

Metodología de análisis de las tintas ferrogálicas

Sara Peiró Prades

Resumen— La composición de las tintas ferrogálicas, a lo largo del tiempo, tiene un efecto corrosivo que afecta tanto al soporte como al sustrato, descomponiéndolos. Es necesario obtener datos sobre la concentración de elementos de las tintas para poder llevar a cabo un tratamiento de estabilización recurriendo a métodos no destructivos como PIXE (Emisión de Rayos X inducida por partículas).

Palabras Claves— Tintas ferrogálicas, oxidación, taninos, sulfato de hierro, técnica de análisis, PIXE.

1. INTRODUCCIÓN

La tinta ferrogálica es un material de escritura que ha constituido una parte primordial de los documentos históricos en todo el mundo entre los siglos 12 y 19. Su uso se extendió rápidamente caracterizándose por la simplicidad de su elaboración, excelente calidad de escritura y su permanencia [1].

A finales del siglo XIX, en una conferencia, se encontró el factor de alteración de dichas tintas de carácter corrosivo, relacionado con su composición donde los taninos y las sales de hierro reaccionan produciendo la oxidación del soporte y del sustrato [2]. Por esta razón, es necesario conocer la composición elemental de las tintas y obtener datos que permitan llevar a cabo un tratamiento de estabilización para aquellos documentos que están siendo afectados [1].

El análisis químico no debe afectar al documento ni a sus materiales, para ello se recurre a métodos no destructivos.

2. LAS TINTAS FERROGÁLICAS

2.1. Elaboración

La fórmula clásica de dichas tintas incluye cuatro ingredientes básicos: agallas vegetales sulfato de hierro, goma arábiga y un medio acuoso como el vino, el vinagre, la cerveza, la orina... [3]. En un texto de Filón de Bizancio que data del siglo III a.C, se menciona el uso de las agallas y vino en la realización de tintas [4].

La fuente de ácido gálico, son los taninos, extraídos de las agallas, normalmente del roble [5]. Son vegetales compuestos con una amplia composición estructural se encuentra en el 30 % de las plantas superiores.

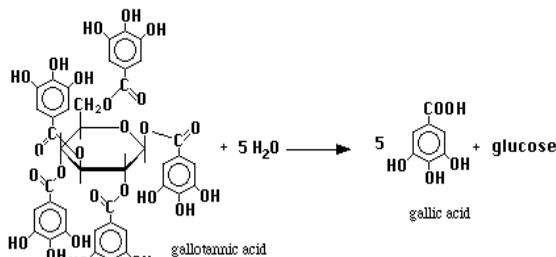


Fig. 1. El agua rompe los enlaces del ácido gallotánico de las agallas se convierte en ácido gálico [6].

La concentración tánica cambia según el tipo de tejido vegetal, la edad de la planta, y la región donde la planta se encuentra normalmente. Según su estructura química y compuestos tánicos pueden clasificarse en dos tipos: hidrolizables y condensados [3].

En la elaboración de tintas ferrogálicas, las agallas son machacadas y mezcladas con agua o vino [4], los cuales rompen los enlaces del éster ácido gallotánico y forman ácido gálico [6]. El siguiente paso es añadir el sulfato de hierro, aunque también se servían de sulfato de zinc o cobre [4], que originan iones metálicos [2]. La reacción de dichos iones con el ácido gálico, produce el color oscuro de la tinta ferrogálica, lo que se traduce en un complejo soluble conocido como hierro [5].

