

CONSIDERACIONES EN EL TRATAMIENTO ACUOSO Y DESACIDIFICACIÓN DE MANUSCRITOS

M. Carme Sistach
Archivo Corona de Aragón. Barcelona
e-mail: csistach@terra.es

INTRODUCCIÓN

La aplicación de tratamientos acuosos a documentos gráficos exige distinguir entre aquellos cuyo texto, imagen o dibujo está impreso en el papel y los manuscritos cuyo texto está escrito con tinta ferrogálica. Aunque en este trabajo nos centraremos en este último grupo, es conveniente comentar ahora que las características de las tintas gráficas de impresión y las manuscritas son muy diferentes, tanto en lo que se refiere a su estabilidad y fijación en el soporte como en su capacidad de corrosión. En consecuencia, es necesario precisar para cualquier tratamiento, las condiciones y particularidades cuando se aplica a manuscritos.

La condición de manuscrito implica normalmente a dos componentes: uno es el soporte y otro es la tinta. La cualidad de acidez y poder corrosivo de la tinta aporta factores desestabilizantes que repercuten en la conservación del soporte y en la integridad global del manuscrito. De estos factores depende su pérdida de calidad y resistencia.

En las tintas ferrogálicas, la degradación es consecuencia de dos procesos simultáneos que afectan a la celulosa: la hidrólisis y la oxidación. Ambos procesos han sido ampliamente comentados en numerosos trabajos. Tradicionalmente, aquellos que tratan sobre desacidificación son los más descritos y estudiados. Los iones hierro (Fe^{2+}) y cobre (Cu^{2+}) forman parte de la tinta ferrogálica y focalizan la destrucción oxidativa de la celulosa. Los factores que hay que considerar para aplicar un tratamiento de conservación a esta documentación son más amplios que la clásica desacidificación. En nuestro caso, es muy importante el hecho que la celulosa se oxida fácilmente en presencia de iones hierro y cobre. La reacción de Fenton bien descrita por Neevel y Banik^(1,2) incluye la participación de estos iones en la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que contribuyen ampliamente a la drástica oxidación de la celulosa con la formación de grupos carbonilo y carboxilo⁽³⁻⁵⁾.

Sabemos que, junto con la oxidación, la acidez participa también ampliamente en el proceso de alteración del manuscrito. El pH muy ácido (3.5) que tienen muchos de los manuscritos que muestran gran degradación da fe de la sensibilidad de la celulosa respecto este factor de alteración. La acidez va íntimamente ligada a la calidad intrínseca de la tinta ferrogálica, ya sea como consecuencia de la formación de ácido sulfúrico en el proceso de fabricación de la tinta (taninos y sulfato ferroso) o como resultado de la contribución de otros aditivos.

OBJETIVO

La finalidad de este trabajo es exponer cuales son los factores que conviene considerar para valorar e interpretar los resultados de una desacidificación acuosa en manuscritos. Debemos tener en cuenta cómo condiciona el hecho de que la desacidificación acuosa se aplique a un manuscrito. La agresividad intrínseca de algunas tintas ferrogálicas provoca oxidación e hidrólisis en la celulosa y esto repercute en la calidad del resultado final de un tratamiento. Con esta intención comentaremos los aspectos más relevantes que determinan el comportamiento de los manuscritos en los tratamientos acuosos y su desacidificación. Centraremos el comentario sobre la desacidificación acuosa con hidróxido de calcio, con bicarbonato de calcio y/o bicarbonato de magnesio y consideraremos también el pH de la disolución acuosa, además del pH final del documento ya desacidificado.

Así mismo, conviene comentar la importante contribución que los metales de transición como el hierro y cobre tienen sobre la oxidación de la celulosa. En consecuencia, debemos tener muy presente que, para los manuscritos, es necesario considerar cómo estabilizar o eliminar estos iones de metales de transición, si se pretende aplicar un tratamiento de restauración que contemple contrarrestar globalmente los factores que provocan la corrosión en ellos. Actualmente, se ha estudiado la validez de otros compuestos, además de las sales fíticas⁽⁶⁾, para anular la capacidad oxidativa de estos iones metálicos sobre la celulosa.

