

***ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL
DEL PAPEL DE LAS ACTAS MUNICIPALES DEL
ARCHIVO HISTÓRICO DE TARRAGONA.
ESTUDIO PRELIMINAR***

Clodoaldo Roldán García, José Sánchez Real y José Ferrero Calabuig

RESUMEN

Este trabajo constituye la primera fase de un futuro y mas amplio estudio que trata de determinar, cronológicamente, la composición elemental del papel de las Actas Municipales del Archivo Histórico de Tarragona mediante fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF), técnica analítica no destructiva que permite realizar análisis del papel “in situ” obteniendo información sobre los elementos químicos presentes en la muestra.

En esta primera fase se han seleccionado 16 pliegos de papel con diferentes filigranas fechados entre los años 1358 y 1704. Los análisis EDXRF corresponden a zonas del papel libres de escritura (la mayoría de los pliegos elegidos están en blanco) y se realizaron en las salas del Archivo Histórico de Tarragona desplazando hasta allí el equipo portátil de fluorescencia desarrollado por la Unidad de Arqueometría del Instituto de Ciencia de Materiales de la Universitat de València (ICMUV). El equipo consta de un tubo de rayos-X con ánodo de wolframio, intensidad variable entre 0 y 0.3 mA y potencial variable entre 0 y 35 kV. El detector empleado es un Si-PIN de AMPTEK con una resolución de 300 eV (FWHM). La identificación de los elementos ligeros se realizó a partir del microanálisis con

microsonda de electrones de pequeñas muestras de papel desprendidas de los pliegos mediante un microscopio electrónico Philips SEM-515.

Como ejemplo de las posibilidades analíticas de la EDXRF también se han analizado la composición de tintas de las actas de 1358 y una mancha roja que aparece en uno de los pliegos.

INTRODUCCIÓN

Hasta el siglo XVIII prácticamente todo el papel que se fabricaba en Levante procedía de trapos [1]. Era una fabricación artesanal que se realizaba en enclaves próximos a cauces fluviales ya que las principales materias primas empleadas eran el agua y los paños compuestos principalmente por cáñamo y lino. Así pues, el papel se puede considerar constituido por fibras vegetales separadas unas de otras que, puestas en suspensión en agua y mediante un aglutinante, se entremezclan para formar un “fieltro” cuando se fabrica la hoja. La procedencia de la materia prima, el agua empleada en la fabricación, las herramientas utilizadas, los productos empleados como carga, el aglutinante, etc., dejan constancia de su presencia en el producto final. El análisis y la identificación de los elementos que integran el papel pueden aportar datos (origen del papel, tecnologías

de fabricación en diferentes épocas, etc.) que constituyen una valiosa información para historiadores, restauradores y conservadores.

Entre los importantes fondos documentales del Archivo Histórico de Tarragona se encuentran las Actas Municipales de la ciudad que, además de ser un legado de incalculable valor histórico y documental, constituyen una excelente muestra cuyo análisis permite estudiar y seguir la evolución temporal de la composición del papel empleado. Técnicas analíticas no destructivas como la fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF) permiten estudiar la composición de elementos químicos en el papel sin que este sufra ninguna alteración ni agresión. Además, los últimos avances en miniaturización de tubos de rayos-X y detectores de radiación han permitido configurar equipos de EDXRF portátiles (como el que aquí presentamos, desarrollado por la Unidad de Arqueometría del ICMUV) con los que se pueden realizar los análisis "in situ" sin necesidad de sacar el papel de su ubicación habitual [2, 3].

MATERIAL Y MÉTODOS

En este trabajo se aborda el análisis de la composición elemental de 16 pliegos de papel de las Actas Municipales y Libro de Cuentas del Archivo Histórico de Tarragona en el periodo comprendido desde 1358, año en que el papel queda fechado para su utilización, hasta el siglo XVIII, cuando las innovaciones tecnológicas van relegando la manufactura tradicional. La elección de los pliegos ha sido completamente aleatoria y únicamente pretendía que, en esta fase del trabajo, dispusiéramos de suficiente número de muestras para establecer las posibilidades y condiciones óptimas de análisis mediante EDXRF, de manera que un futuro próximo pudiéramos hacer un estudio mas exhaustivo y completo del papel, indicando su composición en cada periodo y en cada una de las distintas filigranas usadas.

