

LA ESPECTROSCOPIA RAMAN COMO HERRAMIENTA DE LA FILOLOGÍA:
ANÁLISIS DEL MANUSCRITO II/1391 (2) DE LA COLECCIÓN GONDOMAR
ATRIBUIDO A BOTARGA

Raman Spectroscopy as a Tool of Philology: Analysis of Manuscript II/1391 (2) from
the Gondomar Collection Attributed to Botarga

María del Valle Ojeda Calvo
Università Ca' Foscari Venezia
valle.ojeda@unive.it

Ana Crespo
Instituto de estructura de la Materia
(IEM-CSIC)
a.crespoibanez@iem.cfmac.csic.es

Francisco José Gómez-Fernández
Instituto de Ciencias del Patrimonio
(INCIPIT-CSIC)
francisco.gomez-fernandez@incipit.csic.es

Santiago Sánchez-Cortés
Instituto de estructura de la Materia
(IEM-CSIC)
s.sanchez.cortes@csic.es

Resumen: En este artículo se presenta el análisis de las tintas de naturaleza ferrogálicas (IGI) del ms. II/1391 (2) de la colección Gondomar custodiado en la Real Biblioteca mediante la técnica no invasiva de espectroscopía Raman, así como el tratamiento estadístico de los espectros mediante diferentes algoritmos matemáticos para análisis quimiométrico. El estudio de los resultados obtenidos ha permitido comprobar la eficacia de esta técnica con fines filológicos, ya que se han podido distinguir las diversas tintas empleadas por el autor del manuscrito (Abagaro Frescobaldi, alias Botarga).

Palabras clave: Abagaro Frescobaldi; Stefanelo Botarga; Gondomar; Manuscritos teatrales; Tintas ferrogálicas; Filología; Ecdótica; filología de autor; espectroscopía Raman; fluorescencia de rayos X; métodos quimiométricos; PCA; NFM.

Abstract: This article presents the analysis of the iron-gall inks (IGI) in MS II/1391 (2) of the Gondomar collection housed in the Royal Library by using the non-invasive technique of Raman spectroscopy, as well as the statistical processing of the spectra using different mathematical algorithms for chemometric analysis. The study of the results obtained allowed to verify the effectiveness of this technique for philological purposes, as it has been possible to distinguish the different inks used by the manuscript's author (Abagaro Frescobaldi, alias Botarga).

Keyword: Abagaro Frescobaldi; Stefanelo Botarga; Gondomar; Theatre manuscripts; Iron-gall inks; Philology; Ecdotics; Author philology; Raman spectroscopy; X-ray fluorescence; Chemometric methods; PCA; NFM.

Los problemas que aborda la filología en la fijación del texto son de varia índole. Algunos de ellos están estrechamente relacionados con la materialidad de la transmisión del texto, ya sean copias o autógrafos los testimonios por los que este ha llegado hasta nosotros. Todo acto de escritura puede conllevar error y, por supuesto, es banal señalar que en el proceso de copia el número de errores es mucho mayor. En ocasiones el error es subsanado por el autor o por los copistas o por los revisores del texto dejando huella material de las correcciones en los testimonios conservados. Junto al error hay que tener en cuenta las variantes; es decir, alteraciones o innovaciones al texto original, bien por voluntad del autor o del copista. También en estos casos se pueden apreciar evidencias materiales cuando el testimonio presenta reescrituras. A veces estas modificaciones se colocan en alternativa, sin que se haya tachado una de las variantes. De todo esto debe dar cuenta la crítica textual, que, como la definió Alberto Blecua (1983: 18-19), «es el arte que tiene como fin presentar un texto depurado en lo posible de todos aquellos elementos extraños al autor». Esta definición se ve enriquecida con las aportaciones de la llamada «filología de autor» que tiene en consideración el estudio de las variantes para reconstruir el proceso de génesis, superando a la filología genética en cuanto que presenta errores y variantes en su diacronía y no solo la «fotografía» o topografía de ellos, como ha magníficamente ilustrado Paola Italia (2023: 337). Se subraya así, cómo el elemento del «tiempo» es de gran relieve para la estratigrafía de las correcciones y la reconstrucción de las fases de escritura o de elaboración del texto (2023: 338). Estas cuestiones son las que hemos tenido que abordar en el estudio de los dos manuscritos pertenecientes a la colección Gondomar (II/1391 (2) y II/1586, ilustraciones 1-4), que se custodian en la Real Biblioteca, atribuidos a Abagaro Frescobaldi, alias Stefanelo Botarga (Ojeda Calvo, 1994, 2004 y 2007).

Estos dos manuscritos son el material de trabajo de un actor italiano perteneciente a la primera compañía de cómicos profesionales italianos que vinieron a la Península Ibérica en el siglo XVI; es decir, la de Alberto Naselli, alias Ganassa. La estancia de estos actores en España está documentada desde 1574 hasta 1584, en el caso de Ganassa, y desde 1580 hasta 1588, en el caso de Botarga (Ojeda Calvo, 2007). Los dos autógrafos han sido elaborados en diferentes momentos, según se puede deducir de los datos internos, como algunas fechas que aparecen en uno de ellos, así como la diversa competencia de los conocimientos de español de este actor italiano, por ejemplo. Estos manuscritos presentan una estructura compleja, pues se componen de textos de diferente extensión en donde se pueden identificar fragmentos escritos con tintas de apariencia visual diferente, así como textos interlineados, o escritos esparcidos en folios diferentes, pero que por su contenido están concebidos como partes de un mismo pasaje, además de correcciones, reescrituras y variantes alternativas. Dada la complejidad y dificultad presentadas, pensamos que otras disciplinas como la química y la bioquímica podrían ser auxiliares para desentrañar la maraña textual y explicar el proceso de gestación de estos manuscritos en el caso de que se pudiera llegar a identificar y diferenciar las tintas, así como leer el texto bajo las tachaduras. Y el sueño de un filólogo: ¿se podría encontrar alguna marca temporal en la tinta para saber qué texto o fragmento de texto se ha escrito antes o después? El reto lanzado desde la filología a la química era y es, pues, de gran envergadura.

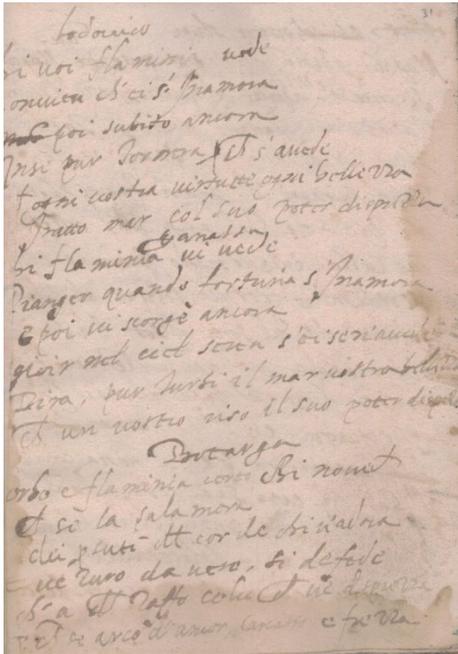


Ilustración 1: El nombre de Botarga destacado en RB II/1391 (2), f. 31r.

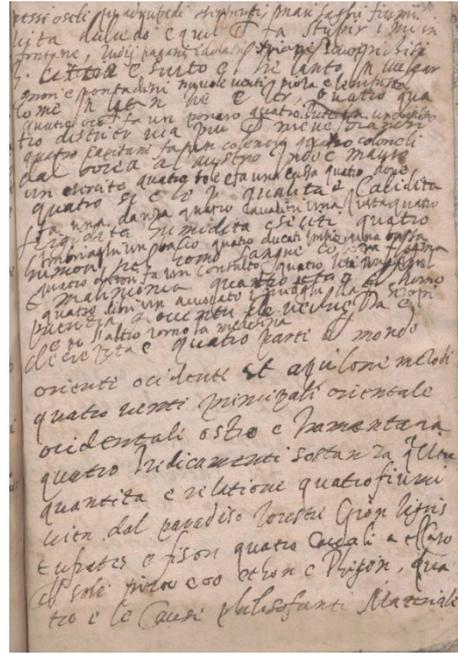


Ilustración 2: Cambio de mano y de tinta en RB II/1391 (2), f. 36r.

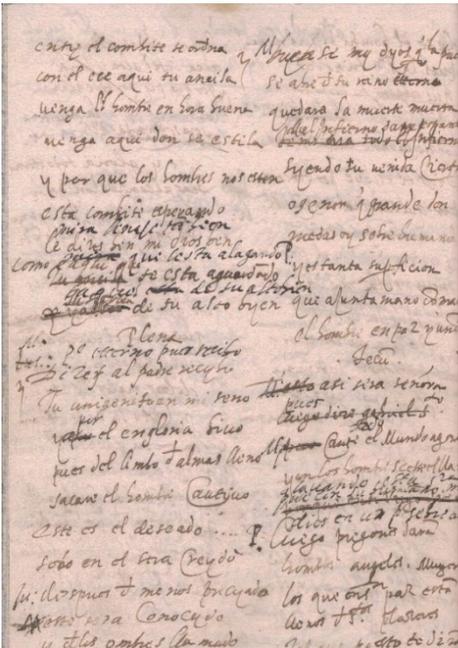


Ilustración 3: Correcciones con otra tinta en RB II/1586, f. 26v.

o deuo al Capitan alis...	24
deuostera	30
qui mi fructo	21
la comedia de Caublorcote	22.24
la comedia de Sabonai	20
la comedia de don ramiro	16
la de gerna	24
999 13 200 1571 21	94 24
10128	
do amarec	11.25
amino	10
amino	27.17
amino	25
amino	107.20
amino	14.17
amino	11.25
amino	204.4

Ilustración 4: Cuentas de la compañía de Ganassa en RB II/1586, f. 127r.

El trabajo realizado en estos últimos años ha consistido en sentar las bases para un proyecto interdisciplinar que tiene como objetivo principal desarrollar una metodología de análisis de las tintas y sus componentes para una aplicación filológica con el fin de

ayudar a resolver problemas específicos¹. Para ello, se ha procedido preliminarmente a estudiar en el laboratorio algunos documentos del siglo XVIII prestados por la Hermandad de Nuestra Señora del Amparo de Sevilla, a la que agradecemos su generosidad, pues nos ha permitido seleccionar la documentación para analizarla e ir afinando la metodología con instrumentos de mesa ya existentes en el laboratorio. Esto ha sido fundamental, porque así pudimos ver qué características debería tener el instrumento portátil que debíamos adquirir para nuestras investigaciones. De este modo, después de algunas pruebas prácticas, se eligió y adquirió el espectrofotómetro Raman Renishaw Virsa. Este instrumento presenta una fibra óptica de 5 m para análisis a distancia de muestras, acoplado a un microscopio con diferentes posibilidades de aumento: x20, x50, y una resolución de 1 μm , visualización de muestras en tiempo real con luz blanca que permite una selección precisa de la muestra y Sistema motorizado en x, y, z, capaz de posicionar el objetivo con precisión, tanto en mapeos como en mediciones de un solo punto (ilustración 5).



Ilustración 5: Espectrofotómetro Raman Renishaw Virsa empleado en la realización de este trabajo, instalado en una sala de la Biblioteca del Palacio Real de Madrid. Arriba: detalle del análisis realizado con el microscopio Raman sobre el manuscrito.

La posibilidad de selección de los documentos también fue esencial, pues al brindarnos la Hermandad de Nuestra Señora del Amparo la posibilidad de analizar cualquier documento de su Archivo Histórico hizo posible que pudiéramos encontrar casos similares a los problemas filológicos de nuestros manuscritos teatrales. En paralelo a estos

¹ El presente trabajo ha sido posible gracias al PID2023-146214OB-I00 financiado por MCIU/AEI/10.13039/501100011033 /FEDER, EU del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades del Gobierno de España, y a la línea de investigación «New tools for European philologies: spectroscopic techniques applied to the study of manuscripts» del DSLCC de la Università Ca' Foscari Venezia (Dipartimento di Eccellenza 2028-2022 del Ministero di Università e Ricerca de Italia).

análisis se han ido elaborando tintas según las antiguas recetas y se han estudiado para ir viendo, sobre todo, cómo la caracterización de sus componentes ha podido cambiar con el tiempo, así como su estructura molecular. Posteriormente y gracias a Patrimonio Nacional², ya con el instrumento portátil, hemos podido analizar *in situ* los manuscritos. Lo que presentamos en estas páginas son los resultados preliminares de los análisis que se han realizado de manera sistemática en uno de los dos manuscritos de Botarga, el II/1391 (2); esto es, del segundo componente de ese [códice facticio](#) (Ojeda Calvo, 2004). Este segundo componente consta de dos partes claramente diferenciadas. La primera contiene copias de cartas en catalán y latín, de varias manos, con letra humanística corriente. La segunda (ff. 25r-v y 29v-66v), redactada en italiano y véneto principalmente, con letra itálica cursiva, responde a la misma mano del manuscrito [II/1586](#) de la Real Biblioteca, atribuido a Stefanelo Botarga (Ojeda Calvo, 1994 y 2007). El tipo de material también viene a coincidir con el contenido de ese códice; es decir, en su mayoría son textos o fragmentos utilizables para la escena. Su disposición gráfica presenta características similares a la del II/1586, ya que en varias ocasiones utiliza una raya horizontal para separar los fragmentos extensos y en otras una barra oblicua para las frases aisladas.

