

Técnicas analíticas para la caracterización de documentos: una revisión bibliográfica

Gemma M^a Contreras, Javier Becerra

Resumen: El interés por la conservación de manuscritos ha crecido en las últimas décadas, bien por su valor artístico o por la información única que custodian. Para ello, es preciso conocer tanto los materiales empleados, como las alteraciones presentes, a fin de discernir el mejor tratamiento de restauración según sus características.

La implementación de técnicas analíticas aplicadas a este campo de estudio ha permitido mejorar el conocimiento sobre el patrimonio documental y bibliográfico. De este modo, se pueden emplear técnicas elementales (energías dispersivas de rayos X, fluorescencia de rayos X, etc.) o moleculares (espectroscopía infrarroja, espectroscopía Raman, etc.) para analizar los materiales inorgánicos u orgánicos. Si bien muchos de estos estudios han estado encaminados a estudiar manuscritos iluminados, es importante prestar especial atención a los estudios publicados sobre la caracterización de tintas metalográficas, las cuales se relacionan con la preservación de la información y con la degradación del soporte. El empleo de técnicas de imagen (microscopía óptica, fotografía infrarroja, microscopía electrónica, etc.) permite complementar los estudios de diagnóstico e identificación de materiales. Sin embargo, un conocimiento pormenorizado del manuscrito estudiado requiere del diseño de un protocolo de estudio en el que se complemente la información obtenida mediante la selección de las técnicas más adecuadas en función de las características del manuscrito y la disponibilidad de estas.

El objetivo principal de este artículo es simplificar la toma de decisiones en torno a la selección de técnicas analíticas y no solo dar una revisión bibliográfica de los principales estudios sobre el análisis de soportes y materiales respaldados. Además, se ha diseñado un protocolo que facilita al restaurador la selección de técnicas analíticas en función del material a caracterizar y los recursos disponibles

Palabras clave: Técnicas analíticas, manuscritos, caracterización, diagnóstico

Analytical techniques for the characterization of documents: a bibliographic review

Abstract: The interest in the conservation of manuscripts has grown in recent decades, either for their artistic value or for the unique information they hold. For this, it is necessary to know both the materials used and their alterations, in order to discern the best restoration treatment according to their characteristics.

The implementation of analytical techniques applied to this field of study has allowed us to improve knowledge about documentary and bibliographic heritage. Thus, elementary techniques (X-ray dispersive energies, X-ray fluorescence, etc.) or molecular techniques (infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, etc.) can be used to analyze inorganic or organic materials. Although many of these studies have been aimed at studying illuminated manuscripts, it is important to take into consideration the published studies on the characterization of metallographic inks, which are related to the preservation of information and to the degradation of the support. The use of imaging techniques (optical microscopy, infrared photography, electron microscopy, etc.) makes it possible to complement diagnostic and material identification studies. However, a detailed knowledge of the studied manuscript requires the design of a protocol that complements the information obtained by selecting the most appropriate techniques based on the characteristics of the manuscript and the availability of them.

The main objective of this paper is simplified the maker decision around the selection of analytical techniques and not only giving a bibliographical review of the main studies about the analysis of supports and supported materials, Additionally, a protocol have been designed to make easier to the restorer the choose of analytical techniques according to the materials to characterized and the available sources.

Keywords: Analytical techniques, manuscripts, characterization, diagnosis

Introducción

El patrimonio documental y bibliográfico abarca un conjunto de bienes de creciente interés tanto por la información custodiada como por su valor histórico-artístico. Desde hace décadas, se han incrementado los estudios tendentes a identificar y conocer tanto los materiales estructurales y sustentados, así como los productos de alteración, con el objetivo de mejorar los métodos para su conservación y restauración. Estos estudios son difundidos por diversas fuentes, destacando las bases de datos bibliográficas como Scopus o Dialnet, editoriales como Elsevier o Taylor & Francis, o las publicaciones realizadas bajo el amparo de instituciones de reconocida trayectoria profesional, tales como el Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE), el Instituto Valenciano de Conservación, Restauración e Investigación (IVC+i) o el Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico (IAPH).

El conjunto de técnicas analíticas que pueden emplearse para estudiar manuscritos es muy amplio, abarcando desde complejas técnicas para obtener la composición de los materiales empleados, como las espectroscopías infrarroja o Raman, la fluorescencia de rayos X o las técnicas cromatográficas (Zappalà *et al.* 1996; Derbyshire & Wheeler 2002; Stuart 2007; Manso & Carvalho 2009), a ensayos más rudimentarios que pueden ser aplicados en el propio taller de restauración, por ejemplo, el test de batofenantrolina, de Molish o de Lugol (Matteini & Moles 2001; Stuart 2007; Neevel 2009). En este sentido, el conservador-restaurador debe tener una visión general de las técnicas analíticas más importantes empleadas en el estudio de documentos y material de archivo, de tal forma que se posean los conocimientos oportunos para discernir la técnica más adecuada en función de las necesidades del bien y los recursos disponibles en cada momento.

Un aspecto relevante a la hora de seleccionar una técnica analítica es la posibilidad de tomar muestras para realizar el análisis (Larsen 2002), así como la necesidad de operar *in situ*. Parece obvio que un método en el que no sea necesario la toma de muestras, y posibilite operar en el mismo archivo o biblioteca, es un sistema ideal. Sin embargo, según Clarke (2002), la técnica escogida debe ser capaz de identificar completamente un material desconocido, sensible a muestras muy pequeñas, capaz de diferenciar entre materiales, inmune a posibles interferencias, rápido y capaz de identificar componentes de mezclas de manera individualizada, entre otros.

Con este artículo se pretende, no sólo ofrecer una visión detallada de las investigaciones realizadas sobre análisis de soportes y elementos sustentados, sino simplificar la labor de futuros estudios en los que se deba seleccionar un método analítico. Los sistemas de análisis han sido clasificados en técnicas de imagen y

técnicas analíticas de identificación, así como un último grupo de pruebas que, al no requerir de complejos equipamientos, pueden ser aplicadas al papel en el taller de restauración. Sin embargo, una caracterización completa de este tipo de bienes culturales requiere del empleo de diferentes métodos analíticos debido a la amplia variedad de materiales que los componen, tanto orgánicos como inorgánicos. Para finalizar esta revisión bibliográfica, se han recogido diferentes estudios en los que es posible observar cómo estas técnicas analíticas se complementan unas con otras, a fin de establecer un protocolo básico de actuación teniendo en cuenta los recursos disponibles en cada momento.

Técnicas de imagen

El empleo de técnicas de imagen en el estudio de documentos manuscritos permite obtener información morfológica de los materiales constitutivos, así como evaluar el estado de deterioro de estos (James 2010).

Mediante microscopía óptica (MO) es posible obtener imágenes amplificadas de hasta 500 aumentos [figura 1.a y b], lo que permite analizar tanto las fibras del papel (Stuart 2007) como la presencia de biodeterioro (Pinzari, Pasquariello & De Mico 2006). Además, el desarrollo de microscopios portátiles que llegan a alcanzar los 900 aumentos facilita su empleo *in situ*, sin la necesidad de toma de muestras. Para obtener imágenes de mayor magnificación es necesario recurrir a la microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta técnica utiliza un haz de electrones para formar una imagen acromática de hasta 300.000 aumentos [figura 1.c y d]. El haz de electrones es generado por el calentamiento de un filamento de tungsteno, volframio o hexaboruro de lantano, e irradiado sobre la muestra que se sitúa en una cámara al vacío (Matteini & Moles 2001), en la que también se sitúan los diversos detectores que generan la imagen utilizando las interacciones electrón-muestra (Goodhew, Humphreys & Beanland 2014; Moropoulou *et al.* 2019). Esta técnica requiere de toma de muestras y ha sido empleada, por ejemplo, para el estudio de la morfología de la superficie del papel (Goltz *et al.* 2010) o la presencia de biodeterioro (Pinzari, Pasquariello & De Mico 2006). En efecto, la comparativa entre imágenes MO y SEM, permite apreciar como el aumento de la magnificación de estas últimas facilita la labor de identificación, por ejemplo, al apreciarse de manera nítida la torsión del hilo de algodón [figura 1.c] o las dislocaciones de la fibra de cáñamo [figura 1.d].

En el caso de que se fuese necesario realizar un rastreo topográfico de la superficie puede recurrirse al empleo de la microscopía de fuerza atómica (AFM), tal y como realizan Piantanida, Bicchieri & Coluzza (2005) para estudiar las reacciones químicas en superficie y la degradación de la celulosa por envejecimiento y ataque biológico.

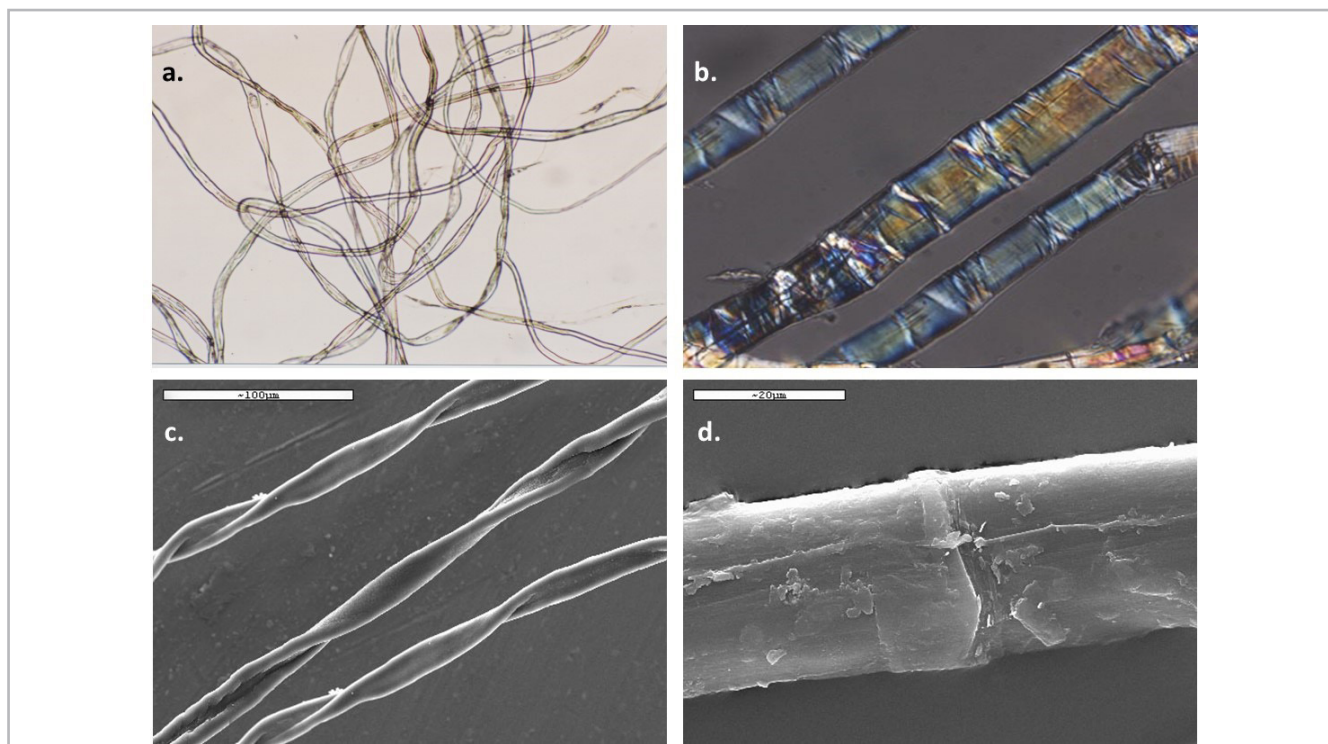


Figura 1.- Fibra de algodón (a) y cáñamo (b) observadas mediante microscopía óptica. Fibra de algodón (c) y cáñamo (d) observadas mediante microscopía electrónica de barrido. Fuente: IVCR+i.