Consideraciones

En los baños acuosos, sea en un proceso de limpieza, en una desacidificación o en cualquier otro tratamiento que precise de la contribución del agua, es conveniente valorar los factores que participan y cómo estos pueden afectar a la documentación. Esto es especialmente importante en el caso de manuscritos ya que la particular naturaleza del soporte y de la tinta exigen consideraciones especiales. De la misma manera que es evidente que en un proceso de blanqueo, la estabilidad de una tinta grasa de un impreso es diferente que la de una tinta de manuscrito, también es necesario considerar qué factores pueden alterar la integridad global del manuscrito (soporte y tinta).

En un primer comentario definiremos el agua como un compuesto polar, con especial facilidad para penetrar por capilaridad en las fibras y con facultad para solubilizar compuestos que, a su vez, son también polares.

La estructura del papel en forma de red de fibras de celulosa entrelazadas en dos dimensiones -superficie y grosor- aporta una estructura física cuya estabilidad depende de las fuerzas de unión entre ellas dentro de la estructura de red y que determina su resistencia y solidez. A su vez, la calidad de esta estructura depende directamnete

de la calidad de las fibras en sí mismas. Distinguiremos entre el comportamiento de las fibras que provienen de pulpa de madera, con proceso químico de blanqueo, y el de aquellas que provienen de trapos formados principalmente por lino. El resultado de una desacidificación no solo depende del compuesto en cuestión utilizado para desacidificar, sino de la calidad y condición de la fibra. El grado de oxidación de la celulosa en la fibra es fundamental para interpretar el efecto que produce una determinada desacidificación. También, el hecho de que haya fibras que provienen de pulpa de madera, con o sin lignina, influye directamente en su comportamiento frente los tratamientos de desacidificación.

Por un lado, sabemos que las pulpas de pasta química de madera blanqueada tienen la celulosa más oxidada que las fibras naturales de lino, y por otro que el grado de oxidación de la celulosa condiciona su nivel de sensibilidad frente a una hidrólisis alcalina. Por lo tanto, cuando la celulosa está oxidada, un pH muy alcalino, provocará disminución de su grado de polimerización. En consecuencia, la alcalinidad del pH, tanto de la solución acuosa usada para desacidificar como la del papel después de desacidificado, es un factor que puede provocar la hidrólisis alcalina de la celulosa, incluso a temperatura ambiente, sobre todo, en el proceso de envejecimiento del papel. El resultado es que, a pesar de conseguir desacidificar, también se reduce la estabilidad de la fibra y por tanto, la del papel.⁽⁷⁾

El nivel de oxidación de la celulosa en papeles hechos con fibras naturales, como el lino, es menor que en el que posee la celulosa procedente de pastas químicas de madera. Puesto que la estabilidad de la molécula de celulosa condiciona la de la estructura de la fibra, es lógico que su alteración repercuta directamente en el comportamiento del papel. La oxidación de la celulosa significa que los grupos hidroxilo (-OH) que están en su molécula se transforman en grupos carbonilo y carboxilo^(8,9). Si consideramos la especial sensibilidad a la oxidación de los carbonos 2, 3 y 6 del ciclo de glucosa (monómero de la celulosa), entendemos que la fuerza y número de uniones entre moléculas, y por extensión entre fibras disminuyan en la celulosa oxidada y que ésta sea más sensible a las soluciones altamente alcalinas.

Enumeramos los factores más importantes que distinguen la particular condición de un manuscrito:

- Los manuscritos antiguos sobre papel utilizan como materia prima los trapos de fibras naturales, principalmente de lino (**Figura 1**), desde finales del siglo XIII hasta mediados del siglo XIX. Inicialmente, la fibra de lino tiene la celulosa poco oxidada y puede retener parcialmente restos de lignina. A partir de 1850, aproximadamente, empieza a fabricarse papel con pasta de madera y se usan diferentes productos y procesos para tratarla. Las características de estos procesos dependen de la época y finalidad del papel, lo cual repercute en la proporción de hemicelulosas que hay en la pulpa y en el grado de oxidación de la celulosa.