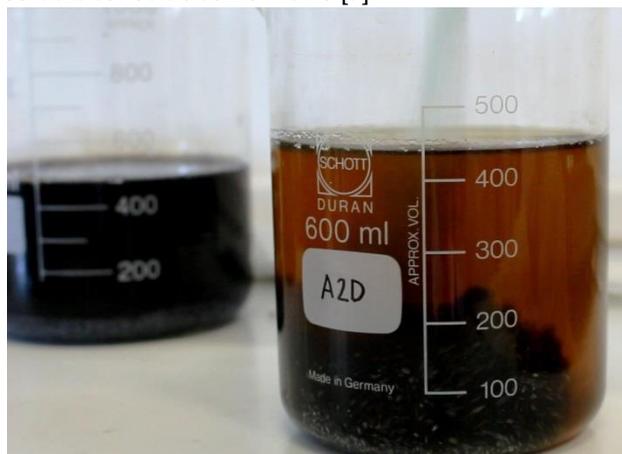


Fig. 2. Reacción al añadir el sulfato de hierro con el ácido gallotánico, produciendo el color oscuro. Fuente: Sara Peiró Prades

Los sulfatos presentan coloraciones distintas según el grado de oxidación e hidratación, así pues, en algunas recetas se denomina vitriolo o caparrosa azul al sulfato de Cobre y vitriolo o caparrosa blanca al sulfato de Zinc [7].

La goma arábiga, utilizada como aglutinante, proviene de los árboles, donde el principal componente es arabin un compuesto de calcio y ácido del árabe [8]. En los casos donde no pudiera conseguirse dicha goma arábiga, se recurría a otra especie de árboles frutales obteniendo aglutinantes de calidad inferior [4].

2.2. Proceso de corrosión

El efecto corrosivo de las tintas sobre el papel, se acelera debido al exceso de hierro asociado con la reacción de los taninos. En la práctica, la mayoría de las tintas presentan un exceso en la cantidad de hierro, aunque si se prepara en una relación proporcionada de ácido tánico y sulfato ferroso se vuelve estable [3].

Las tintas tienen un pH bajo que conlleva a la hidrólisis ácida de la celulosa, y los iones de hierro catalizan la oxidación del documento [2] en dos procesos; primero produce la desintegración de las cadenas celulósicas, liberando los radicales orgánicos (metil, etil, propil) y peróxidos. El hidroxilo provoca la extracción de iones de hidrógeno de cualquier otra molécula y contribuye a la reacción en las cadenas de celulosa [3].

La corrosión de las tintas ferrogálicas no solo se debe a la presencia de iones de hierro, si no que el nivel de oxidación varía dependiendo de la fuente de taninos utilizada en la elaboración de las mismas [3]. Al entrar en contacto con el oxígeno, se produce el envejecimiento de las tintas formándose en la superficie un pigmento oscuro insoluble que no puede eliminarse [8]. Esta oxidación se explica por la formación de partículas cristalinas que quedan depositadas en la superficie de las fibras del papel. Los depósitos son: el calcio, oxalato de potasio y hierro, sulfato de calcio, carbonato de calcio y sulfato ferroso [3]. El proceso de cristalización se caracteriza normalmente por microscopía óptica o, en algunos casos, a simple vista.

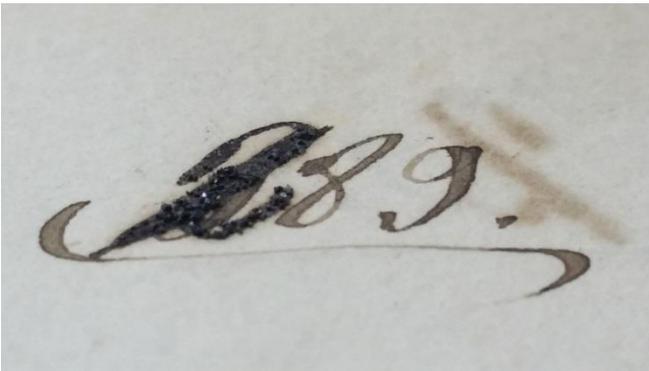


Fig. 3. Agregados cristalinos tras el efecto de la oxidación.
Fuente: Sara Peiró Prades

3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

3.1. Técnicas basadas en la detección de Rayos X

Las técnicas basadas en la detección de Rayos X, permiten realizar análisis sin la necesidad de tomar una muestra [4], como XRF, EDX, EDXRF, PIXE. Todas siguen el mismo fenómeno; conocer la concentración de elementos en la superficie de la muestra, mediante la irradiación con partículas cargadas y aceleradas (normalmente protones) [9] que, proporcionan la energía suficiente para que los electrones de las capas internas (K,L,M) escapen del átomo, provocando vacíos en las capas electrónicas [10]. Al cesar la excitación, se recupera la

estabilidad donde los átomos se distribuyen en las capas electrónicas, liberando energía y se transmite con la emisión de radiación electromagnética [10].