Las actas analizadas y los códigos de identificación empleados en el trabajo están consignados en la tabla 1. De un mismo año se han analizado actas con distintas filigranas para tratar de determinar diferencias en la composición elemental de pliegos procedentes de distintos molinos papeleros.

Tabla 1.- Nomenclatura de los espectros y características de los análisis.

CODIGO	DOCUMENTO	AÑO	FILIGRANA	ZONA ANALISIS	Pág. o Ref.
ACT01	Acta	1358	Cabeza unicornio	Zona libre de tinta	Pág. 6
ACT02	Acta	"	Cabeza unicornio	Zona de tinta	Pág. 6
ACT03	Acta	"	Ballesta	Zona libre de tinta	Pág. 12
ACT04	Acta	"	Ballesta	Zona de tinta	Pág. 12
ACT05	Acta	"	Ballesta	Mancha rojiza	Pág. 12 -
ACT06	Acta	"	Dos círculos y cruz	Zona libre de tinta	Pág. 31
ACT07	Acta	"	Monte calvario	Zona libre de tinta	Pág. 33
ACT08	Acta	1369	Círculo con cruz	Página en blanco	
ACT09	Acta	"	Hacha	Página en blanco	
ACT10	Libro de cuentas	1401	Arco con flechas	Página en blanco	1.6.1/2.3.1/17
ACT11	Libro de cuentas	"	Cabeza de ciervo	Página en blanco	1.6.1/2.3.1/17
ACT12	Libro de cuentas	"	Torso unicornio	Página en blanco	1.6.1/2.3.1/17
ACT13	Libro de cuentas	"	Monte calvario	Página en blanco	1.6.1/2.3.1/17
ACT14	Libro de cuentas	1450	Mano con cruz	Página en blanco	1.6.1/65
ACT15	Libro de cuentas	"	Tijeras	Página en blanco	1.6.1/65
ACT16	Libro de cuentas	1506	Mano con flor	Página en blanco	1.6.1/99
ACT17	Libro de cuentas	1572	Cruz en círculo	Página en blanco	1.6.1/136
ACT18	Libro de cuentas	1601	Cruz en una lágrima	Página en blanco	1.6.1/149
ACT19	Libro de cuentas	1704	Escudo Tarragona	Página en blanco	1.6.1/208

Los análisis de EDXRF se realizaron en las salas del Archivo Histórico de Tarragona desplazando hasta allí el equipo portátil de fluorescencia de la Unidad de Arqueometría del ICMUV. Estos análisis se efectuaron en zonas del papel libres de escritura aunque también, a modo de ejemplo, se ha analizado la tinta y una mancha roja que aparece en uno de los pliegos de 1358.

El dispositivo experimental utilizado se muestra en la figura 1 y consta de: a) un tubo de rayos-X (E.I.S), con ánodo de wolframio, intensidad de corriente variable entre 0 y 1 mA y potencial de excitación variable entre 0 y 35 kV; b) un detector de reducidas dimensiones Si-PIN de AMPTEK, refrigerado termoeléctricamente por efecto Peltier y con una resolución de 300 eV (FWHM); c) módulos electrónicos de amplificación; d) un ordenador portátil con una tarjeta multicanal MCA Pocket 8000A de AMPTEK. El tubo de rayos-X y el detector están situados sobre un dispositivo mecánico acoplado a un trípode que permite acercar el haz de rayos-X a la muestra y fijar la disposición geométrica entre el tubo de rayos-X, la muestra de papel y el detector.

Las condiciones de análisis han sido un potencial de excitación de 25 kV, una intensidad de corriente de 0.3 mA y un tiempo de irradiación de 900 s. El haz de rayos-X procedente del tubo es colimado por un colimador que limita la región de irradiación a un área de 2 mm de diámetro sobre la muestra, incidiendo sobre ella con un ángulo de 45 grados. El detector registraba los rayos-X procedentes de la muestra formando también un ángulo de 45 grados. Como comentaremos mas adelante, estas condiciones de medida no son las mejores para obtener toda la información deseada sobre los elementos que integran el papel, pero era necesario partir de un análisis preliminar para establecer el tiempo de irradiación y el colimador óptimos.



