Estuvo situado desde 1505 en el Palacio de la Chancillería de Granada, ubicado actualmente en Plaza Nueva. En 1963 el Archivo se trasladó a la Casa del Padre Suarez que desde el año 2000 se estuvo rehabilitando para la adaptación, organización y modernización de las instalaciones y servicios. El edificio rehabilitado en su totalidad fue inaugurado en 2005.

La Real Chancillería de Granada conocida como “Real Audiencia de Chancillería de Granada” (1494-1835) fue constituida por los Reyes Católicos, Isabel I de Castilla y Fernando II de Aragón, como el Tribunal Superior de Justicia en un proceso de especialización de la administración. Funcionaba como tribunal de apelación de las distintas jurisdicciones dentro del territorio comprendido en las cinco leguas alrededor de su ubicación y en todas las localidades situadas al sur del río Tajo. Por ello los fondos y colecciones contenidas en el Archivo están formados por documentación judicial generada por casos de corte, pleitos civiles y criminales, de hidalguías, alcabalas<sup>1</sup> y tercias<sup>2</sup>, así como de pleitos procedentes de la jurisdicción eclesiástica. Todos ellos provenientes de la Real Audiencia Territorial y Provincial de Granada (instaurada en 1834) y otros tribunales inferiores de jurisdicciones ordinarias y especiales.

El Archivo de la Real Chancillería de Granada contiene archivos y valiosos documentos históricos que proporcionan información relevante sobre una gran variedad de aspectos tales como leyes jurídicas, fechas, economía, sociedad o religión. Este vasto patrimonio documental de Andalucía le otorga la categoría de Archivo Histórico dentro del sistema de archivos judiciales [Enríquez y Marín, 2001].

---

<sup>1</sup>Tributo o impuesto del tanto por ciento que pagaba al fisco o tesoro público el vendedor en el contrato de compraventa y ambos contratantes en el de permuta.

<sup>2</sup>Los dos novenos que de todos los diezmos eclesiásticos se deducían para S.M. el Rey.



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

La colección sobre la que se ha realizado la identificación del colorante objeto de este estudio pertenece a la institución conocida como la Real Audiencia y Chancillería de Granada (1494-1835). Cada documento de esta colección constituye una prueba testifical y fueron empleados en litigios supervisados por jueces. Los autores de estos documentos o peritos pintores fueron personas escogidas por sus habilidades y conocimientos en la materia tales como maestros de arquitectura, albañilería, cantería, personas del arte de la pintura o agrimensores, por lo que la calidad artística de las ejecuciones varía considerablemente entre unos documentos y otros (Figura 8.1) [Gómez, 1997].



Figura 8.1: Detalle de las firmas de autoría halladas en el mapa nº 70 de la “Colección de Dibujos, Mapas y Planos del Archivo de la Real Chancillería de Granada”.

La colección está compuesta hasta hoy en día por 143 documentos fechados entre los siglos XVI y XIX, ya que poco a poco se van incorporando otros documentos similares durante los procesos constantes de revisión, limpieza y catalogación del Archivo. Estas piezas se caracterizan por ser bastante heterogéneas tanto en formato, soporte, como técnica gráfico-plástica con la que se realizó. De manera general están realizados sobre soporte celulósico aunque hay ejemplares realizados en tela o pergamino dibujados y pintados a mano en su mayoría. En toda la colección se encuentra una descripción codificada en números y letras de las propiedades, zonas geográficas y posesiones. Algunas incluyen curiosos detalles de edificación (Figura 8.2).

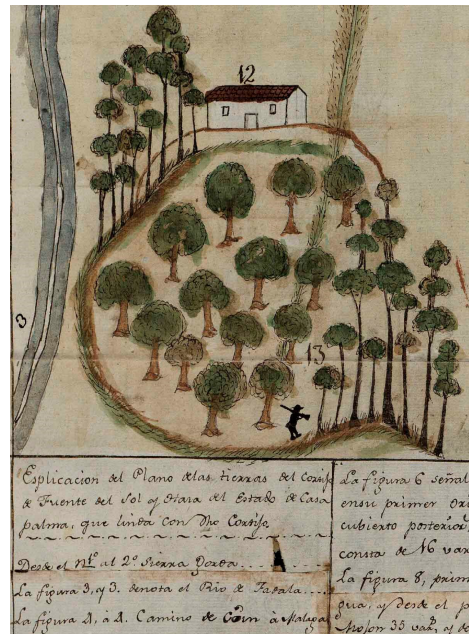


Figura 8.2: Detalle del sistema de codificación numérica perteneciente al mapa nº 116 de la colección de “Dibujos, Planos y Mapas de la Real Chancillería de Granada”.

Con respecto al estado de conservación existen diferentes factores por los que se han visto afectados los fondos de esta colección. Por un lado, debido a los traslados sufridos de un edificio a otro así como a los desastres acaecidos<sup>3</sup> y condiciones poco favorables en las que se tuvieron almacenados, el estado de estos fondos es parcialmente bueno aunque hay un grupo de documentos donde se advierten a simple vista grandes pérdidas y fragmentaciones. Asimismo, estos documentos también se han visto afectados por el uso que se hacía de ellos, ya que iban cosidos a los expedientes judiciales y se adaptaban al formato de estos. Por lo que el plegado y los cortes que tenían han afectado al estado del soporte y de las tintas y pigmentos que sustentaban [Torres, 1999 y López-Montes, 2006]. Igualmente debido

<sup>3</sup>Las crecidas más dañinas del río Darro situado en las cercanías del edificio donde se almacenaban los documentos (Palacio de la Real Chancillería de Granada en Plaza Nueva) de los años 1835 y 1887 produjeron filtraciones e inundaciones en el archivo.

a las dimensiones que presentan algunos de los documentos y a la irregularidad de los diferentes pliegos de papel que los conforman existen manchas, cercos, tensiones y acumulación de suciedad generada por el empleo por parte de los propios autores, de adhesivos en cantidades excesivas. También se encuentran alteraciones por oxidación del soporte a causa del empleo de tintas metaloácidas en algunos ejemplares que presentan quemaduras y perforaciones. También, y debido al uso, de manera general todos ellos muestran un claro desgaste en el perímetro.

Por último, algunas de las afectaciones se han ocasionado por las intervenciones de restauración en algunos documentos, tales como malas laminaciones o el empleo de adhesivos inadecuados que han producido manchas, alabeos y pliegues. Aun así, en cierto modo, estas intervenciones han permitido la permanencia de fragmentos que de otra manera se hubiesen perdido.

Desde el año 2003 se crearon varias campañas de intervención de la colección para conservarla en condiciones aceptables y detener sus principales deterioros. Se realizaron labores de conservación y restauración, se montaron en carpetas de cartón neutro calidad museo con un sistema de ventana con passe-par-tout para facilitar su consulta sin necesidad de ser manipulados y además se digitalizaron y recopilaron en una publicación especializada [Torres, 2005].

### 8.1.1. Toma y tratamiento de muestras

Las muestras para la identificación del colorante se han recuperado de la investigación realizada para la Tesis doctoral titulada *Importancia de los componentes del color para la conservación y restauración del documento gráfico. Nuevas metodologías de análisis (2006)* por la Dra. Ana María López Montes, en las que se ha identificado el índigo como componente de tintas tanto azules como de color verde y tierra mediante HPLC-DAD (Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detector de diodos en línea).

La toma de muestras se realizó con un pincel limpio y previamente sumergido en el disolvente adecuado (SDS 0,1 M), extrayendo el color directamente de la obra. Con este tipo de toma de muestra se evitó la extracción del soporte (toma de muestra de tipo mecánico<sup>4</sup>), la abrasión directa (toma de muestra con hisopo<sup>5</sup>),

---

<sup>4</sup>Toma de muestras tradicional realizada mediante el raspado con ayuda de un bisturí o escalpelo.

<sup>5</sup>Toma de muestra por frotación empleando un hisopo empapado de disolvente.

la aparición de manchas o cercos (toma de muestra con adición de disolvente<sup>6</sup>) y contaminación de las muestras.

Las muestras recuperadas para este estudio, se encontraban sin disolver ya que antes de guardarlas se llevaron a sequedad para evitar la degradación de los colorantes, por lo que se disolvieron en unas gotas de ác. acético y de nuevo se llevaron a sequedad para redissolverlas posteriormente en SDS 0,1 M. Debido a la escasa cantidad de muestra se ha evitado filtrarlas y solo se centrifugaron cuando estaban turbias para que las partículas sin disolver quedaran en el fondo del microvial y no pasaran al capilar.

Para su identificación se ha utilizado el método ya empleado por EC-DAD basándose su identificación en los tiempos de migración y el espectro de UV-visible obtenido en el ápice del pico electroforético. Este se ha comparado con los resultados obtenidos en el estudio de identificación correspondiente a la parte II de esta Tesis doctoral.

### 8.1.2. Resultados y discusión

Se han analizado un total de 64 mapas que presentaban coloraciones azules, verdosas y grises, todas ellas susceptibles de contener índigo. Sin embargo solo se ha hallado la presencia inequívoca de este colorante en 5 de los mapas (Tabla. 8.1).

---

<sup>6</sup>Toma de muestra basada en la colocación de una gota de disolvente sobre la superficie a estudiar y su posterior extracción cuando se hay disuelto el colorante.