El empleo de la fotografía a diferentes longitudes de onda mediante filtros de paso permite evaluar la degradación de manuscritos. En este sentido, mediante fotografía infrarroja es posible distinguir tintas sepia y metalogálica de las de bistro o carbón (Colbourne 2001) o los dibujos subyacentes de las miniaturas [figura 2], mientras que con fotografía ultravioleta, la fluorescencia de los materiales es empleada para leer manuscritos con la tinta muy desvaída o estudiar su oxidación y degradación (Mairinger 2000; Knox & Easton 2003; Stuart 2007; Easton, Christens-Barry & Knox 2011; Montani *et al.* 2012).

La fotografía infrarroja de falso color ha sido empleada por varios autores (Clarke 2001; Colbourne 2001) para distinguir pigmentos inorgánicos con similar espectro. Sin embargo, en la actualidad, son las técnicas basadas en imágenes espectrales las que están tomando un mayor auge. Es el caso de la imagen multispectral, cuyos equipos permiten capturar información sobre diferentes bandas del espectro electromagnético, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano, por cada píxel de la imagen. Por tanto, las imágenes multispectrales están compuestas por diferentes bandas, generalmente de 3 a 20, que no han de ser contiguas. Con el empleo de esta técnica se han identificado tintas, su distribución y su corrosión (Havermans, Aziz & Scholten 2003; Scholten *et al.* 2005), así como dibujos subyacentes de ilustraciones (McGillivray & Duffy 2017). A diferencia de la imagen multispectral, las imágenes hiperespectrales están formadas por un mayor número de bandas contiguas, lo que permite obtener el espectro de cada píxel. Se han realizado diferentes aproximaciones al empleo de esta técnica en el estudio de manuscritos, especialmente para evaluar cambios



Figura 2.- Fotografía a color (a) y fotografía infrarroja (b) sobre una miniatura procedente de un cantoral del Colegio del Corpus Christi. Fuente: IVCR+i.

ópticos en los documentos, durabilidad de la tinta y del papel o procesos de restauración, así como estudiar tintas o la degradación de pergaminos (Scholten *et al.* 2005; Aalderink *et al.* 2008; Goltz *et al.* 2009; Giacometti *et al.* 2012; Mindermann 2018).

Técnicas analíticas de identificación

Las técnicas analíticas de identificación permiten estudiar la composición química de los diferentes materiales empleados en el patrimonio documental y bibliográfico, así como su grado de alteración o la aparición de productos de neoformación. Estos estudios se pueden llevar a cabo mediante el estudio de los elementos químicos o las moléculas presentes en los diferentes materiales.

—Técnicas de identificación de elementos químicos

Entre las técnicas de análisis elemental caben destacar las técnicas basadas en la fluorescencia de rayos X. En ellas se emplea una fuente de excitación (electrones, protones, rayos X, fuentes radiactivas, etc.) que excita el material induciendo la emisión de fluorescencia de rayos X por parte de los átomos excitados, aportando información cuantitativa y cualitativa de los elementos que lo constituyen (análisis multielemental).

La fluorescencia de rayos X (EDXRF) es una técnica no destructiva, rápida, precisa y fiable, y cuyo espectro puede ser simple o de varios elementos. En el caso de material documental y bibliográfico, ha sido utilizada para estudiar tintas metalogólicas y su degradación, identificar la aparición de foxing o analizar halos y filigranas (Ferrero *et al.* n.d.; Zappalà *et al.* 1996; Kanngießer *et al.* 2004; Rožić, Mačefat & Oreščanin 2005; Stuart 2007; Van Der Snickt *et al.* 2008; Čechák *et al.* 2010; Chaplin *et al.* 2010; Deneckere *et al.* 2011; Dietz *et al.* 2012; Pessanha *et al.* 2012; Alcántara García, Ruvalcaba Sil & Vander Meeren 2014; Manso *et*

al. 2014). Una variación de esta técnica es la radiación sincrotrón de fluorescencia de rayos X (XSRXRF) y que ha sido utilizada para caracterizar materiales de dibujo, tintas impresas, pigmentos, etc. (Kolar & Strlič 2006; Bataglia *et al.* 2011). Sin embargo, para obtener una mayor sensibilidad en la detección de elementos químicos, es recomendable recurrir a la fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), por la cual el objeto es excitado por rayos X primarios que inciden de manera oblicua sobre la muestra. Su ventaja frente al XRF es que tiene una mayor sensibilidad de medición elemental. Klockenkämper, Von Bohlen, and Moens (2000) y Pessanha, Manso, and Carvalho (2012) la han empleado para la caracterización de tintas, pigmentos inorgánicos e impurezas en manuscritos.

Otra técnica muy utilizada en la caracterización de manuscritos es la espectroscopia dispersiva de rayos X (EDX), la cual aparece acoplada a un microscopio electrónico. Permite realizar el análisis químico elemental semicuantitativo [figura 3], por lo que es adecuada para analizar elementos inorgánicos, tintas manuscritas e impresas, la degradación de pergaminos y pigmentos o la oxidación de tintas (Matteini & Moles 2001; Kolar *et al.* 2006; Goltz *et al.* 2010; Espejo Arias *et al.* 2011; Pessanha *et al.* 2012).

La técnica de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) permite reconocer elementos de bajo número atómico, generalmente a partir del sodio (Plossi, Zappalà & Zappalà 2007). Su funcionamiento se basa en detectar los rayos X procedentes de la desexcitación de los átomos tras ser ionizados con un haz de protones. A pesar de que se puede aplicar sin dañar prácticamente los documentos, su uso presenta algunas limitaciones como la profundidad del perfil de la tinta depositada en el papel frente al alcance de los protones, el peso de las concentraciones de los elementos en el papel, la no homogeneidad en la distribución, la rugosidad de la superficie del papel, y el hecho de que la decisión dependa del elemento químico analizado con errores entre el 5 y el 20% (Budnar *et al.* 2006). A pesar de

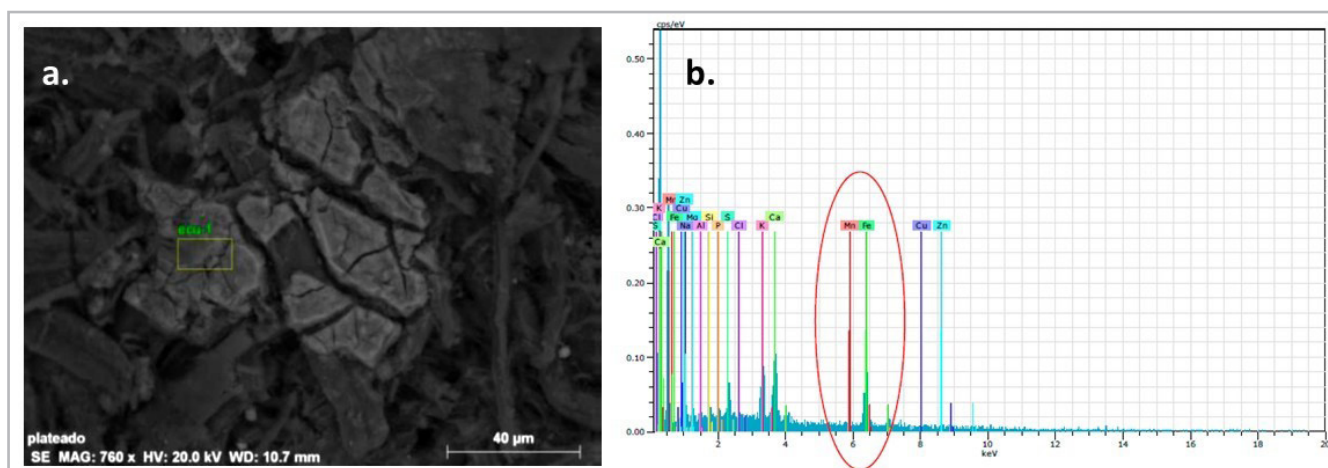


Figura 3.—Muestra de tinta de un manuscrito procedente del Archivo Nacional de Ecuador estudiada por SEM (a) y EDX (b). En este caso se puede determinar que se trata de una tinta ferrogólica con trazas de calcio y potasio. Fuente: Gemma M^a Contreras.

esto, se trata de una técnica ampliamente utilizada para el estudio de tintas impresas y manuscritas (distribución de metales, migración proporción de elementos, deterioro), pigmentos inorgánicos o el deterioro de papel, papiros, pergaminos y vitelas (Del Carmine *et al.* 1996; Lucarelli & Mandò 1996; Budnar *et al.* 2001; Budnar *et al.* 2004; Wagner *et al.* 2001; Budnar *et al.* 2006; Olsson *et al.* 2001; Kolar *et al.* 2006; Plossi & Zappalà 2007; Stuart 2007; Manso & Carvalho 2009; Kakuee *et al.* 2012; Pessanha *et al.* 2012).

El empleo de equipos láser en patrimonio documental y bibliográfico es muy común tanto en procesos de limpieza como en la caracterización de los materiales constituyentes (Clarke 2001; Kaminska *et al.* 2007; Nevin, Spoto & Anglos 2012). En el caso de la caracterización de este tipo de bienes culturales destaca el uso de la espectrometría de emisión atómica con inducción de plasma (IPC-AES), que ha sido utilizada para estudiar la influencia del hierro y el cobre en la degradación del papel (Kolar & Strlič 2006), y la espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (IPC-MS), la cual ha sido empleada para determinar elementos traza de los papeles y las tintas (Wagner *et al.* 1999; Stuart 2007). La espectroscopia de ablación inducida por láser (LIBS) permite hacer análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos químicos presentes en una muestra (Mateo *et al.* 2019) al analizar el plasma producido por un pulso láser en la superficie del material a estudiar. Se trata, por tanto, de una técnica microdestruktiva, aunque con una alta sensibilidad, que permite determinar pigmentos, tintas manuscritas e impresas, papel y pergamino (Häkkinen *et al.* 2001; Melessanaki *et al.* 2001; Ochocińska *et al.* 2003; Oujja *et al.* 2005; Dolgin *et al.* 2006; Dolgin *et al.* 2008; Bicchieri *et al.* 2011; Pessanha *et al.* 2012; Król, Kowalska & Kościelniak 2018).

De este modo, y en base a las técnicas de caracterización elemental, se puede concluir que el empleo de SEM-EDX aporta la ventaja de unificar dos tipos de ensayos sobre una misma muestra, al obtenerse una imagen de alta magnificación, así como el análisis elemental de la muestra. Además, esta unificación de técnicas permite realizar un mapeado composicional y, por tanto, analizar la distribución de los diferentes elementos. Sin embargo, se trata de una técnica que requiere la toma de muestras y cuya sensibilidad a la hora de identificar elementos es de 1000 ppm, frente a otras técnicas como FRX (100 ppm) y LIBS (10-50 ppm) (Kearon & Mattley 2008). De este modo, para la identificación de elementos trazas sería recomendable el empleo de FRX, de la cual existen modelos que permiten el análisis *in situ* y sin toma de muestras, o LIBS, la cual es una técnica mínimamente invasiva. Finalmente, en el caso de ser necesaria la identificación de elementos de bajo peso molecular que no puedan ser identificados con las técnicas anteriores, se podría recomendar el empleo de PIXE.

—Técnicas de identificación a nivel molecular

Dentro de las técnicas de identificación a nivel molecular aplicadas al estudio del patrimonio documental y

bibliográfico destacan la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia Raman.

Las espectroscopías infrarrojas son una serie de técnicas con numerosas aplicaciones en el patrimonio cultural (Derrick 2000), que analizan las vibraciones de los enlaces moleculares producidas por fotones de radiaciones infrarrojas, y cuyas longitudes de onda de excitación son características en función del tipo de molécula. En el caso de la espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR), la distribución de la radiación infrarroja es alterada por un espejo y pasada por un interferómetro donde es grabada la señal, es decir, se graba la cantidad de radiación infrarroja detectada. Mediante la transformada de Fourier, técnica de procesamiento de estos datos, los datos son transformados en un espectro. Esta técnica ha sido utilizada para identificar cargas (carbonatos y sulfatos), tintas metalogálicas (carbonatos, sulfatos, taninos, presencia de goma arábiga) e impresas, papeles (fibras, cargas, adhesivos, impurezas ácidas...) y pergaminos, colonias de microorganismos, oxidación por tintas metaloácidas y tratamientos de restauración (Colbourne 2000; Calvini, Gorassini & Chiggiato 2006; Trafela *et al.* 2007; Ferrer & Sistach 2007; Plossi & Zappalà 2007; Sivakoval, Beganskienė & Kareiva 2008; Zotti, Ferroni & Calvini 2008, 2011; Gonzalez & Wess 2008; Ursescu, Malutan & Ciovea 2009; Manso & Carvalho 2009; Bicchieri *et al.* 2011; Da Costa *et al.* 2013; Doherty *et al.* 2013; Vetter, Pöllnitz & Schreiner 2014; Doncea & Iona 2014; Nodari & Ricciardi 2019). A pesar de las ventajas que presenta esta técnica, autores como da Costa *et al.* (2013) y Remaizelles, Quillet & Bernard (2000) han detectado ciertas limitaciones a la hora de caracterizar pigmentos orgánicos, tintes y tintas. En el caso de las tintas metalogálicas, sólo es posible detectar el espectro de los taninos, no así de los complejos completos de las tintas.

En cuanto a la espectrometría Raman, se trata de un método analítico que se basa en la dispersión inelástica o Raman, y aporta información sobre los modos vibracionales de las moléculas. Su aplicación en el estudio de manuscritos está relacionada con la identificación de pigmentos orgánicos e inorgánicos, tintas y tintes, degradación y oxidación de las fibras, cargas de la celulosa, preparación original de pergaminos (Clark 1995; Burgio, Ciomartan & Clark 1997; Burgio, Clark & Hark 2010; Clarke 1999, 2001; Wehling *et al.* 1999; Mannucci *et al.* 2000; Bicchieri, Nardone & Sodo 2000; Bicchieri *et al.* 2006; Bicchieri *et al.* 2008; Bicchieri *et al.* 2011; Magistro *et al.* 2001; Bruni *et al.* 2001; Bruni *et al.* 2008; Derbyshire & Wheeler 2002; Chaplin *et al.* 2005; Chaplin *et al.* 2006; Aceto *et al.* 2006; Baraldi *et al.* 2009; Trentelman & Turner 2009; Bioletti *et al.* 2009; Guedes & Prieto 2012; Nastova *et al.* 2012; Marucci *et al.* 2018). Una de las principales limitaciones de esta técnica viene causada por el problema de la fluorescencia, fenómeno que aumenta en tintas históricas (Lee, Mahon & Creagh 2006), en tintes y papel (Stuart 2007), y en pergamino (Bersani *et al.* 2006). El empleo de la espectroscopia Raman activada por superficie aumentada (SERS) permite aumentar la

intensidad de las bandas Raman y reducir el efecto de la fluorescencia del material debido a la interacción del analito con la superficie rugosa de los metales nobles. De este modo, autores como El Bakkali *et al.* (2013), Castro *et al.* (2014) o Roldán, Centeno & Rizzo (2014) han podido mejorar la identificación de pigmentos, lacas o tintas.

Mediante espectrometría UV-Vis es posible identificar los grupos funcionales presentes en una molécula al excitar los electrones del enlace con radiación ultravioleta-visible. La variante de esta técnica más utilizada es la espectrometría de reflexión de fibra óptica (FORS), en la que se observa la reflectancia generada por el material en función de la longitud de onda del haz incidente, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo cercano. En el caso de los pigmentos, cada uno tiene su propia curva de reflectancia espectral, por lo que es posible identificarlos (Clarke 2001; Matteini & Moles 2001; Aceto *et al.* 2012). Las limitaciones de este sistema aparecen cuando los pigmentos son mezclas y no puros (Aceto *et al.* 2012).

La espectrometría de resonancia magnética nuclear (NMR) permite estudiar las estructuras moleculares. Suele emplearse para evaluar el estado de conservación de materiales celulósicos, los deterioros ocasionados por las tintas metaloácidas o la efectividad de tratamientos de restauración (Blümich *et al.* 2003; Casieri *et al.* 2004; Castro *et al.* 2008)

En el caso de técnicas moleculares, por tanto, destaca su empleo para la identificación de pigmentos, cargas, tratamientos de restauración, tipos de papel, etc. Algunos pigmentos y cargas pueden ser identificados con técnicas elementales, siendo recomendable el uso de estas técnicas moleculares cuando no es posible realizar una identificación correcta con las primeras, como es el caso de los pigmentos orgánicos. Lejos de establecer una prelación entre las técnicas espectroscópicas, cabe destacar que estas son complementarias en multitud de

casos, ya que, si bien el análisis por infrarrojo suele ser más sencillo, los espectros Raman permiten una mejor identificación de algunos componentes orgánicos. Sólo en el caso de pigmentos orgánicos que se encuentren en un estado más o menos puro, especialmente lacas y tintes, sería recomendable el empleo de FORS para confirmar su correcta identificación.

Otras técnicas analíticas de identificación

Los sistemas de cromatografía permiten separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas [figura 4]. Existen diferentes técnicas cromatográficas siendo las más utilizadas en los estudios sobre patrimonio documental la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) y la cromatografía de gases/espectrometría de masas (GS-MS). La primera técnica es un método muy rápido, eficaz y preciso que se aplica principalmente al estudio de muestras orgánicas como el material proteico, aglutinantes, aprestos, etc. (Striegel & Hill 1996; Matteini & Moles 2001; Romera *et al.* 2013; Kurouski *et al.* 2014). En la GS-MS, la muestra es volatilizada para hacerla recorrer la columna cromatográfica. Es capaz de separar mezclas orgánicas complejas y complejos organometálicos, así como determinar cualitativa y cuantitativamente sus componentes (Matteini & Moles 2001; Stuart 2007). Además, el espectrómetro de masas identifica las moléculas, las cuales son previamente ionizadas con un haz de electrones (Clarke 2001). Estas técnicas también son utilizadas para evaluar el envejecimiento de tintas (EL-Sabbah *et al.* 2019)

Mediante difracción de rayos X (XRD) es posible identificar minerales gracias a su estructura cristalina ya que los rayos X irradiados a la muestra son difractados por los electrones cuando su longitud de onda es del mismo orden que el radio atómico. De este modo, se obtiene información sobre la posición y tipo de átomos, ya que

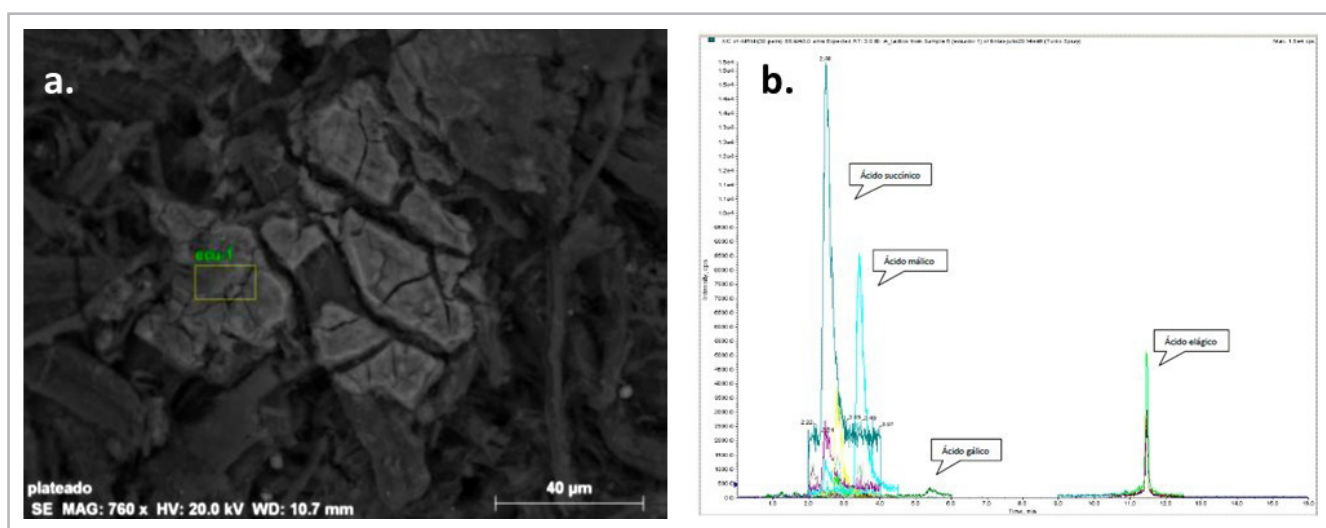


Figura 4.-Imagen SEM (a) de una muestra de tinta procedente de un manuscrito de Archivo Nacional de Ecuador y cromatograma (b) en el que se observan los diferentes ácidos presentes en la tinta. Fuente: Gemma M^a Contreras.

las estructuras cristalinas dispersan elásticamente los haces de electrones y los amplifica por interferencia constructiva. Se trata de una técnica que permite caracterizar pigmentos inorgánicos y tintas, así como evaluar su alteración (Matteini & Moles 2001; Wess et al. 2001; Stuart 2007; Duran et al. 2009; Cucos et al. 2011; Rueangyodjantana & Buntem 2017).

Finalmente, cabe destacar el empleo de los procesos de extracción de ADN para la determinación del origen animal de los pergaminos empleados como soporte documental. Este tipo de análisis requiere de la toma de micromuestras, las cuales son tratadas para la extracción del gen empleado para la identificación de la especie mediante el uso de primers. Tras la obtención de la secuencia genómica, se procede a su comparación con bases de datos para así determinar la especie (Bower et al. 2010). Sin embargo, el empleo de esta técnica para identificar la especie en pergaminos históricos posee la desventaja de que el ADN se encuentra degradado, para lo cual se recomienda el uso de la secuencia nucleotídica del gen del citocromo b (Espejo, Alvarez-Cubero & Saiz 2011).

Empleo de las técnicas analíticas en el patrimonio documental

La especificidad de cada técnica analítica [tabla I] hace que la mayoría de los investigadores opten por la suma de las ventajas de varias técnicas, bien para estudiar elementos diferentes, como pigmentos orgánicos o inorgánicos, o bien para ratificar el resultado de unas técnicas con otras. Este es el caso de la espectroscopía Raman, una de las técnicas más empleadas para el estudio de los componentes de los manuscritos iluminados. Por ejemplo, Plossi & Zappala (2007) la utiliza en combinación con EDXRF, al igual que Aceto et al. (2008) en la caracterización de tintas metalogálicas, en las que la presencia de un alto contenido en cobre puede corresponder a una preparación conjunta de sulfato de

hierro y sulfato de cobre. Esta combinación de técnicas se ha empleado ampliamente para el estudio códices medievales (Vandenabeele et al. 2002; Burgio et al. 2010), libros renacentistas italianos (Burgio, Clark & Hark 2010) o manuscritos islámicos (Burgio et al. 2008). Además, estos estudios pueden llevarse a cabo mediante equipos portátiles, lo que facilita su empleo in situ (Wehling et al. 1999; Duran et al. 2011; Hamdan, Alawadhi & Jisrawi 2012).

Estas técnicas, a su vez, pueden verse complementadas por otras, por ejemplo, el uso de FORS para identificar pigmentos como el azul ultramar o el cinabrio (Aceto et al. 2012), SEM-EDS para determinar la presencia de cobre y sales de cobre en tintas manuscritas o estudiar manuscritos iluminados (Aceto et al. 2006; Chaplin et al. 2010) o FTIR para estudiar tintas metalogálicas (Bicchieri et al. 2008) y las sales e impurezas que contienen (Piantanida et al. 2013). De hecho, este tipo de combinaciones, no sólo son utilizadas para la caracterización de materiales constitutivos, sino también para la evaluación de la reversibilidad de tratamientos de restauración (Bicchieri et al. 2012). Para la identificación de pigmentos, Andalò et al. (2001) proponen el empleo de microespectroscopía Raman y PIXE, aunque sólo obtuvieron la identificación de pigmentos inorgánicos.

Tras la espectroscopía Raman, es muy común encontrar estudios en los que se emplea la combinación de EDXRF y FTIR para estudiar la composición química del papel (Doncea et al. 2010) o para el estudio del cobre como agente acelerador del deterioro tanto de tintas como de pigmentos (Faubel et al. 2007). El uso de EDXRF y FORS ha permitido a Aceto et al. (2012) y a Picollo et al. (2011) realizar estudios in situ y sin toma de muestras de tintas sobre pergamino o pigmentos.

Gambaro et al. (2009) utilizan FTIR para identificar tintas, SEM/EDX para obtener la morfología y composición de las tintas y GC/MS para identificar los componentes metalogálicos, de tal manera que se pueda trazar la continuidad en el uso de tintas metalogálicas en el siglo

Tabla I.- Principales técnicas analíticas y su empleo para la caracterización de los materiales constitutivos del patrimonio documental.

	MO	SEM	EDXRF	EDX	PIXE	LIBS	FTIR	Raman	FORS	HPLC	GS-MS	XRD
Inorgánicos												
Orgánicos												
Morfología												
Biodeterioro												
Pergamino												
Pigmentos												
Tintas												
Oxidación												
Cargas												
Adhesivos												

XIX. Estos mismos autores introducen el empleo de la cromatografía para el estudio de los extractos orgánicos del papel y la determinación de la presencia de ácido vínico y de lignina (Ganzerla et al. 2009). En otros casos, junto a FTIR y SEM/EDX, se emplea la XRD para determinar la antigüedad de papeles (Rueangyodjantana & Buntem 2017).

Finalmente, la combinación de LIBS con imagen multiespectral ha resultado eficaz en el estudio no invasivo de pigmentos en manuscritos iluminados (Melessanaki et al. 2001); mientras que junto con espectrometría atómica (AAS) ha permitido identificar la presencia de hierro y cobre en tintas (Wagner et al. 1999).

Test químicos para la aproximación a la composición de materiales constitutivos

En ocasiones, el empleo de técnicas analíticas es difícil de asumir por el conservador-restaurador. Para ello, se puede recurrir al empleo de test químicos, los cuales darán una aproximación a los compuestos presentes en una obra. Estas pruebas son de carácter cualitativo, por lo que sólo indicarán la presencia o ausencia de un material, aunque no su cuantificación en la muestra analizada. Estas pruebas requerirán de la aplicación de una gota del reactivo, por lo que se han de realizar en zonas poco vivible del documento y de manera controlada. Entre los test más utilizados para la identificación de los soportes cabe destacar:

Test de Molish: Determina la presencia de celulosa y sus derivados. Para ello, se disuelve una pequeña muestra del soporte en acetona y se le agregan varias gotas de 2 wt-% 1-naftol en etanol. Se depositan dos gotas de ácido sulfúrico concentrado cerca de la muestra, de tal forma que su vapor reaccione con la muestra. Si tras 10-15 minutos aparece un color rojo-marrón significa que la muestra posee celulosa. La tinción hacia un tono verdoso indica la presencia de nitrato de celulosa, mientras que entre marrón y negro puede ser debida a la presencia de lignina u otros azúcares (Odegaard, Carroll & Zimmt 2005; Stuart 2007).

Test para determinar la presencia de celulosa: En un tubo de ensayo, se añade a la muestra una gota de concentrado de ácido fosfórico, se tapa con filtro de papel y se añade una gota de acetato de anilina (se añaden a la anilina 1:1 ácido acético glacial y agua destilada). El tubo se calienta y, en presencia de celulosa, se aprecia un color rosa (Odegaard Carroll & Zimmt 2005; Stuart 2007).

Test para determinar la presencia de lignina: Se deposita sobre la muestra una gota de una solución de fluroglucinol en metanol (4 g. de fluroclucinol en 50 ml de metanol) y, a continuación, una gota de una solución de ácido clorhídrico en metanol al 50% en volumen. La presencia de lignina teñirá la muestra de un color rojo-violeta (Vergara Peris 2002; Stuart 2007).

Test de Buret: Para identificar la presencia de proteínas. Se añade una gota de 2 wt-% de sulfato de cobre a una pequeña cantidad de muestra. Al cabo de unos minutos, la muestra se vuelve ligeramente azul, mientras que en presencia de proteínas, virará hacia un tono púrpura (Stuart 2007).

Test de Lugol: Permite determinar la presencia de almidón al adquirir la muestra una tonalidad azul tras depositar sobre esta una gota de lugol (0.13 g. de yodo y 2,6 g. de yoduro de potasio en 5 ml de agua destilada) (Matteini & Moles 2001; Stuart 2007). Una variable de este test se encuentra en Vergara Peris (2002), quien aplica una gota de solución de yodo/yoduro al 50%.

Test para determinar la presencia de alumbre: Se deposita una gota de una solución de aluminón (0,1 g. de aluminón en 100 ml de agua destilada) en la superficie de la muestra y se deja secar. La tinción hacia un tono rojo-rosado indica la presencia de iones de aluminio en el papel (Odegaard, Carroll & Zimmt 2005; Stuart 2007).

La identificación de tintas mediante el uso de test químicos suele ser una tarea más complicada, ya que se podrá determinar la presencia de determinados compuestos e intuir su naturaleza a grandes rasgos. Debe tenerse en cuenta que existe una gran cantidad de recetarios de tintas, en la que la presencia de determinados compuestos ha favorecido a su mayor o menor grado de deterioro (Contreras 2015). En este sentido, es posible detectar la presencia de tintas ferrogálicas mediante la identificación de la presencia de hierro, o hierro y cobre.

Test de batofenantrolina: Permite identificar la presencia de hierro (II) al poner en contacto unas tiras empapadas en batofenantrolina con la muestra. No es un sistema apto para otros metales (Neevel 2009; Belhadj et al. 2014).

Test para determinar la presencia de tintas ferrogálicas: Consiste en aplicar sobre la tinta una microgota de α,α' -dipiridilo al 2 wt-% en ácido tioglicólico. Si aparece un color rosa o rojo significa que hay presencia de hierro, ya que este reactivo reduce Fe^{3+} en Fe^{2+} (Stuart 2007).

Test para determinar la presencia de iones de cobre: Se aplica en unas tiras de papel con una solución de 5N- α -PAN en 1,4 dioxano (Kolar & Strlič 2006).

Protocolo de actuación para la identificación de materiales presentes en documentos

A la hora de abordar la caracterización de documentos es importante tener en cuenta una serie de premisas que condicionarán la selección de las técnicas a emplear. Entre estos condicionantes cabe destacar la necesidad de identificar los diversos materiales presentes en el documento debido a su valor histórico-cultural, su estado de conservación o la selección del tratamiento

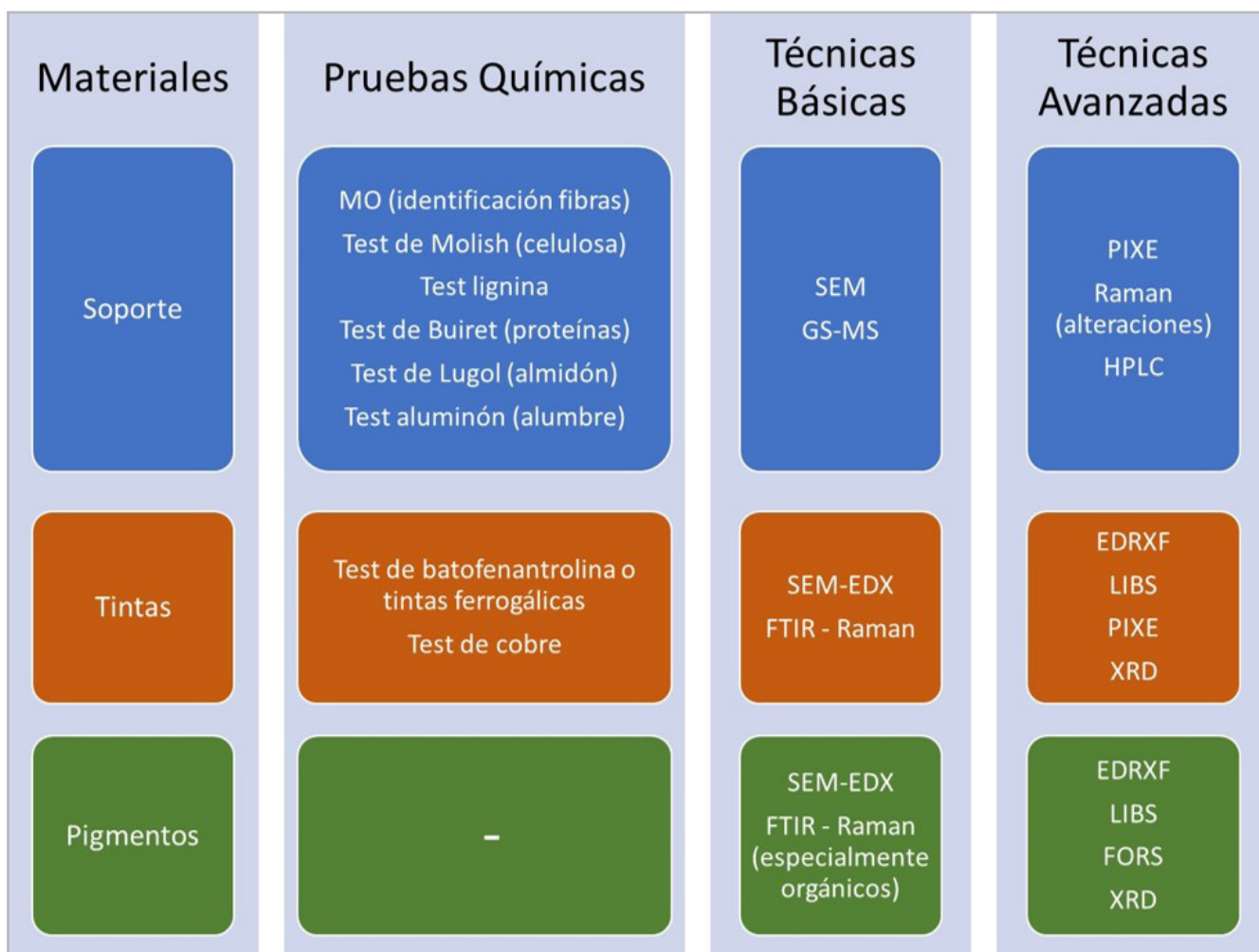


Figura 5.-Protocolo de actuación en función de los medios disponibles y el tipo de material a caracterizar

de restauración; los medios y recursos disponibles o la posibilidad de toma de muestras.

La figura 5 muestra, a modo de esquema, un protocolo de actuación general que facilita la labor de selección de técnicas y estudios a la hora de abordar la caracterización de un documento bibliográfico. En el eje superior, se establece una prelación de técnicas en función de los recursos y medios disponibles, desde las técnicas más básicas, hasta la caracterización mediante técnicas más complejas pero que aportan un mayor de precisión a la hora de proceder a la determinación de los materiales y los productos de alteración. El eje vertical, determina el empleo de técnicas en función del tipo de material a analizar, distinguiendo especialmente entre soportes y materiales sustentados.

La aplicación de este protocolo de actuación permite al conservador-restaurador realizar una aproximación a los materiales presentes en el documento de manera autónoma, así como seleccionar la técnica que mejor se ajuste a su necesidad de identificar determinados materiales. El grado de precisión requerido, generalmente aparece asociado a la importancia y valor del documento, así como la disponibilidad material y económica para llevar un mayor número de estudios.

Conclusiones

Los bienes culturales que constituyen el patrimonio documental están conformados por materiales de diversa composición química y propiedades. Es por ello que, para garantizar su preservación es necesaria su correcta identificación. El desarrollo de las técnicas analíticas de identificación, así como su puesta a punto para el análisis de documentos, garantiza un amplio espectro de posibilidades a la hora de abordar este tipo de estudios. De este modo, la elección de la técnica dependerá de diversos factores entre los que destacan el objetivo del estudio o material a caracterizar, la posibilidad o no de toma de muestra, los recursos y medios disponibles, etc.

Es importante tomar en consideración que el empleo de una única técnica analítica difícilmente podría servir para la realización de una caracterización general de los materiales que conforman un documento. De este modo, es necesario conocer el tipo de información que facilita cada técnica analítica, así como las técnicas que servirían para confirmar el resultado o para complementarlo. En este sentido, se ha establecido un protocolo de actuación que facilita la labor del restaurador a la hora de llevar a cabo la elección de técnicas en función del material a caracterizar. Debido a la dificultad

que entraña para muchos conservadores-restauradores el acceder a este tipo de técnicas analíticas, se ha dotado al protocolo de una primera aproximación mediante pruebas químicas que pueden ser desarrolladas en el propio taller.

Finalmente, es importante resaltar que la correcta caracterización de los materiales presentes en un documento no sólo aporta datos histórico-artísticos o de diagnóstico de la obra, sino que facilita la selección de los tratamientos de restauración y la implementación de los estándares de la conservación preventiva en función de las características del bien estudiado.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido desarrollado gracias a la colaboración de los doctores David Juanes y Livio Ferrazza. Los autores también están agradecidos al Institut Valencià de Conservació, Restauració i Investigació (IVCR+i).

Referencias

- AALDERINK, B.J., KLEIN, M.E., PADOAN, R., DE BRUNI, G., STEEMES, T. (2008). "Quantitative Hyperspectral Imaging Technique for Condition Assessment and Monitoring of Historical Documents". In *9th International Conference on NDT of Art*. Jerusalem, Israel.
- ACETO, M., AGOSTINO, A., BOCCALERI, E., CRIVELLO, F., GARLANDA, A.C. (2006). "Evidence for the degradation of an alloy pigment on an ancient Italian manuscript". In *Journal of Raman Spectroscopy*. V. 37: 1160–1170. <https://doi.org/10.1002/jrs.1604>
- ACETO, M., AGOSTINO, A., BOCCALERI, E., GARLANDA, A.C. (2008). "The Vercelli gospels laid open: An investigation into the inks used to write the oldest Gospels in Latin". *X-Ray Spectrometry*. 37(4):286–292. <https://doi.org/10.1002/xrs.1047>
- ACETO, M., AGOSTINO, A., FENOGLIO, G., GULMINI, M., BIANCO, V., PELLIZZI, E. (2012). "Non invasive analysis of miniature paintings: Proposal for an analytical protocol". *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 91:352–359. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.021>
- ALCÁNTARA GARCÍA, J., RUVALCABA SIL, J.L., VANDER MEEREN, M. (2014). "XRF study of Mexican iron gall inks: Historical and geographical overview of their chemistry". In *Materials Research Society Symposium Proceedings*. V. 1618. *Materials Research Society*: 31–41. <https://doi.org/10.1557/opl.2014.453>
- ANDALÒ, C., BICCHIERI, M., BOCCHINI, P., CASU, G., GALLETI, G.C., MANDÒ, P.A., NARDONE, M., SODO, A., PLOSSI ZAPPLÀ, M. (2001). "The beautiful "Trionfo d'Amore" attributed to Botticelli: A chemical characterisation by proton-induced X-ray emission and micro-Raman spectroscopy". *Analytica Chimica Acta*. 429(2):279–286. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01292-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01292-7)
- EL BAKKALI, A., LAMHASNI, T., HADDAD, M., AIT LYAZIDI, S., SANCHEZ-CORTES, S., DEL PUERTO NEVADO, E. (2013). "Non-invasive micro Raman, SERS and visible reflectance analyses of coloring materials in ancient Moroccan Islamic manuscripts". *Journal of Raman Spectroscopy*. 44(1):114–120. <https://doi.org/10.1002/jrs.4154>
- BARALDI, P., MOSCARDI, G., BENSI, P., ACETO, M., TASSI, L. (2009). "An investigation of the palette and techniques of some High Medieval codices by Raman microscopy". *e-Preservation science*. 6:163–168.
- BATAGLIA, M., ALIDORI BATAGLIA, M., CELESTRE, R., DENES, P., DOERNING, D., KIM, T.S., ZALUSLY, S. (2011). "The application of SR-XRF to the analysis of manuscript illumination. A case of study". *Revista de História da Arte. Medieval Colours between beauty and meaning*. 1:245–252.
- BELHADJ, O., PHAN TAN LUU, C., JACOBI, E., MESLET-STRUYVE, S., VEZ, S., REISSLAND, B., ROUCHON, V. (2014). "The Dutch Fe-Migration Mending Test". *Journal of Paper Conservation*. 15(1):9–15.
- BERSANI, D., LOTTICI, P.P., VIGNALI, F. & ZANICHELLI, G. (2006). "A study of medieval illuminated manuscripts by means of portable Raman equipments". In *Journal of Raman Spectroscopy*. V. 37: 1012–1018. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/jrs.1593>
- BICCHIERI, M., NARDONE, M., SODO, A. (2000). "Application of micro-Raman spectroscopy to the study of an illuminated medieval manuscript". *Journal of Cultural Heritage*. 1(2):S277–S279. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(00\)00175-8](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(00)00175-8)
- BICCHIERI, M., SODO, A., PIANTANIDA, G., COLUZZA, C. (2006). "Analysis of degraded papers by non-destructive spectroscopic techniques". In *Journal of Raman Spectroscopy*. V. 37:1186–1192. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/jrs.1603>
- BICCHIERI, M., MONTI, M., PIANTANIDA, G., SODO, A. (2008). "All that is iron-ink is not always iron-gall!" In *Journal of Raman Spectroscopy*. V. 39:1074–1078. John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/jrs.1995>
- BICCHIERI, M., MONTI, M., PIANTANIDA, G., PINZARI, F. & SODO, A. (2011). "Non-destructive spectroscopic characterization of parchment documents". *Vibrational Spectroscopy*. 55(2):267–272. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.12.006>
- BICCHIERI, M., MONTI, M., PIANTANIDA, G., PINZARI, F., IANNUCELLI, S., SOTGIU, S., TIRENI, L. (2012). "The Indian drawings of the poet Cesare Pascarella: Non-destructive analyses and conservation treatments". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 402(4):1517–1528. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5229-3>
- BIOLETTI, S., LEAHY, R., FIELDS, J., MEEHAN, B. & BLAU, W. (2009). "The examination of the Book of Kells using micro-Raman spectroscopy". *Journal of Raman Spectroscopy*. 40(8):1043–1049. <https://doi.org/10.1002/jrs.2231>
- BLÜMICH, B., ANFEROVA, S., SHARMA, S., SEGRE, A.L., FEDERICI, C. (2003). "Degradation of historical paper: Nondestructive analysis by the NMR-MOUSE". *Journal of Magnetic Resonance*. 161(2):204–209. [https://doi.org/10.1016/S1090-7807\(03\)00034-X](https://doi.org/10.1016/S1090-7807(03)00034-X)

- BOWER, MA., CAMPANA, MG., CHECKLEY-SCOTT, C., KNIGHT, B., HOWE, CJ. (2010). "The potential for extraction and exploitation of DNA from parchment: a review of the opportunities and hurdles". *Journal of the Institute of Conservation*. 33(1):1–11. <https://doi.org/10.1080/19455220903509937>
- BRUNI, S., CARIATI, F., CASADIO, F., GUGLIELMI, V. (2001). "Micro-Raman identification of the palette of a precious XVI century illuminated Persian codex". *Journal of Cultural Heritage*. 2(4):291–296. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(01\)01131-1](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(01)01131-1)
- BRUNI, S., CAGLIO, S., GUGLIELMI, V., POLDI, G. (2008). "The joined use of n.i. spectroscopic analyses - FTIR, Raman, visible reflectance spectrometry and EDXRF - To study drawings and illuminated manuscripts". *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 92(1):103–108.
- BUDNAR, M., VODOPIVEC, J., MANDÒ, PA, CASU, FLG & SIGNORINI, O. 2001. Distribution of chemical elements of iron-gall ink writing studied by the PIXE method. *Restaurator*. 22(4):228–241. <https://doi.org/10.1515/REST.2001.228>
- BUDNAR, M., SIMČIČ, J., RUPNIK, Z., URŠIČ, M., PELICON, P., KOLAR, J., STRLIČ, M. (2004). "In-air PIXE set-up for automatic analysis of historical document inks". In *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. V. 219–220. North-Holland. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.025>
- BUDNAR, M., URŠIČ, M., SIMČIČ, J., PELICON, P., KOLAR, J., ŠELIH, VS., STRLIČ, M. (2006). "Analysis of iron gall inks by PIXE. Nuclear Instruments and Methods". In *Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 243(2):407–416. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2005.10.013>
- BURGIO, L., CIOMARTAN, DA., CLARK, RJH. (1997). "Pigment identification on medieval manuscripts, paintings and other artefacts by Raman microscopy: Applications to the study of three German manuscripts". *Journal of Molecular Structure*. 405(1):1–11. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(96\)09422-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09422-7)
- BURGIO, L., CLARK, RJH., MURALHA, VSF., STANLEY, T. (2008). "Pigment analysis by Raman microscopy of the non-figurative illumination in 16th- to 18th-century Islamic manuscripts". *Journal of Raman Spectroscopy*. 39(10):1482–1493. <https://doi.org/10.1002/jrs.2027>
- BURGIO, L., CLARK, RJH., HARK, RR. (2010). "Raman microscopy and x-ray fluorescence analysis of pigments on medieval and Renaissance Italian manuscript cuttings". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 107(13):5726–5731. <https://doi.org/10.1073/pnas.0914797107>
- CALVINI, P., GORASSINI, A., CHIGGIATO, R. (2006). "Fourier transform infrared analysis of some Japanese papers." *Restaurator*. 27(2):81–89. <https://doi.org/10.1515/REST.2006.81>
- DEL CARMINE, P., GIUNTINI, L., HOOPER, W., LUCARELLI, F., MANDÒ, PA. (1996). "Further results from PIXE analysis of inks in Galileo's notes on motion". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 113(1–4):354–358. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)01335-0](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)01335-0)
- CASIERI, C., BUBICI, S., VIOLA, I., DE LUCA, F. (2004). "A low-resolution non-invasive NMR characterization of ancient paper". *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 26(2):65–73. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.02.001>
- CASTRO, K., PROIETTI, N., PRINCI, E., PESSANHA, S., CARVALHO, ML., VICINI, S., CAPITANI, D., MADARIAGA, JM. (2008). "Analysis of a coloured Dutch map from the eighteenth century: The need for a multi-analytical spectroscopic approach using portable instrumentation". *Analytica Chimica Acta*. 623(2):187–194. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.06.019>
- CASTRO, R., POZZI, F., LEONA, M., MELO, MJ. (2014). "Combining SERS and microspectrofluorimetry with historically accurate reconstructions for the characterization of lac dye paints in medieval manuscript illuminations". *Journal of Raman Spectroscopy*. 45(11–12):1172–1179. <https://doi.org/10.1002/jrs.4608>
- ČECHÁK, T., TROJEK, T., MUSÍLEK, L., PAULUSOVÁ, H. (2010). "Application of X-ray fluorescence in investigations of Bohemian historical manuscripts". *Applied Radiation and Isotopes*. 68(4–5):875–878. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.10.039>
- CHAPLIN, TD., CLARK, RJH., JACOBS, D., JENSEN, K., SMITH, GD. (2005). "The Gutenberg Bibles: Analysis of the illuminations and inks using Raman spectroscopy". *Analytical Chemistry*. 77(11):3611–3622. <https://doi.org/10.1021/ac050346y>
- CHAPLIN, TD., CLARK, RJH., MCKAY, A., PUGH, S. (2006). "Raman spectroscopic analysis of selected astronomical and cartographic folios from the early 13th century Islamic «Book of Curiosities of the Sciences and Marvels for the Eyes»". *Journal of Raman Spectroscopy*. 37(8):865–877. <https://doi.org/10.1002/jrs.1536>
- CHAPLIN, TD., CLARK, RJH., MARTINÓN-TORRES, M. (2010). "A combined Raman microscopy, XRF and SEM-EDX study of three valuable objects - A large painted leather screen and two illuminated title pages in 17th century books of ordinances of the Worshipful Company of Barbers, London". *Journal of Molecular Structure*. 976(1–3):350–359. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.03.042>
- CLARK, RJH. (1995). "Raman microscopy: Application to the identification of pigments on medieval manuscripts". *Chemical Society Reviews*. 24(3):187–196. <https://doi.org/10.1039/CS9952400187>
- CLARKE, M. (1999). "A new technique for the non-destructive identification of organic pigments, dyes and inks in-situ on early mediaeval manuscripts, using 3-D fluorescence reflectance spectroscopy". *International conference on non-destructive testing and microanalysis for the diagnostics and conservation of the cultural and environmental heritage*. 2:1421–1436.
- CLARKE, M. (2001). "The analysis of medieval European manuscripts". *Reviews in Conservation*. 2:3–17. <https://doi.org/10.1179/sic.2001.46.Supplement-1.3>

- CLARKE, M. (2002). "The analysis of manuscript pigments". Why, what and how?". *Gazette du livre médiéval*. 40(1):36–44. <https://doi.org/10.3406/galim.2002.1555>
- COLBOURNE, J. (2001). "A survey of methods used in the technical examination and analysis of brown inks". In *The iron gall ink meeting, Newcastle upon Tyne, 4th & 5th September*. University of Northumbria. 37–45.
- CONTRERAS, G. (2015). *La tinta de escritura en los manuscritos de archivo valencianos, 1250-1600. Análisis, identificación de componentes y valoración de su estado de conservación*. Universidad de Valencia.
- DA COSTA, ACA., DA FONSECA, NF., DE CARVALHO, SS., DOS SANTOS, FCSC., BARKI, L., DE FREITAS, DS., HERBST, MH., LUTTERBACH, MTS. (2013). "Archaeometric investigations on naturally and thermally-aged iron-gall inks using different tannin sources". *Central European Journal of Chemistry*. 11(11):1729–1739. <https://doi.org/10.2478/s11532-013-0303-7>
- CUCOS, A., BUDRUGEAC, P., MIU, L., MITREA, S., SBARCEA, G. (2011). "Dynamic mechanical analysis (DMA) of new and historical parchments and leathers: Correlations with DSC and XRD". *Thermochimica Acta*. 516(1–2):19–28. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.006>
- DENECKER, A., DE REU, M., MARTENS, MPJ., DE COENE, K., VEKEMANS, B., VINCZE, L., DE MAEYER, P., VANDENABEELE, P., MOENS, L. (2011). "The use of a multi-method approach to identify the pigments in the 12th century manuscript Liber Floridus". In *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. V. 80. Elsevier. 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.005>
- DERBYSHIRE, A., WHEELER, M. (2002). "Further applications of Raman microscopy in paper conservation". *Conservation Journal*. Spring(40).
- DIETZ, G, KETELSEN, T, HOSS, M, SIMON, O, WINTERMANN, C, WOLFF, T, RABIN, I & HAHN, O. (2012). "The Egmont Master phenomenon: X-ray fluorescence spectrometric and paper studies for art history research". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 402(4):1505–1515. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5309-4>
- DOHERTY, B., DAVERI, A., CLEMENTI, C., ROMANI, A., BIOLETTI, S., BRUNETTI, B., SGAMELLOTTI, A., MILIANI, C. (2013). "The Book of Kells: A non-invasive MOLAB investigation by complementary spectroscopic techniques". *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 115:330–336. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.06.020>
- DOLGIN, B., CHEN, Y., BULATOV, V., SCHECHTER, I. (2006). "Use of LIBS for rapid characterization of parchment". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 386(5):1535–1541. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0676-y>
- DOLGIN, B., BULATOV, V., CHEN, Y., SCHECHTER, I. (2008). "Characterization of historical parchment using laser-induced breakdown spectroscopy". *American laboratory*. 40(6):24–27.
- DONCEA, SM., IONA., RM. (2014). "FTIR (DRIFT) analysis of some printing inks from the 19th and 20th centuries". *Revue Roumaine de Chimie*. 59(3–4):173–183.
- DONCEA, SM., ION, RM., FIERASCUI, RC., BACALUM, E., BUNACIU, AA., ABOUL-ENEIN, HY. (2010). "Spectral methods for historical paper analysis: Composition and age approximation". *Instrumentation Science and Technology*. 38(1):96–106. <https://doi.org/10.1080/10739140903430271>
- DURAN, A., PEREZ-RODRIGUEZ, JL., ESPEJO, T. FRANQUELO, ML., CASTAING, J., WALTER, P. (2009). "Characterization of illuminated manuscripts by laboratory-made portable XRD and micro-XRD systems". In *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. V. 395. 1997–2004. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2992-5>
- DURAN, A., FRANQUELO, ML., CENTENO, MA., ESPEJO, T., PEREZ-RODRIGUEZ, JL. (2011). "Forgery detection on an Arabic illuminated manuscript by micro-Raman and X-ray fluorescence spectroscopy". *Journal of Raman Spectroscopy*. 42(1):48–55. <https://doi.org/10.1002/jrs.2644>
- EASTON, R.L. CHRISTENS-BARRY, W.A., KNOX, K.T. (2011). "Spectral image processing and analysis of the Archimedes Palimpsest". In *European Signal Processing Conference*. Barcelona. 1440–1444. <https://doi.org/10.5281/zenodo.42360>
- EL-SABBAH, M.M.B., GOMAA, A.Z., EL-HEFNY, D.E., AL-HAWARY, A.S. (2019). "Dating the ballpoint pen inks using gas chromatography-mass spectrometry technique". *Egyptian Journal of Chemistry*. 62(3):385–400. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2018.4812.1427>
- ESPEJO, T., ALVAREZ-CUBERO, M.J., SAIZ, M. (2011). "Determinación del origen animal de pergaminos históricos a través de análisis de ADN". In *XVIII Congreso Internacional Conservación y Restauración de Bienes Culturales*. Granada: Universidad de Granada. 10–13.
- ESPEJO ARIAS, T., LAZAROVA STOYTICHEVA, I., CAMPILLO GARCÍA, D., DURÁN BENITO, A., JIMÉNEZ DE HARO, MC. (2011). "Caracterización material y proceso de conservación de la colección de documentos árabes manuscritos del archivo histórico provincial de granada". *Al-Qantara*. 32(2):519–532.
- FAUBEL, W., STAUB, S., SIMON, R., HEISSLER, S., PATAKI, A., BANIK, G. (2007). "Non-destructive analysis for the investigation of decomposition phenomena of historical manuscripts and prints". *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 62(6–7 SPEC. ISS.):669–676. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.03.029>
- FERRER, N., SISTACH, MC. (2007). "FTIR Technique Used to Study Acidic Paper Manuscripts Dating from the Thirteenth to the Sixteenth Century from the Archive of the Crown of Aragón". *The Book and Paper Group Annual*. 26:21–25.
- FERRERO, J.L., ROLDAN, C., JUANES, D., LLUCH, J.L., ARDID, M. *Evolucion de la instrumentacion de fluorescencia de rayos-X en la unidad de arqueometria del ICMUV*. GEIIC.
- GAMBARO, A., GANZERLA, R., FANTIN, M., CAPPELLETTO, E., PIAZZA, R., CAIRNS, WRL. (2009). "Study of 19th century inks from archives in the Palazzo Ducale (Venice, Italy) using various analytical techniques". *Microchemical Journal*. 91(2):202–208. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.11.002>

- GANZERLA, R., GAMBARO, A., CAPPELLETTI, E., FANTIN, M., MONTALBANI, S., ORLANDI, M. (2009). "Characterization of selected paper documents from the archives of Palazzo Ducale (Venice), Italy using various analytical techniques". *Microchemical Journal*. 91(1):70–77. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2008.08.003>
- GIACOMETTI, A., CAMPAGNOLO, A., MACDONALD, L., MAHONY, S., TERRAS, M., ROBSON, S., WEYRICH, T., GIBSON, A. (2012). "Cultural Heritage Destruction: Documenting Parchment Degradation via Multispectral Imaging". *Proc. of Electronic Visualisation and the Arts (EVA 2012)*. BCS Learning & Development. <https://doi.org/10.14236/ewic/EVA2012.52>
- GOLTZ, D., ATTAS, M., CLOUTIS, E., YOUNG, G & BEGIN, P. (2009). "Visible (420–720 nm) Hyperspectral imaging techniques to assess inks in historical documents". *Restaurator*. 30:199–221. <https://doi.org/10.1515/rest.013>
- GOLTZ, D., CHIN, J., HIEBERT, R., ABSALAN, G. (2010). Micro-extraction and determination of transition metals in historical ink. *Microchimica Acta*. 170(1):127–133. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0375-4>
- GONZALEZ, L., WESS, T. (2008). "Use of attenuated total reflection-fourier transform infrared spectroscopy to measure collagen degradation in historical parchments". *Applied Spectroscopy*. 62(10):1108–1114. <https://doi.org/10.1366/000370208786049196>
- GOODHEW, P.J., HUMPHREYS, J., BEANLAND, R. (2014). *Electron Microscopy and Analysis*, Third Edition. CRC Press.
- GUEDES, A., PRIETO, AC. (2012). "Raman Spectroscopy for the Characterisation of Inks on Written Documents". *Infrared and Raman Spectroscopy in Forensic Science*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. 137–151.
- HÄKKÄNEN, H., HOUNI, J., KASKI, S., KORPPI-TOMMOLA, JEI. (2001). "Analysis of paper by laser-induced plasma spectroscopy". *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 56(6):737–742. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00210-5](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00210-5)
- HAMDAN, NM., ALAWADHI, H., JISRAWI, N. (2012). "Integration of μ -XRF, and u-Raman techniques to study ancient Islamic manuscripts". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. V. 37. IOP Publishing. 012006. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/37/1/012006>
- HAVERMANS, J., AZIZ, HA., SCHOLTEN, H. (2003). "Non Destructive Detection of Iron-Gall Inks by Means of Multispectral Imaging - Part 2: Application on Original Objects Affected with Iron-Gall-Ink Corrosion". *Restaurator*. 24(2):88–94. <https://doi.org/10.1515/REST.2003.88>
- JAMES, C. (2010). *Visual identification and analysis of old master drawing techniques*. Olschki.
- KAKJEE, O., FATHOLLAHI, V., OLIAIY, P., LAMEHI-RACHTI, M., TAHERI, R., JAFARIAN, HA. (2012). External PIXE analysis of an Iranian 15th-century poetry book. In *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. V. 273:178–181. North-Holland. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.07.069>
- KAMINSKA, A., SAWCZAK, M., KOMAR, K., ŚLIWIŃSKI, G. (2007). "Application of the laser ablation for conservation of historical paper documents". *Applied Surface Science*. 253(19):7860–7864. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.02.094>
- KANNGIEßER, B., HAHN, O., WILKE, M., NEKAT, B., MALZER, W., ERKO, A. (2004). "Investigation of oxidation and migration processes of inorganic compounds in ink-corroded manuscripts". *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. V. 59. Elsevier. 1511–1516. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2004.07.013>
- KEARTON, B. MATTLEY, Y. (2008). "Laser-induced breakdown spectroscopy: Sparking new applications". *Nature Photonics*. 2(9):537–540. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.173>
- KLOCKENKÄMPER, R., VON BOHLEN, A., MOENS, L. (2000). "Analysis of Pigments and Inks on Oil Paintings and Historical Manuscripts Using Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry". *X-Ray Spectrometry*. 29(1):119–129. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4539\(200001/02\)29:1<119::AID-XRS400>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(200001/02)29:1<119::AID-XRS400>3.0.CO;2-W)
- KNOX, KT., EASTON, RL. (2003). Recovery of Lost Writings on Historical Manuscripts with Ultraviolet Illumination. In *The Fifth International Symposium on Multispectral Color Science* (Part of PICS 2003 Conference). 301–306. <http://www.imaging.org/IST/store/epub.cfm?abstrid=8535> (Accessed 14 February 2020).
- KOLAR, J., STRLIČ, M. (2006). *Iron gall inks: on manufacture characterisation, degradation and stabilisation*. Ljubljana: National and University Library.
- KOLAR, J., ŠTOLFA, A., STRLIČ, M., POMPE, M., PIHLAR, B., BUDNAR, M., SIMČIČ, J., REISSLAND, B. (2006). Historical iron gall ink containing documents - Properties affecting their condition. *Analytica Chimica Acta*. 555(1):167–174. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.073>
- KRÓL, M., KOWALSKA, D., KOŚCIELNIAK, P. (2018). "Examination of Polish Identity Documents by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". *Analytical Letters*. 51(10):1592–1604. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1384833>
- KUROUSKI, D., ZALESKI, S., CASADIO, F., VAN DUYN, RP, SHAH, NC. (2014). "Tip-enhanced raman spectroscopy (TERS) for in situ identification of indigo and iron gall ink on paper". *Journal of the American Chemical Society*. 136(24):8677–8684. <https://doi.org/10.1021/ja5027612>
- LARSEN, R. (2002). *Microanalysis of parchment*. Archetype.
- LEE, AS., MAHON, PJ., CREGH, DC. (2006). "Raman analysis of iron gall inks on parchment". *Vibrational Spectroscopy*. 41(2):170–175. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.11.006>
- LUCARELLI, F., MANDÒ, PA. (1996). "Recent applications to the study of ancient inks with the Florence external-PIXE facility". *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 109–110:644–652. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(95\)00985-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(95)00985-X)
- MAGISTRO, F., MAJOLINO, D., MIGLIARDO, P., PONTERIO, R., RODRIQUEZ, MT. (2001). "Confocal Raman spectroscopic study of painted medieval manuscripts". *Journal of Cultural Heritage*. 2(3):191–198. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(01\)01121-9](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(01)01121-9)
- MAIRINGER, F. (2000). "The ultraviolet and fluorescence study of paintings and manuscripts". *Radiation in Art and Archeometry*. Elsevier. 56–75. <https://doi.org/10.1016/B978-044450487-6/50050-X>
- MANNUCCI, E., PASTORELLI, R., ZERBI, G., BOTTANI, CE., FACCHINI, A. (2000). "Recovery of ancient parchment: Characterization by vibrational spectroscopy". *Journal of Raman Spectroscopy*. 31(12):1089–1097. [https://doi.org/10.1002/1097-4555\(200012\)31:12<1089::AID-JRS649>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1097-4555(200012)31:12<1089::AID-JRS649>3.0.CO;2-C)
- MANSO, M., CARVALHO, ML. (2009). "Application of spectroscopic techniques for the study of paper documents: A survey". *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 64(6):482–490. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.01.009>
- MANSO, M., CARDEIRA, AM., SILVA, M., LE GAC, A., PESSANHA, S., GUERRA, M., CALDEIRA, AT., CANDEIAS, A., CARVALHO, ml. (2014). "The mysterious halos in iron gall ink manuscripts: an analytical explanation". *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 118(3):1107–1111. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8924-z>
- MARUCCI, G., BEEBY, A., PARKER, AW., NICHOLSON, CE. (2018). Raman spectroscopic library of medieval pigments collected with five different wavelengths for investigation of illuminated manuscripts. *Analytical Methods*. 10(10):1219–1236. <https://doi.org/10.1039/C8AY00016F>
- MATEO, M., BECERRA, J., ZADERENKO, AP, ORTIZ, P, NICOLÁS, G. (2019). "Laser-induced breakdown spectroscopy applied to the evaluation of penetration depth of bactericidal treatments based on silver nanoparticles in limestones". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 152:44–51. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.010>
- MATTEINI, M., MOLES, A. (2001). *Ciencia y restauración: método de investigación*. Hondarribia (Guipuzcoa): Nerea.
- MCGILLIVRAY, M., DUFFY, C. (2017). "New light on the Sir Gawain and the green knight manuscript: Multispectral imaging and the Cotton Nero A.x. Illustrations". *Speculum*. 92(October):S110–S144.
- MELESSANAKI, K., PAPANAKIS, V., BALAS, C., ANGLOS, D. (2001). "Laser induced breakdown spectroscopy and hyper-spectral imaging analysis of pigments on an illuminated manuscript". *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 56(12):2337–2346. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00302-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00302-0)
- MINDERMAN, S. (2018). *Hyperspectral Imaging for Readability Enhancement of Historic Manuscripts*. Munich.
- MONTANI, I., SAPIN, E., PAHUD, A., MARGOT, P. (2012). Enhancement of writings on a damaged medieval manuscript using ultraviolet imaging. *Journal of Cultural Heritage*. 13(2):226–228. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.09.002>
- MOROPOULOU, A., ZENDRI, E., ORTIZ, P., DELEGOU, ET., NTOUTSI, I., BALLIANA, E., BECERRA, J., ORTIZ, R. (2019). "Scanning Microscopy Techniques as an Assessment Tool of Materials and Interventions for the Protection of Built Cultural Heritage". *Scanning*. 2019:1–20. <https://doi.org/10.1155/2019/5376214>
- NASTOVA, I., GRUPČE, O., MINČEVA-ŠUKAROVA, B, TURAN, S., YAYGINGOL, M., OZCATAL, M., MARTINOVSKA, V., JAKOVLEVSKA-SPIROVSKA, Z. (2012). "Micro-Raman spectroscopic analysis of inks and pigments in illuminated medieval old-Slavonic manuscripts". *Journal of Raman Spectroscopy*. V. 43. John Wiley & Sons, Ltd. 1729–1736. <https://doi.org/10.1002/jrs.4084>
- NEEVEL, JG. (2009). "Application issues of the bathophenanthroline test for iron(II) ions". *Restaurator*. 30(1–2):3–15. <https://doi.org/10.1515/rest.002>
- NEVIN, A., SPOTO, G., ANGLOS, D. (2012). "Laser spectroscopies for elemental and molecular analysis in art and archaeology". *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 106(2):339–361. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6699-z>
- NODARI, L., RICCIARDI, P. (2019). "Non-invasive identification of paint binders in illuminated manuscripts by ER-FTIR spectroscopy: a systematic study of the influence of different pigments on the binders' characteristic spectral features". *Heritage Science*. 7(1):7. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0249-y>
- OCHOCIŃSKA, K., SAWCZAK, M., MARTIN, M., BREDAL-JORGENSEN, J., KAMIŃSKA, A., ŚLIWIŃSKI, G. (2003). "LIPS spectroscopy for the contamination analysis and laser cleaning diagnostics of historical paper documents". *Radiation Physics and Chemistry*. V. 68. Elsevier Ltd. 227–232. [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(03\)00289-5](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(03)00289-5)
- ODEGAARD, N., CARROLL, S., ZIMMT, WS. (2005). *Material Characterization Tests for Objects of Art and Archaeology*. London: Archetype Publications. <http://books.google.com/books?id=BaZ1QgAACAAJ&pgis=1> (Accessed 07 April 2020).
- OLSSON, AM., CALLIGARO, T., COLINART, S., DRAN, JC., LÖVESTAM, NEG, MOIGNARD, B., SALOMON, J. (2001). "Micro-PIXE analysis of an ancient Egyptian papyrus: Identification of pigments used for the "Book of the Dead". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 181(1–4):707–714. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00545-6](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00545-6)
- OUIJA, M., VILA, A., REBOLLAR, E., GARCÍA, JF, CASTILLEJO, M. (2005). "Identification of inks and structural characterization of contemporary artistic prints by laser-induced breakdown spectroscopy". *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. V. 60. Elsevier. 1140–1148. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.021>
- PESSANHA, S., MANSO, M., CARVALHO, ML. (2012). "Application of spectroscopic techniques to the study of illuminated manuscripts:

- A survey". *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. V. 71–72. Elsevier. 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.05.014>
- PIANTANIDA, G., BICCHIERI, M., COLUZZA, C. (2005). "Atomic force microscopy characterization of the ageing of pure cellulose paper". *Polymer*. 46(26):12313–12321. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.015>
- PIANTANIDA, G., MENART, E., BICCHIERI, M., STRLIČ, M. (2013). Classification of iron-based inks by means of micro-Raman spectroscopy and multivariate data analysis. *Journal of Raman Spectroscopy*. 44(9):1299–1305. <https://doi.org/10.1002/jrs.4351>
- PICOLLO, M., ALDROVANDI, A., MIGLIORI, A., GIACOMELLI, S., SCUDIERI, M. (2011). "Non invasive XRF and UV-Vis-Nir reflectance spectroscopy Analysis of materials used by Beato Angelico in the manuscript graduale N.558". *Revista de História da Arte*. 219–227.
- PINZARI, F., PASQUARIELLO, G., DE MICO, A. (2006). "Biodeterioration of paper: A SEM study of fungal spoilage reproduced under controlled conditions". *Macromolecular Symposia*. V. 238. John Wiley & Sons, Ltd. 57–66. <https://doi.org/10.1002/masy.200650609>
- POSSI, M., ZAPPALÀ, A., ZAPPALÀ, A. (2007). *Libri e documenti: le scienze per la conservazione e il restauro*. V. 13, StudiGo. Biblioteca statale Isontina.
- REMAIZELLES, C., QUILLET, V., BERNARD, J. (2000). "FTIR techniques applied to iron gall inked damaged paper". *15th World Conference on NDT*. Roma.
- ROLDÁN, ML., CENTENO, SA., RIZZO, A. (2014). "An improved methodology for the characterization and identification of sepia in works of art by normal Raman and SERS, complemented by FTIR, Py-GC/MS, and XRF". *Journal of Raman Spectroscopy*. 45(11–12):1160–1171. <https://doi.org/10.1002/jrs.4620>
- ROMERA, D., SANCENÓN, J., GAMON, M., CONTRERAS, G., JUANES BARBER, D., FERNÁNDEZ, G. (2013). "La espectrometría de masas en tándem. Aplicación a la caracterización de las tintas en manuscritos del siglo XV al siglo XIX". *La ciencia y el arte IV: ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, 2013, págs. 70-92. 70–92.
- ROŽIĆ, M., MAČEFAT, MR., OREŠČANIN, V. (2005). Elemental analysis of ashes of office papers by EDXRF spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 229(1):117–122. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.11.011>
- RUEANGYODJANTANA, J., BUNTEM, R. (2017). "Studies on the deterioration of ancient Thai manuscripts". *Key Engineering Materials*. 757 KEM:19–23. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.757.19>
- SCHOLTEN, JH., KLEIN, ME., STEEMERS, TAG., DE BRUIN, G. (2005). Hyperspectral imaging-A Novel non-destructive analytical tool in paper and writing durability research. In *Proceedings of Art'05 – 8th International Conference on Non Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*. C. Parisi, G. Buzzanca, & A. Paradisi, Eds. Lecce, Italy.
- SIVAKOVAI, B., BEGANSKIENÉ, A., KAREIVA, A. (2008). "Investigation of damaged paper by Ink Corrosion". *Materials Science (Medžiagotyra)*. 14:51–54.
- VAN DER SNICKT, G., DE NOLF, W., VEKEMANS, B., JANSSENS, K. (2008). "μ-XRF/μ-RS vs. SR μ-XRD for pigment identification in illuminated manuscripts". *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 92(1):59–68. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4447-9>
- STRIEGEL, MF., HILL, J. (1996). *Thin-layer chromatography for binding media analysis*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- STUART, BH. (2007). *Analytical Techniques in Materials Conservation*. J.& S. Wiley, Ed.
- TRAFELA, T., STRLIČ, M., KOLAR, J., LICHTBLAU, DA., ANDERS, M., MENCIGAR, DP., PIHLAR, B. (2007). "Nondestructive analysis and dating of historical paper based on IR spectroscopy and chemometric data evaluation". *Analytical Chemistry*. 79(16):6319–6323. <https://doi.org/10.1021/ac070392t>
- TRENTELMAN, K., TURNER, N. (2009). "Investigation of the painting materials and techniques of the late-15th century manuscript illuminator Jean Bourdichon". *Journal of Raman Spectroscopy*. 40(5):577–584. <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.2186>
- URSESCU, M., MALUTAN, T., CIOVICA, S. (2009). "Iron gall inks influence on papers' thermal degradation". *FTIR spectroscop applications. European Journal of Science and Theology*. 5(3):71–84.
- VANDENABEELE, P., WEHLING, B., MOENS, L., DE REU, M., VAN HOOYDONK, G., VON BOHLEN, A., KLOCKENKÄMPER, R. (2002). *Characterization of pigments in Mercatellis manuscripts by total-reflection X-ray fluorescence and Raman-microscopy*. In *Archaeometry '98: proceedings of the 31st international symposium on archaeometry*, Budapest, 26 April-3 May 1998. p.825-827
- VERGARA PERIS, J. (2002). *Conservación y restauración de material cultural en archivos y bibliotecas*. Valencia: Biblioteca Valenciana.
- VETTER, W., PÖLLNITZ, G., SCHEREINER, M. (2014). "Examination of historic parchment manuscripts by non-invasive Reflection-FTIR. Possibilities and limitations". *3TH International Congress Chemistry for Cultural Heritage*. Viena.
- WAGNER, B., GARBOŚ, S., BULSKA, E., HULANICKI, A. (1999). "Determination of iron and copper in old manuscripts by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry". *Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy*. 54(5):797–804. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(99\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(99)00025-7)
- WAGNER, B., BULSKA, E., HULANICKI, A., HECK, M., ORTNER, HM. (2001). "Topochemical investigation of ancient manuscripts". *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. V. 369. Springer-Verlag. 674–679. <https://doi.org/10.1007/s002160100750>

WEHLING, B., VANDENABEELE, P., MOENS, L., KLOCKENKÄMPER, R., VON BOHLEN, A., VAN HOOYDONK, G., DE REU, M. (1999). "Investigation of pigments in medieval manuscripts by micro Raman spectroscopy and total reflection X-Ray fluorescence spectrometry". *Mikrochimica Acta*. 130(4):253–260. <https://doi.org/10.1007/BF01242913>

WESS, T., DRAKOPOULOS, M., SNIGIREV, A., WOUTERS, J., PARIS, O., FRATZL, P., COLLINS, M., HILLIER, J., NIELSEN, K. (2001). The Use of Small-Angle X-Ray Diffraction Studies for the Analysis of Structural Features in Archaeological Samples. *Archaeometry*. 43:117–129. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00007>

ZAPPALÀ, A., BAJT, S., GIGANTE, G., HANSON, A. L. (1996). "Applications of EDXRF in the conservation of acid papers using a synchrotron light microbeam". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 117(1–2):145–150. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00221-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00221-2)

ZOTTI, M., FERRONI, A., CALVINI, P. (2008). Microfungal biodeterioration of historic paper: Preliminary FTIR and microbiological analyses. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 62(2):186–194.

ZOTTI, M., FERRONI, A. & CALVINI, P. 2011. Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 65(4):569–578.

Autor/es



Gemma María Contreras

contreras_gem@gva.es

Subdirecció General del Institut Valencià de Conservació, Restauració i Investigació (IVCR+i) Generalitat Valenciana.

Gemma M^a Contreras Zamorano has a degree in Geography and History, specialized in Art, by the University of Valencia, where she obtained the DEA and the PhD degree with a research about inks of Valencian manuscripts between 1250 and 1600. In addition, she has a degree in Fine Arts, specialized in conservation and restoration of cultural heritage, by the Polytechnic University of Valencia. She is currently a professor in the master of Diagnosis of the State of Preservation of the Historical Heritage at the Pablo de Olavide University (Seville), which she previously studied. Since 1999, she has worked for the Generalitat Valenciana as a restorer of graphic works and archival material. In 2008, she got the position of section head of this department at the Valencià Institute of Conservation and Restoration. Since November 2015, she is director of this institution. She has two books about cultural heritage and conservation, and 50 articles about paper restoration and research on materials and application techniques. She has conducted several courses about conservation and restoration of graphic artworks and archival materials at Spanish and international universities (Basque Country, Seville, Managua-Nicaragua, Quito-Ecuador), as well as other public institutions such as the Alhambra in Granada, Arxiu de la Seu d'Urgell, Suleymaniye Library (Istanbul), CIRMA (Guatemala), INHCA (Nicaragua).



Javier Becerra

jbeclun@upo.es

Department Physical, Chemical and Natural Systems, University Pablo de Olavide, Seville, Spain

PhD in History and Humanities: Europe, America, Arts and Language, degree in Conservation and Restoration and MSc Diagnosis of the State of Preservation of the Historical Heritage. Now, Javier is researcher at the Pablo de Olavide University in Seville, Spain. His research activity has focused on a) studies of new conservation-restoration treatments, especially based on nanomaterials b) vulnerability and risk studies in cultural heritage and c) diagnosis, analytical techniques and interventions in cultural heritage. This scientific production has resulted in a patent, 15 journal publications (10 in high impact indexed journals) and 12 book chapters. The results of the investigations carried out have been presented at 10 international conferences with a total of 18 communications. He has collaborated in the diagnosis of samples from national and international monuments (Villa Adriana in Rome, Medina Azahara, archaeological museum of Écija, churches in Seville, contemporary buildings in La Havana, historical buildings in Oxford and Panama City, etc.) and has participated in analytical reports of national and international artworks requested from institutions such as the Andalusian Institute of Historical Heritage or the Pablo de Olavide University. Finally, his research activity has been recognized with different awards at national and international level.



<https://doi.org/10.37558/gec.v17i1.760>