Figura 1.- Dispositivo experimental EDXRF

Mediante la EDXRF hemos identificado los elementos químicos con número atómico superior al cloro presentes en el papel, pues para elementos ligeros la eficiencia de detección decrece rápidamente e impide su adecuado registro. El análisis de elementos ligeros se ha realizado mediante una sonda de electrones a partir de pequeñas muestras desprendidas de los pliegos. Estos análisis se realizaron en los Servicios Centrales de Soporte a la Investigación Experimental de la Universitat de València mediante un microscopio electrónico de barrido Philips SEM-515.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

• *Análisis mediante EDXRF.*

Los espectros EDXRF de los pliegos de papel en zonas libres de escritura indican la presencia de calcio, hierro y estroncio. Adicionalmente se pueden observar picos de fluorescencia de cloro, níquel y plomo que son debidos a excitaciones procedentes del sistema de medida (tubo de rayos-X, colimador, carcasa del detector, etc.) y no del papel. En la figura 2 se puede observar un espectro EDXRF del papel del acta ACT01 (acta de 1358 con filigrana de cabeza de unicornio) donde se han señalado los elementos que corresponden a cada uno de los picos de fluorescencia.

A partir de los espectros EDXRF del papel de los distintos pliegos hemos calculado el área de los picos de fluorescencia del calcio, hierro y estroncio. El área del pico está relacionada con la cantidad del elemento en la muestra, por lo que hemos estudiado la variación del área de cada elemento en cada una de las muestras de papel.

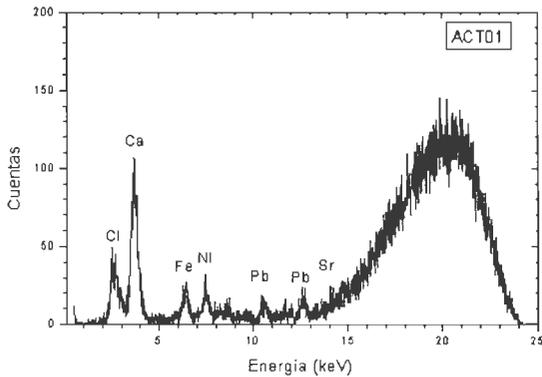


Figura 2.- Espectro EDXRF del papel del acta ACT01

La figura 3 muestra el área del calcio en cada una de las actas. En esta figura podemos observar que hasta la muestra ACT13 el área del pico oscila en torno a un valor medio de 3300 cuentas (con la excepción de la muestra ACT12 que triplica ese valor) y a partir de aquí el área del calcio disminuye para el resto de muestras, presentando un valor medio de 1300 cuentas. Puesto que en la figura 3 las muestras están dispuestas por orden cronológico, podemos inferir que en el periodo de 1358 hasta 1401 la cantidad de calcio es, por término medio, tres veces superior a la cantidad de calcio en las muestras del periodo de 1450 hasta 1704. En lo que respecta a la cantidad de calcio con relación a las distintas filigranas para las actas de un mismo año, podemos argumentar que hay diferencias significativas entre los pliegos

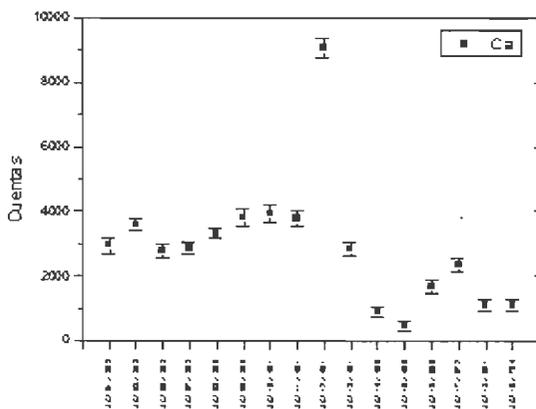


Figura 3.- Variación del área del Ca

1401, pero no en el resto. Además el hecho de que un pliego esté en el acta de un año no significa que se manufacturara ese mismo año.

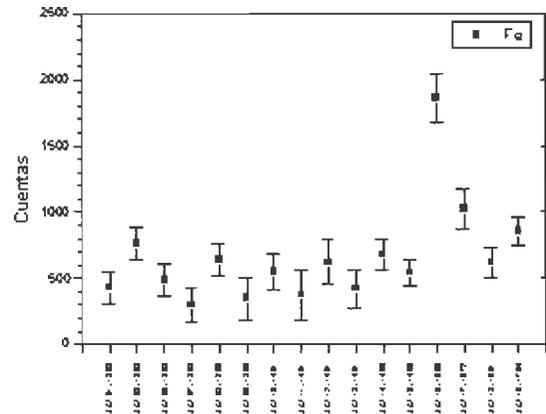


Figura 4.- Variación del área del Fe

La figura 4 nos indica la variación del área del pico correspondiente al hierro y en la que podemos observar que el área no experimenta grandes variaciones en los papeles analizados, excepto en la muestra ACT16 (año 1506) que tiene un valor que triplica al del resto de muestras.

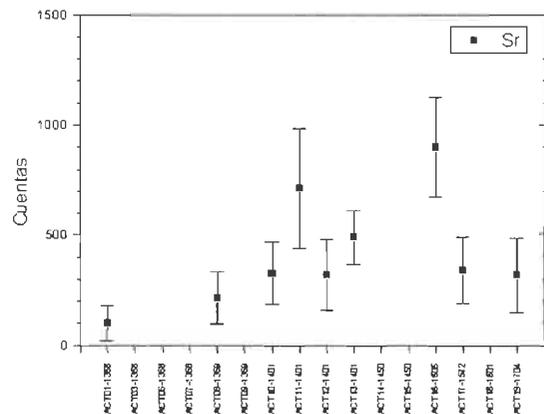


Figura 5.- Variación del área del Sr.

Por último, el pico de fluorescencia del estroncio únicamente se ha detectado en las muestras que se indican en la figura 5. El estroncio es un elemento que suele estar asociado como impureza al calcio por lo que no se puede considerar como un elemento añadido expresamente en la fabricación del papel.

No hemos encontrado elementos traza que sean comunes a los papeles de distintas filigranas (distintos molinos papeleros) ni a un periodo temporal determinado, solamente el calcio y el hierro son elementos característicos y comunes a todos los pape-

d e

les. Con toda probabilidad el calcio (y el estroncio que llevan asociado determinados minerales de calcio) es un componente que queda en el papel procedente del agua utilizada en las distintas etapas del proceso de manufactura, mientras que el hierro aparece frecuentemente en el papel y puede proceder de los utensilios de hierro utilizados en su fabricación. También es posible que el origen del hierro sea el de una tinta ferrogálica, sobre todo si el trozo de papel utilizado tiene texto escrito o ha estado en contacto directo con algún otro texto manuscrito [4].

A la vista de estos resultados queda claro que para obtener una mayor información de la composición del papel a partir de los espectros de fluorescencia es necesario aumentar el tiempo de irradiación y cambiar el colimador por otro cuya composición no interfiera en el espectro de fluorescencia del papel. En la figura 6 presentamos un espectro EDXRF de una muestra del papel de las actas realizado en nuestros laboratorios y en el que hemos incrementado el tiempo de irradiación hasta 1800 s sustituyendo el colimador por otro de aluminio. Como puede observarse ya no se registran los picos de cloro y plomo (el argón es excitado en el aire que hay entre el tubo y el papel y el níquel procede de la carcasa del detector), se clarifican mejor el resto de picos de fluorescencia procedentes del papel (en el pico de calcio se puede observar la resolución de sus dos picos de fluorescencia y el estroncio se detecta mejor) y se reduce el fondo, lo cual redundará en la posibilidad de lograr una mejor detección de los elementos minoritarios del papel y elementos traza si los hubiera.

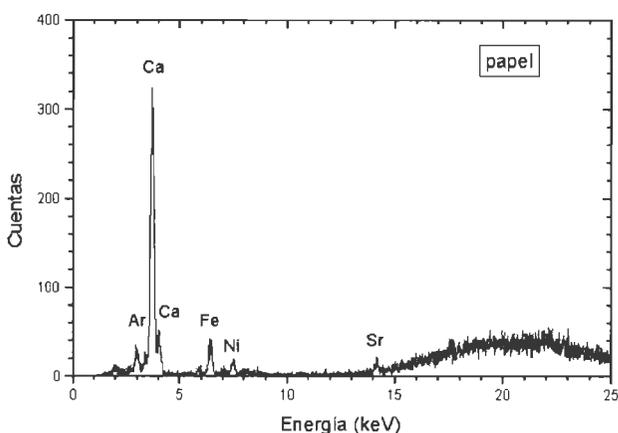


Figura 6.- Espectro EDXRF registrado con parámetros de análisis óptimos

• Análisis mediante MEB.

El análisis efectuado mediante microsonda de electrones en el microscopio electrónico sobre pequeñas muestras de papel desprendidas de las actas nos aporta información sobre elementos ligeros con número atómico inferior al calcio: Mg, Al, Si, P, S, Cl y Ca. Estos análisis complementan los realizados mediante EDXRF.

La presencia de Ca y Mg se puede atribuir al agua ya que puede contener bicarbonatos de calcio y de magnesio que posteriormente precipitan en el papel como carbonatos de calcio y de magnesio. En cuanto al Si, K y Al lo más probable es que provengan de minerales que contenía el agua y que posteriormente quedaron atrapados en el papel. El S sería de una acidez en el papel originada por la contaminación atmosférica (SO₂), o en el caso de tener texto escrito o de haber estado en contacto con otro texto manuscrito podría provenir de la acidez de las tintas ferrogálicas. El Cl puede provenir del adhesivo utilizado para el montaje de las muestras en el microscopio electrónico o puede provenir del sudor durante la manipulación de las mismas.

Las áreas de los picos (cuentas por unidad de tiempo) de los citados elementos se representan en la figura 7 en forma de histograma. En estos datos podemos ver que el calcio sigue siendo el elemento mayoritario cuya área decrece a partir de 1401, lo cual concuerda con las conclusiones obtenidas de los análisis EDXRF. El resto de elementos identificados en el microanálisis son minoritarios siendo el Si el que presenta mayor área de pico que en algunos casos llega a ser de hasta un 50% del área del calcio.

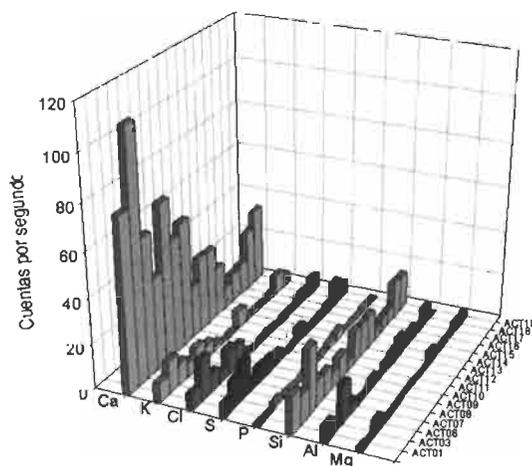


Figura 7.- Histograma de las áreas de pico de fluorescencia de los elementos identificados mediante microanálisis con microsonda de electrones de las muestras de papel

• **Análisis de la tinta y mancha roja de la página 12 del acta de 1358.**

Como ejemplo de las posibilidades analíticas de la EDXRF que nos pueden resolver in situ y al instante problemas y cuestiones que se plantean durante los análisis presentamos los resultados de la identificación de los elementos que integran la tinta del acta de 1358 (muestra ACT04) y una mancha roja que aparece en la misma acta (muestra ACT05). En la figura 8 presentamos el espectro EDXRF de la tinta donde se pueden apreciar, además de los elementos integrantes del papel la presencia de cobre y un pico de hierro de mayor intensidad que el que presentan los espectros EDXRF de la zona de papel libre de tinta. Se trata con toda probabilidad de una tinta negra de naturaleza ferrogálica a base de hierro y cobre.

Los análisis de fluorescencia de la mancha roja que aparece en la página 12 del acta de 1358 (muestra ACT05) indican la presencia de mercurio (elemento mayoritario), hierro y calcio. El espectro de fluorescencia se muestra en la figura 9. Que el elemento dominante sea el mercurio indica que el escriba (o un usuario de las actas) estuvo manipulando compuestos o pigmentos de dicho mineral sobre la página en cuestión y que accidentalmente se derramó sobre ella. Quizás se trate de una tinta roja a base de mercurio, aunque todavía no podemos dar una explicación de su origen, máxime teniendo en cuenta que no aparecen escritos de tinta roja en las actas, y que las tintas analizadas son de color negro y están fabricadas a base de compuestos de hierro y cobre.

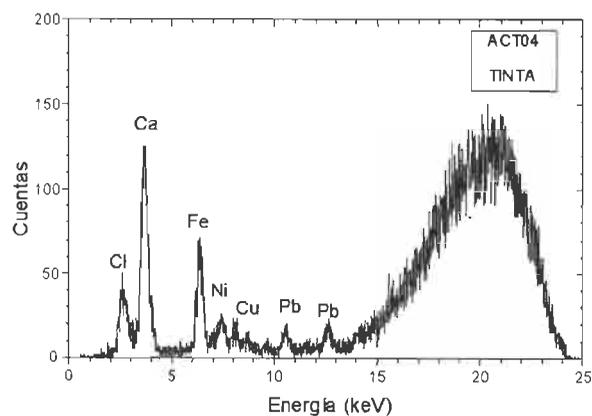


Figura 8.- Espectro EDXRF de la tinta del acta de 1358 (ACT04)

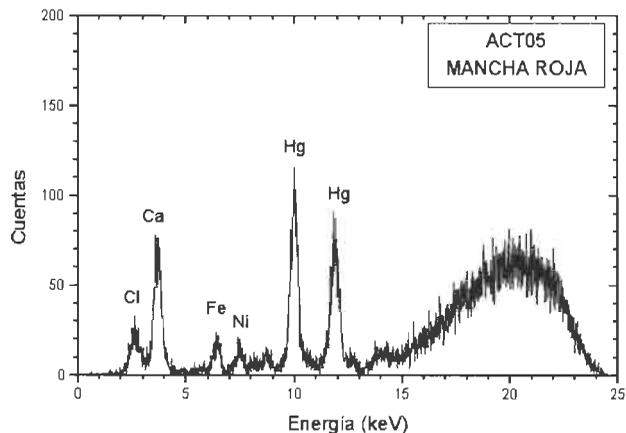


Figura 9.- Espectro EDXRF de la mancha roja que aparece en el acta de 1358 (ACT05)

CONCLUSIONES

La técnica analítica de fluorescencia de rayos-X dispersiva en energía (EDXRF) mediante un equipo portátil se ha mostrado como una técnica útil, no destructiva, rápida y precisa para analizar in situ la composición elemental del papel y tintas. Los resultados de los análisis efectuados mediante EDXRF se pueden complementar con otras técnicas analíticas (MEB, DRX, FTIR, etc.) para caracterizar completamente las muestras estudiadas.

Los resultados de este trabajo preliminar han servido para establecer un protocolo que mejorará los análisis EDXRF programados en un futuro próximo sobre la composición del papel de las Actas Municipales del Archivo Histórico de Tarragona. Por un lado, la sustitución del actual colimador por otro que no dé señal de fluorescencia en el espectro EDXRF mejorará la calidad de los espectros pues desaparecerán los picos de fluorescencia de cloro y plomo excitados en el colimador actual. Por otro lado, es necesario un mayor tiempo de irradiación para que la estadística del espectro de fluorescencia sea adecuada para detectar los elementos minoritarios o traza que se encuentren en las muestras de papel y que en el presente estudio están enmascarados por el fondo debido a los picos-artefacto que se originan en el colimador.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a D. Jordi Piqué, Director del Arxiu Històric de Tarragona las facilidades prestadas para la realización de los análisis EDXRF sobre

muestras de papel de los fondos del Arxiu. También queremos agradecer la información y comentarios de D^a Carmen Sistach del Archivo de la Corona de Aragón. Este trabajo se ha realizado con la financiación de los Fondos Europeos de Desarrollo Regional (Proyecto 1FD97-0392).

BIBLIOGRAFÍA

– Botella, A. “La industria papelera en el País Valenciano”. Tesina de Licenciatura, Facultad de Geografía e Historia de la Universitat de València, 1984.

– Ferrero J.L., Roldán C., Vergara, J. “Identificación por fluorescencia de rayos-X de alteraciones en muestras de papel”. *II Congreso Nacional de Arqueometría, Zaragoza, 1997.*

– Ferrero J.L., Roldán C., Sánchez-Real J. “Posibilidades de aplicación de la fluorescencia de rayos-X al análisis topo-cronológico del papel antiguo”. *III Congreso Nacional de Historia del Papel en España. Banyeres de Mariola, 1999.*

– Sistach, M.C. Comunicación privada.