

Identificación de materiales de apresto en documento gráfico mediante Electroforesis Capilar.

Castillo-Valdivia, M.E.¹, López-Montes, A.², Espejo, T.², Vilchez, J.L.¹, Blanc, R.¹

¹ Dpto. Química Analítica, Facultad de Ciencias, Av. Fuentenueva s/n, 18071, Universidad de Granada (España)

² Dpto. Pintura, Facultad de Bellas Artes, Edificio Aynadamar, Av. Andalucía s/n, Universidad de Granada (España)

(Autor responsable: ecastillo@uqr.es)

Introducción

Gomas naturales, almidones y colas animales, han sido los materiales más empleados tradicionalmente para la impermeabilización del papel árabe [1, 2]. El proceso de incorporación al papel para facilitar la posterior aplicación de la tinta, recibe el nombre de *sizing* o encolado. La impermeabilización del papel con gomas naturales (goma arábica o goma de tragacanto) o con engrudo de almidón fue uno de los grandes avances que introdujeron los árabes en la manufactura del papel, junto con la introducción de la energía hidráulica o el blanqueo de las fibras con cal [1].

Tanto las gomas naturales como el almidón son sustancias de naturaleza polisacárida. La goma arábica se extrae del árbol *Acacia senegal* y su composición química consiste en una pequeña parte de contenido proteico (glicoproteínas ricas en hidroxiprolina) y una parte mayoritaria polisacárida compuesta por un ácido urónico (ácido D-glucurónico) y tres monosacáridos (L-rhamnosa, L-arabinosa y D-galactosa). La goma de tragacanto se obtiene de algunas especies de *Astragalus* cultivadas en Asia Menor y en Oriente Próximo, y su composición química consiste en dos polisacáridos: tragacantina y basorina (ácido D-galacturónico, D-xilosa, L-arabinosa, D-galactosa y L-fucosa) [3]. El almidón puede obtenerse de varios alimentos como el trigo, el maíz o el arroz, entre otros. Sus componentes principales son dos polisacáridos, amilosa y amilopectina (Am, Ap), ambos constituidos por unidades de D-glucosa, y diferenciados por el número de unidades y de ramificaciones que poseen, mayores en el caso de la amilopectina [4].

Estos materiales se han determinado tradicionalmente en muestras de pintura (en el caso de las gomas naturales) [5] o alimentarias (en el caso del almidón) [4], debido a sus propiedades aglutinantes y espesantes respectivamente. En cambio, no se han determinado en soportes de papel de documentos gráficos, teniendo en cuenta su empleo como materiales de apresto, que es el objetivo de este trabajo.

Metodología

La técnica empleada para separar e identificar estos analitos en papel ha sido la Electroforesis Capilar con detección de haz de diodos (CE-DAD, Agilent ^{3D}HP). Esta técnica presenta como principal ventaja la posibilidad de trabajar con cantidades de muestra muy pequeñas, un aspecto muy relevante en el estudio de muestras históricas. Además posee una gran selectividad y sensibilidad, necesarias para el análisis de los compuestos objeto de estudio.

Ambos métodos electroforéticos se han desarrollado en un capilar burbuja de 36 cm de longitud (28 cm de longitud efectiva), empleando una sustancia cromófora para el análisis de los analitos (ácido 2,6-piridindicarboxílico en el caso de las gomas naturales, y una mezcla de yodo y yoduro potásico en el caso del almidón). En cuanto al tratamiento de muestra, se ha simplificado notablemente respecto a los métodos existentes. Únicamente se han empleado técnicas de extracción en baño de ultrasonidos, y un sencillo procedimiento de hidrólisis para el análisis de las gomas naturales [6].

Además de una metodología para identificar estos analitos, se han realizado dos experimentos de envejecimiento artificial acelerado, tanto para la goma arábica como para el almidón de trigo, maíz y arroz, con objeto de evaluar los efectos que el paso del tiempo causa en estos materiales. Se ha empleado para ello una cámara climática de envejecimiento (Solarbox 3000e RH), que permite controlar la radiación en condiciones de interior (filtro indoor), la temperatura y la humedad relativa (H_R). Las condiciones seleccionadas responden a las normas ISO 11341:2004 (estudio de envejecimiento de pinturas y barnices) e ISO 5630-3:1996 (estudio de envejecimiento de papel y cartón). Por tanto se ha trabajado con una lámpara de xenón a una irradiancia de 550 Wm⁻², temperatura constante de 80 °C y 65 % de H_R. Los intervalos de envejecimiento han sido: 24 h, 48 h, 72 h y 144 h. Los resultados de ambos experimentos de envejecimiento han sido analizados por CE, Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-vis) y Espectrometría de fluorescencia (esta última empleada únicamente en el estudio de la goma

arábiga). Se ha trabajado con tres tipos de muestras: en disolución, aplicadas sobre papel y aplicadas sobre vidrio. Además, se han agrupado en muestras-luz (expuestas a la radiación de la cámara de envejecimiento, temperatura y humedad), muestras-oscuridad (expuestas a temperatura y humedad de la cámara, sin exposición a radiación), muestras-referencia (mantenidas en las condiciones de laboratorio: sin exposición a radiación, 22 °C y 50 % H_R) y muestras-imtemperie (expuestas a la luz solar, sin filtro de radiación ultravioleta, a temperatura y humedad ambientales).

