

Parte 1

Antecedentes

Se desea estudiar una colección privada de estampillas chilenas a fin de establecer si la composición de estas varió a lo largo del tiempo, y generar una base de datos que nos permita identificar algunas piezas falsas.

Hasta el momento sólo se sabe que en 1852 el gobierno chileno solicitó a una empresa en Inglaterra la fabricación de estampillas para su casilla postal. Este proceso se repitió en dos ocasiones posteriores.

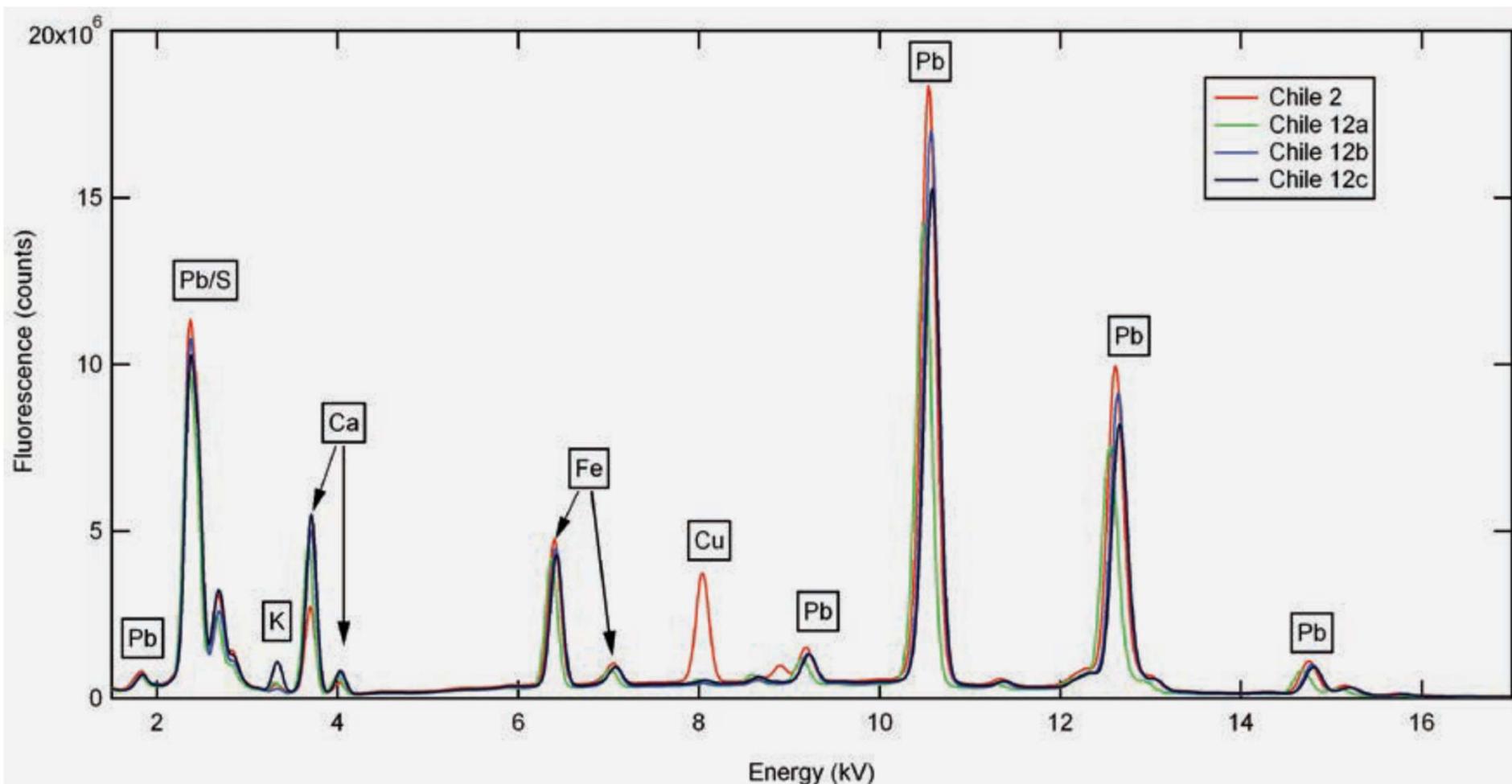
Por lo general, las estampillas suelen ser evaluadas en 4 temas: su color, el papel empleado, la tinta y la goma usadas, y los métodos de impresión. A continuación se muestra un cuadro que resume los distintos tipos de estampillas analizados y los análisis preliminares por fluorescencia de rayos X (FRX)