<b>Nº MAPA</b>	<b>FECHA</b>	<b>LOCALIZACIÓN</b>	<b>COLOR DE LA MUESTRA</b>	<b>PRESENCIA DE ÍNDIGO</b>
69	1754	Almuñécar (Granada)	Tierra	x
			Verde	✓
83	17¿?	Guadix (Granada)	Azul	✓
			Verde	x
			Tierra	x
87	17¿?	Monteagudo (Murcia)	Azul	✓
			Verde	x
			Tierra	✓
116	1804	Alhaurín (Málaga)	Verde	x
			Tierra	✓
136	1784	Pechina (Almería)	Verde	✓

Tabla 8.1: Muestras analizadas por EC-DAD con presencia de índigo.

De las 11 muestras analizadas sólo se ha detectado el colorante azul de índigo y/o sus productos de degradación (dehidroíndigo e isatín) en 6 de ellas que corresponden a 2 muestras de tonalidad azul, 2 de tonalidad verde y 2 de tonalidad tierra.

A continuación se describe cada uno de los mapas en los que se ha encontrado índigo, así como los resultados obtenidos por EC-DAD.

**Mapa nº 69**

Mapa parcial, Almuñécar (Granada) 1754.

Plano del Llano de Almuñécar, orientado de escala indeterminada.

Soporte papel de 57 x 80 cm, realizado con tintas y aguadas.

Pertenece al pleito ARCHGR 2241-2 “Bartolomé García de Atienza con Bernardo de las Rosas sobre un prado”.

Autor desconocido.

Descripción: contiene explicación gráfica de las tierras. Relieve representado por montes representados de perfil. Representación de la hidrografía, vegetación en algunas zonas, red de caminos indicando linderos. Dibuja la torre Sancho y otras edificaciones. En todo el mapa se observan leyendas explicativas sobre las partes del mapa.



Figura 8.3: Mapa nº 69 y ubicación de la toma de muestras.

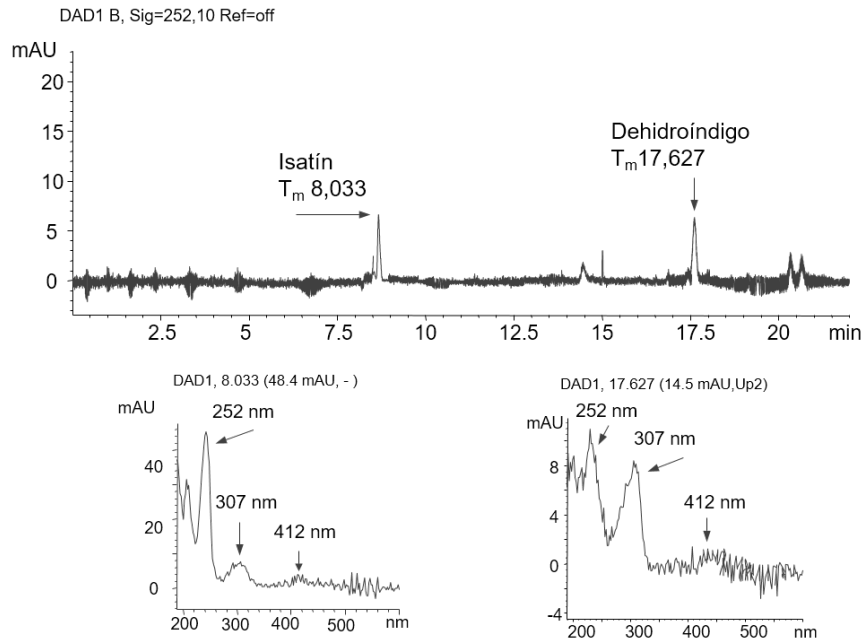


Figura 8.4: Electroferograma de la muestra de tonalidad verde del mapa n<sup>o</sup> 69.



Figura 8.5: Localización de la muestra de tonalidad verde correspondiente con el electroferograma presentado (Mapa n<sup>o</sup> 69).

**Mapa nº 83**

Mapa de Cortijo Fontina, Guadix (Granada) 17 ¿?

Diseño y pitipié del terreno del Cortijo de Fontina entre Guadix, Cúllar, Darro, Píñar e Iznalloz, sin orientar de escala indeterminada.

Soporte papel de 43 x 55 cm, presenta cuadrícula, realizado con tintas y aguadas.

Pertenece al pleito ARCHGR 2277-7 “El Almirante de Aragón con los menores hijos de Antonio Verzosa sobre las tierras del Cortijo de Fontina”

Autor desconocido.

Descripción: relieve representado por montes de perfil. Representación de la hidrografía, vegetación en algunas zonas, red de caminos indicando linderos. Dibuja poblaciones, cortijos, molino, atalaya y cuevas. En todo el mapa se observan codificaciones alfa-numéricas sobre las partes del mapa. En el margen izquierdo explicación de las codificaciones alfa-numéricas.



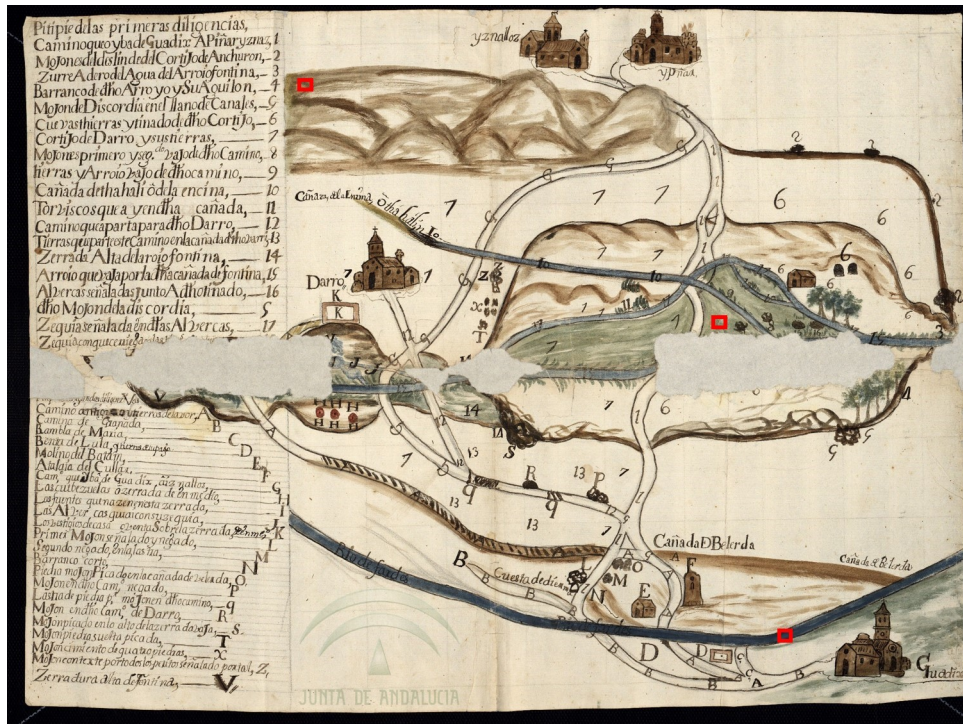
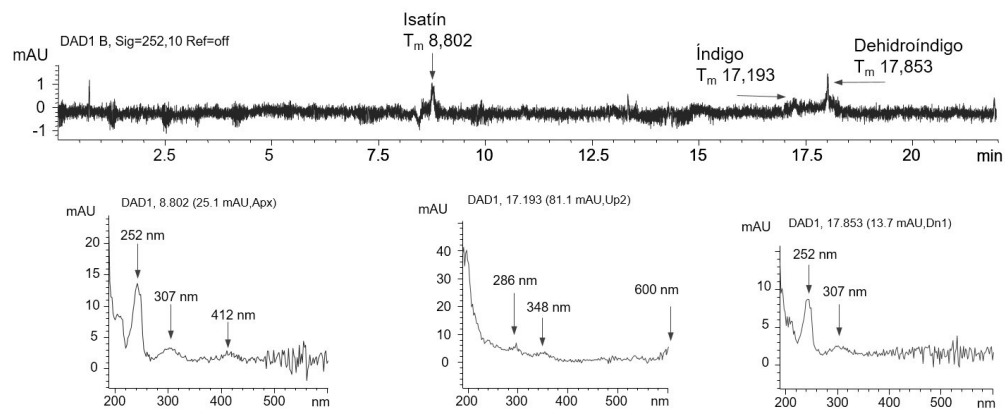
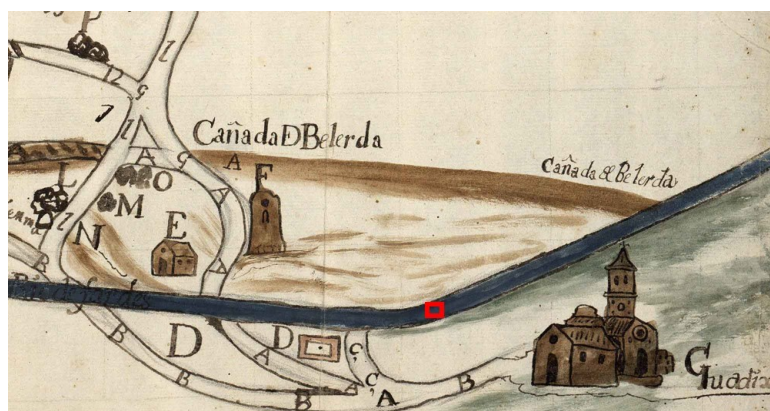


Figura 8.6: Mapa nº 83 y ubicación de toma de muestra.