La lectura del manuscrito se hace difícil tanto por los trazos rápidos y el carácter de apuntes de los escritos, como por la tinta pálida de algunos de los folios, las tachaduras y correcciones, y las anotaciones hechas en los espacios interlineales o marginales. Como ya apuntamos en otro lugar, parece que se trata de un aprovechamiento del cuadernillo por parte de Abagaro, ya que sus escritos ocupan los huecos en blanco dejados por la copia de las cartas de Joan Cols *et al.* y los folios que van desde el 29v hasta el final (Ojeda Calvo, 2004: 143).

Naturaleza química de la tinta empleada en el manuscrito II/1391(2)

Un primer análisis de la tinta empleada en el manuscrito II/1391 (2) por espectroscopía Raman y fluorescencia de rayos X indica que la tinta usada para su manufactura es tinta ferrogálica (IGI: *Iron Gal Ink*). Este tipo de tinta fue la más frecuentemente usada antes de la aparición de los colorantes sintéticos en la segunda mitad del siglo XIX en los países occidentales. Se sabe que este tipo de tinta se empleó desde el siglo III, aunque su uso se generalizó a partir del siglo XIII, siendo la más usada hasta el siglo XIX (Delange, Grange, Kusko, Menei, 1990: 213). La base química de la preparación de las tintas IGI es la formación de complejos de hierro con los taninos existentes en las agallas, lo que provoca un fuerte cambio de color a azul oscuro-negro. Por lo tanto, la tinta IGI puede ser considerada como un auténtico colorante que incluye un grupo bastante heterogéneo de materiales donde muchas variables experimentales pueden cambiar la composición final de la tinta, así como su aspecto y su estabilidad. De hecho, el análisis visual de las tintas encontradas en el manuscrito II/1391 (2) revela una posible diferencia entre las partes del manuscrito que sugiere el empleo de tintas con diversa preparación. Para verificarlo, el análisis químico es fundamental. En este punto se hace necesario

² Agradecemos a la directora de la Real Biblioteca, Nuria Torres Santo Domingo, y al personal bibliotecario, Arantxa Domingo Malvadi, Pablo Andrés Escapa, Valentín Moreno Gallego y José Luis Rodríguez Gómez por habernos facilitado nuestro trabajo y haber atendido amablemente nuestras consultas.

comprender cuál es la naturaleza química de las tintas IGI, que se componen de, al menos, cuatro ingredientes fundamentales (Díaz Hidalgo, Córdoba, Nabais *et al.*, 2018; Hahn, Malzer, Kanngiesser, 2004: 234–239):

1. Compuestos polifenólicos, llamados taninos, que se extraen normalmente de las agallas de plantas, fundamentalmente de roble.
2. Sales minerales de sulfatos de diferentes metales, conocidas normalmente como vitriolo, compuestas principalmente de hierro, pero con posibles impurezas de cobre o de zinc.
3. Goma arábica, empleada como sustancia aglutinante de los compuestos anteriores para asegurar la obtención de una mezcla homogénea.
4. Disolvente líquido, normalmente agua, aunque también podía ser empleado el vino, por ejemplo.

A esta mezcla compleja de componentes se añadían muchas veces otros, como la corteza de granada, el palo de higo o también sustancias colorantes como índigo o negro de carbón *v. g.* (Teixeira, Nabais, Freitas, *et al.*, 2021). Han llegado hasta nosotros algunas recetas de la época que también lo corroboran (Zamorano, 2018).

Para hacernos una idea de la complejidad de los complejos de hierro que componen las tintas IGI hay que tener en cuenta que la estructura del colorante real en los IGI sigue siendo motivo de controversia. De hecho, la composición química y la estructura molecular del colorante verdadero específico del IGI ha sido objeto de una larga discusión desde las primeras investigaciones realizadas en este sentido por Wunderlich, Weber y Bergerhoff (1991), quienes propusieron un modelo basado en la interacción de ácido gálico, el ladrillo fundamental de los taninos empleados en la fabricación de tintas, con átomos de hierro. Este modelo fue posteriormente confirmado por Ponce *et al.* (2016), quienes llevaron a cabo una elucidación directa y detallada de la estructura de los IGI mediante diferentes técnicas de rayos X. Estos últimos autores también informaron de la coexistencia de estructuras amorfas y cristalinas en los complejos formados por la interacción de ácido gálico con átomos de hierro.

Técnicas empleadas en la caracterización de las tintas

Esta compleja mezcla es difícil de analizar. Sin embargo, su propia complejidad representa también una buena oportunidad para encontrar pistas que puedan aportar información útil sobre muchos parámetros de interés para el análisis histórico: el origen de los materiales, la formulación en la elaboración de la tinta (receta), la proporción relativa de los diferentes elementos empleados en su fabricación, etc. Todos estos factores añaden una gran variabilidad en la caracterización química de estos materiales que hacen que cada tinta sea única. Pero esa dificultad se convierte en ventaja para la aplicación filológica que nos ocupa.

La investigación de las IGI es de gran importancia en el estudio de manuscritos históricos con muchas implicaciones en el ámbito del patrimonio Histórico-Cultural, y más concretamente en el del Patrimonio Escrito. A pesar de la importancia histórica de este tipo de tintas, el volumen de investigación es relativamente bajo y se reduce a la

identificación práctica de ella, sin un análisis más profundo del efecto de la naturaleza del material o del efecto del tiempo en su composición. Otro problema añadido es que, a pesar de que muchas y muy variadas técnicas han sido las empleadas hasta la fecha en su caracterización, cada técnica analiza un aspecto parcial de cada componente, sin que se tenga una información general de estos complejos materiales. Es, pues, necesario un análisis global de las tintas mediante diferentes técnicas con el fin de encontrar la mayor información posible de sus componentes, o encontrar una que sea capaz de registrar tanto las significativas como las pequeñas variantes entre las tintas. Además, no hay que olvidar que las técnicas de análisis deben cumplir varios requisitos indispensables debido al material estudiado; deben ser no destructivas y los instrumentos han de ser portátiles.

Las técnicas usadas hasta ahora para este tipo de análisis han sido las siguientes:

- Técnicas basadas en rayos X, como la fluorescencia de rayos X (XRF: *X-Ray fluorescence*), la técnica de emisión de rayos inducida por protones (PIXE: *Proton-Induced X-ray Emission*; XCT: *X-ray computer tomography*) o la difracción de rayos X (XRD: *X-ray diffraction*). Todas estas técnicas se emplean para investigar el componente mineral de las tintas, fundamentalmente el vitriolo empleado, ya que proporciona información acerca de la composición de metales (Fe, Cu, Zn, Ca, K) y de otros elementos que pueden componer la mezcla como S, Cl, etc.
- Técnicas basadas en la absorción-reflexión de luz UV, visible e infrarrojo, a través de transiciones de electrones entre niveles electrónicos, como por ejemplo la técnica FORS o las técnicas conocidas como análisis multiespectrales.
- Técnicas basadas en la absorción-reflexión de luz infrarroja por transiciones vibracionales en los componentes moleculares o aniones existentes en la mezcla, como la técnica FTIR.
- Técnicas de microscopía, óptica y electrónica.
- Técnicas basadas en fenómenos de difusión de radiación visible o infrarroja por los componentes moleculares o aniónicos de las tintas, concretamente la técnica Raman.

La espectroscopía Raman como técnica de análisis de tintas ferrogálicas

Ahora nos centraremos en la espectroscopía Raman, pues, como explicaremos más adelante, es la que ha dado mejores resultados y la que hemos aplicado de manera sistemática al manuscrito II/1391 (2). Esta técnica responde a un proceso en el que un haz de luz de una determinada frecuencia viene a incidir sobre un material o molécula. Entre los diferentes efectos que este encuentro entre radiación y materia produce se encuentra la dispersión de luz. Este fenómeno ocurre de manera muy frecuente a nuestro alrededor, piénsese por ejemplo en el color azul de cielo, producido por la colisión de los rayos del sol con las moléculas del aire, o los colores rojizos del atardecer, resultado también del mismo efecto. Los colores se producen por la dependencia clara de la dispersión de luz con la frecuencia de la luz que incide sobre la materia, de manera que radiaciones más energéticas (azules) se dispersan mejor que las luces rojizas. Normalmente, la dispersión de luz produce radiación dispersa de la misma energía o frecuencia que la radiación incidente, conociéndose este fenómeno como radiación elástica o *Rayleigh*. Sin embargo, una parte ínfima de la radiación dispersada contiene fotones de luz de energía diferente a

la de la radiación luminosa que se usa para realizar el análisis. Este último tipo de radiación se conoce como radiación Raman o inelástica, y se diferencia en energía, respecto a la radiación incidente, en un valor correspondiente a las energías de vibración de los materiales o moléculas. La espectroscopía Raman se basa en este último efecto que se denomina dispersión inelástica. El resultado es que habrá tantas energías emitidas como vibraciones diferentes existentes en las moléculas analizadas y que se corresponden con los desplazamientos relativos de los núcleos de los átomos que componen las moléculas.

En definitiva, lo que se va a detectar es un conjunto de bandas de emisión correspondientes a cada una de las vibraciones del material y, por lo tanto, si se detectan vibraciones diferentes, quiere decir que hay materiales diferentes o que los materiales de partida han sufrido modificaciones. Un espectro Raman está compuesto de una serie de bandas que indican las energías de vibración, distintas según la molécula, en donde se representa en una gráfica la intensidad Raman en función de la energía de vibración expresada en números de onda (cm^{-1}). Este espectro constituye un auténtico código de barras o huella dactilar que permite, por una parte, identificar la molécula, y por otra obtener información acerca de su estructura y su entorno (Socrates, 2004³).

La espectroscopía Raman fue descubierta por el físico indio Chandrasekara Raman, por cuyo motivo fue merecedor del premio Nobel de Física otorgado en el año 1928. Sin embargo, no sería hasta los años sesenta del siglo XX, con el advenimiento de los sistemas láseres y la mejora en años sucesivos de los sistemas de detección de fotones, cuando la técnica sufriría un desarrollo arrollador. En la actualidad, la espectroscopía Raman se usa como método de caracterización rutinario de materiales de interés para el Patrimonio Cultural, por su alta respuesta en el caso de análisis tanto de materiales condensados inorgánicos como de materiales de construcción o pigmentos de naturaleza inorgánica. Sin embargo, su uso en el caso de materiales de origen orgánico está altamente restringido por la alta luminiscencia emitida por los mismos, una radiación que oscurece e impide ver la emisión Raman. En el caso específico del análisis de los complejos entre taninos y hierro que forman las tintas ferrogálicas, la espectroscopía Raman ha resultado ser muy eficaz. En estudios realizados previamente en nuestro grupo (Espina, Cañamares, Jurašeková, Sánchez-Cortés, 2022), se demuestran dos efectos inducidos por el resultado de la complejación de polifenoles e iones hierro (II): a) atenuación de la emisión luminiscente; y b) intensificación de la señal Raman producida por el complejo.

A pesar de la eficacia que hemos comprobado, se constata, sin embargo, que la espectroscopía Raman se ha usado en relativamente pocos estudios para realizar un análisis exhaustivo de tintas ferrogálicas antiguas. De hecho, la aplicación de esta técnica se ha restringido a la mera identificación de ese tipo de tintas para demostrar la naturaleza ferrogálica de las mismas en análisis de manuscritos antiguos. Una de las cosas que llama la atención en estas investigaciones previas es la falta de una asignación exhaustiva de las señales vibracionales que constituyen el espectro Raman del complejo ferrogálico. Una asignación pormenorizada es importante para correlacionar cambios en el espectro con posibles variaciones de la tinta relacionadas con parámetros cambiantes en su entorno, tales como humedad, efecto de la luz, efecto de agentes biológicos, etc. Además, esta asignación sería también interesante para evaluar el efecto de la diferente proporción de los ingredientes de las tintas sobre los espectros Raman. Esta técnica tiene, pues, una gran potencialidad para la identificación de cada tinta y sus variantes.

El espectro Raman de tintas ferrogálicas

El espectro Raman de tintas ferrogálicas presenta un aspecto muy característico (ilustración 6), lo que permite identificarlas en los documentos en los que estas se encuentran.

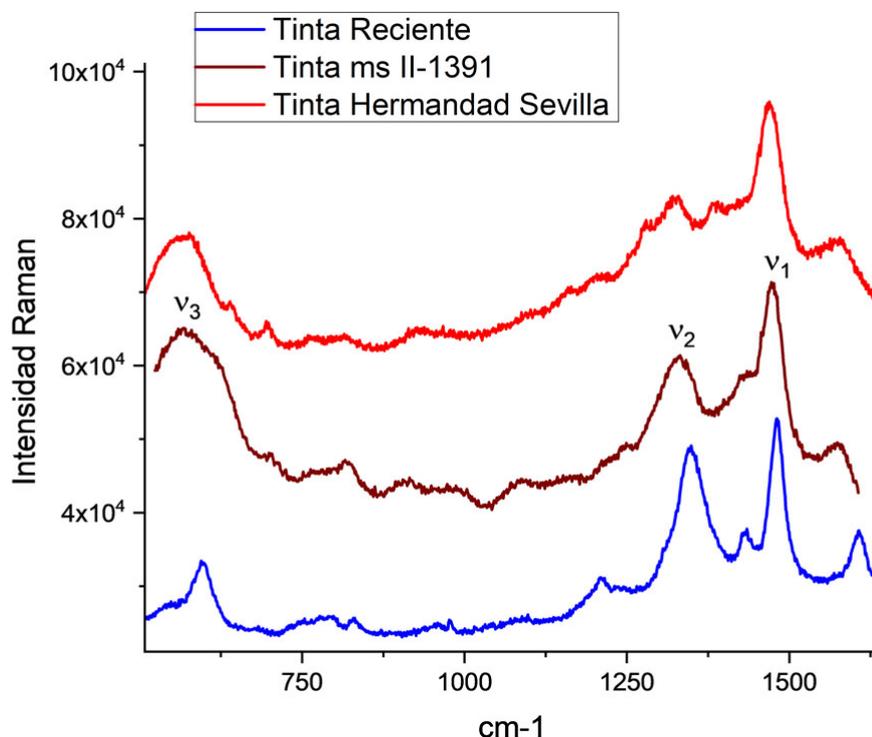


Ilustración 6: Espectros Raman de tinta reciente, preparada en el laboratorio siguiendo la receta Córdoba recogida en Zamorano (2018); espectro Raman más frecuente medido en el manuscrito II/1391 (2); y espectro Raman medido en un manuscrito cedido por la Hermandad de Nuestra Señora del Amparo de Sevilla.