De esta forma, el conjunto de Rayos X proporcionan unos datos digital que sirven para identificar los componentes. Éstos son recogidos por detectores de Si (Li) o Ge, produciendo señales que son procesadas y ejecutadas en un sistema proporcionando la información obtenida mediante un espectro de emisión de rayos X [9]. Lo que hace diferente a cada una de las técnicas es la manera como se induce la ionización del átomo. [10]

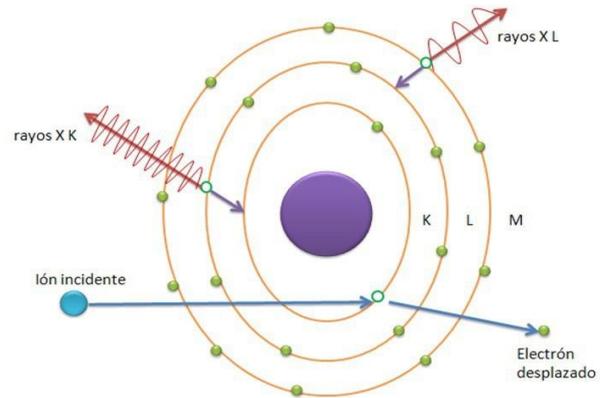


Fig. 4. Proceso de análisis mediante la detección de Rayos X.
Fuente [9]

No todos los rayos X son capaces de alcanzar la profundidad necesaria para analizar elementos, ya que absorben en función de su energía. Por lo tanto, menor es su energía menor es la profundidad de la cual pueden emerger [9].

3.2. PIXE

La técnica PIXE (Emisión de Rayos X inducida por partículas), es un método de análisis atómico que requiere de iones positivos de hidrógeno o helio de energías de MeV procedentes de los aceleradores electrostáticos [10]. Lo más importante de esta técnica es su carácter no destructivo, ya que tanto el soporte como el sustrato forman parte del valor artístico y histórico del documento gráfico, por lo cual es importante su preservación al analizarlos.

Al ser una técnica de superficie, en la precisión de los análisis y la determinación de las fracciones de masa elementales [1] se deben tener en cuenta factores como la configuración del haz de protones, el espesor del aire, la distancia del detector a la muestra, la absorción de rayos X y el diámetro del orificio del colimador del carbono que influye en la dispersión de la salida del aire [2]. Las características del depósito de tinta como la profundidad, el espesor y la anchura dependen de la calidad del papel, rugosidad, viscosidad de la tinta y el modo de su aplicación, siendo el perfil de profundidad de la tinta el factor más influyente [1].

En el artículo de Milas Budnar [2], el documento se monta

en la posición adecuada mediante un sistema de posicionamiento automático que, mediante un rayo láser y cámara de video, permite controlar la configuración en dirección del haz de protones. La configuración ha sido el haz de protones de $\sim 2\text{Mev}$ a una distancia de 50mm del documento, atravesando el espesor del papel e irradiando cada 150 segundos la zona a analizar [2]. El haz de rayos X alcanza a la tinta y al soporte, dando como resultado la presencia de los elementos que constituyen al soporte y a la tinta [7].

En el caso de las tintas ferrogálicas, la presencia de altas concentraciones de Fe puede aumentar en el rendimiento de rayos X de elementos ligeros (S,K) mediante la fluorescencia secundaria, causando errores sistemáticos [2].