Se ha identificado índigo y sus productos de degradación sólo en la muestra de tonalidad azul (Figura 8.7 y Figura 8.8).

Figura 8.7: Electroferograma de la muestra de tonalidad azul del mapa n<sup>o</sup> 83.Figura 8.8: Localización de la muestra de tonalidad azul correspondiente con el electroferograma presentado (Mapa n<sup>o</sup> 83).

**Mapa nº 87**

Pago de Benipotros, Monteagudo (Murcia) 17 ¿?

Mapa de parcelas de las tierras del pago de Benipotros atravesado por la acequia de Casteliches, orientado de escala indeterminada.

Soporte papel de 29 x 42 cm, coloreado.

Firma el escribano José Ginestal Ochoa y Cruzat.

Autor desconocido.

Descripción: relieve representado por montes de perfil. Representación de hidrografía y acequias, vegetación en algunas zonas, red de caminos indicando linderos. Dibuja edificaciones. En todo el mapa se observan leyendas explicativas y codificaciones alfa-numéricas sobre las partes del mapa.



Figura 8.9: Mapa nº 87 y ubicación de la toma de muestra.

Se han identificado el índigo y sus productos de degradación en dos de las muestras analizadas, estas corresponden a las tonalidades azul y tierra (Figura 8.10, 8.11 y 8.12).

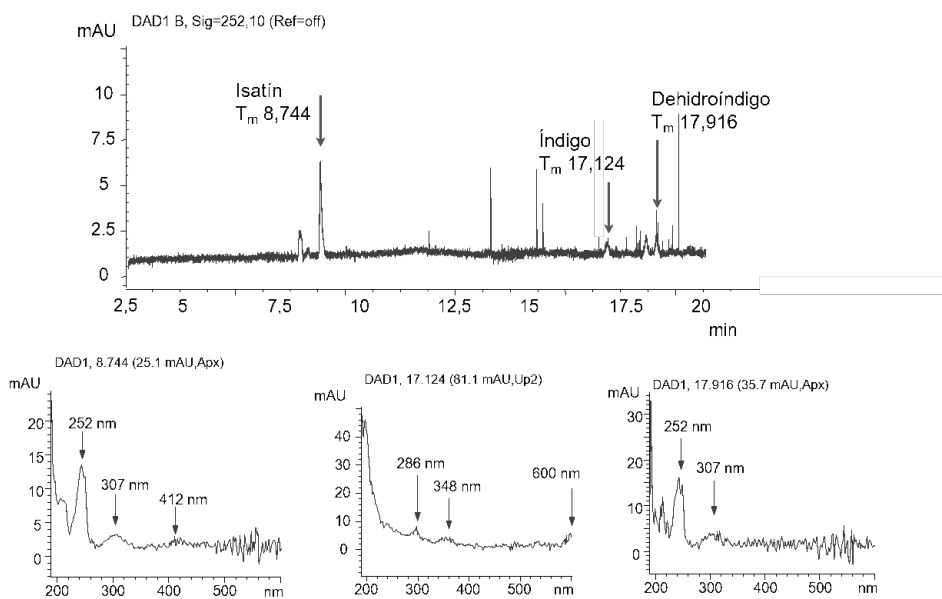


Figura 8.10: Electroferograma de la muestra de tonalidad azul del mapa n<sup>o</sup> 87.

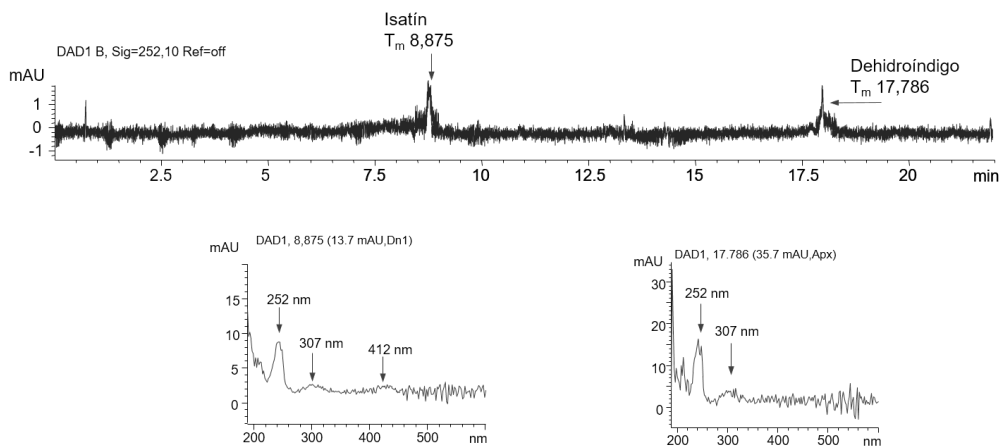


Figura 8.11: Electroferograma de la muestra de tonalidad tierra del mapa n<sup>o</sup> 87.

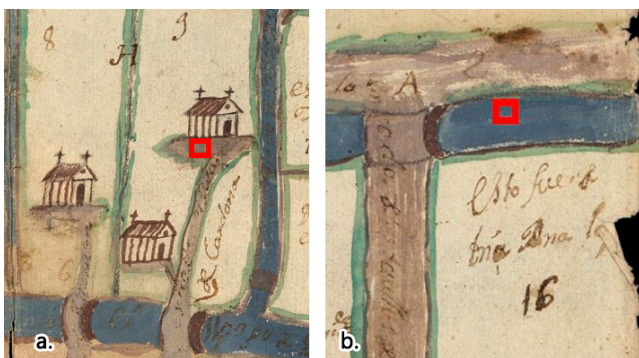


Figura 8.12: Localización de las muestras de tonalidad tierra (a) y tonalidad azul (b) correspondiente con los electroferogramas presentados (Mapa n<sup>o</sup> 87).

**Mapa nº 116**

Mapa parcial, Casapalma, Alhaurín (Málaga) 1804.

Plano de las tierras del Cortijo de Fuente del Sol propias del hospital de Sto. Tomás de Málaga y haza de la Marquesa de Casapalma, orientado de escala indeterminada.

Soporte papel de 66 x 49 cm, coloreado.

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 Casapalama, sobre aprovechamiento de aguas del nacimiento de la Fuente del Sol”.

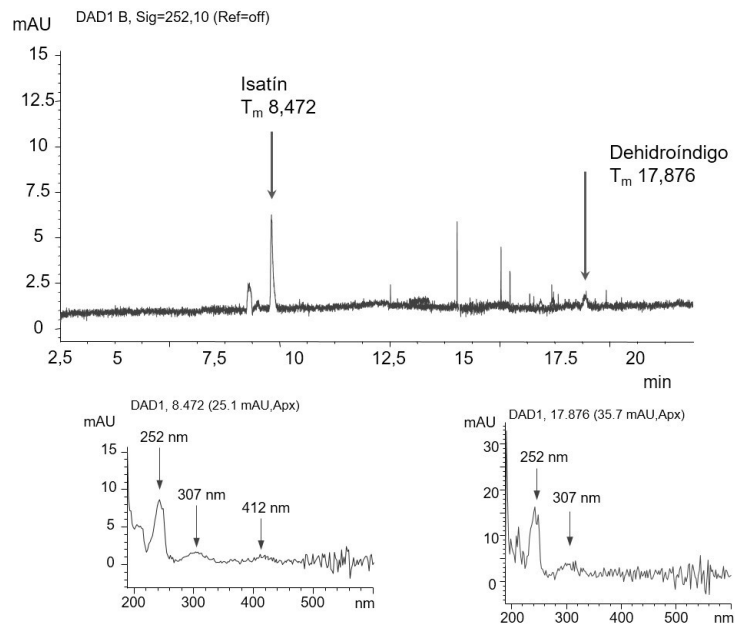
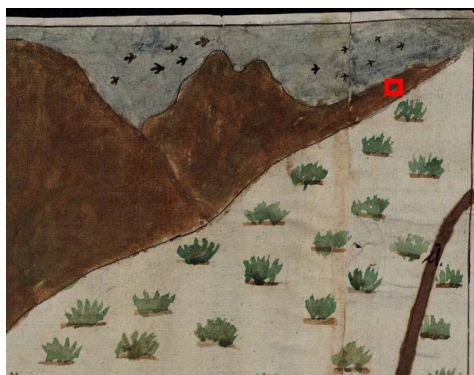
Autor: Pérez Gil, José

Descripción: relieve representado por montes de perfil. Representación de hidrografía, vegetación en algunas zonas, red de caminos indicando linderos. Dibuja edificaciones. Decoración en el cielo (pájaros) y en la parte inferior izquierda del huerto (cazador). En todo el mapa se observan leyendas explicativas y codificaciones numéricas sobre las partes del mapa. En el margen inferior, tabla numérica para explicar las codificaciones. Filigrana: leyenda ilegible y escudo.



Figura 8.13: Mapa nº 116 y localización de las zonas de toma de muestra.

Se ha identificado por EC-DAD los productos de degradación del índigo en la muestra de tonalidad tierra (Figura 8.14 y 8.15).

Figura 8.14: Electroferograma de la muestra de tonalidad tierra del mapa n<sup>o</sup> 116.Figura 8.15: Localización de la muestra de tonalidad azul correspondiente con el electroferograma presentado (Mapa n<sup>o</sup> 116).



**Mapa nº 136**

Mapa parcial, Pechina (Almería) 1784.

Demostración de las situaciones, linderos y demás haciendas litigiosas situadas en Pechina, con las de sus confines, orientado de escala indeterminada.

Soporte papel 30 x 41 cm, coloreado.

Pertenece al pleito ARCHGR 2306-13 “Juan Gonzáles con Manuel Calafat sobre pretender éste la restitución de diez taullas<sup>7</sup> ...”

Autor desconocido

Descripción: representación de hidrografía y vegetación indicando linderos. Dibuja cortijo. En todo el mapa y en el margen izquierdo se observan leyendas explicativas. Filigrana S P.

---

<sup>7</sup>Unidad de superficie agraria se refiere, en concreto, a tierras de regadío, dependiendo de la zona equivale desde 1118 m<sup>2</sup> a 1185 m<sup>2</sup>. Término heredado de la cultura árabe se empleaba desde tiempos de Carlos IV.



Figura 8.16: Mapa nº 136 y localización de la toma de muestra.

Se ha identificado por EC-DAD el compuesto índigo y sus productos de degradación (dehidroíndigo e isatín) en la muestra de tonalidad verde (Figura 8.17 y 8.18).

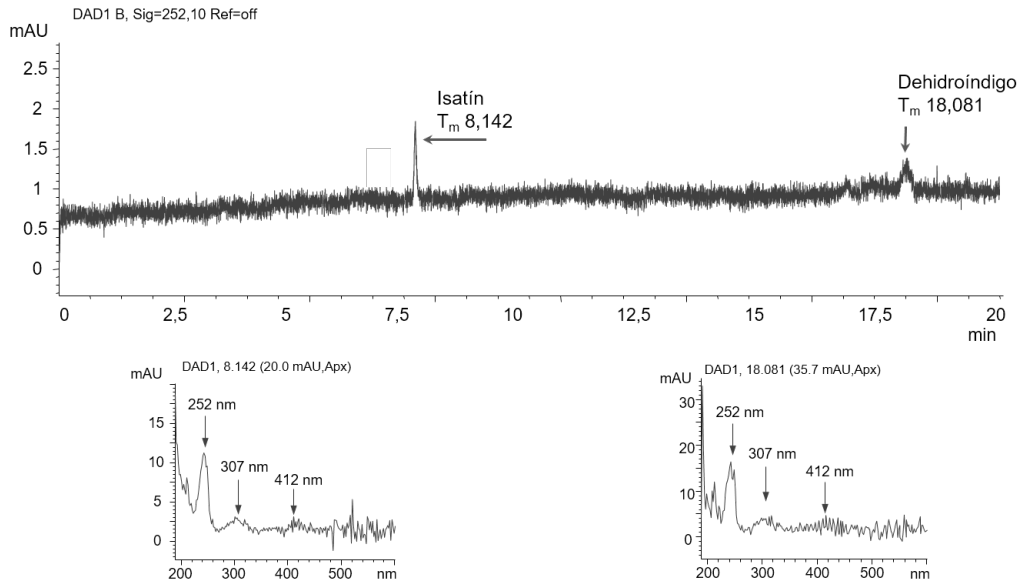


Figura 8.17: Electroferograma de la muestra de tonalidad verde del mapa n<sup>o</sup> 136.



Figura 8.18: Localización de la muestra de tonalidad verde correspondiente con el electroferograma presentado (Mapa n<sup>o</sup> 136).

## 8.2. Registro Notarial de Torres

El Registro Notarial de Torres (Jaén) 1382-1410 es el registro diplomático notarial más antiguo de Andalucía y uno de los primeros conservados de la Corona de Castilla. Fue descubierto durante un pleito en 1504 y conservado en los fondos del Archivo de la Real Chancillería de Granada.

Este libro está dotado de una cubierta realizada con un bifolio de pergamino reutilizado, práctica muy común en la época, de un texto litúrgico del siglo XI en letra visigótica que lo hace muy especial ya que es el único pergamino conservado de este periodo en un archivo andaluz.

En el año 2013 se comenzó a realizar el estudio codicológico y puesta en valor del documento enmarcado dentro de un proyecto global por parte de la Consejería de Cultura y Deporte de la Junta de Andalucía. Asimismo tanto la conservación y restauración del códice como la caracterización de los materiales y el proceso de ejecución se llevaron a cabo dentro de proyectos de investigación de las Universidades de Granada, Málaga y Sevilla junto con el CSIC y el propio Archivo.

### 8.2.1. Toma y tratamiento de la muestra

En la intervención de restauración y conservación realizada en 2013 de los materiales que comportan la obra se descubrió un hilo de cosido de lino teñido de color azul (Figura 8.19). Este tipo de hilo resulta de especial interés ya que se encuentran tanto en la manufactura de papeles hispanoárabes como en la elaboración de tejidos [Rodríguez, 2012] o como, en este caso, elemento de costura [Espejo, 2010].

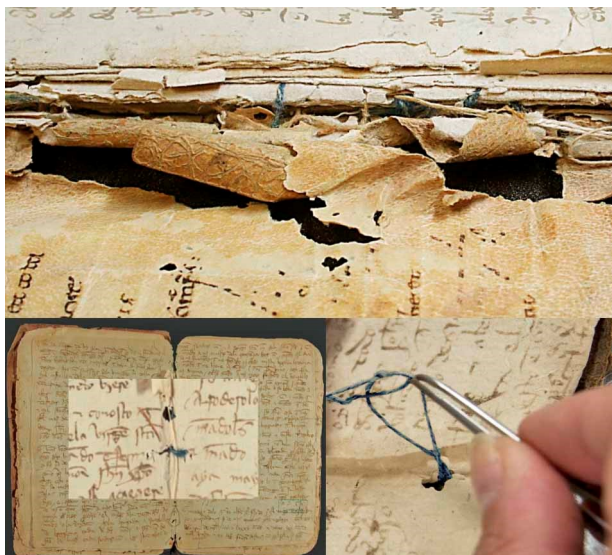


Figura 8.19: Localización y extracción del hilo de costura del Registro Notarial de Torres (1382-1410).

Para poder realizar el análisis del colorante empleado para teñir el hilo, hubo que realizar la extracción del colorante de la fibra y tratar la muestra siguiendo el siguiente procedimiento.

Al inicio, el hilo azul se introdujo en 2 ml de una disolución acuosa SDS 0,1 M para eliminar la suciedad acumulada por los siglos de vida y los posibles restos de aprestos y fijativos. En un vial cerrado, esta disolución junto con el hilo se mantuvo en un baño de ultrasonidos durante 45 min. El hilo se extrajo desechando la disolución acuosa donde se retuvo la suciedad colocándolo en un nuevo vial con 2 ml de ácido acético glacial (99 % pureza) dejándolo en un baño de ultrasonidos durante 45 min (Figura 8.20). Posteriormente, y una vez que la disolución se coloreó demostrando que el colorante había sido extraído, se separó el hilo.

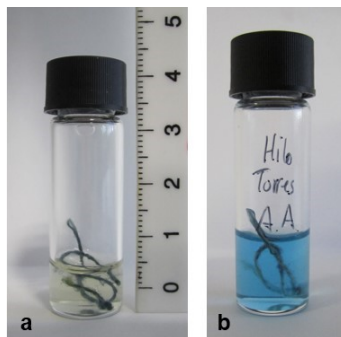


Figura 8.20: Tratamiento de extracción del colorante: a) hilo en una disolución SDS 0,1 M en agua para limpiar la fibra; b) hilo en ác. acético para la extracción del colorante.

La disolución de ác. acético junto con el colorante se colocó directamente en una cubeta de cuarzo para su análisis por espectroscopía de fluorescencia y después se recuperó para seguir con el tratamiento de muestra necesario para poder analizar el colorante por Electroforesis Capilar.

Así pues, la disolución de ác. acético recuperada de la cubeta se pasó a través de un filtro de nylon de 2  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro para someterla más tarde a una corriente de  $\text{N}_2$  a 60  $^{\circ}\text{C}$  hasta su total evaporación. Por último, una vez evaporado todo el disolvente, las muestras se redisolviéron en SDS 0,1M quedando preparadas para su análisis por EC-DAD.

### 8.2.2. Resultados y discusión

Para la identificación del colorante empleado en el hilo de costura del documento se ha realizado un análisis por espectroscopía de fluorescencia y se han confirmado los resultados mediante EC-DAD.

#### Espectroscopía de fluorescencia

El estudio por espectroscopía de fluorescencia se realizó disponiendo la disolución coloreada en el interior de la cubeta de cuarzo para ser analizada por el espectrofotómetro de fluorescencia barriendo en un rango de entre 250 y 900 nm.

Los espectros de excitación y emisión obtenidos indicaban que se trataba de azul de índigo. Esta identificación se realizó comparando los resultados con aquellos obtenidos y expuestos a lo largo de la parte II de esta investigación (Figura 8.21).

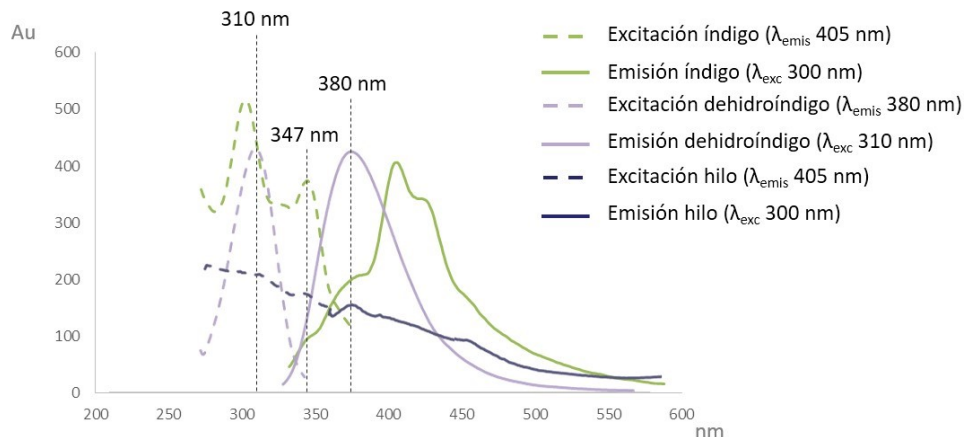


Figura 8.21: Espectros de fluorescencia del hilo de costura en comparación con una muestra de índigo preparada en el laboratorio.

En el espectro de excitación de la muestra de índigo se observan levemente la  $\lambda$  de excitación a 347 nm aunque las  $\lambda$  de emisión correspondientes a  $\lambda_{em}$  405 nm y 425 nm no se aprecian debido probablemente a la complejidad de la matriz y la antigüedad de la muestra. Con mayor claridad se observan las  $\lambda$  de excitación y emisión características del producto de degradación dehidroíndigo ( $\lambda_{ex}$ =310 nm,  $\lambda_{em}$ =380 nm) estudiado en la parte II de esta investigación y que se detectó perfectamente a partir de las 6 h de envejecimiento artificial (Figura 2.17).

### Electroforesis capilar con detector de diodos en línea

Para confirmar la presencia del azul de índigo la muestra también se analizó por EC-DAD. Se empleó el mismo método utilizado para la identificación de los compuestos de degradación realizado en la parte II de esta investigación.

Para la identificación de la muestra se tuvo como referencia el tiempo de migración de los picos electroforéticos y el espectro de absorción del ápice del pico. (Figura 8.22) De esta forma se obtuvo un espectro ( $\lambda_{\text{máx}}$  286, 348 y 600 nm) del índigo del pico correspondiente con  $t_m$  17,52 min y otro espectro ( $\lambda_{\text{máx}}$  252, 307 y 412 nm) que corresponde con el producto de degradación dehidroíndigo con  $t_m$  17,69 min. Ambos datos ( $t_m$  y espectro UV-vis) comparados con los resultados obtenidos por esta misma técnica y método en los ensayos previos (Parte II) han sido lo suficientemente concluyentes para la identificación del colorante.

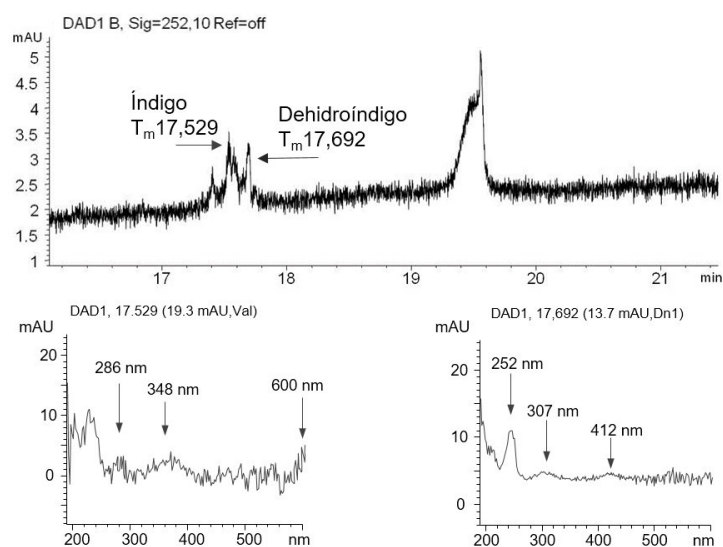


Figura 8.22: Electroferograma de la muestra del hilo de costura.

Por lo tanto, el electroferograma obtenido de la muestra del hilo corresponde al azul de índigo en un inicial estado de degradación. Esta interpretación se confirmó con la combinación de las dos técnicas expuestas (electroforesis capilar y espectroscopía de fluorescencia) consiguiendo observar el proceso de degradación natural del índigo. Se comprobó que parte del componente inicial y principal de color azul oscuro llamado índigo, se estaba transformando en dehidroíndigo, sustancia que también se encuentra presente en el hilo, quizá debido a la oxidación sufrida por su envejecimiento natural.



## Capítulo 9

# CONCLUSIONES

Del trabajo de investigación realizado y recogido en esta memoria de Tesis doctoral se han obtenido las siguientes conclusiones que se presentan en este capítulo agrupadas en apartados correspondientes a cada uno de los capítulos desarrollados.

### **9.1. Sobre identificación y caracterización de los productos de degradación del índigo**

La degradación del azul de índigo ocurre de forma espontánea debido a un proceso de oxidación que afecta al colorante tanto en estado sólido como en disolución.

#### **9.1.1. Envejecimiento de índigo en disolución**

Gracias a los experimentos realizados con índigo disuelto en ácido acético y a todas las condiciones en las que se ha estudiado, se ha podido concluir que la temperatura y la luz son los parámetros que más influyen en la degradación del índigo.

De todos los análisis realizados, el estudio por espectroscopia de fluorescencia ha sido el más revelador. Con la interpretación de los espectros de fluorescencia obtenidos se ha podido identificar el paso de índigo (sustancia de coloración azul) a dehidroíndigo (de coloración amarilla). Esta modificación es definitivamente muy

interesante ya que provoca un cambio total en el color del índigo producido por efecto de la temperatura y la luz.

Los análisis realizados por electroforesis capilar (EC-DAD) han confirmado este proceso llegando a identificar un producto más de degradación, el isatín, que no registra radiación fotoluminiscente y no se pudo identificar mediante espectroscopia de fluorescencia. En el capilar electroforético ha sido posible separar la sustancia inicial del colorante (índigo) y sus productos de degradación (dehidroíndigo e isatín).

La combinación de ambas técnicas ha hecho posible la identificación, sin lugar a dudas, de este colorante y/o sus productos de degradación.

Los análisis realizados por RMN han ratificado los resultados obtenidos con las técnicas anteriores (espectroscopia de fluorescencia y electroforesis capilar).

Los resultados obtenidos por espectrofotometría UV-visible permitieron conocer los máximos de absorbancia de los productos de degradación que se emplearían para facilitar el trabajo por espectroscopia de fluorescencia y electroforesis capilar. Hay que destacar que las bandas de absorción máximas y características de dehidroíndigo e isatín son idénticas, ambos son compuestos amarillos de la misma tonalidad. Se diferencia en que el primero de ellos es fluorescente mientras que el segundo no.

### 9.1.2. Envejecimiento de índigo en muestras sobre papel

Los resultados obtenidos en los análisis de las muestras de índigo en papel mediante las distintas técnicas analíticas empleadas, han determinado que la degradación previamente observada en las muestras de índigo en disolución, se ve reducida (el proceso de degradación se produce más ralentizado) debido a la presencia de aglutinantes, como ha sido en este caso la goma arábiga, y por la protección que le confieren las fibras del soporte.

Los resultados obtenidos de las medidas de pH han revelado que si bien los valores de pH descienden con el paso del tiempo, no se ha observado ninguna relación la con aparición de los productos de degradación del índigo. Estos cambios se pueden deber a la propia degradación del papel o del aglutinante.

El registro de los valores colorimétricos se empleó para especificar de manera inequívoca las variaciones de claridad, croma y tono producidas durante los ensayos. De los resultados obtenidos se destaca que la principal variación de las muestras en papel fue el viraje del azul al verde de manera más intensa en las

muestras sin aglutinante que en las aglutinadas. De nuevo se confirma la resistencia que el aglutinante confiere al colorante. Estas variaciones fueron leves en las muestras sobre papel. Ni la combinación de los resultados de los parámetros medidos ni alguno de ellos de manera aislada pueden indicar que se ha producido la transformación del compuesto o la aparición de nuevas sustancias. La variación tonal del índigo se puede deber a la aparición de los productos de degradación, que son de tonalidad amarilla, aunque sería difícil de saber porque existen otros parámetros que podrían simular el mismo aspecto (mezcla original con un colorante amarillo, amarilleamiento del aglutinante o de un barniz empleado, por ejemplo).

Por lo tanto se hace necesaria la conjunción de varias técnicas para determinar con exactitud la presencia del índigo y sus productos de degradación tanto en muestras en disolución como en muestras sobre papel.

## **9.2. Sobre los tratamientos de restauración y conservación de documentos con presencia de índigo**

### **9.2.1. Tratamientos de limpieza**

El índigo no se ha visto afectado por los lavados con agua o con agua y adición de etanol al 2 %, sin embargo los lavados acuosos con adición de amoníaco al 2 % sí se han visto afectados.

Los resultados obtenidos de las medidas de pH han indicado que el amoníaco es el agente que más estrés ha producido en las muestras. Igualmente el estudio por colorimetría ha resuelto que estas fueron las muestras que más diferencia de cromaticidad registraron. Así mismo el estudio por electroforesis capilar ha identificado los productos de degradación del índigo tras el lavado con amoníaco, mientras que estos solo han aparecido en las muestras tratadas con agua o agua y etanol únicamente tras el envejecimiento artificial.

El lavado acuso con adición de etanol al 2 % ha sido el que menos cambios ha producido en las muestras tanto en los valores de pH como en el color, así como en la composición, resultando el más estable.

### 9.2.2. Tratamientos de blanqueo

De todos los tratamientos seleccionados para el blanqueo de papeles con contenido en índigo se ha demostrado que los agentes oxidantes son los que peor comportamiento registran, sobre todo el hipoclorito sódico, ya que aparecieron los productos de degradación del índigo justo después de la aplicación del tratamiento y la degradación de estos tras el envejecimiento. Simplemente la aplicación de este tratamiento blanqueante produjo la degradación del colorante.

Dentro de ellos, el peróxido de hidrógeno ha resultado más benevolente. En todos los casos el colorante ha virado hacia el verde pero en este caso se ha conservando su coloración azul más cercana al original tras el tratamiento y después del proceso de envejecimiento. Mientras que los agentes clorados han ocasionado la pérdida casi total del colorante. Con respecto a la composición del índigo, se han identificado los productos de degradación sólo tras el proceso de envejecimiento. Pese a todo y debido a su carácter ácido tampoco es recomendable.

Por otro lado, el borohidruro de sodio empleado como tratamiento blanqueante de carácter reductor es el que ha ofrecido, en comparación con el resto de productos blanqueantes, los mejores resultados de pH, no registrando grandes variaciones; de color, con la particularidad de oscurecer levemente las muestras tras la aplicación del tratamiento y por último de composición, identificando los productos de degradación del índigo tras el envejecimiento.

### 9.2.3. Tratamientos de desacidificación

Los tratamientos de desacidificación que se han empleado han presentado una gran diversificación de resultados. El bicarbonato cálcico si bien no ha producido una alta desacidificación comparada con el resto de agente empleados (borohidruro de sodio y el producto comercial Bookkeeper<sup>®</sup>) ha permanecido como reserva alcalina tras el envejecimiento artificial no solo manteniendo la alcalinidad sino aumentándola siempre dentro de parámetros aceptables de pH. Igualmente su comportamiento con respecto al color y a la composición ha sido aceptable, es decir no existen grandes variaciones de cromaticidad aunque existe un ligero viraje hacia el verde y sólo se identifican los productos de degradación tras el envejecimiento artificial.

El tratamiento que peor se ha comportado ha resultado ser el realizado con Bookkeeper<sup>®</sup> ya que si bien posibilita un buen aumento de pH en las muestras tratadas, se han identificado los productos de degradación del índigo por electroforesis capilar desde su aplicación, antes de envejecer la muestra. De igual forma, su comportamiento tras el envejecimiento artificial ha registrado los valores más bajos de pH en comparación con los otros tratamientos.

#### **9.2.4. Tratamientos de adhesión**

El comportamiento de los adhesivos tras su aplicación y posterior envejecimiento ha sido totalmente estable, apenas se han registrado variaciones de pH a tener en cuenta ya que todas han estado dentro de la desviación estandar relativa del equipo.

Con respecto al color, todas las muestras se han oscurecido tras la aplicación de cada uno de los adhesivos seleccionados, recuperándose tras el envejecimiento. Con respecto a los valores de cromaticidad se ha detectado un pequeño viraje hacia el verde en las muestras tratadas con metilcelulosa, siendo las más estables las muestras tratadas con hidroxipropilcelulosa, comercializada como Klucel<sup>®</sup>G.

Cabe resaltar que tras el envejecimiento artificial en ninguna de las muestras tratadas se han identificado los productos de degradación del índigo. De lo que se ha deducido que el tratamiento con adhesivos posibilita una mayor resistencia del colorante en el tiempo.

#### **9.2.5. Tratamiento con fijativo**

El fijativo ciclododecano no ha ocasionado tras su aplicación y posterior sublimación variaciones relevantes de pH, color e inclusive composición. Tampoco se han detectado elementos residuales del producto en los análisis, por lo que la aplicación (pulverización) y tiempo de sublimación empleado ha sido suficiente y satisfactoria.

### 9.3. Sobre el análisis de muestras históricas

Gracias a los resultados obtenidos por la combinación de las técnicas de espectroscopía de fluorescencia y electroforesis capilar y partiendo de los estudios previos realizados de envejecimiento artificial acelerado, se ha conseguido demostrar la presencia de índigo en los mapas de la colección de “Dibujos, Planos y Mapas de la Real Chancillería de Granada” y en el hilo de la costura del libro Registro Notarial de Torres. También se ha podido observar el estado de conservación de este colorante.

En las muestras de los mapas se ha detectado tanto el índigo como sus productos de degradación (dehidroíndigo e isatín) aportando información sobre el estado de envejecimiento del colorante.

En la muestra de hilo del cosido del registro notarial se ha identificado índigo y dehidroíndigo por lo que se concluye que su estado de conservación es aceptable, aunque está ligeramente degradado habiendo comenzado la transformación de las moléculas de índigo a dehidroíndigo.

### 9.4. Conclusiones finales

La combinación de técnicas analíticas permite la identificación del colorante original índigo y de sus productos de degradación. La valoración de todos los parámetros que se han visto implicado tantos físicos como químicos permite establecer el estado de conservación del colorante.

Además, el índigo ha servido de hilo conductor para evaluar el comportamiento de los tratamientos más habituales de conservación y restauración de documento gráfico así como la idoneidad de su uso en documentos con presencia de este colorante.

Merece especial atención la comparación realizada entre los productos de restauración empleados, ya que no siempre se han comportado como cabría esperar, demostrando ser más estables los productos tradicionales que los productos sintetizados que se comercializan actualmente.

Se considera imprescindible seguir realizando estudios científicos sobre la idoneidad de los tratamientos de restauración aplicados con materiales tradicionales y actuales, porque un buen comportamiento en el momento inicial de la aplicación no asegura el control de su estado ni su buena conservación a largo plazo.

Por último, y habiendo demostrado la transformación del colorante azul de índigo en un compuesto diferente de color amarillo tras los procesos de oxidación que pueden ocasionarse, se quiere incidir en la necesidad de realizar estudios analíticos de los materiales constituyentes del patrimonio cultural porque su apariencia puede provocar interpretaciones erróneas. Igualmente estos análisis no solo aportan información sobre el origen del material (información empleada para identificación, datación y evolución de la técnica) sino que también aportan información sobre su estado de degradación y conservación.





# Bibliografía

- Aceto, M.; Agostino, A.; Fenoglio, G.; Baraldi, P. (2012) “First analytical evidences of precious colourants on Mediterranean illuminated manuscripts” *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 95. pp. 235-45.
- Aceto, M.; Agostino, A.; Fenoglio, G.; Idone, A. (2014) “Characterization of colourants on illuminated manuscripts by portable fiber optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry analytical methods” *Analytical Methods* 6. pp. 1488-1500.
- Arnold, D.; Bohor, B.; Neff, H.; Feinman, G.; Williams, P. (2012) “The first direct evidence of pre-columbian sources of palygorskite for Maya Blue”, *Journal of Archeological Science*, 39. pp. 2252-2260.
- Balfaur, J. (2001) *Indigo*. Londres, British Museum Press.
- Barnchick, T.; Keyes, K.; Tahk, C. (1982) “A study of the bleaching of naturally aged paper by artificial and natural light” *American Institute for Conservation of historic and Artistic Works (ICCROM)*, Wisconsin. pp. 29-39.
- Bagan, R. (2008) “El ciclododecano y sus aplicaciones en conservación restauración”. *Unicum* 7. Blanc, R., Espejo, T., López-Montes, Ana., Torres, D. (2006) “Sampling and identification of natural dyes in historical maps and drawings by liquid chromatography with diode-array detection” *Journal of Chromatography A*, 1122. pp. 105-113.
- Borja, G.; Ruiz, S.; López, A.; Pérez, R. (2011) “Análisis no destructivo de obras de arte con espectroscopia Raman” *Grupo de Comunicaciones Ópticas*

29, Barcelona.