- Los manuscritos con tinta ferrogálica tienen iones hierro (Fe^{2+}) y con frecuencia también cobre (Cu^{2+}). Estos iones provocan una oxidación importante de la celulosa^(10,11). El efecto de soluciones muy alcalinas y el pH final del papel desacidificado determina su capacidad de despolimerización⁽¹²⁾.
- La acidez elevada va ligada a la corrosión importante de las tintas ($\text{pH} \leq 4.5$) (**Figura 2**). Los manuscritos muestran casi una unidad de diferencia de pH entre la zona de escritura y el margen del texto. La medición de pH con electrodo de membrana plana debe hacerse según la norma Tappi T 529 om-99, aunque para papeles alcalinos se han descrito variaciones entre los valores de pH obtenidos por extracción o por superficie⁽¹³⁾.
- La capacidad higroscópica del papel es mucho menor en la zona de escritura que entre las líneas y en el margen del texto. El agua penetrará con mayor o menor facilidad en las fibras en función de su capacidad higroscópica. En manuscritos degradados, la zona de la escritura es la más hidrofóbica y al añadir agua se manifiesta una tensión que favorece la degradación mecánica entre zonas con diferente higroscopicidad⁽¹⁴⁾.

La valoración de los resultados al aplicar diferentes productos para desacidificar, está recogida en numerosos trabajos^(15,16), algunos de los cuales ya se han citado en las notas anteriores. Sin embargo, para interpretar correctamente estos resultados publicados y tener una visión real de su repercusión para los manuscritos, es necesario considerar, para cada uno de ellos, cuales son las condiciones en que se aplica cada tratamiento y sobre qué tipo de material se aplica. No es lo mismo utilizar una solución saturada de bicarbonato de magnesio sobre un papel de pulpa de pasta mecánica, de pasta química o sobre un papel de fibra de algodón o de fibra de lino. El análisis del resultado también debe considerar si esta fibra de lino, inicialmente poco oxidada, está actualmente muy oxidada. Así mismo, la solubilidad de los compuestos es importante para reconocer la cantidad de reserva alcalina depositada sobre el papel y sobre la tinta, y su influencia en el cambio de color de la tinta.

Los factores que participan de la desacidificación de un manuscrito son:

- pH de la solución utilizada para desacidificar.
- Reserva alcalina conseguida .
- Solubilidad de los compuestos.
- pH que se alcanza en el papel desacidificado.

EXPERIMENTO Y RESULTADOS

Utilizaremos varias soluciones acuosas para desacidificar, como son: el hidróxido de calcio en disolución semisaturada, y los bicarbonatos de calcio y de magnesio que se usan mezclándolos en varias proporciones y además en diferente grado de dilución cada una de ellas.

El proceso de desacidificación en medio acuoso se produce en parte por eliminación de la acidez soluble, lo cual significa que aquellos iones que son solubles, incluidos los que aportan acidez, migran con el agua. También la precipitación en el papel de compuestos alcalinos como el carbonato de calcio y el carbonato de magnesio, aportan una reserva alcalina. Así mismo, los iones como el calcio y sobre todo el magnesio, contribuyen y pueden interaccionar con los compuestos orgánicos oxidados que están en el papel.

Tendremos en cuenta cual es el pH de la disolución acuosa que se usa y el pH final que alcanza el papel después de desacidificar. Los valores de pH que se dan son el resultado promedio de las 3 mediciones realizadas con el electrodo de superficie según la norma T 509 om-99.

Para desacidificar se utilizan muestras de papel antiguo, en las que se mide el pH inicial ($\text{pH} = 4.5 - 6.5$) y el pH final después del tratamiento.

1. *Hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$* . Normalmente se usa la disolución acuosa semisaturada. Para dicho compuesto destacaremos el pH muy alcalino que tiene esta disolución ($\text{pH} \approx 12.5$). El pH del papel, después de ser desacidificado, varía entre 8.2- 8.5

2. *Bicarbonato de calcio con bicarbonato de magnesio*.

En los ensayos utilizamos diferentes diluciones de cada bicarbonato con proporciones diversas entre el de calcio y el de magnesio. El resultado obtenido muestra que cuando en la mezcla se utilizan soluciones saturadas de bicarbonato de magnesio, y a pesar de utilizar mayor proporción de solución saturada de bicarbonato de calcio, se obtiene para el papel un pH final cercano a 9. Pero consideramos que este pH es demasiado elevado, ya que el envejecimiento provocará degradación hidrolítica de la celulosa.

El pH de la solución saturada de bicarbonato de calcio es 6.1 y el pH de la solución saturada de bicarbonato de magnesio es 7.3. Cuando preparamos las mezclas con ambos bicarbonatos variamos tanto la proporción de las soluciones saturadas entre sí, como la dilución respecto a la saturada para cada una. De las pruebas realizadas conseguimos finalmente una mezcla de bicarbonatos.