Resultados y discusión

Con las metodologías desarrolladas, se puede identificar goma arábica, goma de tragacanto y almidón en papeles de tamaño 2 × 1 mm² e incluso inferior (≈ 1 mg). Ambas metodologías se han aplicado a distintas colecciones de papel árabe, del siglo XV, pertenecientes al Archivo Histórico Provincial, a la Biblioteca del Hospital Real y al Archivo de la Real Chancillería de Granada. Los análisis han mostrado que la sustancia empleada en la fabricación del papel árabe fue almidón, tal y como muestra la Figura 1.

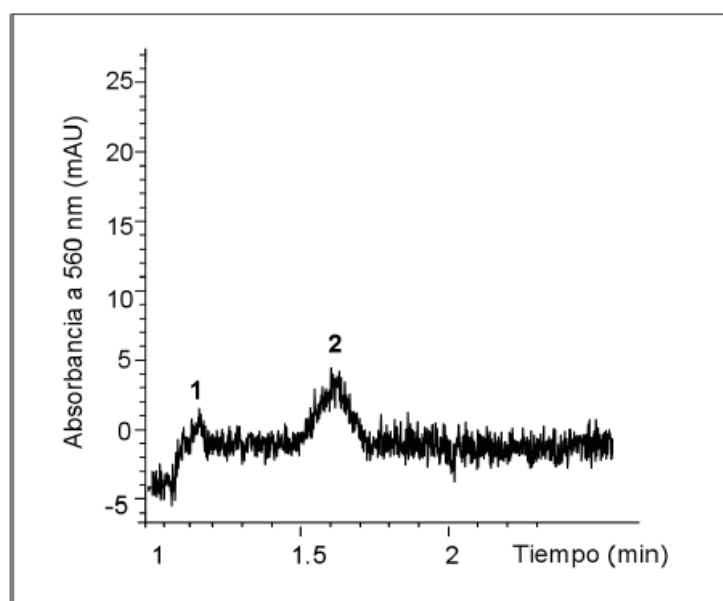


Figura 1. Electroferograma de una muestra de papel árabe consolidada con almidón (siglo XIV) procedente del Archivo de la Real Chancillería de Granada (1: amilopectina, 2: amilosa).

Los experimentos de envejecimiento artificial realizados sobre la goma arábica y el almidón han mostrado los resultados que se detallan a continuación.

En el caso de la goma arábica, en su estudio mediante CE, podemos concluir que la goma arábica no experimenta cambios en cuanto a su composición química cuando está aplicada sobre papel, y que en cambio la concentración de sus componentes disminuye cuando está aplicada sobre vidrio (Tabla 1). Estos resultados se deben, presumiblemente, a una interacción entre las fibras del papel y la goma, que derivan en una protección de la misma en cuanto a su degradación [7]. Del estudio espectrofotométrico, se concluye que la goma arábica tiende a amarillear con el paso del tiempo, y que este cambio de color se debe a la parte polisacárida de su composición. El estudio mediante espectrometría de fluorescencia demostró que la fluorescencia de la goma disminuye con el paso del tiempo, hasta llegar a estabilizarse a las 144h. Además, se demuestra que la radiación UV es el factor más influyente en la pérdida de fluorescencia, ya que las muestras-imtemperie fueron las que experimentaron un mayor descenso de esta propiedad.

Tabla 1. Variación de los componentes de la goma arábiga en el estudio de envejecimiento artificial en muestras sobre papel y sobre vidrio (A_s : área del analito; A_i : área patrón interno).