Primeras ediciones de estampillas chilenas impresas en Londres

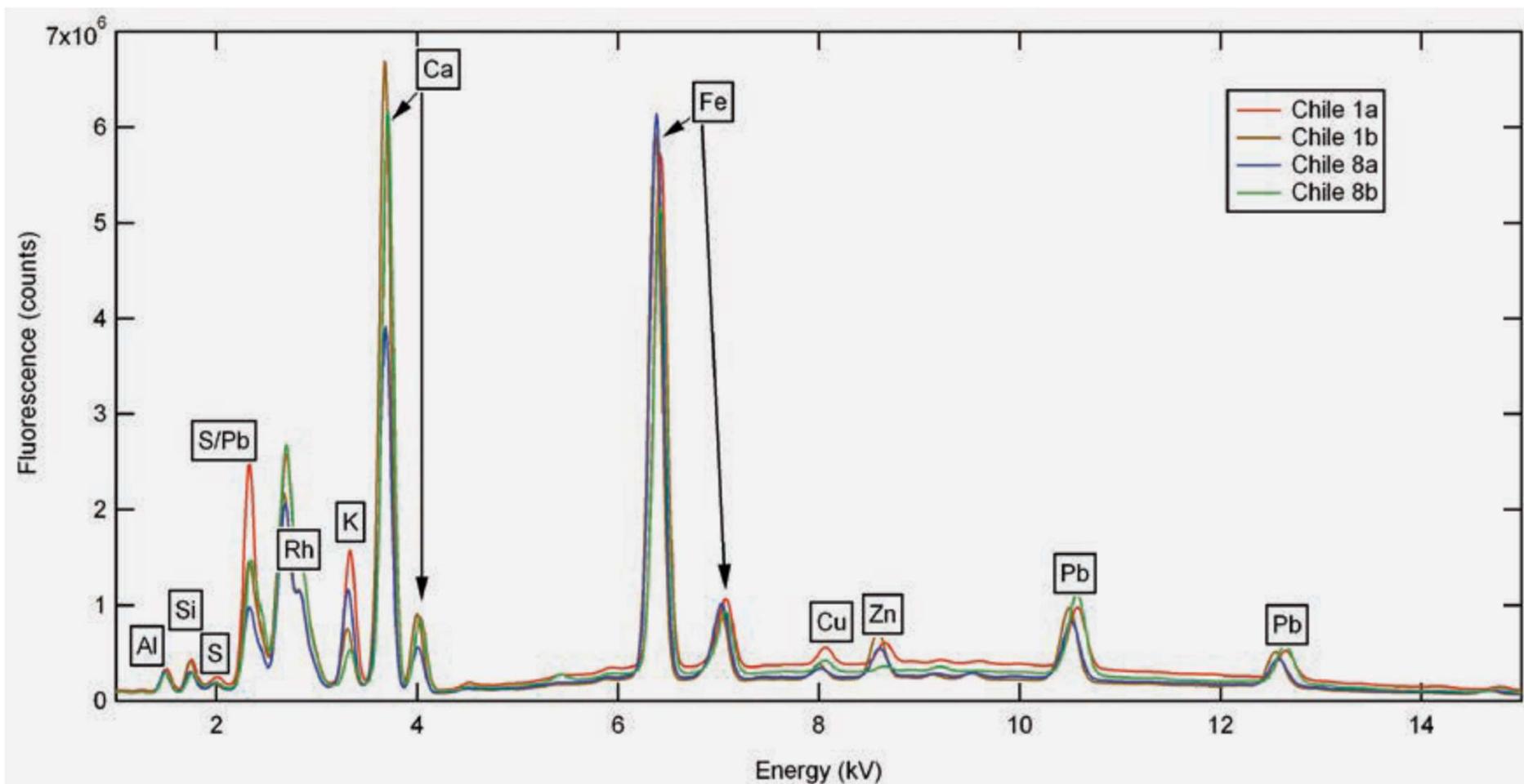


año	1853	1853	1855	1862	1861	1862
Tinta	Marrón rojizo	Azul intenso	Marrón rojizo	Amarillo limón	Azul intenso	Verde
papel	azul	Amarillento	azul	Amarillento	Amarillento	Amarillento
Cantidad impresa	300 000	200 160	2 040 000	3 000 000	3 000 000	3 000 000

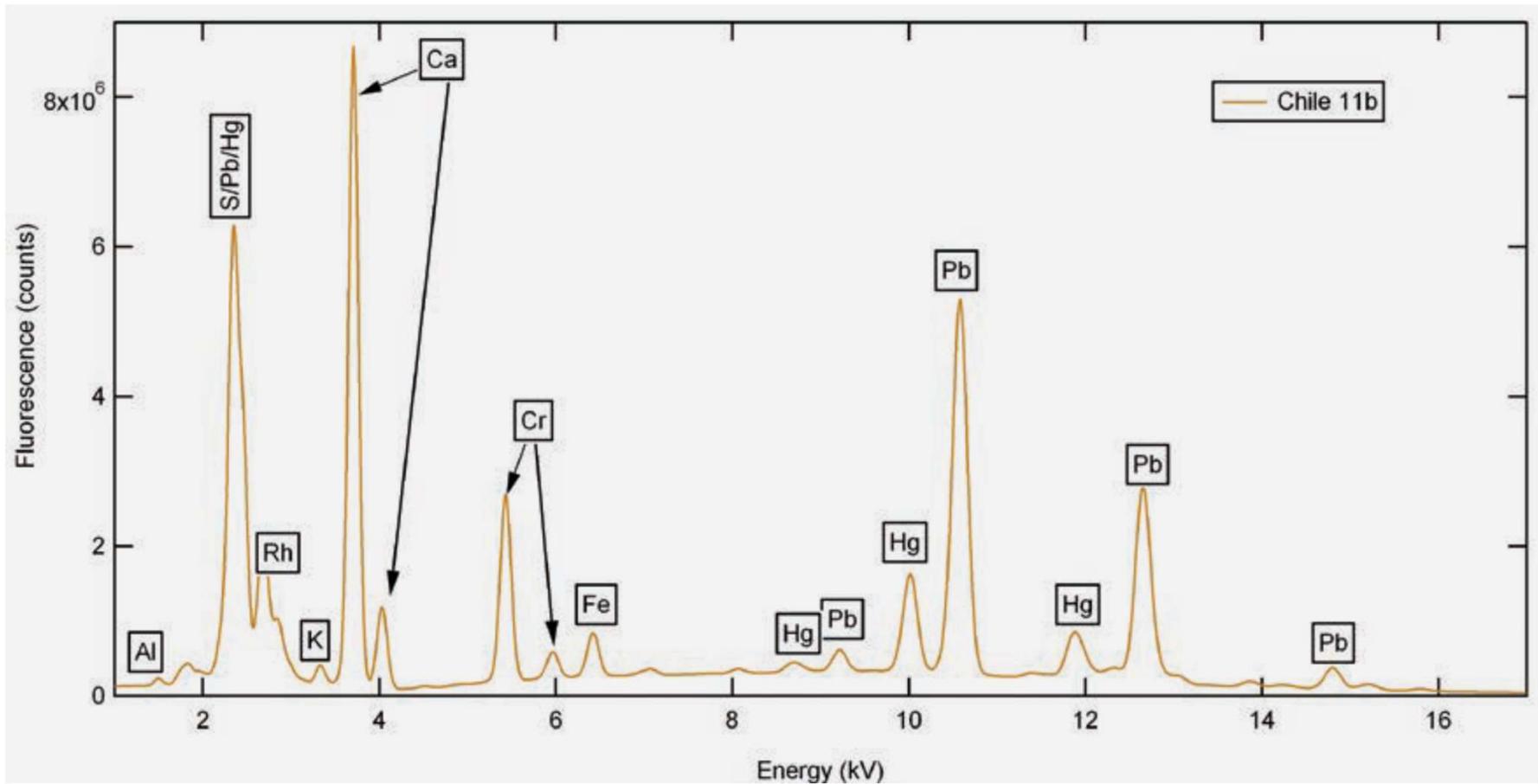
Las estampillas fueron impresas en papel hecho a mano y todas las muestras analizadas pertenecen a una colección privada. En algunos casos, 20 estampillas de cada tipo fueron analizadas.



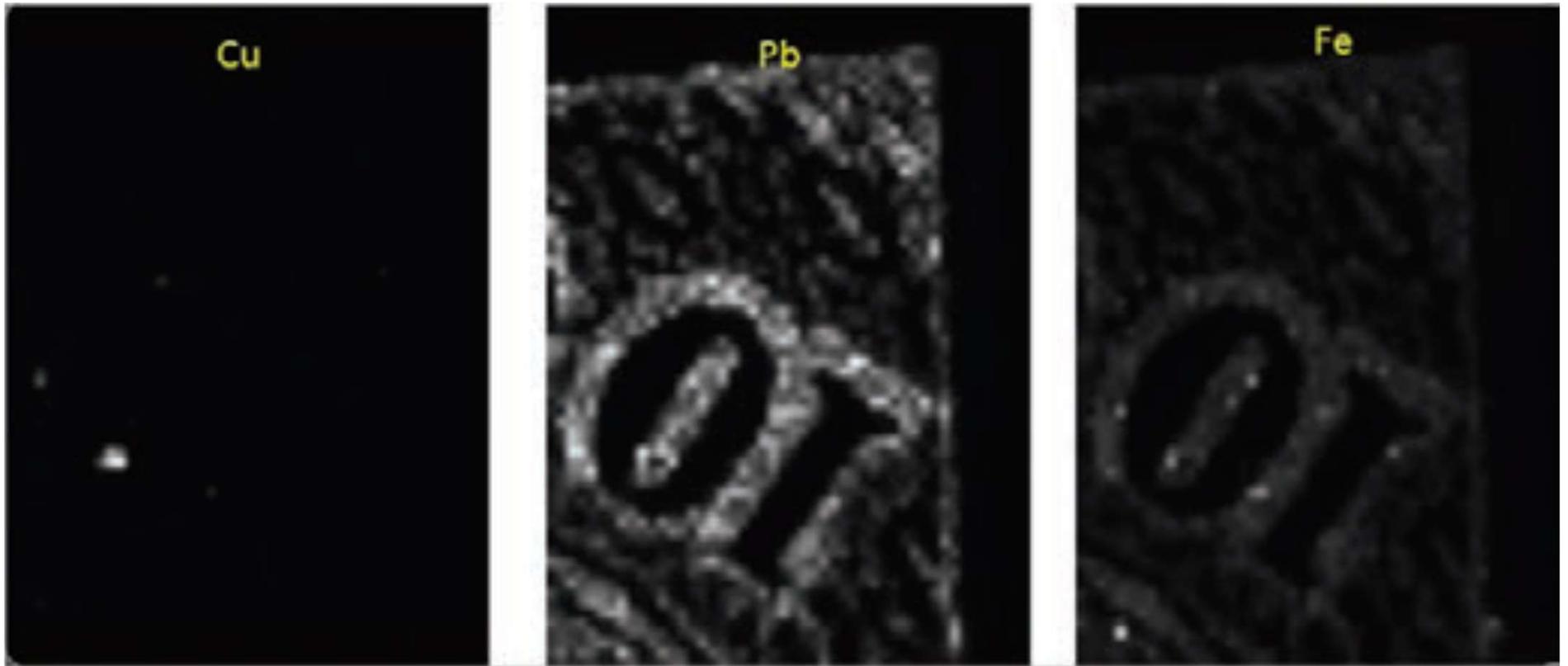
Espectro FRX acumulado de las estampillas azules de 1853 (muestra #02) y 1861/2 (muestras #12a, 12b y 12c)



Espectro FRX acumulado de las estampillas rojas de 1853 (muestras #01a, 01b) y 1855 (muestras #08a, 08b). Aunque no se muestra, también se detectó trazas de Mn.



Espectro FRX acumulado de las estampilla #11



Mapa de análisis elemental por FRX de la muestra #02

¿Qué tipo de información se podría extraer con los datos provistos?

¿Qué otros análisis requieren para poder realizar un análisis más completo?

Parte 2

Análisis de estampillas

- Se encontraron algunos datos adicionales por FRX
- Se cuenta con información sobre el grosor del papel
- Se cuentan con algunos datos realizados por microscopía óptica y espectroscopía por reflectancia en algunas de las muestras

Proporción elemental de las señales obtenidas con el equipo de FRX-Artax

Stamp	Number averaged	Fe/K	K/Al	S/Al	S/K	Pb/Cr
Chile 1 (red)	20	9.11	5.75	8.91	1.55	–
Chile 1 (red)	2	8.22	5.32	12.72	2.62	–
Chile 8 (red)	10	9.04	5.50	9.66	1.76	–
Chile 8 (red)	2	11.63	3.93	9.76	3.35	–
Chile 2 (blue)	10	50.63	1.48	–	–	–
Chile 2 (blue)	1	30.60	3.14	–	–	–
Chile 12 (blue)	10	68.07	1.22	–	–	–
Chile 12 (blue)	3	32.97	7.75	–	–	–
Chile 11 (Yellow)	10	10.76	1.64	–	–	2.90
Chile 11 (Yellow)	2	4.70	10.09	–	–	2.71
Chile 13 (Green)	10	95.18	0.55	–	–	5.13
Chile 13 (Green)	2	18.16	3.03	–	–	4.20



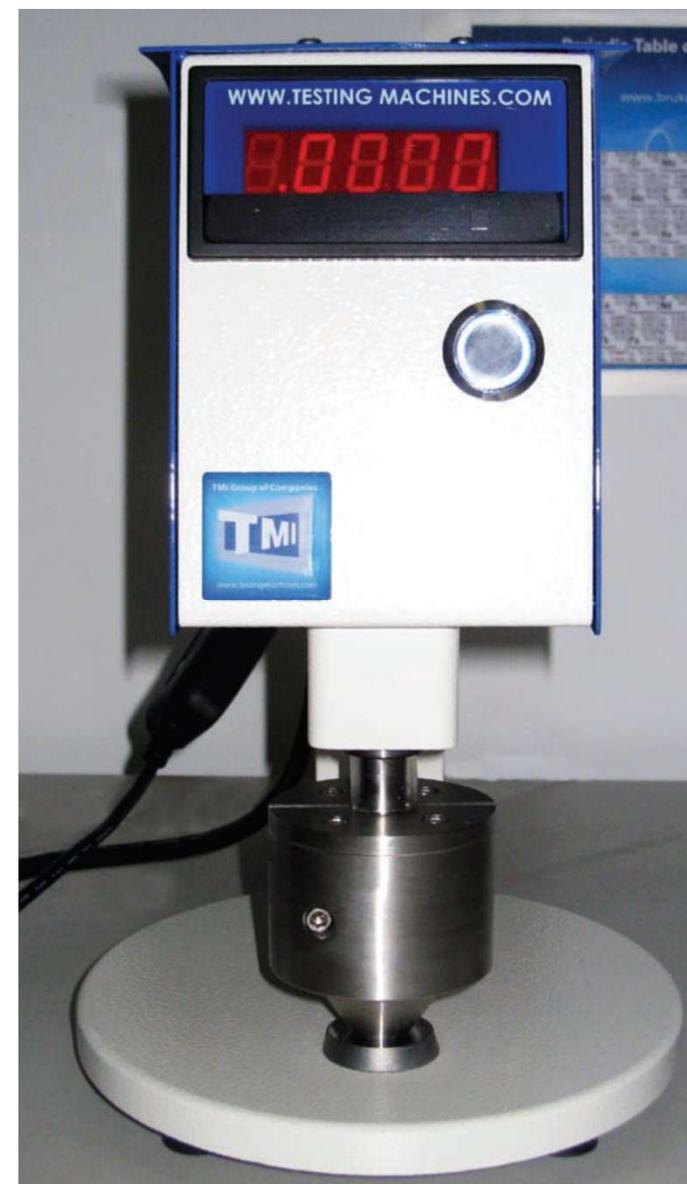
Análisis FRX obtenido de todas las muestras

Estampilla	FRX	
	Mayoritarios	Trazas o minoritarios
#01	Fe, Ca	Pb, K, S, P, Al
#02	Pb, Fe	Ca, Al, K, ¿S?
#08	Fe, Ca	Pb, K, S, P, Al
#11	Ca, Pb	S, Cr, Hg, Fe, K, Al
#12	Pb, Fe	Ca, Al, K, ¿S?
#13	Pb, S	Cr, Fe, Ca, K, Al



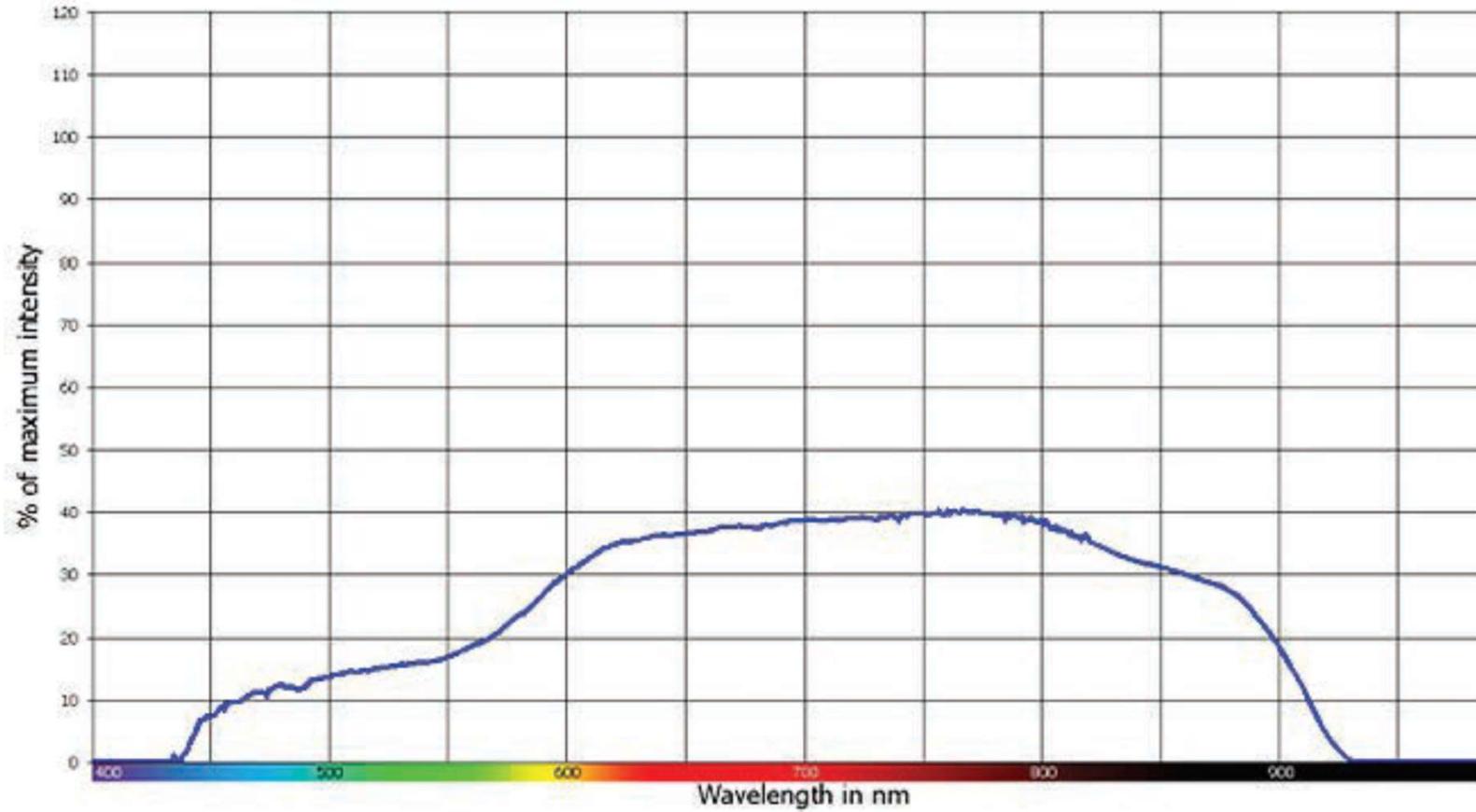
Análisis del grosor del papel empleado en las estampillas

Estampilla	Resultados micrométricos de 20 estampillas	
	Grosor (mm)	Desviación estándar (mm)
#01	0.1161	0.0028
#02	0.1227	0.0034
#08	0.1116	0.0085
#11	0.1349	0.0069
#12	0.1411	0.0022
#13	0.1098	0.0026





Micrografía de la estampilla #01 con una amplificación de 100x bajo un microscopio Leica



Espectro de reflectancia de la tinta roja de la estampilla #08

Análisis de estampillas suizas

Un especialista en el análisis de estampillas y nos ha contado que han encontrado que el color de algunas de sus estampillas impresas en 1857 con azul de Prusia han ido perdiendo su color. ¿Será importante considerar este dato?



Fig. 10 Swedish Skill Banco stamp of 1857 with light blue PB colour

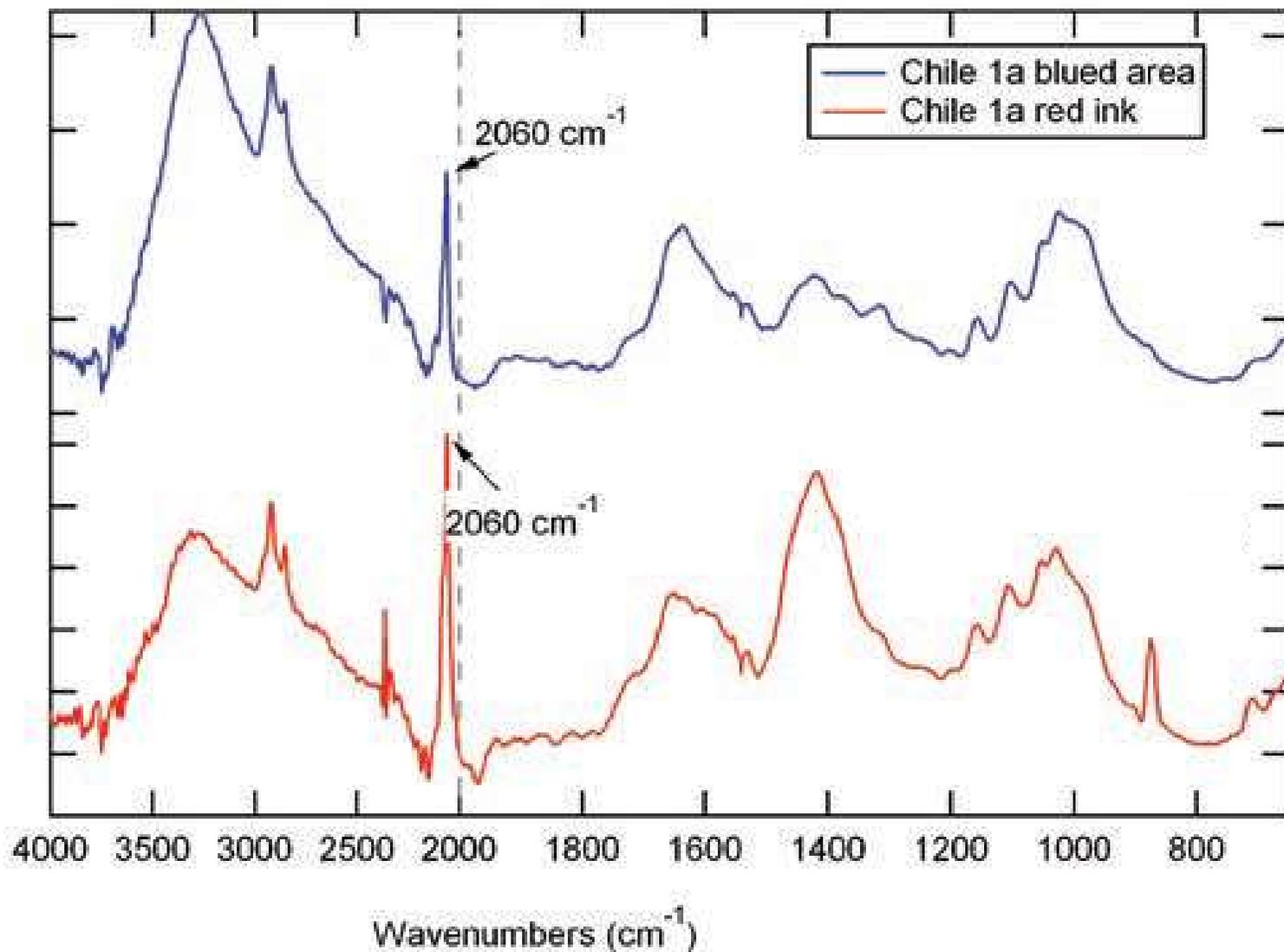
Parte 3

Con la ayuda de los químicos especialistas en técnicas instrumentales de la universidad se logró coleccionar información de las estampillas mediante el uso de otras técnicas. A continuación un resumen de las condiciones de análisis en cada caso:

- **Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR):** Los espectros fueron obtenidos por FTIR con detección por reflectancia total atenuada (ATR) con un cristal de diamante. Los espectros fueron adquiridos con una resolución de 4 cm^{-1} y 24 barridos. Se estima que la profundidad de penetración es de aprox. $2\text{ }\mu\text{m}$. En algunos casos los espectros se obtuvieron con otro equipo por ATR, con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos.
- **Difracción de rayos X (DRX):** Las estampillas se montaron en un soporte con cera y se enfocó el haz en una zona de $100\text{ }\mu\text{m}$, tomando el cuidado de no analizar ni la cera ni el soporte. Los datos fueron coleccionados por 5 minutos usando un colimador de 0.8 mm y un goniómetro fijo a 0° (Φ) y 20° (Ω).
- **Espectroscopía Raman:** Los espectros se obtuvieron en un microscopio acoplado a un espectrómetro Raman con dos fuentes de excitación (632.8 nm y 514 nm).
- **Microscopía óptica de una de las muestras de estampillas analizadas**



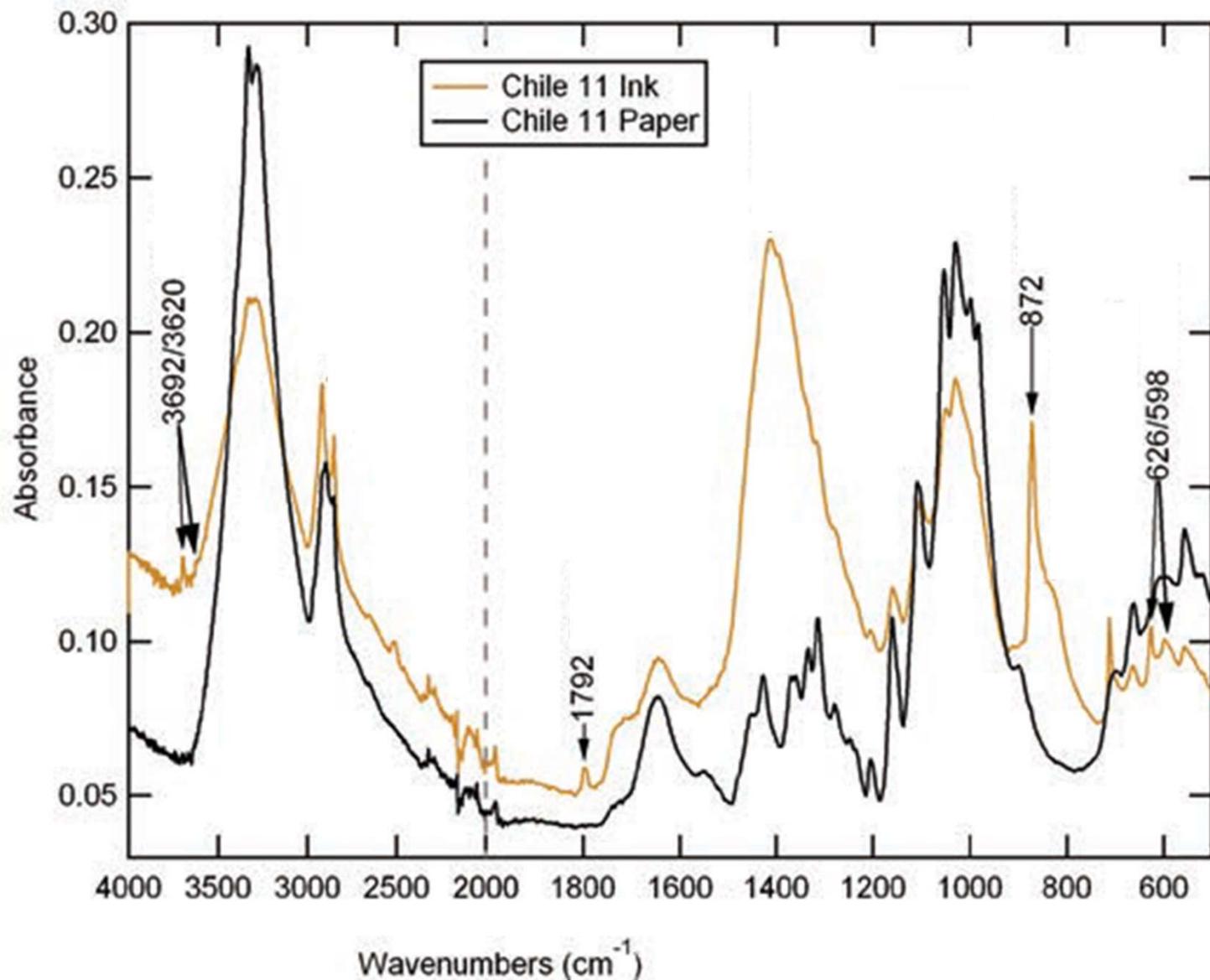
Absorbance



Espectro micro-ATR-FTIR de la tinta azul y roja de la muestra #01



Espectro ATR-FTIR del frente y reverso de la estampilla #11



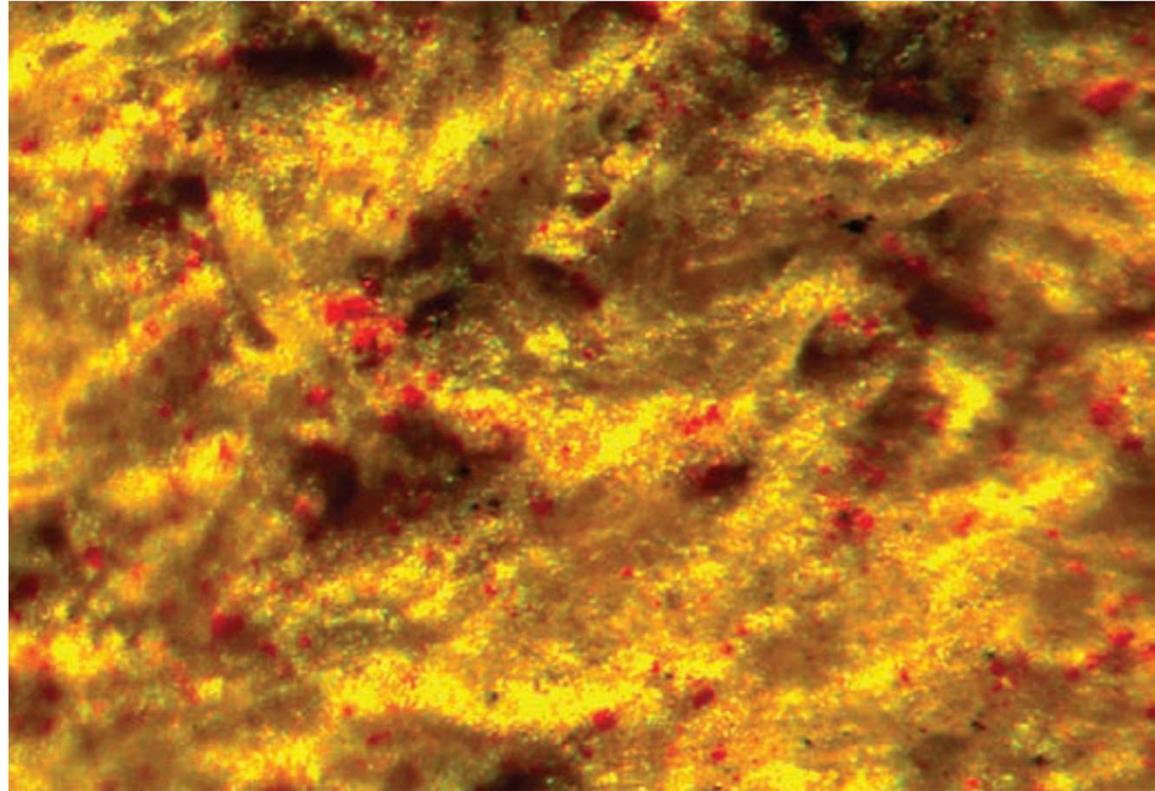
Análisis FTIR obtenido de todas las muestras

Estampilla	FTIR
#01	872; 1400; 2060; 2080; 3600; 3695
#02	678; 872; 1400 (br); 1510; 1540
#08	872; 1400; 2060; 2080; 3600; 3695
#11	596; 627; 872; 1400
#12	678; 872; 1400 (br); 1510; 1540; 2088
#13	596; 627; 850; 872; 2086

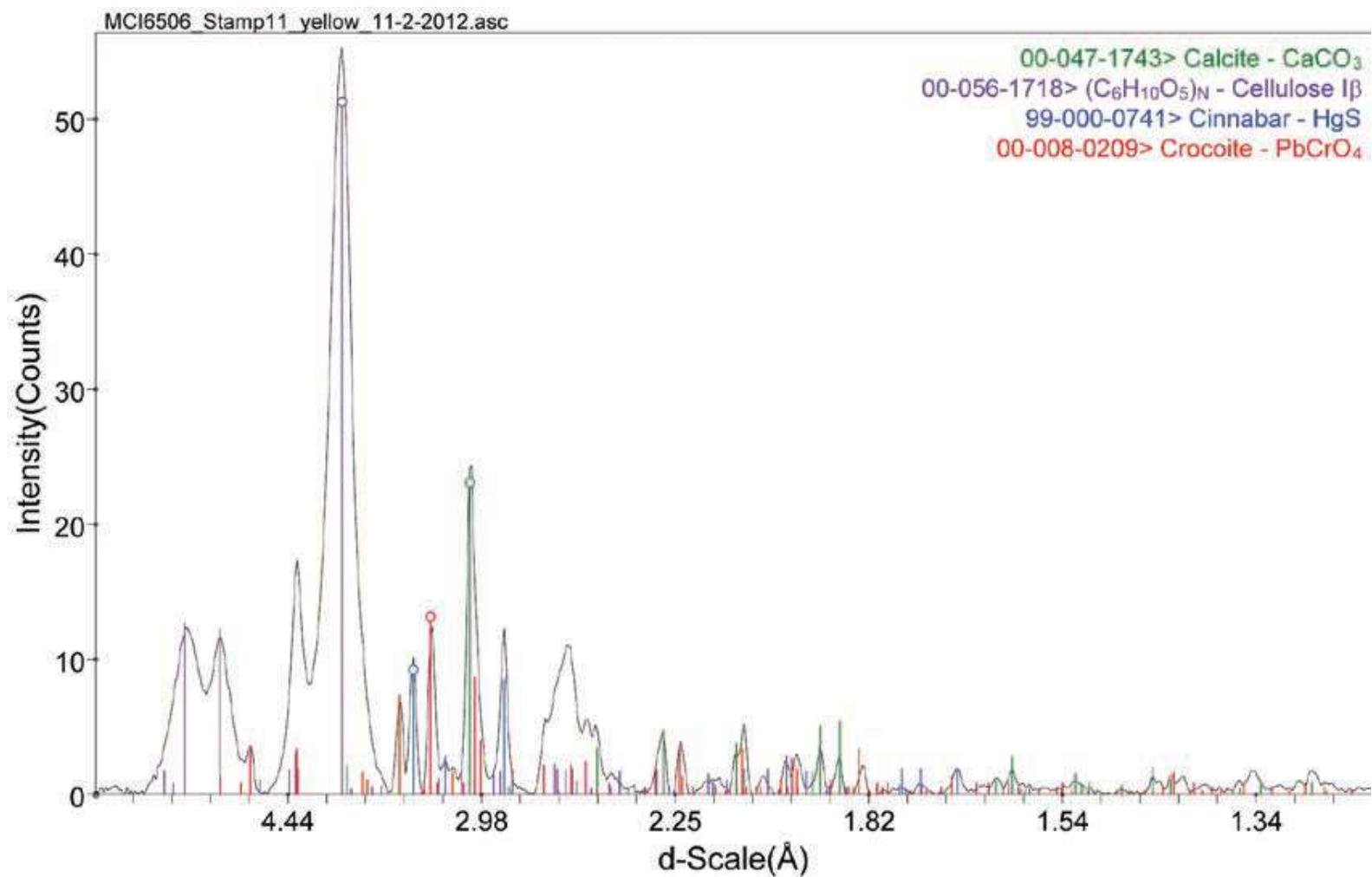
*br: banda ancha



#11



Micrografía de la estampilla #11 con una amplificación de 1600x



Espectro DRX de la tinta amarilla de la estampilla #11

Análisis DRX obtenido de todas las muestras

Estampilla	DRX
#01	Calcita, jabones de ácidos grasos
#02	Hidrocerusita, cerusita, calcita
#08	Calcita
#11	Cromato de plomo, bermellón, calcita
#12	Hidrocerusita, cerusita, calcita
#13	Cromato de plomo, ¿calcita, rojo de plomo?

#01



#02



#08



#11

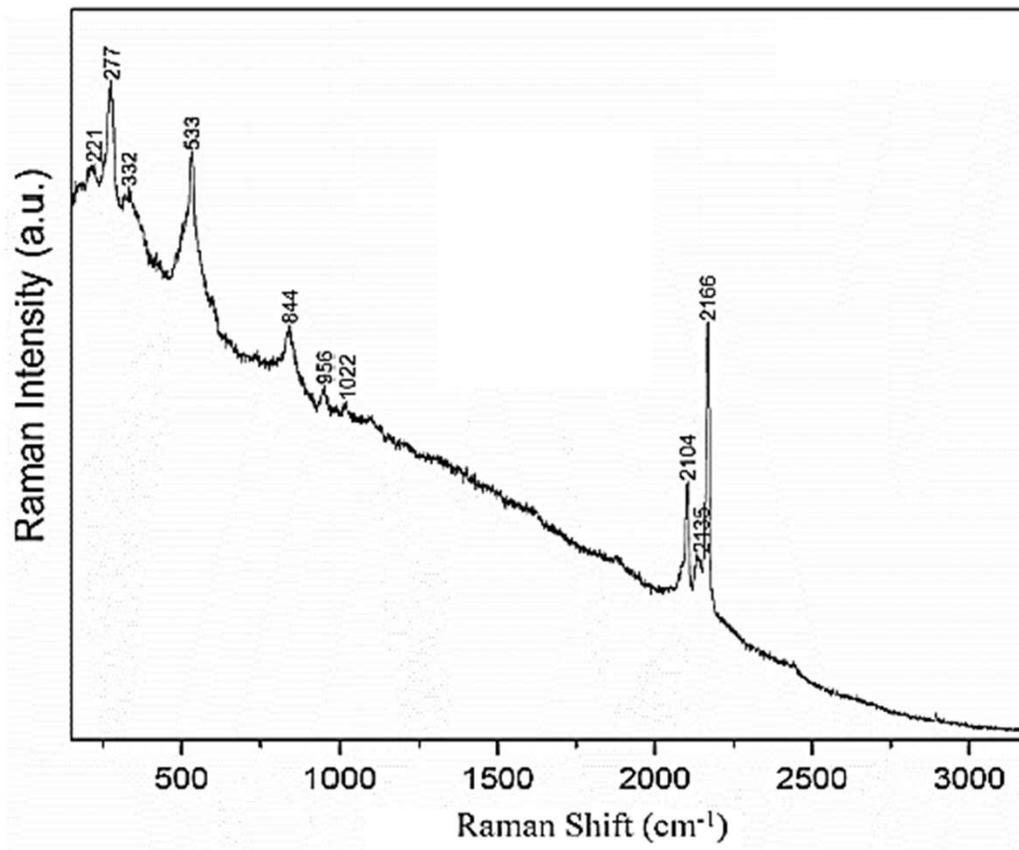


#12

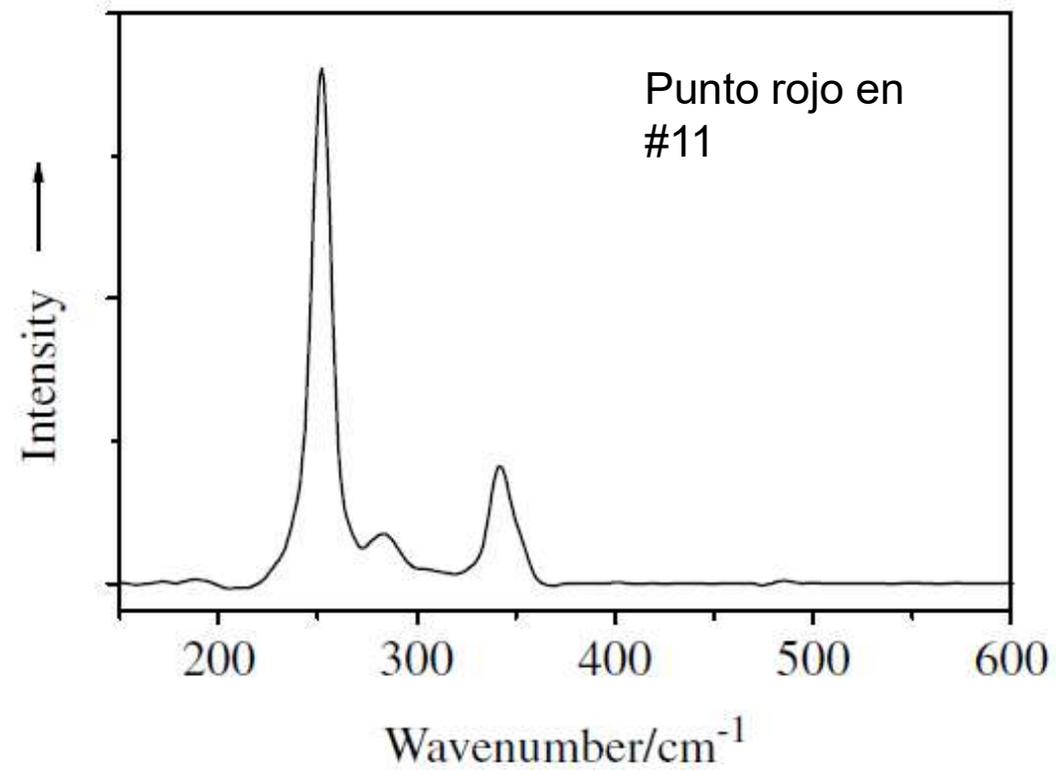
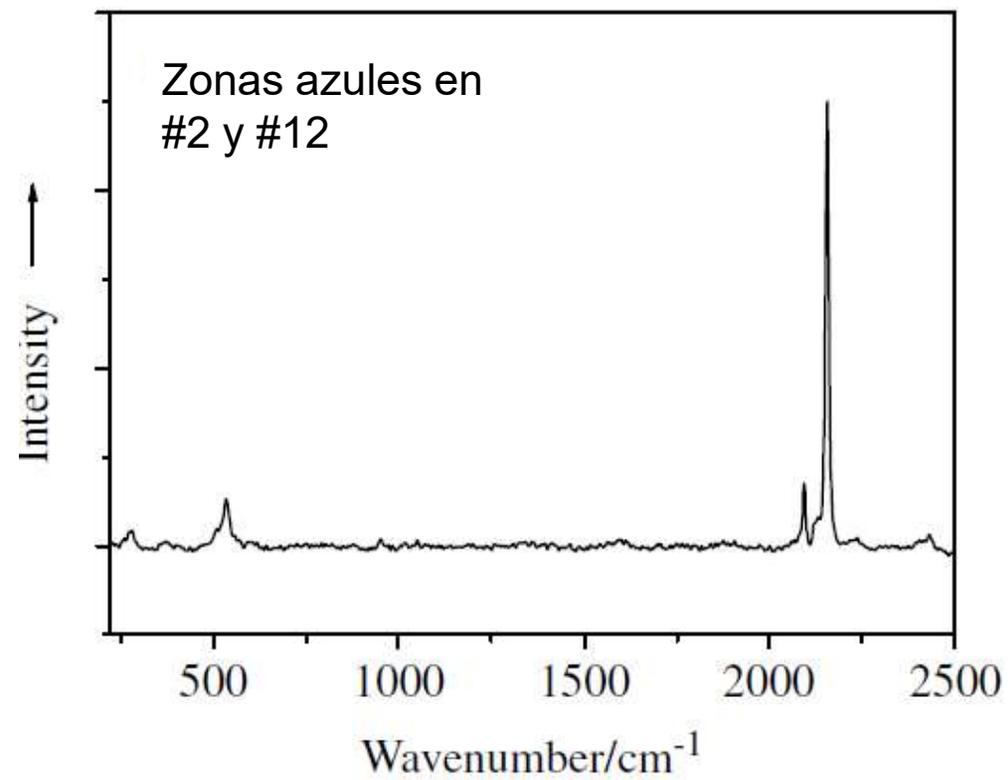


#13





Espectro Raman de la estampilla #13 obtenidos con fuente de excitación a 785 nm. Cuando se observa bajo el microscopio se puede ver la presencia de partículas amarillo-anaranjadas y azules



Espectros Raman obtenidos con fuente de excitación a 632.8 nm