A grandes rasgos, el espectro está integrado por tres intensas bandas que vamos a llamar, en orden decreciente de frecuencia, v_1 , v_2 y v_3 . La asignación de estas bandas se muestra en la tabla (página siguiente). Es importante señalar que la posición e intensidad de estas bandas va a depender de parámetros como el tipo de tanino empleado en la fabricación de las tintas, la proporción relativa de taninos respecto a iones de hierro empleada en la receta de preparación de las tintas y otros aspectos como el envejecimiento, fotodegradación, biodegradación e hidratación de los manuscritos.

Los espectros Raman dan cuenta fundamentalmente de los taninos, que son los elementos que contribuyen en mayor medida a la vibración de las bandas observadas. Sin embargo, los componentes inorgánicos de las tintas, es decir, el vitriolo, puede también hacerse visible en los espectros en determinados casos. Ello se debe a dos motivos: En primer lugar, porque la banda v_3 se atribuye a la vibración de tensión entre los iones Fe y los átomos de oxígeno de los taninos, por lo que contienen información del propio metal y de su esfera de coordinación. En segundo lugar, porque, en ocasiones, puede observarse una banda correspondiente al ión sulfato, que suele aparecer en un intervalo entre 980 y 1010 cm^{-1} . Esta banda es tanto más intensa cuanto mayor es el contenido de vitriolo en la tinta.

Banda Raman	Posición (cm ⁻¹)	Asignación
v ₁	1477-78	Vibración del semianillo aromático de la unidad de ácido gálico
v ₂	1420-1440	Vibración de elongación de enlaces C-OH junto con vibraciones del anillo aromático
v ₃	550-600	Vibración de elongación del enlace Fe-O en complejos de hierro con taninos
v ₄	1570-1590	Vibración de elongación del anillo aromático de la unidad de ácido gálico
v ₅	1430	Vibración asociada al enlace éster en taninos
v ₆	1395-1405	Vibración de grupos carboxílicos en ácido gálico
v ₇	815-817	Vibración del anillo en ácido gálico
v ₈	980-985	Vibración de elongación simétrica en aniones sulfato en sulfato de hierro
v ₉	1005-1008	Vibración de elongación simétrica en aniones sulfato en sulfato de calcio

Tabla: Asignación de las bandas más importantes en los espectros Raman según la referencia (A. Espina, M. V. Cañameres, Z. Jurašková, S. Sánchez-Cortés, *ACS Omega*, 2022, 7, 27937).

El efecto «tiempo» y su reflejo en el espectro Raman de tintas ferrogálicas

El paso del tiempo produce en los manuscritos antiguos un fuerte impacto que se manifiesta por una evidente degradación del sustrato, en general papel. Esta degradación se atribuye, en general, al efecto de las tintas ferrogálicas sobre la celulosa que integra el papel. El proceso ha sido estudiado en muchos trabajos publicados con anterioridad. Consiste, básicamente, en la oxidación de la celulosa por parte del hierro existente en las tintas, acelerada por el pH ácido resultante de la formación de complejos ferrogálicos (Melo, M. J.; Otero, V.; Nabais, P.; Teixeira, N.; Pina, F.; Casanova, C.; Frago, S. & Sequeira, S.O, 2022). Al mismo tiempo, las mismas tintas que se encuentran en los manuscritos históricos pueden sufrir un proceso de degradación que consiste, esencialmente, en la oxidación de los compuestos químicos que se encuentran en las tintas, así como en cambios en la estructura de las moléculas que componen dichas tintas por hidrólisis de taninos y recristalización de los complejos con el hierro por un proceso similar a la deshidratación, debido al paso del tiempo.

Estos procesos producen cambios evidentes en los espectros Raman que permiten hacer un seguimiento del efecto del tiempo en las tintas de manuscritos. Entre tales cambios cabe destacar: a) desaparición de bandas correspondientes a grupos éster (-COO-) que existen en las moléculas de taninos como consecuencia de la hidrólisis; b) debilitamiento de la banda v₂, lo que indica una desaparición de grupos fenólicos como consecuencia de la oxidación; c) desplazamiento de la banda v₂ hacia menores frecuencias por efecto de un reordenamiento de la esfera de coordinación del hierro; d) ensanchamiento de la banda v₃ por aparición de nuevos compuestos que interaccionan con hierro; e) desplazamiento de la banda v₃ hacia menores frecuencias por reorganización también de la esfera de coordinación de hierro y aumento de la cristalinidad de los complejos de hierro; f) desplazamiento de la banda v₁, generalmente a más bajas frecuencias, debido a la suma de los efectos anteriores.

Todos estos efectos en los espectros Raman han sido analizados en nuestro trabajo de investigación como parámetros característicos de cada una de las tintas antiguas que aparecen en el manuscrito. Asimismo, estos parámetros han permitido evaluar el diferente efecto del tiempo en la degradación de las tintas en función de las proporciones variables de sus componentes.

Análisis Raman de las tintas del manuscrito II/1391 (2). Método

El equipo usado para las medidas ha sido un espectrofotómetro Renishaw modelo Virsa. Para nuestro estudio se ha procedido de una manera sistemática, midiendo al menos un punto por cada renglón del manuscrito, lo que ha supuesto una media de 40 medidas por folio. El procedimiento ha generado un número elevado de espectros (1500 aprox.). Se han hecho mediciones puntuales con un objetivo de larga distancia L50x N PLAN y apertura numérica 0,5, a una distancia de 7 mm por debajo del objetivo, evitando así cualquier contacto con el papel. Los parámetros de medición han sido los siguientes: tiempo de medida 15 segundos y potencia del láser 2 mW. En estas condiciones se registran 10 espectros que se suman para obtener un espectro en el que la relación señal/ruido es bastante aceptable. Con el fin de garantizar la precisión de los resultados, cada punto analizado se somete a múltiples mediciones.

Análisis Raman de las tintas del manuscrito II/1391 (2). Aspectos generales

A continuación, pasamos a exponer los resultados generales de estos análisis. En primer lugar, se observa que los espectros Raman de las tintas analizadas en el manuscrito resultan muy intensos y ofrecen una fluorescencia muy apagada. Se trata de un resultado muy satisfactorio puesto que una de las posibles dificultades de la técnica Raman es la elevada emisión de fluorescencia por parte de los materiales biológicos debido a los taninos de plantas. Sin embargo, al interaccionar estos con el hierro se atenúa la fluorescencia, como también comprobamos en trabajos anteriores (Espina, Cañamares, Jurašeková, Sánchez-Cortés, 2022).

En segundo lugar, se observa que la banda ν_1 tiene una posición muy fija, lo que viene a indicar que el escribiente utilizó siempre el mismo tipo de tanino para la fabricación de la tinta.

En tercer lugar, los indicios de degradación de las tintas resultan ser muy débiles a pesar de la edad del manuscrito. No sabemos si la banda ν_1 ha sufrido un fuerte desplazamiento, ya que no se tiene un espectro de referencia de la tinta fresca, pero la posición de esta banda está centrada en $1477\text{-}78\text{ cm}^{-1}$, sin que se aprecien desplazamientos claros entre las diferentes tintas analizadas. Posiblemente esta banda se haya mantenido sin fuertes desplazamientos, ya que su posición es bastante cercana a la que se puede obtener en una tinta contemporánea preparada en el laboratorio.

En cuarto lugar, se observa cómo la intensidad de la banda ν_2 no ha sufrido con el tiempo un debilitamiento tan fuerte en el manuscrito II/1391 (2) como en otras tintas estudiadas (Ilustración 7) y se aprecia una alta intensidad en la banda 1430 cm^{-1} , que suele sufrir un fuerte debilitamiento con el tiempo debido a los procesos de degradación anteriormente

descritos. La relativa alta intensidad de la banda ν_2 indica que se ha producido una degradación de los grupos fenólicos solo muy parcial respecto a otros casos estudiados. Estos indicios indican que la tinta se ha conservado muy bien en el tiempo.

En quinto lugar, se comprueba una fuerte variación en el contenido de hierro, encontrándose tanto tintas con un elevadísimo porcentaje de este metal, como otras menos ferruginosas. Esto indica que el autor elaboró tintas en diferentes ocasiones, pues las diferencias observadas en las tintas IGI analizadas en el manuscrito II/1391 (2) se pueden atribuir a un cambio en las proporciones de los componentes, más que a una diferente elección de los mismos.

En sexto lugar, se constata la existencia de un tipo de tinta que se repite de manera bastante constante en muchos folios del manuscrito, la cual se muestra en la ilustración 7. No obstante, se han identificado también diversos sectores del manuscrito en donde las tintas experimentan claros cambios en el perfil espectral, a veces en la misma cara del folio, en un mismo renglón, en espacios interlineados o en correcciones. Asimismo, se ha observado el fenómeno contrario; es decir, que se ha usado la misma tinta en fragmentos de textos no consecutivos en el espacio. Esto permite ver, sin duda, las diferentes fases de gestación de los escritos.

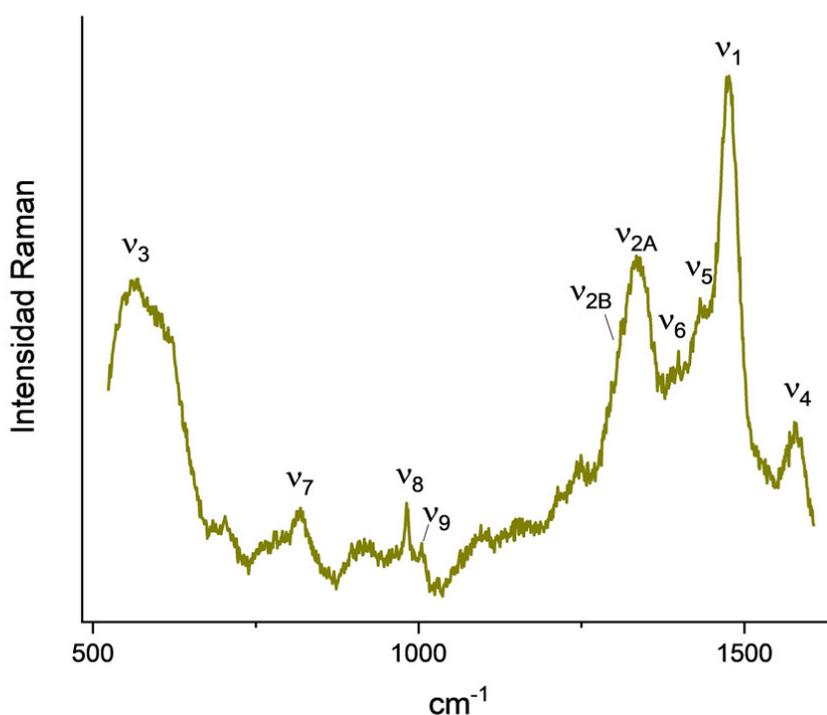


Ilustración 7: Espectro Raman medio en f. 49v del manuscrito con las diferentes bandas y la nomenclatura asignada.

Para determinar los diferentes tipos de tinta que se han empleado en el manuscrito, se necesita obtener la información en conjunto de todos los espectros. Como cada espectro está compuesto de una tabla de unos 1000 pares (x,y), nos enfrentamos a un número muy elevado de datos (1,500.000 aprox.). Además, los diferentes tipos de tinta vienen determinados por diferentes variables que nos podemos encontrar en cualquier manuscrito, aparte de en este: a) diferentes proporciones de los mismos ingredientes; b) posible adición de algunos ingredientes extra en algunas preparaciones como agua, vino,

vinagre, negro de carbón, arena, etc.; c) presencia de microorganismos, como hongos, los cuales pueden inducir biodegradación de los taninos de las plantas empleados, como oxidación o biomineralización. Los procesos de degradación que puede sufrir un manuscrito son de dos tipos: a) abióticos, que son procesos espontáneos que se producen en el soporte –papel o pergamino– y b) bióticos, procesos inducidos o catalizados por microorganismos.

Los procesos abióticos tienen lugar como consecuencia de reacciones químicas espontáneas inducidas por la presencia de sales metálicas (sulfato de hierro fundamentalmente) que dan lugar a fuerte acidificación de la tinta, o por procesos como oxidación de polifenoles o hidrólisis, catalizada también por efecto de la acidificación, si el manuscrito ha sido expuesto a agentes agresivos como la luz y alta humedad. Los procesos bióticos son aquellos que se producen por efecto de la presencia de microorganismos, que pueden dar lugar a la aparición de compuestos como oxalato y la biomineralización. Todos estos procesos de degradación determinan una diferente variación en los espectros Raman de tintas de composición variable con el paso del tiempo, lo que permite su diferenciación.

Para poder llevar a cabo un tratamiento de todos los datos derivados del análisis espectroscópico Raman se ha procedido a aplicar diferentes métodos de análisis multivariante. Este tipo de análisis es necesario para abordar tratamiento de datos de gran volumen, como es el caso que nos ocupa. Entre estos métodos cabe distinguir:

- Métodos de análisis intervencionistas, los cuales implican un tratamiento previo de los espectros.
- Métodos de análisis no intervencionistas, que implican un procesamiento de los espectros sin aplicar un tratamiento previo, salvo el que resulta de aplicar algoritmos de eliminación de rayos cósmicos.

Análisis por métodos intervencionistas

En cada folio se han seleccionado los espectros de mayor intensidad y los que poseen una relación señal/ruido mayor. A continuación, se ha procedido a la eliminación de radiaciones espurias (rayos cósmicos), corrección de línea de base, alisado y deconvolución de bandas. Todos estos procesos se han realizado con el programa del equipo de adquisición de datos. Teniendo en cuenta que las diferentes tintas se caracterizan por poseer distintas posiciones e intensidades relativas de las bandas fundamentales (ν_1 , ν_2 y ν_3) –por resultar de las proporciones relativas de los ingredientes usados y por reflejar el diferente efecto del tiempo en la estructura de los materiales que las componen–, se han empleado esos parámetros como característicos. Por ello, para analizar mejor las tintas estudiadas en el manuscrito II/1391 (2), se ha determinado una serie de parámetros indicadores, deducidos a partir de las bandas de la ilustración 7, y que resultan ser marcadores estructurales de las sustancias químicas analizadas por Raman. Los parámetros que se han empleado en un primer tratamiento han sido los siguientes:

- Intensidad relativa de las bandas ν_1 y ν_2 .
- Intensidad relativa de las bandas ν_1 y ν_3 .
- Intensidad relativa de las bandas ν_2 y ν_5 .

- Intensidad relativa de las bandas ν_1 y ν_7 .
- Posición de la banda ν_2 .
- Relación de áreas de las bandas ν_1 y ν_2 .
- Relación de áreas de las bandas ν_{2A} y ν_{2B} .
- Intensidad relativa de la banda ν_7 .
- Intensidad relativa de la banda ν_8 .

Estos parámetros se han seleccionado por ser aquellos que cambian en mayor medida en los diferentes tipos de tintas existentes en el manuscrito. Se han calculado a partir de los espectros Raman de todos los folios analizados obteniéndose una tabla paramétrica. A partir de estas tablas resultantes se ha procedido a aplicar el análisis de componentes principales, o PCA (*Principal Component Analysis*), que es un procedimiento estadístico que permite convertir el contenido de tablas de datos grandes en un conjunto más pequeño de componentes que resultan ser combinaciones lineales de los parámetros indicados anteriormente. En análisis PCA bidimensionales se seleccionan los dos componentes principales; es decir, los que presentan un mayor índice de variabilidad entre todos los datos y que pueden visualizarse y analizarse más fácilmente en una gráfica bidimensional.

A partir del tratamiento PCA se puede obtener una representación bidimensional (ilustración 8) en la que se representan los dos primeros componentes resultantes del análisis y su distribución espacial en dos dimensiones para cada uno de los diferentes espectros Raman correspondientes a los folios analizados.

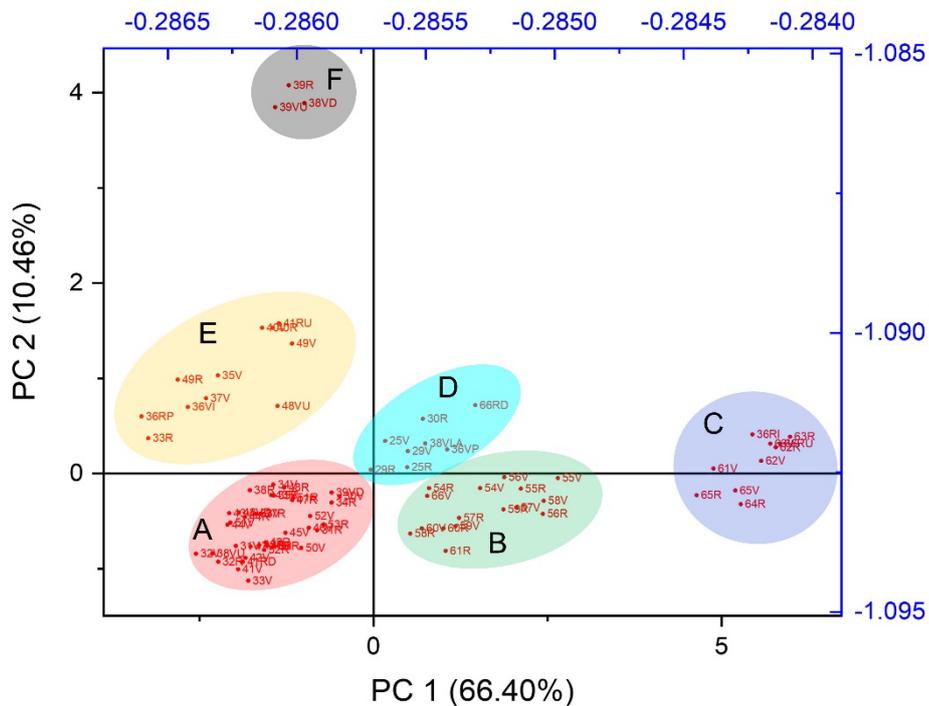


Ilustración 8: Diagrama bidimensional resultante del análisis PCA a partir de los parámetros definidos.

A partir de este diagrama bidimensional se deduce la existencia de seis grupos fundamentales de tintas agrupados en los grupos señalados en la ilustración. La frecuencia de aparición de cada tipo de tinta se indica en la ilustración 9.

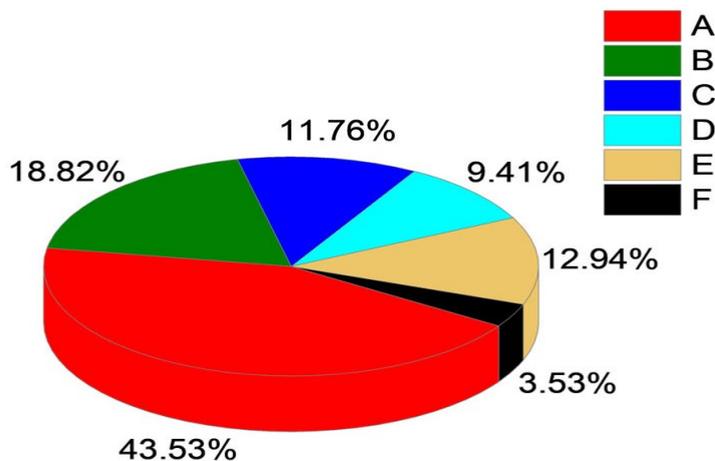


Ilustración 9. Proporciones de cada familia de tinta en el manuscrito. Las letras (A, B, C, D, E y F) se han asignado de acuerdo con el porcentaje presente en el manuscrito.

En la ilustración 10 se muestran espectros Raman típicos para cada una de las familias deducidas por el tratamiento PCA.

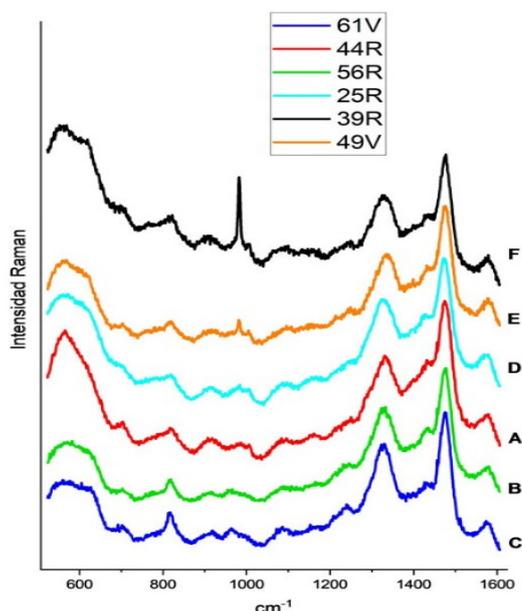


Ilustración 10: Espectros Raman representativos de cada familia de tintas.

Además, el tratamiento PCA de los datos permite obtener un dendograma (ilustración 11) en el que se precian también los diferentes tipos para cada folio, así como la semejanza encontrada entre ellos en función de la distancia relativa de los clústeres.

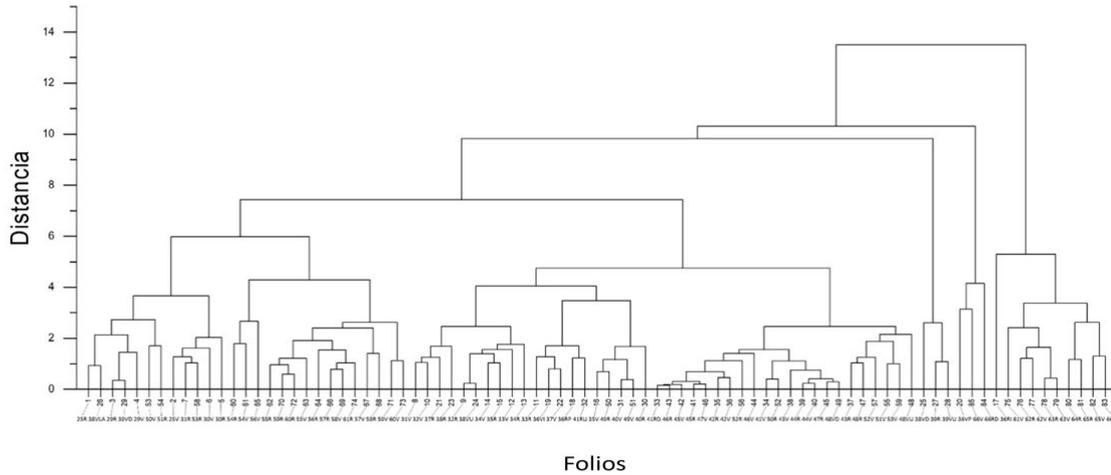


Ilustración 11: Dendograma resultante del análisis PCA de los espectros Raman.

Por último, en la ilustración 12 se muestra la distribución espacial de cada tipo de tinta, representada por su color, para cada folio del manuscrito en función del orden creciente del folio y extendido en modo longitudinal. Este diagrama ofrece una panorámica interesante que permite deducir la posible génesis temporal del manuscrito estudiado.

Como puede observarse, la tinta más común (Grupo A) aparece fundamentalmente entre los folios 31 y 54. Sin embargo, existen folios intermedios en este intervalo en donde hay intervenciones del autor usando una tinta de mayor contenido en hierro (colores naranja y negro, correspondientes a grupos E y F, respectivamente). Especialmente interesante es la detección de una tinta que presenta un alto contenido en hierro (Grupo F) que se presenta en los folios 38-39. En los folios iniciales (25-31) se detecta el tipo de tinta correspondiente al Grupo D. Por último, en la parte final del manuscrito (54-66) se observan dos grupos diferenciados de tintas (B y C) que se caracterizan por una mayor presencia de bandas asignadas a ácido gálico, lo que implica una degradación por hidrólisis de taninos. Estos últimos casos se caracterizan por tener un menor contenido en hierro, tal como constatan los espectros XRF obtenidos

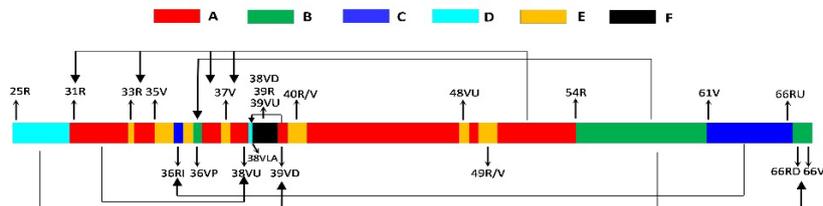


Ilustración 12: Distribución de los diferentes tipos de tinta deducidos a lo largo del manuscrito.

Examen del manuscrito por métodos de análisis multivariante no intervencionistas

Como se ha dicho anteriormente, estos métodos se basan en el análisis de los espectros sin tratamiento previo. Por lo tanto, se trata de métodos que implican un tratamiento global de todos los pares de datos (x,y) de todos los espectros sin excepción. Estos métodos incluyen el empleo de diferentes algoritmos para tratamiento estadístico de los datos. Los métodos empleados en este trabajo han sido:

- PCA. Al igual que en el caso de métodos intervencionistas, pero empleando como tablas paramétricas las que se derivan de la representación de todos los valores (x,y) de todos los espectros medidos.
- La Factorización No Negativa de Matrices NMF (*Non-negative Matrix Factorization*), que es una técnica de reciente creación cuya principal utilidad consiste en encontrar una representación lineal de los datos y el cálculo de diferentes componentes a partir de estos datos con la condición de que los espectros resultantes han de proporcionar bandas no negativas.

Mientras que el método PCA no ha permitido diferenciar bien en este caso los diferentes tipos de tintas en componentes definidos, el método NMF sí ha proporcionado un análisis más completo. Este método permite obtener componentes espectrales virtuales con un fuerte significado estructural, ya que se corresponden con componentes químicos que pueden estar presentes de manera real y en diferente proporción en las tintas analizadas. En la ilustración 13 se muestran los diferentes espectros virtuales deducidos mediante este método y que corresponden a tintas ferrogálicas con diferentes características (tintas más degradadas o tintas que se han preservado mejor por el paso del tiempo), así como otros componentes químicos que pueden ser encontrados en tintas antiguas: partículas de carbón, cristales de sulfato férrico y cálcico, ácido gálico resultante de la hidrólisis de taninos, oxalato resultante de la acción fúngica, incluso sílice (arena) que podría haber sido introducida como agente secante de la tinta.

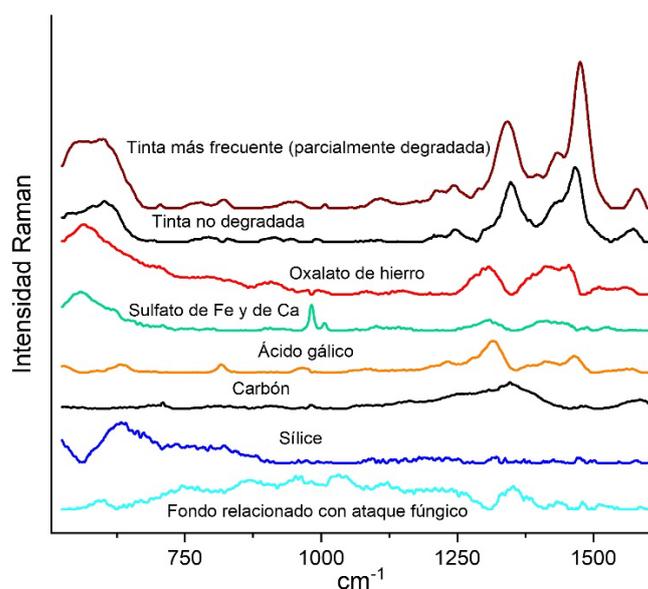


Ilustración 13: Espectros virtuales deducidos mediante el método NMF a partir del análisis de los espectros Raman obtenidos del análisis del manuscrito II/1391 (2).

En una segunda fase del cálculo, se ha procedido a realizar un *clustering* o reagrupamiento de espectros en diferentes grupos o familias de tintas. El método NMF permite clasificar los espectros tratados en diferentes grupos en función de la distribución de los componentes generales descritos en el párrafo anterior. Este tratamiento revela la existencia de 7-9 familias de tintas con diferente frecuencia de aparición en los diferentes folios del manuscrito. El resultado es bastante similar al obtenido con el método PCA intervencionista, con la salvedad de que se obtienen más componentes respecto a este último. Esto se justifica por el hecho de que los métodos intervencionistas discriminan una serie de espectros de menor calidad o de menor relación señal / ruido. Los espectros de baja calidad son considerados no relevantes en el cálculo y no se tuvieron en cuenta en el análisis PCA intervencionista. Sin embargo, pueden contener información relevante relacionada con el ataque de microorganismos al manuscrito.

En la ilustración 14 se muestra la distribución por folios de los componentes derivados del análisis NMF. En esta distribución se aprecia que hay un tipo de tinta correspondiente a un componente espectral más abundante en color negro y que corresponde a la tinta A derivada del análisis PCA en el método intervencionista. Existe también un tipo de tinta con mayor contenido en hierro en color azul que es más abundante en los folios 38-40 y que correspondería a la tinta F del análisis PCA. En color verde aparece un tipo de tinta que presenta una degradación acusada por tener señales de ácido gálico más intensas en folios más altos. Esta degradación se manifiesta con mayor intensidad a partir del folio 61, que se corresponde con la tinta C, mientras que entre los folios 54 y 60 esta degradación no es tan acusada (tinta B).

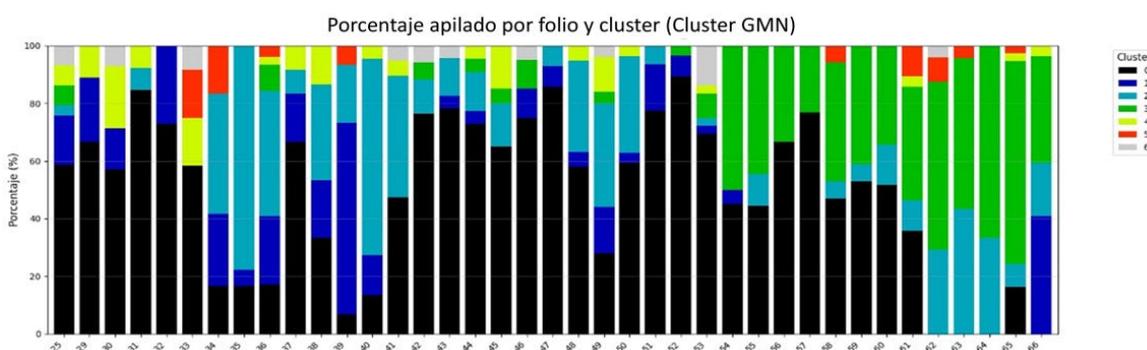


Ilustración 14: Distribución de componentes 0-6 en cada folio deducidos a partir del clustering global (usando el tratamiento GMN) de todos los espectros mediante el método NMF.

Análisis de la parte inorgánica de las tintas: contenido en metales

En algunos folios se observa un contenido en Fe anormalmente alto, el cual se manifiesta mediante una banda intensa a 985 cm^{-1} (ilustración 15). La presencia de esta alta concentración de metal parece preservar la integridad estructural de los taninos de las agallas empleados en la preparación de la tinta. Tanto es así, que aquellas tintas con menor contenido en hierro presentan bandas relacionadas con la degradación de tintas por hidrólisis. El fenómeno se advierte por un incremento en bandas Raman que aparecen en espectros de ácido gálico, que son las unidades fundamentales constituyentes de los taninos resultantes de la hidrólisis de taninos. Por ejemplo, se observa: a) un aumento de

la banda 816 cm^{-1} , asociada a vibraciones del anillo de galato; b) aumento de la banda a 960 cm^{-1} .

Además, se aprecian otros cambios en las bandas de compuestos inorgánicos. La banda de sulfatos puede aparecer en dos posiciones: 985 cm^{-1} , correspondiente al sulfato de hierro, y a 1007 cm^{-1} , asociada al sulfato de calcio anhidro. El hierro proviene fundamentalmente del vitriolo empleado en la fabricación de las tintas, aunque el papel contiene una porción considerable de hierro, a veces proveniente de un reciclado del papel. En cuanto al calcio, proviene del mismo papel y también de la goma arábica. Por lo tanto, un aumento de la señal de sulfato cálcico podría también asociarse a un empleo de mayor cantidad de goma arábica. Por otra parte, la biomineralización debida a la acción de hongos presentes en las tintas produce carbonato de calcio.

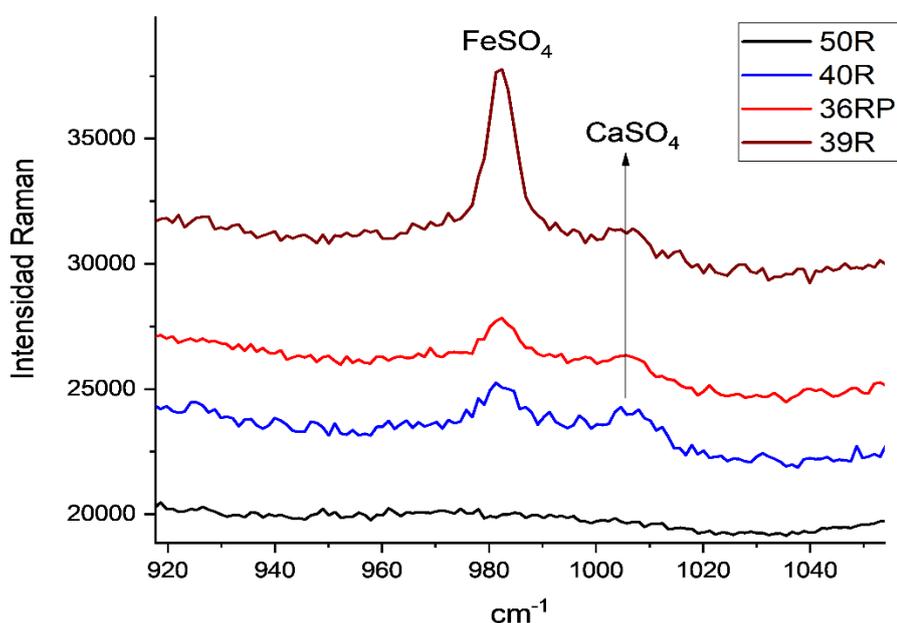


Ilustración 15. Espectros Raman en la región donde aparecen las bandas correspondientes a sulfatos de Fe y de Ca.

Análisis con Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (XRF) es la técnica empleada hasta el momento para la caracterización de distintas tipologías de tintas. En este trabajo se ha empleado un espectrofotómetro de fluorescencia de Rayos X modelo ARTAX de Bruker, existente en los laboratorios de Patrimonio Nacional del Palacio Real, para llevar a cabo el análisis de metales en las tintas estudiadas. En numerosas investigaciones anteriores la técnica XRF se ha empleado para distinguir tintas fabricadas con distinto mineral de hierro, también conocido como vitriolo o caparrosa, ya que minerales de distintas procedencias tienen un diferente contenido de metales, fundamentalmente Fe, Cu y Zn. Esta composición diferente da lugar a espectros XRF con distinta proporción Fe/Cu, Fe/Zn y Cu/Zn por lo que permite distinguir diversas tipologías de tintas. Sin embargo, los espectros XRF

registrados en el manuscrito II/1391 (2)³ indican que el mineral empleado es de una alta pureza en Fe, siendo las señales de otros metales muy bajas y difícilmente cuantificables. Podemos deducir que las diferentes tintas se fabricaron con el mismo tipo de mineral y que la técnica XRF no es en este caso determinante para distinguir las diferentes tintas y, por ende, las fases de escritura del manuscrito.

Además, se han realizado medidas del papel sin tinta, ya que los espectros XRF pueden presentar un contenido en metales variable según su procedencia o el procedimiento de elaboración. En general, en nuestro manuscrito se advierte la presencia de Ca como metal predominante. En la ilustración 16 se muestran algunos de los espectros de referencia registrados en el papel de algunas de los folios.

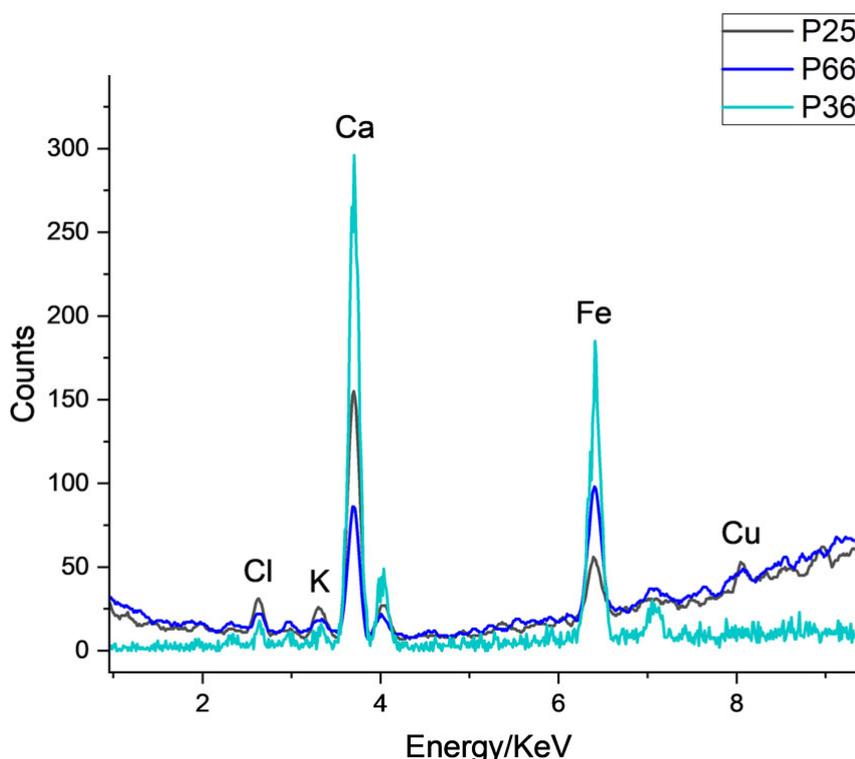


Ilustración 16: Espectros XRF Raman en folios diferentes medidos en zonas sin tinta.

Los espectros XRF registrados en zonas con tintas IGI se caracterizan por señales muy altas de Fe en relación con las de Ca (ilustración 17). Asimismo, se observan otras bandas de elementos asociados a las tintas –es el caso de la banda de S correspondiente al sulfato contenido en el vitriolo–, así como el K y una cantidad muy reducida de Cu. La banda de Ca observada puede ser considerada como la suma del Ca existente en el papel y el contenido en la goma arábica.

El contenido de Fe respecto al Ca experimenta una gran variación entre las tintas estudiadas. En la ilustración 13 se muestran algunos ejemplos de tintas en donde la cantidad de Fe puede oscilar entre valores muy extremos, siendo en ocasiones cuatro o

³ Agradecemos las mediciones a Santiago Herrero Marina (Laboratorio de Radiología de Patrimonio Nacional).

cinco veces más alta en las tintas con mayor contenido de este metal. Solo en aquellas ocasiones en las que el Fe es muy intenso se consigue observar una banda de Cu. Sin embargo, la enorme variabilidad en las intensidades de las bandas de fluorescencia de los metales, no permiten realizar un análisis cuantitativo detallado debido a que la técnica XRF analiza una mayor cantidad de material que la técnica Raman y el espesor de la tinta varía mucho entre diferentes trazos gráficos dentro del manuscrito, lo que conduce a señales muy variables en intensidad. Además, las señales de metales llamados «impurezas» que puede contener el vitriolo, como el Cu, Zn y Mn, son muy bajas en el caso que nos ocupa, debido probablemente a una posible purificación realizada sobre el vitriolo mineral. Todos estos hechos hacen que la técnica XRF no pueda ser usada para caracterizar las diferentes tintas existentes en este manuscrito, por tratarse de tintas fabricadas con diferentes proporciones de los mismos ingredientes. Sin embargo, los espectros Raman sí muestran una evidente variabilidad en tintas fabricadas con diferentes proporciones de esos ingredientes.

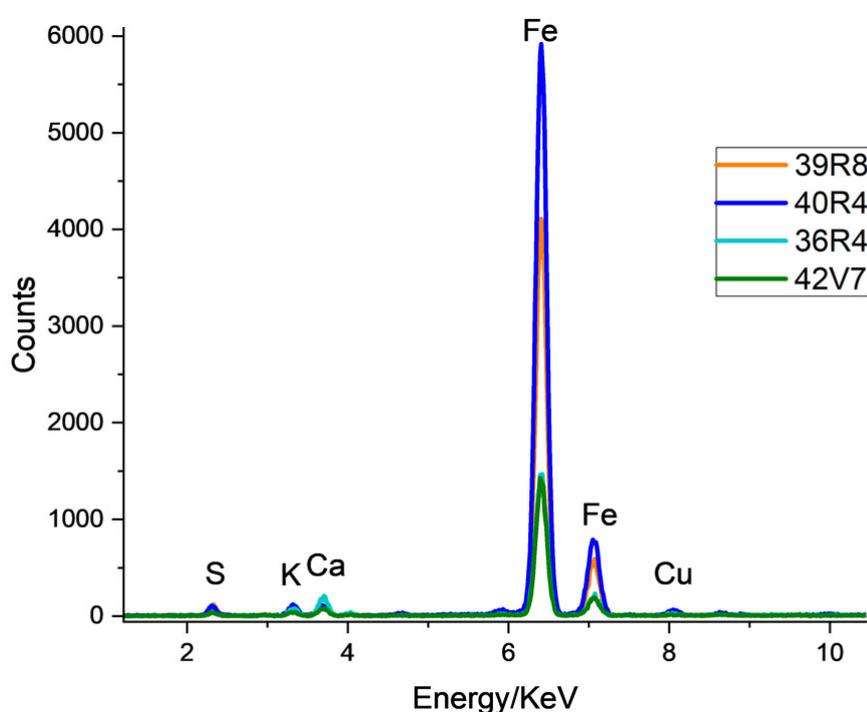


Ilustración 17: Espectros XRF registrados en tintas de los folios indicados en la ilustración correspondientes a los mismos puntos en los que se hicieron los análisis Raman.

Conclusiones preliminares

Los espectros Raman obtenidos mediante el equipo Renishaw Virsa presentan una alta relación señal/ruido y dan lugar a espectros fiables con un nivel de reproducibilidad muy aceptable para aplicar técnicas de tratamiento de datos masivos por Inteligencia Artificial (AI). Como se ha podido comprobar en las páginas anteriores, la espectroscopía Raman permite obtener espectros vibracionales de tintas ferrogálicas con suficiente sensibilidad como para diferenciar familias de tintas aplicando métodos estadísticos. El análisis de los espectros Raman recogidos en la totalidad de los folios analizados se ha realizado mediante dos tipos de tratamientos estadísticos: los intervencionistas, pudiéndose observar cómo los métodos no intervencionistas por tratamiento PCA revelan la existencia de hasta seis tipos diferentes de tintas con un tipo predominante, el grupo A,

que representa un 45 % del total analizado. La ventaja de este método es que ofrece un tratamiento que implica el empleo de solo aquellos resultados que sugieren cambios evidentes, a fin de resaltar en mayor medida las diferencias entre grupos de tintas, lo que facilita un tratamiento más directo de los datos.

Sin embargo, el problema de este tipo de tratamiento es el largo tiempo necesario para hacer los análisis (varias semanas). Por el contrario, los métodos no intervencionistas son mucho más rápidos (varios minutos), aunque, dado que los resultados son automáticos, es necesario repetir el proceso con diferentes tratamientos para obtener resultados que puedan ser correctamente interpretados desde el punto de vista químico y que sean comparables a los resultados de los tratamientos intervencionistas. Una ventaja de estos procesos no intervencionistas es la predicción de espectros correspondientes a los componentes moleculares de las tintas que son invisibles a simple vista, como la biomineralización a la que nos referíamos arriba. Por lo tanto, y en conclusión, sería aconsejable la aplicación tanto de métodos intervencionistas y no intervencionistas para obtener el máximo volumen de información de los espectros registrados, desarrollando en el futuro métodos de cálculo con AI y *Machine Learning* para que los métodos intervencionistas se puedan aplicar en menos tiempo.

El manuscrito II/1391 (2) ha sido analizado como caso de estudio mediante la espectroscopía Raman siendo un caso desafiante para el análisis químico y la aplicación de técnicas espectroscópicas, ya que se trata de un manuscrito realizado por el mismo autor empleando los mismos ingredientes característicos de las tintas ferrogálicas, pero con diferentes proporciones, según hemos podido comprobar. La espectroscopía XRF, como señalamos más arriba, no es capaz de diferenciar tipos de tintas diferentes, en este caso debido a la alta variabilidad de las medidas y a la despreciable presencia de metales diferentes al hierro en los componentes usados. De ello se deduce la utilidad de la técnica de espectroscopía Raman y el estudio de los espectros obtenidos con ella, pues permite establecer incluso pequeñas diferenciaciones en las tintas usadas que posibilitan, por lo tanto, la identificación de las distintas fases de ejecución del manuscrito. En el Apéndice que acompaña a este artículo se asocian los fragmentos a cada tinta identificada en la ilustración 12. Como se podrá observar, no hay una linealidad en la escritura, pues las tintas se intercalan e incluso a veces en un mismo fragmento se usan tintas elaboradas en momentos distintos, así como se comprueba que tintas de apariencias diferentes son la misma (ilustración 18).

No ocurre generalmente con las correcciones o tachaduras, pues resultan contemporáneas (misma tinta) a la escritura del fragmento en cuestión al haberse usado la misma preparación de tinta. De esta asignación de tintas, otras primeras deducciones se pueden sacar. Así, por ejemplo, hemos observado otro de los «engaños a los ojos», pues una anotación con tinta D [18] que parecía estar sobre otro escrito del f. 38v con tinta A [15], no es así sino al contrario. La agrupación de tintas de los diversos textos del manuscrito de Abagaro hace ver que los primeros textos que van del [1] al [11] y parte del [12] del II/1391 (2) han sido escritos en el mismo momento (tinta D). En el caso del [12] se trata de una serie de estancias escritas con dos tintas (A y B) y, por lo tanto, en dos etapas. Las primeras con la misma tinta D y las siguientes con tinta A. Como las estrofas de tinta A son respuestas a la última con tinta D («Flaminia chi vi vede...» f. 30r) por parte de varios

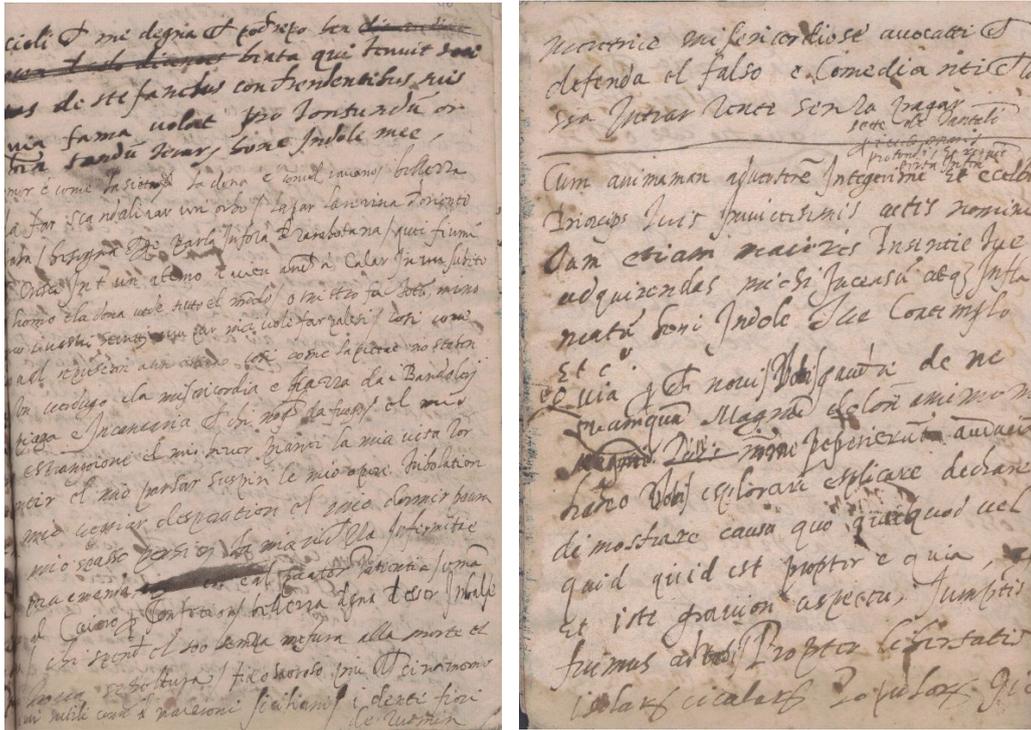


Ilustración 18: RB II/1391 (2), ff. 46r, 47r.

personajes de la Compañía de Ganassa (Flaminia, un *innamorado* Lodovico, Ganassa y Botarga, f. 30v-31r), deducimos que se deben a una fase posterior. Y, en consecuencia, los tres primeros renglones del f. 38v, pertenecientes al discurso sobre el Cuatro [15], han de haber sido escritos después de la anotación [18] del mismo folio (ilustración 19).

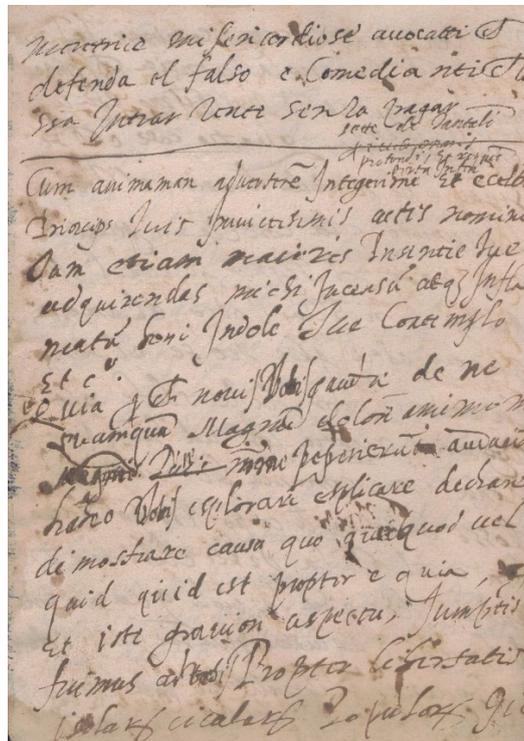


Ilustración 19: II/1391 (2), f. 38v.

La cuestión, entre otras, que aún nos queda por resolver es el porqué de la frecuente alternancia de dos tintas (A y E) en los mismos fragmentos. En este punto, se hace evidente que es imprescindible cruzar los datos químicos con los filológicos, pues la información que arrojan la espectroscopía junto al estudio de los materiales literarios usados por Botarga (Ojeda Calvo, 2004) nos proporcionarán más noticias sobre su método de trabajo (véase además Ojeda Calvo, 1999). Como hace ya años estudiamos, Abagaro operaba de un modo similar a otros autores del Quinientos que usaban la cultura humanística, las obras de contemporáneos (Andrea Calmo, Diego Hurtado de Mendoza, Ortensio Lando, *v. g.*), junto a polianteas, florilegios, etc., como instrumento de producción para elaborar prólogos y otros parlamentos teatrales, en un arte que podemos definir de «ataracea»; es decir, en un arte de reutilización de materiales literarios preexistentes («polimatía di riuso» lo ha llamado Paolo Cherchi, 1998). Ahora, con los datos de los análisis químicos, podemos comenzar a ver cómo es este proceso de creación y por qué los textos se presentan intercalados y no de forma consecutiva. Volvamos, por ejemplo, al número [15], donde aparecen cuatro tintas para el texto sobre el Cuatro. El proceso comenzaría a partir de una idea con la lectura de una obra, la selección y anotaciones que pudieran ser rentables para la producción de escritos teatrales y, al tratarse de un proceso *in itinere*, Botarga deja espacio en blanco para luego volver en otro momento e ir acabando la idea inicial con otros materiales. En caso de que el espacio previsto no fuera suficiente, aprovecharía las interlineas para anotaciones sobre el mismo concepto, como en el ejemplo del Cuatro.

Estos, pues, son solo los primeros resultados de una investigación en marcha, resultados por los que ya se aprecia cómo la espectroscopía Raman y el estudio químico de las tintas se puede convertir en una herramienta metodológica muy eficaz para la filología, en general, y para la filología de autor, en particular, de la Edad Moderna. Piénsese, por ejemplo, en casos como los de los manuscritos teatrales, donde la sola paleografía no ayuda a discernir la mano a la que se deben estas intervenciones, pues puede ser la del poeta, la del autor/autores de comedias o la del censor *v. g.* La prueba «forense» en estos casos es, sin duda, el análisis químico obtenido por la espectroscopía Raman que se puede considerar la «huella dactilar» de cada tinta.

Apéndice⁴

Tinta D

- [1]. f. 25r-v: [octavas reales]. «Mustazzo de satin, furfante allocho...»
- [2]. f. 25 v: [anotación]. «Voleva che ge pagasse el lazzo ...»
- [3]. f. 25 v: [anotación]. «El vento de la boca, el fiao»
- [4]. f. 25 v: [anotación]. «I ochi lagrema per alerezza e per malinconia»
- [5]. f. 25 v: [anotación]. «I homeni da ben e apicai, scalda da nanzi e refreda da drio»
- [6]. f. 25 v: [anotación]. «La boca magna i rebuta la pessina e i scolari»
- [7]. f. 25 v: [anotación]. «Contra el creder dei vivi, calde [...] dei mo[rti]»
- [8]. f. 25 v: [anotación]. «Del capón, gal e galena»
- [9]. f. 25 v: [anotación]. «El mese di Febo»
- [10]. f. 25 v⁵; [anotación]. «El servicial, el lo vol tegnir in corpo; cava poi del servicial

⁴ Para la descripción del contenido del manuscrito, se parte de Ojeda Calvo, 2004: 157-162.

⁵ Las anotaciones núms. 2-10 están realizadas en el margen derecho del folio, en el espacio dejado en blanco por las octavas reales del núm. 1.

[11]. f. 29v⁶: [soneto]. «Gridai pariendo d'addi e suonô il grido...»

[12]. f. 30r [estancia]. «Così soave è il cibo...»

Tinta A

f. 30v-31r [estancias]. «Risposta di lei...»

[13]. f. 31v-33r: [prólogo]. «*Magnum, gaudium, animo meo, presentie vestre magnificentissime...*»

Tinta E

f. 33r: [continuación del prólogo]. «la qual è mia nemiga mortal...»

Tinta A

f. 33v: [continuación prólogo]. «*Cativa sorte...*»

[14], f. 33v-35r: [anotaciones sobre el número 3]. «Con tre volte tre, ci si distigie le trentatrè belleze della dona...»

Tinta E

f. 35v-36r: [continuación de las anotaciones sobre el número 3]. «Tre virtù speculative...»

Tinta E

[15]. f. 36r-36v⁷: [anotaciones]. «Quatro, quatro destrier vi à più che nieve bianchi...»

Tinta C

f. 36r: [continuación de once renglones interlineados (RI: renglones impares) de las anotaciones sobre el número 4]. «pessi, oseli, quadrupedi e sepe...»

Tinta A

f. 37r: [continuación de las anotaciones sobre el número 4]. «forza per portar i homene in preson, qua/tro humori...»

Tinta E

f. 37v: [continuación de las anotaciones sobre el número 4]. «Quatro cose ruina l'omo...»

Tinta A

f. 38r-38v⁸: [continuación de las anotaciones sobre el número 4]. «né con danari se pol comprar...»

Tinta B

[16] f. 36v: [anotación de tres renglones interlineados (RP: renglones pares)]. «Receve, rende, sustenta, nutrisse, vegetta...»

[17] f. 36V: [anotación de cuatro renglones interlineados (RP: renglones pares)]. «Luce tenebre conserva e corompe ai ladri, ai amanti...»

Tinta D

[18]. f. 38v: [anotación en la parte de la derecha después de los tres primeros renglones ocupando parte de la raya de separación.]. «Sette de Tantali, / *periculo maris / profundis et requint / porta inferi*»

Tinta F

[19]. f. 38v-39v: [fragmento de prólogo que en la parte de abajo después de la raya de separación del f.38v (f.38VD) hasta la siguiente raya de separación del f. 39v (f.39VU)]. «*Cum anima man adverterem, integerimi et ecelentissimi principi...*»

Tinta A

[20]. f. 39v: [soneto]. «O drezze, che me drezza i desiderii...»

Tinta E

[21]. f. 40r: [fragmento escénico]. «Signora mia, quando nascessi, avessi per alevadora la dea Lucina...»

[22]. f. 40r: [anotación]. «Adimplare la barba bianca, canuo, calvo, vechio, antigo, senetoranzo, curvo, decrepito enchiloso»

[23]. f. 40r: [anotación]. «El tempo da fin a tutte le cose ecetto alla verità»

[24] f. 40r: [fragmento escénico]. «Co la camina el mese di zener; per tutto dove la meti el pie nase rose e viole»

[25]. f. 40v: [Tercetos encadenados]. «Nimpha che del mio ben te curi poco...»

Tinta A

f. 41r: [continuación de los tercetos encadenados]. «che carminibus no vol sassi né verbis...»

[26]. f. 41r: [copla] «Vos soi bien de mi *cherer...*»

[27]. f. 41r: [*quartina*]. «Fa pior versi si poeta...»

[28]. f. 41r: [terceto]. «Speranza d'archimista è sempre verde...»

⁶ Los f. 26r-29r están ocupados por cartas en catalán, acompañadas de su traducción al latín, y son de mano distinta a la de Abagaro Frescobaldi.

⁷ Este fragmento empieza al final del cuarto renglón (f. 36r).

⁸ Este fragmento termina en los primeros tres renglones del f. 38v y está separado del texto posterior por una raya horizontal.

- [29]. f. 41v: [anotación]. «Daspó i trafeghi el miser...»
- [30]. f. 41v: [anotación]. «Chi vol in vita star sempre con morte...»
- [31]. f. 41v: [dístico]. «Sol un ben l'ha da dio, / che non spende per esser sepolio»
- [32]. f. 41v: [quartina]. «Quest'è 'l viver del soldao...»
- [33]. f. 41v: [anotación]. «Chi vol provar caldo l'inverno e freddo in stae...»
- [34]. f. 41v: [anotación]. «Ascolta sto sermon, diventa cortesan, che vederà che al fin co[?] un p[...] el morir»
- [35]. f. 41v: [anotación]. «Nisun cerca che ge vaga per casa, né medego, né dottor, perché con [?] el so honor»
- [36]. f. 42r: [anotación]. «Un pol levar la vita l'altro, doma [?] la facultae, manda di rasa [?]»
- [37]. f. 42r: [anotación]. «I astrologhi fala la nativita»
- [38]. f. 42r: [fragmento escénico]. «Le done è come i [...] boca di sutile cornachia di campanil...»
- [39]. f. 42r: [anotación]. «Coda ca.: *pedibus nostris et antipodes, quadrupedis, solvativi* [?] e *pescibus sunt* sottoposti ad Amore»
- [40]. f. 42r: [anotación]. «Amore è un candelotto si ardente, che beao colù che'l sa mocolar senza scotarsi i dei»
- [41]. f. 42r: [anotación]. «*Cur si verbis loquebatur Amor ligat* [?] si forte i homeni che né per fuogo, né per aqua, né per son di campane no se pol despetar»
- [42]. f. 42r: [anotación]. «Fadige butae *tanquam cinere in mari*»
- [43]. f. 42r: [anotación]. «*Virgilium legitur* trovasi *quia virtute troiana...*»
- [44]. f. 42v-43r: [fragmentos escénicos]. «Quando voleu, cara madona mia dolce...»
- [45]. f. 43r: [fragmento escénico]. «[Se] la sentó a menzonar, rae trema el cuor...»
- [46]. f. 43r: [fragmento escénico]. «E' ve lasserò con tutta universale comitiva *et universis et singulis*»
- [47]. f. 43r: [fragmento escénico]. «Amor infina in insonio, se pi à zioigo dei fatti mie'. Del figer»
- [48]. f. 43v: [anotación]. «Flauto della vostra música»
- [49]. f. 43v-44v: [fragmento escénico]. «Le più de 10 ani, 100 [?] mesi, tresento setemane, 20 zorni, 106 hore e 3.000 brazza de tempo che desidero ...»
- [50]. f. 45r: [fragmento escénico]. «Mia dolce ortolana del monte Parnaso...»
- [51]. f. 45r: [fragmento escénico]. «Ma considerao che la mia vose non intra in tel vostro capitolo...»
- [52]. f. 45v-46r: [fragmento escénico]. «Nostro primo padre, Adamo, ortolan del paradiso terestre...»
- [53]. f. 46r: [anotación]. «Amor è come la sieta»
- [54]. f. 46r: [anotación]. «La dona è come'l ravano»
- [55]. f. 46r: [anotación]. «Bellezza da far scandalizar un orbo»
- [56]. f. 46r: [anotación]. «La par la rezina d'Oriente Saba»
- [57]. f. 46r: [anotación]. «Besogna che per parla in fora di zarobotana»
- [58]. f. 46r: [anotación]. «Quei fiumi che cresce int'un atimo, i vien anche a calar in un subito»
- [59]. f. 46r: [anotación]. «L'homo e la dona vede tutto el mondo»
- [60]. f. 46r: [fragmento escénico]. «O mistro factotum, mi no cerco i vostri secretti e vu pur me i [?] vole far palesi»
- [61]. f. 46r: [anotación]. «Così come no à la represión a un ostinao, così come la pietae no sta ben in un verdugo...»
- [62]. f. 46r: [fragmento escénico]. «El mio cibo estrangoioni el mio beber, pianti la mia vita...»
- [63]. f. 46r: [anotación]. «O mandao al caiero per confetion»
- [64]. f. 46r: [anotación]. «Bellezza degna de esser imbalsemà»
- [65]. f. 46r: [anotación]. «Chi spende el soo senza misura alla morte el no trova sepoltura»
- [66]. f. 46r-v: [fragmento escénico]. «Fiao savroso più del cinamomo, lavri sutili come i macaroni...»
- [67]. f. 46v: [anotación]. «Chi spende el soo lusingando s'aparechia di andar limosenando»
- [68]. f. 46v: [fragmento escénico]. «Mi paggi: nani, bufonceli, pazzi, simie, papagali, orsi...»
- [69]. f. 46v-47r: [fragmento escénico]. «Dona da far el bosco da Bacán in casa sua...»
- [70]. f. 47r: [fragmento escénico]. «Al manco podess'io maridarme per refarme con la dotta...»
- [71]. f. 47r-v: [fragmento escénico]. «El ciel ve salve, abundantissima Cerere...»
- [72]. f. 48r: [fragmento escénico]. «Credo, signora mia, che vu sapie certissimo...»

Tinta E

[73]. f. 48v: [anotación]. «Nomi de i venti: Siroco, Aquilone...»

[74]. f. 48v: [anotación]. «Anacreonte da 100, poeta lirico, gran bevitore, morse di un granelo di uva»

Tinta A

[75]. f. 48v: [*canovaccio* de dos intermedios separados del texto anterior y posterior por rayas horizontales]. «Imp. Maumet. acusado...»

Tinta E

f. 49r: [continuación del segundo intermedio]. «l'uomo con richie d'asino...»

[76]. f. 49r-49v: [fragmento escénico]. «Destín, fatto, pianeta, Stella, sorte, condition, prodigio...»

Tinta A

f. 50r: [continuación del fragmento escénico]. «quella è...»

[77]. f. 50r: [anotación]. «Pioze, venti in tempeste per fin che meta sta vitta in boca alla morte»

[78]. f. 50r-v: [fragmento escénico]. «Son contento più che con un cigno...»

[79]. f. 50v: [anotación]. «M[...] *propter I vidette* consúltate...»

[80]. f. 51r: [anotación]. «I avvocati à fatto perder molte cause e i medici morir assai infermi.»

[81]. f. 51r: [anotación]. «I musici, per desiderio di farse stampar "con grada e privileggio", se fa castrar per haver bona vose in capella»

[82]. f. 51r: [anotación]. «I ballarini, chi vol far cavriole perfette, strazza assae scarpe inanzi che i sapia far ben un zurlo»

[83]. f. 51r: [anotación]. «I marinieri, per azonzer al grado del comito e del armirao...»

[84]. f. 51r: [anotación]. «I depentori e scultori per zonzer aquel retrazer di papi e imperatori...»

[85]. f. 51r: [anotación]. «I sartori se ponze i dei»

[86]. f. 51r: [anotación]. «I spicier manza più onguanto che pan»

[87]. f. 51r: [anotación]. «I zapateri se lustra i denti col cúrame e i morosi s'affina...»

[88]. f. 51r: [anotación]. «[...] *increscere* [?] di luna quando me inamori...»

[89]. f. 51v: [anotación]. «A un pescaor: voce balbuciente, manus tremolante...»

[90]. f. 51v: [anotación]. «Non ô altro che gran cuor con poca forza»

[91]. f. 51v: [anotación]. «Massinissa re, di 86, havè un fio ziogando alia scondariola...»

[92]. f. 51v: [anotación]. «Del pretérito no *est consilium*, del presente *sortent miteamus*, del futuro *non fit compensatio* »

[93]. f. 51v: [anotación]. «Vegni *ad aprobandum meritis meis* e 'l latte che è nutritivo di amor si è le buelle della cecha; a ogni caval se mete el fren con denari»

[94]. f. 51v: [fragmento escénico]. «Al manco aves'io podesto azonzer con la boca al fonte della vostra dolcezza...»

[95]. f. 51v: [anotación]. «Tre cose seconda che no se vorave trovar: la calzeta rotta, el cagarimbratao e l'honor perso»

[96]. f. 51v: [anotación]. «Romulo fissi i sette colé: fu fatto in boconi da i so poropii [*sic*] con dir che un sion l'have ingiotio»

[97]. f. 51v: [anotación]. «Furio Camilo: i[n] premio di ben servir fu confinato a Butrintô»

[98]. f. 51v-52r: [anotación]. «Ve daga el portante»

[99]. f. 52r: [anotación]. «Scipio African, acusado falsamente e mostratto la sua scusa coi pañi straciatti, disse: «Ingratta patria più non [interlineado: *habebis ossa mea*] me vederai...»

[100]. f. 52r: [anotación]. «Pompeo per voler difender l'antica liberta fu amazao in Egitto donde Cesare vedendo la so testa pianse coi occhi e rise col cuor»

[101]. f. 52r: [anotación]. «Licurgo per haver darte le leggi ai suoi cittadini ghe fu cava un ochio»

[102]. f. 52r: [anotación]. «Focion ateniese fu mandato a divorar dalle fiere»

[103]. f. 52r: [fragmento escénico]. «Aimé, ô voluto che se in cielo *super cátedra potentiarutn* feme aldir dai sordi...»

[104]. f. 52r: [fragmento escénico]. «Vu se el toreólo délie mie letere maiuscole che ve insegna a cognoser se una dona è casta»

[105]. f. 52v-53r: [fragmento escénico]. «Rufiani son le vere [?], e perché no te pensis tu, un mio amigo me disse...»

[106]. f. 53v: [fragmento escénico]. «Non save un ora mai, colona mia, i mie amare pianti...»

Tinta B

[107]. f. 54r-v: [fragmento escénico]. «No ve fide di sta vostra bellezza perché *duravit tempore corto*...»

[108]. f. 54v: [octavas reales]. «Nimpha, se me havè preso all'improvviso...»

[109]. f. 55r-57r y f. 58v-60r: [epístola amatoria]. «[...] che io non posso più disimular, Signora, quello / che voi, e non solo voi, ma tutto il mondo vede ...»

[110]. f. 57v-58r: [fragmento escénico]. «*Esperientia est rerum magistrarum* e, si *volimus / videre calculare et intelligere* ...»

[111]. f. 60r50: [anotación]. «*In omnibus rebus*...»

[112]. f. 60r: [fragmento escénico], «*cutn* [?] tazza priapesca, son homo col mio iudicio di passar

i ponti iuris e 'l Perù»

[113]. f. 60r-v: [fragmento escénico]. «Vitta mia, per vos *non timea duo millia draconibus...*»

[114]. f. 60r: [fragmento escénico]. «Con patto che vu sie el possesso délie primitie generative...»

[115]. f. 60r-v: [fragmento escénico]. «Ve seguro che *vidisti michi* e no *cognovisti baculum sapientie mee me vobis consendo et iterum e ad aque et plus iterum*»

[116]. f. 60v: [anotación]. «Citronatto imbalsamao»

[117]. f. 60v: [anotación]. «L'è meio pan de menui [?] ogni di, n[o] che pan bianco una setemana»

[118]. f. 60v: [anotación]. «Vaso da mirabolani conditti; sti principii manza cote vivande che ge fa in tel corpo isole di scovazze»

[119]. f. 60v: [fragmento escénico]. «El giemini della vostra nativita, potta che mi se se metta la soma a un gambello...»

[120]. f. 60v: [anotación]. «Bartoli manda la facultae dei clientuli *tanquam ciñere in maris*»

[121]. f. 60v: [anotación]. «I capitani per volerse far stampà sui furiosi Orlandi perde l'insegna, l'esercito, l'honor e la vita»

[122]. f. 60v: [anotación]. «I pedanti inanzi che i faccia un acordó tra i aietivi e i sustentantivifeva [?] più di 3 cantare de inchiostro e 10 quinterni di carta»

[123]. f. 60v: [anotación]. «I musici se fa castrar per haver bona ose in capella»

[124]. f. 60v: [anotación]. «I ballarini strazza 10 [?] millia zapatos inanzi che i faccia un zurlo»

[125]. f. 60v-61r: [anotación]. «I marinen per azonzer al grado del nohier e del ammirajo...»

[126]. f. 61r: [anotación]. «I depentori e seultori per retrazer e seulpir papi, emperatori magna più di do pénale...»

[127]. f. 61r: [anotación]. «I sarti si ponzi i dei; i spieri manza più onguenti che pan»

[128]. f. 61r: [anotación]. «I zapateri se lustra i denti col curame»

[129]. f. 61r: [anotación]. «I amanti se fa strasinar della zelosia e dal martello col spender omnia bona sua in livrée...»

[130]. f. 61r: [anotación]. «Con la pecunia intrero in paradiso di *liciarum*»

[131]. f. 61r: [anotación]. «Amor messe prima in saggitario, azzo che intrasse in gemini»

[132]. f. 61r: [fragmento escénico]. «Vu se dona da impaurir love, amortir Mercurio, oscurar Apollo, impoltroner Marte...»

[133]. f. 61r: [anotación]. «Cinamomo aromatico de Sirimia [?], Marte de poesia...»

Tinta C

[133 bis]⁹. f. 61v: [anotación]. «atenese mentitur»

[134]. f. 61v: [fragmento escénico]. «Vu se fe cento panem *debilitatis nostre...*»

[135]. f. 61v: [fragmento escénico]. «Vu se *subitus pater et amater iustitie*»

[136]. f. 61v: [fragmento escénico]. «Tegno el vostro retratto de cao del letto per vederve de dí e de note»

[137]. f. 61v: [fragmento escénico]. «Mi no ve voi scriver letre per ne ve fruar la vista dei ochi, no rufiani per no ve dar infamia e travaio»

[138]. f. 61v: [fragmento escénico]. «Órgano del fiao della tromba della vostra fama»

[139]. f. 61v: [fragmento escénico]. «Íubilante prospetiva le venere che no ge vol dar da manzar...»

[140]. f. 61v: [fragmento escénico]. «No te dubitar che no vegnerò più *sub umbra [alarum t]uarum...*»

[141]. f. 61v: [anotación]. «Tosego caiarin che chi'l vede crepa»

[142]. f. 61v: [anotación]. «Se havese fatto servitue a una cagna, la menerave almanco la coa»

[143]. f. 61v: [fragmento escénico]. «Ha manco pietae de mi che non à Satanás del anima di Pilatto»

[144]. f. 61v: [fragmento escénico]. «El ciel ve salve degna del metamorfoseo e degna del assender super Bellerofonte...»

[145]. f. 61v: [fragmento escénico]. «[...] la chitarra è discorda e i pironi me casca fuera del man»

[146]. f. 62r: [fragmento escénico]. «No se sta in pase...»

[147]. f. 62v-63r: [fragmento escénico]. «El nostro descómodo della nostra impatientia...»

[148]. f. 63r: [fragmento escénico]. «Favente love, e spero meio»

[149]. f. 63r: [anotación]. «Di richi in luogo della roгна che vien ai poveri ghe vien la gotta»

[150]. f. 63r: [anotación]. «Zoia indiana»

[151]. f. 63r: [anotación]. «Conserveve l'individuo»

[152]. f. 63r: [frag. escénico]. «Se no ve parlasse co' doverave né supliche, che me perdone...»

[153]. f. 63v: [fragmento escénico]. «La via ativa esti vol intrar in la contemplativa: scudo áureo, *iusti ponderis*»

⁹ En nuestra anterior descripción del contenido del ms. (Ojeda Calvo, 2024:160) habíamos englobado esta anotación en la anterior.

- [154]. f. 63v: [fragmento escénico]. «Son vostro vivo e morto e anche ressussitando *in novissimo die*»
- [155]. f. 63v: [anotación]. «Roza di humoristi, soffisti, loici, matematici, silogismi...»
- [156]. f. 63v: [fragmento escénico]. «E' son su la via del bene vivere et *letari*»
- [157]. f. 63v: [anotación]. «Cinciminiaromele»
- [158]. f. 63v: [fragmento escénico]. «*Casa vestra aplemus [sic] domus literarum universarum diabolorum*»
- [159]. f. 63v: [anotación]. «La nostra vitta è come un reloio che rotto el pionbin no opera»
- [160]. f. 63v: [anotación]. «L'è pezo che co semo morti bisogno che paghemo chi ne porta a sepelir»
- [161]. f. 63v: [anotación]. «La nostra vitta è come un pallazzo che una candela da un bagatin el ruina»
- [162]. f. 63v: [anotación]. «Turto e *tanquam nichil anichilavi anichilatam*»
- [163]. f. 63v: [anotación]. «Impir, svodar, vestir e despoiar tutte le ación del homo»
- [164]. f. 63v: [anotación]. «Le ación mondane è come strazze che no tien ponti»
- [165]. f. 63v-64r: [fragmento escénico]. «Co' parle Petrarca, se scrivese un Demostene, s'aditte un Cesare...»
- [166]. f. 64r: [anot.]. «Roma non à altro per ereditae che figure di bronzo e di marmoro rotte»
- [167]. f. 65r: [anotación]. «*Venetia mater militie, perché nascutur de viri troiani*»
- [168]. f. 65r: [fragmento escénico]. «Tegnive verde in primavera sempre [...], bilibao dei fanfalugholi»
- [169]. f. 65r: [fragmento escénico]. «Son vostro fin che haverò fiao in toi foli del órgano corporal. Valde, válete e decora»
- [170]. f. 65r: [fragmento escénico]. «Perché la vostra presentía me ha fatto salvoconduto, ve vegno inanzi»
- [171]. f. 65r: [fragmento escénico]. «Se tanto ridicoloso, che fasse star alliegro un campo santo di morti»
- [172]. f. 65r: [anotación]. «Tanta casa che me covra [?], tanto paño che me vesta...»
- [173]. f. 65r-v: [fragmento escénico]. «Una cosa curta subito int'una ochiada se cognosse i so difetti...»
- [174]. f. 66r: [fragmento escénico]. «Sier ingnorante, ti no sa quante vocal va a dir pan»
- [175]. f. 66r: [anotación]. «Un che se piú riusio che no fa a un desperao a deventar ladro»
- [176]. f. 66r: [anotación]. «El concerto di flauti e cornamusa»
- [177]. f. 66r: [anotación]. «El me fa piú ben, perché a uno che è orbo e sa caminar per la terra»
- Tinta B**
- [178]. f. 66r-v: [fragmento escénico]. «Si come quello [interlineado sobre l'] amallato, il quale il medico lo fa certo...»

Referencias

- Blecua, Alberto (1983). *Manual de crítica textual*. Madrid: Castalia.
- Cherchi, Paolo (1998). *Polimatia di riuso. Mezzo scolo di plagio (1539-1589)*. Roma: Bulzoni.
- Delange, E., Grange, M., Kusko, B. & Menei, E. (1990). «Apparition de l'encre métallogalique en Égypte à partir de la collection de papyrus du Louvre». *Revue d'Égyptologie*, 41, 213-217.
- Díaz Hidalgo, R. J., Córdoba, R., Nabais, P. *et al.* (2018). «New insights into iron-gall inks through the use of historically accurate reconstructions». *Heritage Science*, 6, 63. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0228-8>
- Espina, A., Cañamares, M. V., Jurašeková, Z. & Sánchez-Cortés, S. (2022). «Analysis of Iron Complexes of Tannic Acid and Other Related Polyphenols as Revealed by Spectroscopic Techniques: Implications in the Identification and Characterization of Iron Gall Inks in Historical Manuscripts». *ACS Omega*, 7 (32), 27937-27949.

- Hahn, O., Malzer, W., Kanngiesser, B. & Beckhoff, B. (2004). «Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry». *X-Ray Spectrometry*, 33, 234-239.
- Italia, Paola (2023). «La mano (e la mente) dell'autore. Storia e prospettive della Filologia d'autore». *Anuario Lope de Vega. Texto, literatura, cultura*, XXIX, 324-350.
- Melo, M. J., Otero, V., Nabais, P., Teixeira, N., Pina, F., Casanova, C., Fragoso, S. & Sequeira, S.O. (2022). «Iron-gall inks: a review of their degradation mechanisms and conservation treatments». *Heritage Science*, 10, 1-11.
<https://doi.org/10.1186/S40494-022-00779-2;KWRD=MATERIALS+SCIENCE>
- Ojeda Calvo, María del Valle (1995). «Nuevas aportaciones al estudio de la “Commedia dell'arte” en España: el *zibaldone* de Stefanello Bottarga». *Criticón*, 63, 119-138.
- (1999). «La officina di un cómico dell'arte: il metodo di lavoro di Stefanello Botarga». *Biblioteca Teatrale*, 49-51, 381-399.
- (2004). «Otro manuscrito inédito atribuible a Stefanello Botarga y otras noticias documentales». *Criticón*, 92, 141-169.
- (2007). *Stefanello Botarga e Zan Ganassa. Scenari e zibaldi dei comici dell'arte nella Spagna del '500. Prima parte*. Roma: Bulzoni.
- Ponce, A., Brostoff, L. B., Gibbons, S. K., Zavalij, P., Viragh, C., Hooper, J., Alnemrat, S., Gaskell, K. J. & Eichhorn, B. (2016). «Elucidation of the Fe (III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink». *Analytical Chemistry*, 88, 5152-5158.
- Socrates, G. (2004³). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. [S. l.]: John Wiley & Sons.
- Teixeira, N., Nabais, P., de Freitas, V. *et al.* (2021). «In-depth phenolic characterization of iron gall inks by deconstructing representative Iberian recipes». *Scientific Reports*, 11 (2), 8811. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87969-3>
- Wunderlich, C. H., Weber, R. & Bergerhoff, G., (1991). «Über Eisengallustinte». *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 598, 371-376.
<https://doi.org/10.1002/ZAAC.19915980134>.
- Zamorano, M. C. (2018). «The presence of iron in inks used in Valencian manuscripts from the 13th to 17th Century». *Microchemical Journal*, 143, 484-492.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.043>.