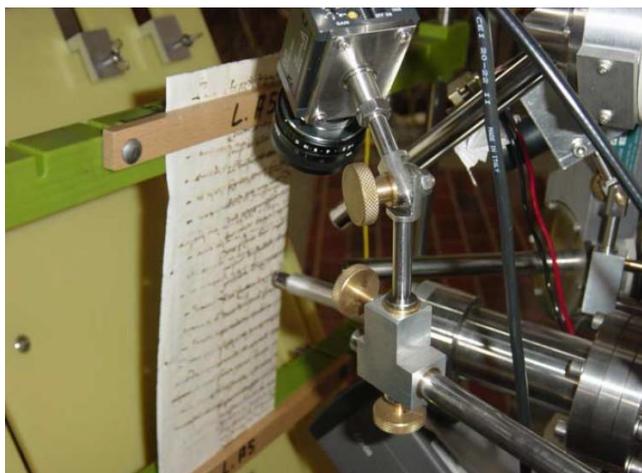


Fig. 5. Documento analizado con la técnica no destructiva PIXE.
Fuente: [2]

El haz de rayos X también alcanza al soporte, por lo que en los resultados obtenidos se encuentran elementos simultáneos propios de la tinta y del soporte [7], por esta razón es necesario hacer un estudio previo de las concentraciones del soporte aunque normalmente son más bajas que en la tinta, pero sin embargo deben ser tomadas en cuenta [2].

Para la mayoría de los elementos, los errores sistemáticos son de 5% y un 20 %, y la precisión de los resultados normalmente es mejor que el 5 %.

5. CONCLUSIONES

Las tintas ferrogálicas debido a la oxidación descomponen el soporte y el sustrato, por esta razón es necesario analizar las concentraciones de elementos a través de técnicas no destructivas que permitan frenar el proceso de corrosión mediante la selección de un tratamiento de conservación. Depende del documento a analizar, del objetivo del estudio, del estado de conservación del objeto, si es posible tomar muestras, presupuesto, etc. se recurrirá a un tipo de análisis específico.

REFERENCIAS

- [1] M. Budnar, *et al.* "In-air PIXE set-up for automatic analysis of historical document inks". pp. 41-47
- [2] Milos Budnar, *et al.* "Analysis of iron gall inks by PIXE". *Science Direct*. pp. 407-416
- [3] A. da Costa, *et al.* "Scanning electron microscopic characterization of iron gall inks from different tannin sources – applications for cultural heritage". *Chemistry & Chemical technology Vol. 8, No. 4*, (2014). pp. 423-430
- [4] G. M. Contreras Zamorano, "Estudio de las tintas metalogálicas: de la historia escrita a los análisis fisicoquímicos". *Revista "Patrimonium"* pp. 97-107, (2015)
- [5] G. M. Contreras Zamorano, "Componentes inorgánicos de las tintas metalogálicas. Su nomenclatura en las fuentes originales, y algunas notas sobre su comercio y extracción". *Revista Moleqlla* pp. 66-68. (2014)
- [6] "The Real World of Chemistry" 6th editado por Lois Fruen Kendal. <http://realscience.breckschool.org/upper/fruen/files/enrichmentarticles/files/irongallink/irongallink.html> (2002)
- [7] C. Martín de Hijas, D. Juanes, M. A. García. "Análisis de los documentos autógrafos de Isabel I pertenecientes al fondo documental del Monasterio de Nuestra Señora de Guadalupe". (2004)
- [8] F. Albertin, *et al.* "X-ray spectrometry and imaging for ancient administrative handwritten documents" (2014)
- [9] <http://acdc.sav.us.es/cna/index.php/tandem3mv/tecnicas/64-emision-de-rayos-x-inducida-por-particulas-pixe>
- [10] J. L. Ruvalcaba Sil, "Estudio no destructivo de metales: técnicas basadas en Rayos X característicos (XRF, EDX, y PIXE)". *Notas Corrosivas. Memorias del 3er Congreso Latinoamericano de Restauración de Metales*. ISBN: 978-607-484-242-5. (2011)



Sara Peiró Prades, graduada en Conservación y Restauración de Bienes Culturales en la Universidad Politécnica de Valencia en 2014. Actualmente trabajando en una Escuela Taller en Zaragoza en el departamento de documento gráfico y cursando el Máster en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico en la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla.