

CRÉDITOS



USO DE MONOSACÁRIDOS PARA CONSERVACIÓN DE TINTAS FERROGÁLICAS CON ALTOS CONTENIDOS DE COBRE

Jocelyn Alcántara García

INTRODUCCIÓN

De acuerdo a los registros históricos, para preparar tintas ferrogálicas se requieren disoluciones acuosas de *vitriolo*, *agallas* y algún material aglutinante como goma (arábica). Vitriolo blanco, verde o azul son los términos que se usaron para designar al sulfato de zinc, hierro o cobre, respectivamente. Los métodos de obtención de estos materiales hasta antes del siglo XIX, cuando se empezaron a obtener de manera industrial, eran mediante extracción directa o cristalización.

La Real Academia Española define *agalla* como: “Excrecencia redonda que se forma en el roble, alcornoque y otros árboles y arbustos por la picadura de ciertos insectos e infecciones por microorganismos”. El interés en la utilización de estas “excrecencias” radica en que tienen taninos, como el ácido gálico, que según Krekel es el responsable del compuesto colorido en las tintas [ver esquema 1] (Krekel, 1999). Cada especie de árbol da lugar a agallas con diferente contenido de taninos. El mismo diccionario define goma así: “Sustancia viscosa e incristalizable que naturalmente, o mediante incisiones, fluye de diversos vegetales y después de seca es soluble en agua e insoluble en el alcohol y el éter. Disuelta en agua, sirve para pegar o adherir cosas”.

INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



PANORAMA DE LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL

MÉTODOS Y MATERIALES

CRÉDITOS



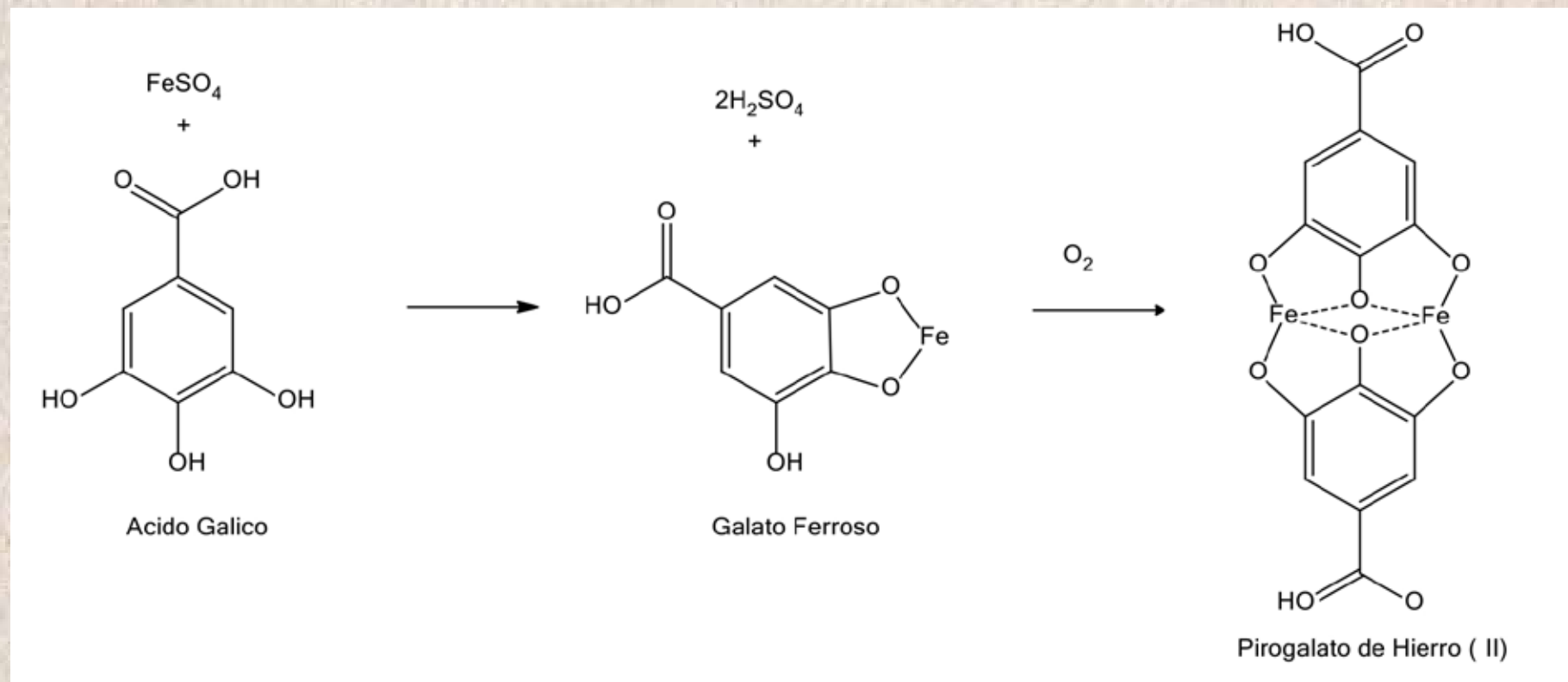
INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



Esquema 1. Reacción de la obtención del compuesto colorido de las tintas ferrogálicas, el pirogalato de hierro (II), según Krekel

Tan sólo el mencionar los ingredientes básicos de preparación sugiere una extensa variedad en composiciones. En concreto: A causa de los métodos de extracción, es factible que se utilizaran ingredientes de baja pureza. Aunado a lo anterior y debido a que era imposible saber el contenido exacto de ácido gálico, es improbable que utilizaran tintas estequiométricamente balanceadas [*i. e.* sin exceso de Fe (II)]. Existe una gran cantidad de “recetas” o métodos de preparación, que a menudo involucran vinagre, azúcar, alumbre, carbón, más de un tipo de vitriolo, té, vino e incluso orina, por sólo mencionar algunos.

PANORAMA DE LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL

MÉTODOS Y MATERIALES

CRÉDITOS



INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



Todo lo anterior hace a la química de las tintas ferrogálicas, metalogálicas o metaloácidas sumamente compleja. Cuando éstas se aplican en material de origen celulósico como el papel, provocan deterioros particulares como manchas, halos y carbonización, que en conjunto se conocen como “corrosión”.

El mecanismo mediante el que la corrosión ocurre es el efecto aditivo de la auto oxidación de la celulosa, la hidrólisis en parte catalizada por el ácido de las tintas y las reacciones radicálicas provocadas por metales. Hasta hace relativamente poco, se pensaba que el único metal responsable de la oxidación que provocaban las tintas era el exceso de hierro [concretamente Fe (II)], cuya proveniencia a menudo se asociaba al desbalance mencionado arriba. Sin embargo, estudios más recientes han demostrado que no sólo son otros metales los que pueden provocar reacciones análogas sino que son capaces de tener efectos tanto paralelos como aditivos. De manera particular, el estudio de de Strlic, Selih y Kolar demostró que el cobre [Cu(II)] puede producir hasta 300 veces más radicales hidroxilo que el Fe (II) [Brown, 2000].

Cada día cobra más aceptación el uso del tratamiento conocido como “fitato de calcio” para la detener la corrosión provocada por tintas ferrogálicas. El éster hexaortofosfato del *myo*-inositol (comúnmente referido sólo como “fitato”) es capaz de quelatar¹ en disolución acuosa el exceso de Fe (II) y al obtener los compuestos de hierro respectivos es posible detener las reacciones de degradación oxidante en las que el metal participa (Neevel, 1995). Sin embargo, el fitato únicamente es capaz de disminuir las propiedades catalíticas del hierro, además de que puede formar compuestos estables con otros metales, como el cobre. Cuando en una tinta existe presencia de este metal, el uso del “fitato de calcio” no está recomendado: la formación del compuesto de cobre respectivo incrementa su actividad catalítica. Adicionalmente, a pH 8 este metal produce aproximadamente 10^5 veces más radicales hidroxilo que el hierro.

¹ Quelatar – Formación o presencia de dos o más enlaces de coordinación entre un ligante multidentado.

PANORAMA DE LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL

MÉTODOS Y MATERIALES

CRÉDITOS



Como resultado, existe un interés creciente en encontrar alternativas al método desarrollado por Neevel y colaboradores que contemple presencia de cobre. La inquietud es particular en el caso de México, ya que el estudio de más de 2000 tintas ferrogálicas a resguardo del Archivo General de la Nación mostró la presencia extendida de este metal (Alcántara García, *et. al*, 2013).

Cuando el Cu (II) reacciona con azúcares reductores como la glucosa en medio alcalino se reduce a Cu (I) produciendo productos de reacción solubles en agua como ácidos orgánicos. Por otra parte, en la celulosa los grupos terminales se pueden oxidar fácilmente y así iniciar las reacciones radicálicas de degradación. La glucosa de hecho se ha usado en estudios de envejecimiento de papel para simular el contenido elevado de grupos aldehído, cuya mayor concentración se relaciona con el estado de deterioro del papel (Kolar and Strilic, 2000).

Un número importante de investigaciones ha demostrado que la presencia de cobre en celulosa tiene efectos desfavorables y el cobre reacciona de manera muy rápida con los monosacáridos simples. Con estas ideas se diseñó este proyecto: adicionar un compuesto que reaccione aún más fácilmente que la celulosa con el cobre presente en las tintas ferrogálicas: azúcares reductores para luego remover tanto el exceso del reactivo como los productos de reacción, con lo que se logra la estabilización del material celulósico (Kolar and Strilic, 2003).

Materiales y métodos

Este proyecto está dividido en dos etapas: pruebas con material sujeto a degradación artificialmente inducida y pruebas con material de sacrificio. Este texto sólo atañe al primero.

Las muestras de papel usadas son *linters* de celulosa 100% (papel filtro Whatman núm. 1, 86.0 gm²).

INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



PANORAMA DE LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL

MÉTODOS Y MATERIALES

Las tintas modelo se prepararon de acuerdo con las concentraciones relativas de hierro y cobre halladas en nuestro estudio del 2011-2012. Se prepararon 500 ml de una disolución acuosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1M con 15.4 g de goma arábica y 9.3 g de ácido gálico. En la Tabla 1 se presentan las cantidades usadas de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para preparar 25 ml de tinta.

	Cu:Fe	g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
A	1:2	1.5802
B	2:1	0.3967
C	1:1	0.7893

Tabla 1. Cantidades de sulfato de cobre usadas para 25 ml

Las muestras se prepararon aplicando con pincel de caligrafía líneas separadas por una pulgada formando rombos (ver figura 1). La degradación se llevó a cabo en un horno húmedo Vötsch a una humedad relativa del 60% y 70°C por 21 días antes y después del tratamiento.



Figura 1. Ejemplo de una muestra preparada para evaluación del tratamiento, Nueva (izquierda); tras dos ciclos de envejecimiento, sin tratamiento (centro); tras dos ciclos de envejecimiento, tratada con disolución alcalina de alfa-D-Glucosa (derecha). Nota: los agujeros de las probetas revelan los lugares de toma de muestra para GPC. Fotografías tomadas por la autora.

CRÉDITOS



INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



PANORAMA DE LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL

MÉTODOS Y MATERIALES

CRÉDITOS



INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



Para las mediciones de colorimetría se empleó un Espectrofotómetro Konica Minolta CM-700d; la espectrofotometría UV-Vis se realizó con un equipo Varian Cary 50 UV/Vis. En las cromatografías de líquidos (Gel Permeation Chromatography) se utilizaron los derivados tricarbnilados según el procedimiento de Stol (Stol, 2002): Cromatografía de Líquidos Shimadzu Prominence LC, para la Cromatografía por Exclusión de Tamaño, específicamente cromatografía de penetración de gel (SEC-GPC). Con el fin de evaluar las propiedades mecánicas de las muestras se usó un equipo de rasgado Elmendorf como el de la figura 2.

Preparación de disolución acuosa de alfa-D-glucosa (figura 3). En agitación constante y a temperatura ambiente se agregaron lentamente 3.602 g (0.019 mol) de alfa-D-Glucosa y se aforaron a 1L. La disolución translúcida se ajusta a pH 8 con una disolución 0.1M de hidróxido de litio.

Las muestras usadas se sometieron a lavado estático por

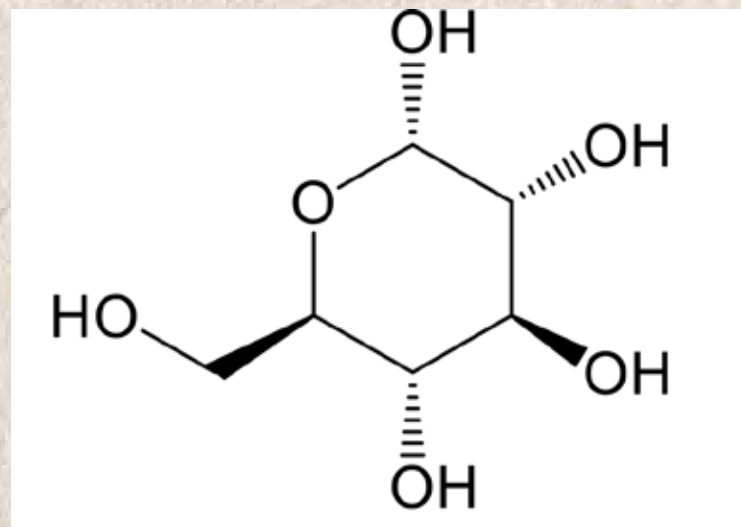


Figura 3. Estructura alfa-D-Glucosa generada con el programa Chem Draw Pro, 2013



Figura 2. Equipo de rasgado Elmendorf / en el laboratorio Heritage Science for Conservation, Johns Hopkins University, 2013

PANORAMA DE LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL

MÉTODOS Y MATERIALES

CRÉDITOS



15 min entre hojas de Remay®. Posteriormente se lavan con agua desionizada durante el mismo tiempo y se secan entre hojas de papel secante en una prensa.

Todas las muestras se sometieron a un segundo periodo de envejecimiento idéntico al citado arriba tras el tratamiento.

Resultados y análisis

El análisis de las disoluciones con las que las muestras se lavaron permitió observar la presencia de hidróxido de cobre y de cantidades menores de hidróxido de hierro. Lo anterior sugiere que los lavados con disoluciones alcalinas de alfa-D-Glucosa pueden extraer de manera selectiva el exceso de cobre de las tintas modelo sin afectar considerablemente las cantidades de hierro presentes.

El análisis por colorimetría de las muestras tratadas muestra cambios poco significativos de color en tintas y papel tras un segundo ciclo de envejecimiento. Los cambios mencionados son apreciables a simple vista y contrastan con aquellos de las muestras que no se sometieron al mismo (ver figura 1). En el caso de las muestras no tratadas existe un pronunciado vire al sepia —característico de tintas reales en mal estado de conservación—.

En cuanto a resistencia mecánica, las muestras no tratadas presentan gran fragilidad, lo que dificulta su manipulación. En contraste, aquellas tratadas con disoluciones alcalinas de glucosa presentan, además de mayor resistencia mecánica, mayor “flexibilidad”.

Para evaluar de manera cuantitativa la resistencia mecánica se utilizó el equipo de la figura 2. El equipo de resistencia al rasgado Elmendorf (*Elmendorf tear resistance*) mide la fuerza necesaria para propagar una rotura que se ha iniciado en la muestra. Los resultados obtenidos presentan discrepancias. Esto puede deberse a la gran fragilidad que varias probetas presentan, las cuales a menudo se fragmentaban al montarlas

INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



PANORAMA DE LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL

MÉTODOS Y MATERIALES

CRÉDITOS



en el equipo. Esta parte del estudio se está volviendo a evaluar con nuevas probetas sometidas a degradación artificialmente inducida.

Por último, la técnica de cromatografía de líquidos por permeación de gel (GPC por sus siglas en inglés) se usó para evaluar de manera cuantitativa la degradación de las probetas y la eficacia del tratamiento propuesto. Al ser la celulosa un polímero en cuya degradación el tamaño de las cadenas se acorta, conocer el peso molecular promedio (Mw) permite evaluar su degradación. En la Tabla 1 se observa que en general aquellas probetas tratadas con disolución alcalina de alfa-D-Glucosa presentan un mayor peso molecular que las no tratadas. Esto sugiere que el tratamiento propuesto es capaz de disminuir la velocidad de degradación en material celulósico con tintas ferrogálicas de altos contenidos de cobre.

INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



	Mw* Áreas con tinta [KDa]	Mw* Áreas con tinta [KDa]
Tinta A		
Nuevo	1378	1345
Sin tratamiento ⁺	824	1131
Tratadas con alfa-D-Glucosa ⁺	1009	1316
Tinta B		
Nuevo	1018	1351
Sin tratamiento ⁺	753	1280
Tratadas con alfa-D-Glucosa ⁺	848	1293
Tinta C		
Nuevo	1100	1557
Sin tratamiento ⁺	925	1085
Tratadas con alfa-D-Glucosa ⁺	1025	1332

Tabla 2. Resultados de GPC. Las muestras tratadas con disolución alcalina de alfa-D-Glucosa presentan mayores pesos moleculares que las muestras sin tratamiento

*Mw-Masa molecular promedio obtenida por GPC a partir de los derivados tricarbnilados de celulosa (procedimiento Stol, *et. al.*)

⁺Muestras sometidas a dos ciclos de degradación artificialmente inducida (60°C, 70%HR)

PANORAMA DE LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL

MÉTODOS Y MATERIALES

CRÉDITOS



INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



CONCLUSIÓN

Este desarrollo tiene como objetivo principal el tratamiento de tintas ferrogálicas en soporte celulósico con altos contenidos de cobre. Se piensa como un método rápido, de bajo costo y amigable con el ambiente.

Los resultados preliminares sugieren que el método puede disminuir la velocidad de deterioro de la celulosa debido a que extrae de manera selectiva el cobre.

Este método no modifica de manera significativa los colores de las tintas ni el papel.

Actualmente se continúan las pruebas con material sometido a degradación artificialmente inducida para comparar los resultados con tratamientos comunes.

Aunque los resultados obtenidos con material envejecido de manera artificial apuntan a que este tratamiento es adecuado para tintas ferrogálicas con altos contenidos de cobre, es de suma importancia que primero se concluyan los trabajos con “material de sacrificio”, que es el trabajo en el mediano plazo.

PANORAMA DE LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO DOCUMENTAL

MÉTODOS Y MATERIALES

CRÉDITOS



INTRODUCCIÓN



REFLEXIONES



POSTERS



REFERENCIAS Y FUENTES CONSULTADAS

- R. Stol, J. L. Pedersoli Jr., H. Poppe and T. Kik “Application of size exclusion electrochromatography to the microanalytical determination of the molecular mass distribution of celluloses from objects of cultural and historical value”. *Anal. Chem.* 74, 2314 (2002).
- E. J. Brown, ed. “The Iron Gall Inks Meeting Postprints”, University of Northumbria, Newcastle (2000) 140 pp.
- J. Kolar and M. Strilic, ed. “Iron Gall Inks: On manufacture, characterization, degradation and stabilization” (2000) 253 pp.
- , M. Strlic, M. Budnar, J. Malesic, V. S. Selih and J. Simsic Stabilisation of corrosive iron gall inks *Acta. Chimica Slov.* 50(4), 763 (2003).
- C. Krekel “The chemistry of historical iron gall inks” *Int. J. For. Doc. Exam.* 5 (1-4), 54 (1999).
- J. Alcántara García, J. L. Ruvalcaba Sil and Marie Vander Meeren “XRF Study of Mexican Iron Gall Inks: Historical and Geographical Overview of their Chemistry” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Aceptado (2013).
- H. Neevel “A Potential Conservation Agent for the Treatment of Ink. Corrosion Caused by Iron Gall Inks”, *Restaurator* 16(3), 143 (1995).
- Real Academia Española, <<http://lema.rae.es/>>, [consulta julio2013].