Para que el pH final del papel después de ser desacidificado no sobrepase el valor 8.5, que es el mismo que se obtiene al desacidificar con hidróxido de calcio, es necesario utilizar disoluciones diluidas de bicarbonato de magnesio.

Una mezcla que funcionó correctamente fue la preparada con una disolución de bicarbonato de magnesio diluida 10 veces respecto a la saturación y añadida a una solución saturada de bicarbonato de calcio en la proporción volumétrica 1 : 6 respectivamente. Esta mezcla acuosa de bicarbonatos tiene un pH de 6.3.

La reserva alcalina que se consigue con esta mezcla de bicarbonatos es del orden de 0.52- 1%, que consideramos suficiente. Respecto a este parámetro sabemos que para un envejecimiento del papel es importante que la reserva exista, pero no es necesario que su valor sea elevado.

DISCUSIÓN

Comentaremos las particularidades de cada una de las disoluciones: de hidróxido de calcio, de bicarbonato de calcio y bicarbonato de magnesio.

1. Aunque la disolución semisaturada de hidróxido de calcio es el compuesto más utilizado en los talleres de restauración, creemos que es necesario valorar cómo repercute en un manuscrito que la disolución acuosa que desacidifica tenga un pH de 12.5. Si ésta se diluye ostensiblemente (1/32), el pH continúa siendo elevado y superior a 11, por lo tanto, a pesar de reducir la concentración, no conseguimos que el pH baje lo suficiente para anular su potencial hidrolítico sobre la celulosa oxidada. Sin embargo, las disoluciones semisaturadas de hidróxido de calcio pueden servir para preparar la tilosa para encolar¹⁷⁻¹⁹. El carbonato de calcio precipitado tiene una solubilidad baja y la preparación de cola de tilosa con agua que contiene el hidróxido de calcio se transforma más tarde en carbonato de calcio cuyas partículas en suspensión, pueden ser útiles para aplicar superficialmente durante el encolado junto con la tilosa. Si después de encolar, el sedimento de partículas deja la superficie del papel algo rasposa, podemos utilizar una solución algo más diluida de hidróxido de calcio.
2. El proceso de desacidificación con bicarbonatos parece más seguro si se aplica correctamente con la dilución adecuada y el control de pH correspondiente. Así se evita un valor alcalino demasiado elevado en el papel desacidificado. Sin embargo, el principal tema de valoración en este caso es el hecho que los iones calcio y magnesio son útiles para desacidificar y principalmente, que el magnesio posee una capacidad de reacción con compuestos orgánicos en los que hay grupos

carbonilo que está muy ligada a su configuración electrónica y a su pequeño tamaño de ión. La contribución de los iones de magnesio a la formación de uniones entre moléculas de celulosa y su mayor capacidad respecto al calcio de formar enlaces colvalentes favorecen el resultado de utilizar bicarbonatos en general, y justifica el uso de pequeñas cantidades de magnesio en el proceso de desacidificación, que pueden contribuir a mejorar la resistencia del papel y su conservación posterior.

CONCLUSIONES

1. La acidez no es el único problema importante de degradación en los manuscritos. El mejor tratamiento para desacidificar exige conocer y considerar globalmente los factores que intervienen, así como estudiar cada tratamiento en función de los parámetros que pueden participar en su valoración final.
2. Probablemente, el que las industrias papeleras utilicen compuestos de magnesio para mejorar la resistencia y las cualidades físicas del papel se deba a la mencionada especial capacidad de unión de este elemento químico. Este incipiente estudio que hemos descrito y sus reflexiones se basan en artículos ya publicados de los que se han extraído interpretaciones y razonamientos focalizados hacia los manuscritos.
3. La pérdida de resistencia de los manuscritos con graves problemas de corrosión por tinta deja pendiente el tema de su consolidación. La desacidificación acuosa representa un peligro importante, en su forma de aplicación, sobre este tipo de documentos porque intervienen fuerzas que pueden fragmentar el soporte.
4. Los resultados sobre el pH deben complementarse con otros estudios que contemplen parámetros como la estabilización de los grupos carbonilo o la despolimerización de la celulosa, así como la eficacia de la desacidificación frente a un posterior envejecimiento.

NOTAS

(1) BANIK, G., «Decay caused by iron-gall inks», *Iron-gall ink corrosion. Proceedings european workshop on iron-gall ink corrosion*, Rotterdam, 16-17 june, 1997, p. 21-26.

(2) NEEVEL J.; REISSLAND, B., «The ink corrosion project at the Netherlands Institute for Cultural Heritage - a review», *Iron-gall ink corrosion. Proceedings european workshop on iron-gall ink corrosion*, Rotterdam, 16-17 june, 1997, p. 37-46.

(3) KOLAR, J.; STRLIC, M., «Stabilisation of ink corrosion», *Postprints of The Iron Gall Ink Meeting*, Northumbria, 4-5 september, 2000, p. 135-140.

- (4) SISTACH, M.C.; GIBERT, J.M.; AREAL, R., «Ageing of laboratory iron gall inks studied by reflectance spectrometry», *Restaurator*, München, 1999, vol. 20, p. 151-166.
- (5) KOLAR, J., «Mechanism of autoxidative degradation of cellulose», *Restaurator*, München, 1997, vol.18, p. 163-176.
- (6) NEEVEL, J. G., «Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall inks», *Restaurator*, Copenhagen, 1995, vol. 16, p. 143-160.
- (7) MALESIC, J.; KOLAR, J.; STRLIC, M., «Effect of pH and carbonyls on the degradation of alkaline paper. Factor affecting ageing of alkaline paper», *Restaurator*, München, 2002, vol. 23, p. 145-153.
- (8) SISTACH M.C; FERRER, N., «Fourier Transform Infrared Spectroscopy applied to the analysis of ancient manuscripts», *Restaurator*, München, 1998, vol. 19, p. 173-186.
- (9) SISTACH, M. C.; FERRER, N., «Iron gall ink corrosion in manuscripts», *Postprints of The Iron Gall Ink Meeting*, Northumbria, 4-5 september, 2000, p. 73-82.
- (10) BUDNAR, M. *et al.*, «Distribution of chemical elements of iron-gall ink writing studied by PIXE method», *Restaurator*, 2004, vol. 22, p. 228-241.
- (11) KOLAR, J. *et al.*, «Stabilisation of corrosive iron gall inks», *Acta Chim.Slov.* 2003, vol. 50, p. 763-770.
- (12) KOLAR, J.; NOVAK, G., «Effect of various deacidification solutions on the stability of cellulose pulps», *Restaurator*, Copenhagen, 1996, vol.17, p.25-32.
- (13) STRLIC, M. *et al.*, «What is the pH of alkaline paper?», *www. e-PreservationScience.org, e-PS*, 2004, 1, 35-47.
- (14) REISLAND, B., «Ink corrosion: side-effects caused by aqueous treatments for paper objects», *The iron gall ink meeting*, University of Northumbria, Newcastle upon Tyne, 4-5/9/2000, p. 109-114.
- (15) KOLAR, J., «Deacidification of cellulose. Calcium hydroxide, magnesium carbonate and non-aqueous magnesium methoxide methods compared», *Preprints of the International Conference on Conservation and Restoration of Archives and Library Materials*, Erice, April 22-29, 1996, vol.II., p. 661-665.
- (16) BANSA, H., «Aqueous deacidification-with calcium or with magnesium?», *Restaurator*, München, 1998, vol. 19, p. 1-40.
- (17) SUNDHOLM, F.; TAHVANAINEN, M., «Paper conservation using aqueous solutions of calcium hydroxide/methyl cellulose. 1. Preparation of solutions», *Restaurator*, München, 2003, vol. 24, p. 1-17.
- (18) SUNDHOLM, F.; TAHVANAINEN, M., «Paper conservation using solutions of calcium hydroxide/methyl cellulose. 2. The influence of accelerated ageing temperature on properties of treated paper», *Restaurator*, München, 2003, vol. 24, p. 178-188.
- (19) SUNDHOLM, F.; TAHVANAINEN, M., «Paper conservation using solutions of calcium hydroxide/methyl cellulose. 3. the influence on the degradation of papers», *Restaurator*, München, 2004, vol. 25, p. 15-25.

PIES DE FOTO

Fig. 1 Fibras de lino con reactivo Herzberg

Fig. 2 Manuscrito con corrosión y acidez

CURRÍCULUM VITAE

M. Carme Sistach, licenciada con grado en Ciencias Químicas por la Universidad Central de Barcelona, trabaja desde 1981 en el laboratorio de restauración del Archivo de la Corona de Aragón de Barcelona y ha colaborado en numerosos proyectos de investigación

nacionales (I+D) y de la Comunidad Europea relacionados con las tintas y los manuscritos.