	PAPEL			VIDRIO		
	Inicio (0 h)	Luz (144 h)	Oscuridad (144 h)	Inicio (0 h)	Luz (144 h)	Oscuridad (144 h)
	$(A_s / A_i) / \text{masa papel}$			A_s / A_i		
Ácido D-glucurónico	0,0009	0,0008	0,0008	0,017	0,009	0,019
L-rhamnosa	0,0011	0,0010	0,0009	0,389	0,150	0,181
L-arabinosa	0,0015	0,0014	0,0014	0,850	0,350	0,401
D-galactosa	0,0026	0,0024	0,0024	0,959	0,268	0,357

En el caso del almidón, el estudio mediante CE se prolongó hasta 288h, y se evaluó el cociente A_p/A_m a lo largo del tiempo. Como conclusiones, se observó que la relación A_p/A_m sufre grandes variaciones entre el inicio y el final del experimento, (siendo mayor en el caso del arroz) en todas las condiciones impuestas (salvo el trigo en muestras-referencia sobre papel y el maíz en muestras-intemperie sobre papel), aunque este cociente se estabiliza al final del experimento en todos los almidones (Tabla 2). Además, se observa que las mayores variaciones aparecen en las condiciones de muestras-intemperie, apareciendo de nuevo la influencia de la radiación UV. En cuanto al comportamiento del almidón en función del soporte que lo contiene, los almidones aplicados sobre papel presentan menores variaciones en su relación A_p/A_m , salvo en el caso del arroz. Nuevamente podemos hablar de un proceso de protección por parte de las fibras, como se ha descrito en el caso de la goma arábiga [7]. En el caso del soporte de vidrio, se observan descamaciones y pérdida de transparencia en las muestras expuestas a radiación (muestras-luz y muestras-intemperie). Del estudio espectrofotométrico, se concluye que la absorción de luz es muy baja en los tres almidones, y que desciende con el paso del tiempo en todos los casos.

Tabla 2. Variaciones del cociente A_p/A_m de almidón de trigo, maíz y arroz, del estudio de envejecimiento artificial realizado sobre papel y sobre vidrio, en todos los tipos de muestras.

	Variación A_p/A_m sobre papel (0-288h) (%)	Variación A_p/A_m sobre vidrio (0-288h) (%)
MUESTRAS-REFERENCIA		
Trigo	14	39
Maíz	7	50
Arroz	47	34
MUESTRAS-LUZ		
Trigo	37	13
Maíz	31	49
Arroz	42	27
MUESTRAS-OSCURIDAD		
Trigo	43	43
Maíz	15	38
Arroz	77	46
MUESTRAS-INTEMPERIE		
Trigo	40	15
Maíz	6	63
Arroz	68	64

Conclusiones

Se han desarrollado dos métodos que posibilitan la identificación de materiales de apresto en documento gráfico. Estos métodos son sencillos y eficaces, y han simplificado los tratamientos de muestra existentes hasta el momento, consiguiendo la identificación de los polisacáridos

objeto de estudio en el papel, una matriz en la que no se habían identificado hasta ahora. Además, los experimentos de envejecimiento artificial realizados demuestran que estas sustancias de apresto son resistentes al paso del tiempo y que no experimentan cambios en su composición química. De esta forma, tras el análisis de varias colecciones de papel árabe pertenecientes a distintos archivos y bibliotecas de la ciudad de Granada, se puede concluir que en la manufactura del papel árabe se empleó el almidón como sustancia impermeabilizante. Esta afirmación aporta evidencias científicas sobre el uso de una sustancia de la que únicamente se disponía de información bibliográfica, y permite un mejor conocimiento del material de archivo que será útil para una correcta catalogación, conservación y restauración del patrimonio documental.

Bibliografía

- [1] Asenjo Martínez, J.L., Hidalgo Brinquis, M.C., El papel: 2000 años de historia. Contribución al VIII Congreso Nacional de Historia del Papel en España, Burgos (2008). Asociación Hispánica Historiadores del Papel, 2008, pp 3.
- [2] Loveday, H. Islamic Paper. A history of the ancient craft. Archetype Publications, 2001
- [3] Mills, J. S. The organic chemistry of museum objects. Butterworth Heinemann eds, Oxford 1994
- [4] Herrero-Martínez, J. L., Schoenmakers, P. J., Kok, W. T., "Determination of the amylose-amylopectine ratio of starches by iodine-affinity capillary electrophoresis" J. Chromatogr. A 1053 (2004) 227-234
- [5] Bonaduce I., Brecoulaki H., Colombini M.P., Lluveras A., Restivo V., Ribechini E., "Gass chromatographic-mass spectrometric characterisation of plant gums in samples from painted works of art" J. Chromatogr. A 1175 (2007) 275-282
- [6] Castillo-Valdivia, M. E., López-Montes, A., Blanc, R., Espejo. T., Vilchez, J. L. A new way of analysing gum arabic in mediaeval documents from al-Andalus using capillary electrophoresis. Euroanalysis XV. Contributions to the Innsbruck Congress (2009). Division of Analytical Chemistry of the European Association of Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) and Austrian Society of Analytical Chemistry (ASAC), 2009, pp. 76.
- [7] Anders, M., Bredereck, K., Mechanisms of Paper Ageing and Non-aqueous Paper Deacidification Combined with Paper Strengthening. 11th Triennial Meeting. Contributions to the Edinburgh Congress (1996). ICOM Committee for Conservation, Vol II, 1996, pp. 481.