- Bruni, S.; Caglio, S.; Guglielmi, V.; Poldi, G. (2008) “The joined use of n.i. spectroscopic analyses eFTIR, Raman, visible reflectance spectrometry and EDXRF to study drawings and illuminated manuscripts” *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 92. pp. 103-108.
- Buti, D.; Domenici, D.; Miliani, C.; García Sáiz, C. (2014) “Non-invasive investigation of a pre-Hispanic Maya screenfold book: the Madrid Codex”, *Journal of Archeological Science*, 42.
- Cennini, C. (2002) *El libro del arte*. Madrid, Akal.
- Charles, V. “Grease stain on paper”. *Conservation DistList*, disponible en: <http://palimpsest.stanford.edu/byform/mailling-lists/cdl/1997/0420.html> [consultado 15/06/2017].
- Chigurupati, N.; Saiki, L.; Gayser, C. Dash, A.K. (2002) “Evaluation of red cabbage dye as a potential natural color for pharmaceutical use”, *Int. J. Pharmaceutics*, 241. pp. 293–299.
- Choudhury, A. R. (2004) *Principles of Colour and Appearance Measurement. Volume I: Object appearance, colour perception and instrumental measurement*. Kidlington, Woodhead Publishing.
- CNCR-DIBAM (2014) “Engrudo de almidón de trigo” 2<sup>a</sup> ed. en español. Santiago de Chile.
- Cremonesi, P.; Signorini, E. (2012) *Per un quadro aggiornato su tutta la problematica degli addensanti e dei solvent-gel si veda il recente; “Un approccio alla pulitura dei dipinti mobili”*, Il Prato.
- Crespo C. y Viñas V. (1984) *La preservación y restauración de documentos y libros de papel. Un estudio del RAMP con directrices*. París, UNESCO.
- Crespo, L. (2013) *Curso de técnicas SŌKŌ*. Instituto Valenciano de Conservación y Restauración de Bienes Culturales (IVC+R), 11-13 de julio de 2013, Valencia.

- © CTS Srl. Gel para la limpieza: estado del arte y desarrollos de la investigación <http://www.ctseurope.com/es/dettaglio-news.php?id=305> (15/06/2017).
- Courtois, Jean (Sicille), Heraldo de Alfonso V, Rey de Aragón (1809) [re-edición anotada de un tratado de 1414]. *Le blason des couleurs en armes, livrées et devises* (en francés). París, Hippolyte Cocheris.
- Delamare, F. (1999) *Les matériaux de la couleur*. Francia, Gallimard.
- Delamere, F.; Guineau, B. (2000) *Los colores. Historia de los pigmentos y colorantes*. Ed. Barcelona, Barcelona.
- Doménech, A.; Doménech, M.; López, F.; Valle, F. (2013) "Electrochemical characterization of Egyptian blue pigment in wall paintings using the voltammetry of microparticles methodology" *Electroanalysis* 25, 12. pp. 2621-2630.
- Doménech, A., Doménech, T., Vázquez, M. (2007) "Indigo/Dehydroindigo/Palygorskite Complex in Maya Blue: An Electrochemical Approach" *J. Phys. Chem. C*, 111. pp. 4585-4595.
- Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.; Vidal, M.; Vázquez, C.; (2014) "Discovery of indigoid-containing clay pellets from La Blanca: significance with regard to the preparation and use of Maya Blue", *Journal of Archeological Science* 41. pp. 147-155.
- Enríquez, P. y Marín, P. (2001) *El Archivo de la Real Chancillería de Granada*, en *Guía de los Archivos Históricos de la ciudad de Granada*. Granada, Ficciones.
- Espejo Arias, T. (2010) "Estudio codicológico del manuscrito XVI de la Abadía del Sacromonte: aportaciones para una arqueología libraria", en Torres, D. y Espejo, T. (coords.) *El comentario al Libro de las frases (Sharh al-Yumal) de Ibn al-Fajjar al-Bayri*, Junta de Andalucía, Consejería de Cultura, Granada.
- Espejo, T., Duran, A., López-Montes, A., Blanc, R. (2010) "Microscopic and spectroscopic techniques for the study of paper supports of hispano-arabic manuscripts from al-andalus: a transition modes in the 15th century" *Journal of Cultural Heritage* 11, 1. pp. 50-58..

- Espejo, T., López-Montes, A., García, A., Duran, A. (2008) “A Study about Colourants in the Arabic Manuscripts Collection of the Sacromonte Abbey, Granada, Spain. A new Methodology for Chemical Analysis” *Restaurador*, 29.2. pp. 45-139.
- Evans, D. (1984) “Funori- A schort Description, Recipe and Source” *The Book and Paper Group Annual* 3. pp. 59.
- Gage, J. (1993) *Color y cultura. La práctica y el significado del color de la Antigüedad a la abstracción*. Madrid, Siruela
- García-Falcón, M.S.; Simal-Gándara, J. (2005) “Determination of food dyes in soft drinks containing natural pigments by liquid chromatography with minimal clean-up”, *Food Control*, 16. pp. 293-297.
- Giannini, C., Roani, R. (2008) *Diccionario de restauración y diagnóstico*. San Sebastian, NEREA.
- Gómez, A. A. (1997) “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.
- González Cárdenas, I. (2010) *Caracterización química del color de diferentes variedades de guayaba (Psidium guajava L.) colombiana*. Bogotá, Universidad Nacional de Colombia.
- Gourre, J. P. (2011) *Optics in measurements*. Glasgow, John Wiley & Sons.
- Größl, M.; Harrison, S.; Kaml, I.; Kenndeler, E. (2005) “Characterization of natural polysaccharides (plant gums) used as binding media for artistic and historic works by capillary zone electrophoresis” *Journal of Chromatography A*. 1077. pp. 80-89.
- Guirola, C. (2010) *Tintes naturales*. Asociación FLAAR Mesoamérica.
- Hang P. *Mapping the indigo. Techniques&Patterns A journal of craft, travel and culture*. Disponible en: <http://techniques-patterns.com/2015/07/15/mapping-the-indigo/> [21/12/2016].

- Hans, M. H. (2000) “La protección temporal de superficies sensibles sobre el uso de vinculante de la inestabilidad de los agentes.” Cyclododecane.net
- Haupt, M., Dyer, D., Hanlan, J. (1990) “An Investigation into three Animal Glues” *The Conservator* 14. pp. 10-16.
- James, M.; Reifart, N.; Mukherjee, A. (2009) “High prestige royal Purple dyed textiles from the Bronze Age royal tomb at Qatna, Syria”, *Antiquity* 83,322. pp. 1109-1118.
- Jareño, M.J. (2008) El empleo del ciclododecano, como protección en el proceso de desclavado de la obra. Tesis de Máster. Valencia, Universidad politécnica de Valencia.
- Kampasakali, E.; Varella, E. A. (2008) “The Russian Avant-Garde painting palette: documentary and physicochemical codification of organic colorants”, *Journal of Cultural Heritage*, 9.
- Keyes, K. (1982) “Cleaning of works of art: alternatives to conventional methods of reducing on paper discoloration in works of art on paper” *The book and paper group*, Vol. 1 ICCROM.
- Kumar, P. (2012) *Indigo plantations and science in colonial India*. Colorado, Cambridge University Press.
- Kumar, P. (2007) *Plantation science: improving natural indigo in colonial India 1860-1913*. Colorado, Cambridge University Press.
- Kurt Nassau (ed.) (1998) *Color for Science, Art and Technology*, Vol. 1, AZimut, Amsterdam, Kurt Nassau.
- Lachapelle, P., (1999) “XI Hering’s four-color theory Zone theories”, *Documenta ophthalmologica*, Vol. 96, Issue 1-3. pp. 165-174.
- Lía, A. y Pappier, A. (2002) “Color e identidad cultural: recorriendo Beijing” *Actas quinto congreso argentino del color ARGENCOLOR. Color: Arte Diseño y Tecnología*. Buenos Aires, Colmena. pp. 21-23.
- Lock Sing de Ugaz, O. (1997) *Colorantes naturales*. Perú, Fondo Editorial PUCP.

- López Montes, A. (2006) Importancia de los componentes del color para la conservación y restauración del documento gráfico. Nuevas metodologías de análisis. Granada, Universidad de Granada.
- López Montes, A. (2015) Optimización de técnicas espectrométricas y separativas para la identificación de material colorante en patrimonio cultural. Granada, Universidad de Granada.
- López-Montes, A.; Blanc, R.; Espejo, T.; Huertas-Perez, J.F.; Navalón, A. y Vílchez, J.L. (2007) “Simultaneous identification of natural dyes in the collection of drawings and maps from The Royal Chancellery Archives in Granada (Spain) by CE” *Electrophoresis*, 28. pp. 1243-1251.
- López-Montes, A.; Blanc, R.; Espejo, T., Navalón, A., Vílchez, J.L. (2009) “Characterization of Sépia ink in ancient graphic documents by capillary electrophoresis” *Microchemical Journal* 93. pp 121-126.
- López-Montes, A.; Espejo, T.; Vílchez, J.L.; Blanc, R. (2008) “Notes about identification by chemical analytical techniques of artificially aged saffron yellow” *Óptica pura y aplicada* 41. pp. 261-265.
- Lozano, R. D. (1978) *El color y su medición*. Buenos Aires, Américaleé. pp. 197.
- Magaloni, D. (2001) *Materiales y técnicas de la pintura mural maya, La pintura prehispánica en México: Área Maya*. México, B. de la Fuente (UNAM).
- Mallitte, O (1877) *The Planting & Manufacture of Indigo in India*. French photographer Disponible en: <http://www.oldindianphotos.in/2014/10/planting-manufacture-of-indigo-in-india-1877-allahabad.html> [02/06/2017].
- Mardoqueo, J. (2005) “Guía técnica: Cultivo de Jiquilite (*Indigofera app.*) en El Salvador” Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), El Salvador.
- Matteini, M., Moles, A. (2001) *La química en la restauración: los materiales del arte pictórico*. Sevilla, NEREA.

- Merwin, H.E.; Morris, J.C.; Morris, A.A. (1931) "The temple of the warriors at Chichen Itza, Yucatan" *Chemical Analysis of Pigments*, 406. pp. 356.
- Millani, C.; Romani, A.; Favaro, G. (1998) "A spectrophotometric and fluorimetric study of some anthraquinoid and indigoid colorants used in artistic paintings", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54. pp. 581-588.
- Moreno, M.; Ortíz-Sánchez, J.M.; Gelabert, R.; Lluch, J.M. (2013) "A theoretical study of the photochemistry of indigo in its neutral and dianionic (leucoindigo) forms" *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 46. pp. 20236-20246.
- Muñoz, S. (2010) *Restauración del papel*. Madrid, Technos.
- Muñoz, S. (2014) *Diccionario técnico de materiales de restauración*, Madrid, AKAL.
- Muñoz, S.; Auría, T. (2006) "La impermeabilización bicapa de ciclododecano y paraloid: una nueva técnica para la protección de tintas solubles durante tratamientos acuosos". 16th International meeting on heritage conservation. Valencia.
- Noriega, J. *El azul de índigo. Una historia de uniformes navales* Gieves & Hawkes. Disponible en: [abcblogs.abc.es/espejo-de-navegantes/2015/03/06/el-azul-indigo-una-historia-de-uniformes-nales-gievehawkes/](http://abcblogs.abc.es/espejo-de-navegantes/2015/03/06/el-azul-indigo-una-historia-de-uniformes-nales-gievehawkes/) [02/06/2017].
- Pacheco Troconís, J. (2000) *El añil: historia de un cultivo olvidado en Venezuela 1767-1870. Tomo I. Tesis doctoral*. Barcelona, Universidad Autónoma de Barcelona.
- Palet i Casas, A. (2002) *Tratado de pintura: color, pigmentos y ensayo*, Barcelona, Universidad de Barcelona.
- Palomino de Castro y Velasco A. (1724) *El museo pictórico y escala óptica. Tomo II*, Madrid. Consultado en <http://fondosdigitales.us.es/> [20/02/2017]
- Papanastasiou, M.; Allen, N.; McMahon, A.; Naegel, L. (2012) "Analysis of Indigo-type compounds in natural dyes by negative ion atmospheric pressure"

- photoionization mass spectrometry”, *Dyes and Pigments*, Vol. 92, Issue 3. pp. 1192–1198.
- Parrilla Bou, M. (2009) El arte de los pigmentos. Análisis histórico y artístico de su evolución a partir de los tratados españoles de Francisco Pacheco y Antonio Palomino. Tesis doctoral. Valencia, Universidad de Valencia.
  - Petukhova, T. (1989) “Potential Applications of Isinglass Adhesives for Paper Conservation” *The Book and Paper Group Annual* 8. pp. 58-61.
  - Phipps, E. (2003) “Color in the Andes: Inca garments and 17<sup>th</sup> century colonial documents”. *Dyes in history and archaeology* 19 ICCROM. pp. 51-59.
  - Portal, F. (1989) El simbolismo de los colores. Barcelona, Tradición Unánime.
  - Portearroyo, C. (2005) “Estudio histórico artístico de los tejidos de al-Andalus y afines” *Instituto Valenciano de Don Juan*.
  - Qian, B.; Panichayupakaranant, P.; Sirikatitham, A.; Zhang, R.P.; (2005) “Quantitative HPLC determination of indigotin and indirubin in indigo naturalis” *Ars Pharm* 46, 4. pp. 429-438.
  - Ríos, E.; Duque, A.; León, D. (2009) “Spectroscopy and chromatography characterization of curcumin extracted from the rhizome of turmeric crops” *Revista de Investigación Universidad de Quindío*, 19, Colombia. pp 18-22.
  - Rodríguez, L. (2012) “La producción textil en el al-Andalus: origen y desarrollo” *Anales de Historia del Arte* 22, num. especial (II). pp. 265-279.
  - Robles-Andreu, A., Martín-Rey, S., Castell-Agustí, M., Guerola-Blay, V. (2014) “Evaluación de métodos de consolidación de estratos pictóricos afectados por procesos exotérmicos extremos: estudio comparativo y testado de materiales” *pH investigación*, 2 [en línea], consultado en <http://www.iaph.es/phinvestigacion/index.php/> [15/06/2017].
  - Roquero, A. (2003) Aproximación a los tintes históricos. Grupo español del IIC. pp. 29-43.



- Rondão, R.; Seixas de Melo, J.S.; Bonifácio, V.D.; Melo, M.J. (2010) “Dehydroindigo, the forgotten indigo and its contribution to the color of Maya Blue” *Journal of Physical Chemistry A* 114, 4. pp. 1699-708.
- Sánchez del Rio, M.; Martinetto, P.; Dooryhée, E.; Suárez, M. (2006) “Synthesis and acid-resistance of the Maya blue pigment” *Archaeometry* 48. pp. 115.
- Sánchez del Rio, M.; Martinetto, P.; Solís, C.; Reyes-Valerio, C. (2006) “PIXE analysis on Maya blue in Prehispanic and colonial mural paintings” *Seventeenth International Conference on Ion Beam Analysis* 249. pp. 628–632.
- Sanz, E. (2012) “Chromatographic analysis of indigo from Maya Blue by LC–DAD–QTOF” *Journal of Archaeological Science*. Vol. 39, Issue 12. pp. 3516–3523.
- Sanz, E.; Arteaga, A.; García, M.A.; Cámara, C.; Dietz, C. (2012) “Chromatographic analysis of indigo from Maya Blue by LC–DAD–QTOF”, *Journal of Archaeological Science*, Vol. 39, Issue 12. pp. 3516-3523.
- Schweppe, H.; Winter, J. (1997) *Artists Pigments. A handbook of their History and Characteristics Vol.3*. Ed.: National Gallery of Art. Oxford, Washington & Oxford University Press.
- Seixas de Melo, J.; Moura, A.; Melo, M. (2006) “Photophysical and spectroscopic studies of indigo derivatives in their Keto and Leuco forms” *Journal of Physical Chemistry A* 108. pp. 199-206.
- Senackerib, J.F. (2000) “Colorants for Non-Textile Application”. Carolina, H.S. Freeman and A.T. Peters. pp. 131-188.
- Sendra Mocholí, C. (2003) *La botánica valenciana a finales del periodo ilustrado (1787-1813)*. Tesis doctoral. Valencia, Universidad de Valencia.
- Splitstoser, J.; Dillehay, T.; Wouters, J.; Claro, A. (2016) “Early pre-Hispanic use of indigo blue in Peru”, *Science Advances*, Vol. 14, 9.
- Tacón, J. (2003) *La restauración en libros y documentos: Técnicas de reparación*. Madrid, Ollero y Ramos.

- Tacón, J. (2004) “El proceso de restauración de un libro de 1525 manchado de aceite” *El libro como objeto de arte: Actas del II Congreso Nacional sobre Bibliofilia, Encuadernación Artística, Restauración y Patrimonio Bibliográfico*. Cádiz. pp. 335-347.
- Tilocca, A., Fois, E. (2009) “The Color and Stability of Maya Blue: TDDFT Calculations” *J. Phys. Chem. C*, 113. pp. 8683–8687.
- Torres, D. (1999) “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*.
- Torres, D., Bonachera, F. (2005) *Colección de Mapas, Planos y Dibujos del Archivo de la Real Chancillería de Granada, Junta de Andalucía. Conserjería de Cultura [Edición en CD]*
- Varichon, A. (2009) *Colores: Historia de su significación y fabricación*. Barcelona, Gustavo Gili S.L.
- Van der Brink, O.; Ferreira, E.; van der Horst, J. (2009) “A direct-temperature-resolved mass spectrometry study of cholesterol oxidation products in light-aged egg tempera paints with examples from works of art” *International Journal of Mass Spectrometry*, 284. Boon. pp. 12-21.
- Vázquez, D.; Álvarez, A.; Mayorga S. (2015) “Técnicas de alta precisión espacial aplicadas a la medida de la reflectancia espectral en el rango visible” *Estudio y Conservación del Patrimonio Cultural, libro de actas*. Málaga.
- Von Rebeur, A. (2010) *La ciencia del color historias y pasiones en torno a los pigmentos*. Ciencia que Ladra, Buenos Aires, Siglo Veintiuno.
- Wolbers, R. (1988). *Workshop on new Methods in the Cleaning of Paintings*, Getty Conservation Institute. Marina del Rey, Getty Trust Publications.
- Wright, W. (1964) *The measurement of color*. New York, Hilger & Watts.
- Wyszecky, G. y Stiles, W. S. (1982) *Color Science. Concepts and Methods, quantitative data and formulae*. New York, John Wiley & Sons.

- Yin-Ku, L.; Yann-Lii, L.; Tse-Hung, H.; Yi-Hsiu, W. (2009) "Anti-inflammatory effects of the extract of indigo naturalis en human neutrophils" *Journal of Ethnopharmacology*. Vol. 125, Issue 1. pp. 51-58.