

# El estudio **NO** DESTRUCTIVO del Breviario Romano de la Biblioteca José María Lafragua de la BUAP

## HACIA NUEVOS MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN

José Luis  
**Ruvalcaba Sil**

Los manuscritos y en general los documentos antiguos son algunos de los objetos históricos más apreciados. Éstos son estudiados desde muchos puntos de vista, sobre todo considerando su contenido y su estilo. Sin embargo, el aspecto material ha sido poco examinado. El análisis de la composición del soporte, tintas, decoraciones y encuadernaciones forma parte del estudio historiográfico y autenticación de los manuscritos, y puede proporcionar valiosa información sobre los materiales empleados en su realización, su manufactura y cronología, así como aspectos relevantes de su estado de deterioro y puede contribuir con información importante para su conservación.

Por lo anterior, el estudio del aspecto o entorno material de los documentos históricos es relevante considerando que en nuestro país existen acervos con manuscritos únicos y muy valiosos y, en la mayoría de los casos, no hay estudios previos ni las condiciones de conservación apropiadas.

Debe señalarse que los manuscritos, y en general los documentos históricos, son algunos de los más difíciles de estudiar desde el punto de vista material, pues son de naturaleza frágil y resulta arduo su muestreo. Por ello se requieren métodos de análisis no invasivos y no destructivos que proporcionen la mayor información posible.

Folio	Clave	S/Fe	Ca/Fe	Mn/Fe	Cu/Fe	Zn/Fe	As/Fe	Pb/Fe	Hg/Fe
A	A	1.14	1.18	0.10	0.22	0.95	-	0.012	0.009
B	B1	1.21	1.42	0.06	0.20	0.95	-	0.104	0.005
	B2	1.34	1.45	0.07	0.21	1.06	-	0.061	0.007
C oscura clara	Ci	0.30	0.32	0.01	0.28	0.04	0.12	-	0.008
	Ct	2.10	2.91	0.06	0.78	0.76	0.18	-	0.079
F trazo grueso trazo fino	Fg	1.30	0.90	0.03	0.10	0.16	-	0.023	0.005
	Ff	0.96	0.98	0.04	0.33	0.11	-	0.023	0.002

**TABLA I.** Concentraciones relativas a hierro (Fe) de las tintas sepia del Breviario.

Los aceleradores de partículas constituyen una herramienta analítica muy poderosa para el estudio de los objetos y materiales históricos debido a que las técnicas de análisis basadas en su uso pueden aplicarse de manera no destructiva para la caracterización de papel y tinta de documentos antiguos.<sup>1-3</sup> La técnica más apropiada para tales fines es la espectroscopía de emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE),<sup>3</sup> pues mediante ésta es factible determinar la composición elemental de tintas y papel con una alta sensibilidad, sin tomar muestra alguna del objeto de estudio.

Mediante el uso de PIXE, los estudios pioneros de las tintas empleadas en la Biblia de Gutenberg permitieron confirmar algunas hipótesis del proceso de impresión de esta obra fundamental para el desarrollo de la imprenta.<sup>1, 4</sup> Los estudios posteriores sobre las notas manuscritas de Galileo Galilei sobre la cinemática y cartas fechadas del científico dieron lugar a una descripción cronológica de sus pensamientos, sus anotaciones y conclusiones, las cuales fueron plasmadas en su obra escrita.<sup>5, 6</sup> El análisis de decoraciones de libros<sup>7</sup> abordó el aspecto técnico de la ilustración, así como los materiales empleados para tal fin, a partir de nuevos métodos de análisis. En todas estas investigaciones se emplearon dispositivos especializados para el estudio de dichos documentos. La irradiación de los documentos con un haz de protones a la atmósfera se llevó a cabo utilizando un dispositivo de haz externo,<sup>2, 7-10</sup> el cual permitió el manejo del libro y la irradiación puntual de las diversas regiones y partes del documento.

Considerando lo anterior, en el Instituto de Física de la UNAM se desarrolló un dispositivo de haz externo con sus sistemas adjuntos,<sup>11-12</sup> el cual puede emplearse para los más diversos fines de investigación, incluyendo el estudio de materiales y objetos propios del patri-

monio cultural e histórico. En este artículo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de un libro iluminado, el Breviario Romano, del fondo reservado de la Biblioteca José María Lafragua de la BUAP, en Puebla.<sup>13</sup> Este estudio puede considerarse como el primero realizado en su tipo en nuestro país y en Latinoamérica y constituye una propuesta de investigación novedosa y original en lo que concierne a los fondos antiguos en México.

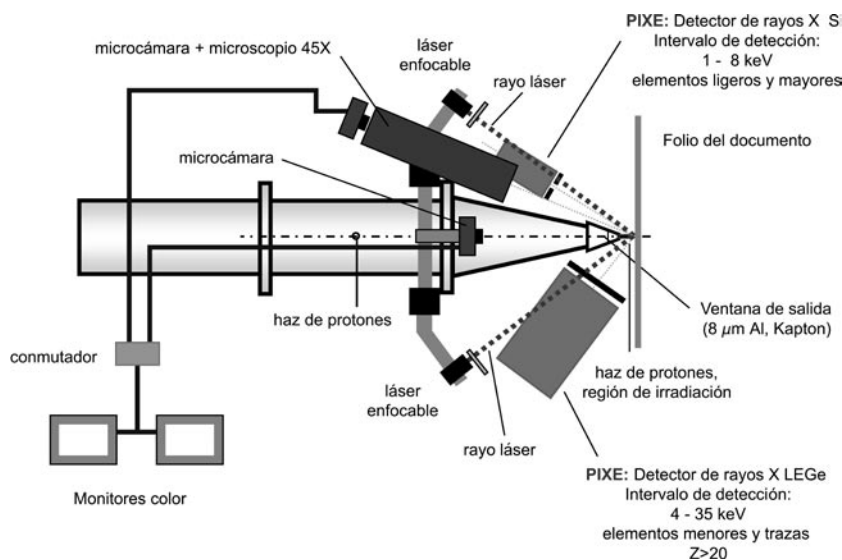
#### EL BREVIARIO ROMANO

El Breviario Romano es un precioso manuscrito elaborado con tintas roja, café y azul sobre una vitela de gran finura y delgadez, con capitulares decoradas en varios colores e iluminadas; corresponde estilísticamente a los manuscritos franceses, del periodo de transición entre los siglos XIV y XV, según un examen del doctor Alberto Montaner Frutos, Secretario de la Institución Fernando el Católico de la Diputación de Zaragoza, España. Su signatura topográfica es: BJML. Fondo Reservado C.B. 54856 (# Inv.32946). Este libro es quizás el más antiguo de los existentes en fondos reservados del país.

El objetivo de este estudio fue determinar la composición de las tintas y el soporte del libro manuscrito para confrontar la información resultante con bases de datos europeas de tintas y establecer una probable temporalidad del documento. Asimismo, se realizó la identificación de los pigmentos utilizados en las miniaturas y capitulares de este documento.

#### DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El estudio no destructivo del Breviario Romano se llevó a cabo mediante el dispositivo de haz externo del acelerador Peletrón del Instituto de Física de la UNAM (Figura 1). Se utilizó un haz de protones de 1 mm de diámetro y



**FIGURA 1.** Diagrama del dispositivo de haz externo del IFUNAM empleado en el análisis de libros y documentos antiguos.

2.9 MeV de energía. Para evitar cualquier daño al documento, la intensidad del haz fue muy baja (2 nA) sobre el punto de análisis. El tiempo que duró cada irradiación fue en promedio de 10 min.

La detección de los rayos X se realizó con dos detectores, uno de silicio para los rayos X de los elementos ligeros en una atmósfera local de helio, ya que así disminuye de manera significativa su absorción en la atmósfera y se disipa la energía depositada por el haz sobre el punto analizado.<sup>14</sup> Con un segundo detector de germanio y un absorbedor no selectivo de aluminio de 38  $\mu\text{m}$  de espesor se capturaron apropiadamente los rayos X de los elementos más pesados con número atómico superior al manganeso.

Es necesario señalar que los libros bajo estudio se colocan sobre un atril de acrílico y aluminio, diseñado especialmente para soportarlos adecuadamente ya que este dispositivo permite sujetar la página de interés de manera perpendicular frente al haz incidente. Este atril está situado sobre un soporte que permite su movimiento en tres direcciones frente al haz (adelante-atrás, izquierda-derecha y arriba-abajo). De esta manera se coloca el libro en la posición adecuada para realizar el análisis de prácticamente cualquier región del folio.

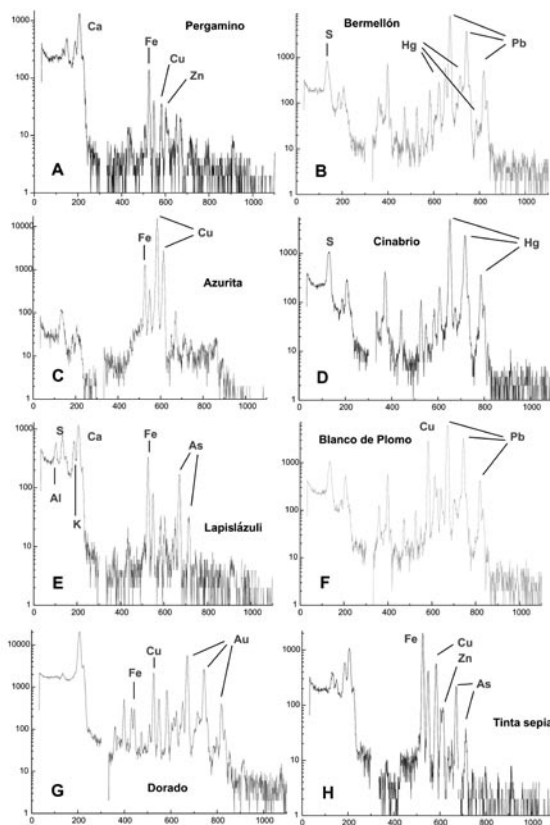
Dado que en general los trazos en los manuscritos y libros antiguos pueden ser muy delgados y finos, se utilizó también para este caso un microscopio con aumento

de 45X para localizar precisamente el punto de irradiación y hacer incidir el haz justo sobre el trazo de interés. Todas las irradiaciones se siguieron por medio de microcámaras que transmiten las imágenes de las regiones irradiadas a dos monitores. Un sistema de captura de las imágenes permite llevar a cabo un registro de la secuencia de la irradiación.

Para realizar la calibración del sistema de haz externo y el análisis cuantitativo correspondiente, se emplearon materiales de referencia certificados de películas delgadas, los cuales se irradiaron bajo las mismas condiciones que los folios y las tintas de las muestras estudiadas. En todos los casos, además de las tintas y decoraciones, fue necesario realizar el análisis del pergamino para determinar sus contribuciones de calcio y hierro.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS ANÁLISIS

Debido a las dimensiones del libro sólo fue posible irradiar los extremos externos de los folios. El dispositivo actual no permite alcanzar zonas centrales y del encuadrado. Los resultados del análisis de siete folios del Breviario Romano con capitulares y miniaturas a tres tintas, así como partes del texto, se resumen a continuación.



**FIGURA 2.** Espectros representativos de los diversos pigmentos y tintas del Breviario. A. Pergamino o vitela. B. Rojo, miniatura. C. Azul, miniatura y tinta azul. D. Tinta roja y decoraciones finas de los márgenes. E. Azul, canto del libro. F. Blanco de base de preparación. G. Dorado. H. Tinta sepia (ferrogálica).

En cuanto a los pigmentos de las miniaturas que conforman las decoraciones y las capitulares, los espectros de rayos X de los folios resultan adecuados para realizar su identificación. A partir de elementos característicos de cada pigmento (Figura 2) podemos establecer su identidad y determinar que para el color rojo se utilizó el bermellón, *i.e.* una mezcla de minio ( $PbO_4$ ) y cinabrio ( $HgS$ ), mientras que para el azul se empleó azurita ( $Cu_3(OHCO_3)_2$ ) en todos los casos. El blanco y la base de preparación del temple se realizaron con blanco de plomo ( $PbO$ ). El color rojo de la tinta de la decoración corresponde sólo a cinabrio. El análisis del canto del libro, también de color azul, dio como resultado un espectro completamente diferente de la azurita, pero característico del lapislázuli ( $(Na,Ca)_8(SO_4,S,Cl)_2(AlSiO_4)_6$ ). Todos los pigmentos encontrados han sido utilizados en la realización de miniaturas y corresponden en efecto al periodo comprendido entre los siglos

XIII-XVII.<sup>15</sup> Esto demuestra cómo la identificación de tales pigmentos puede realizarse claramente mediante la técnica PIXE.

En cuanto a las tintas del texto, en el caso de las capitulares azules, se trata de azurita mientras que la tinta roja del texto y de las decoraciones de los márgenes corresponde a cinabrio, consistentemente. No es de extrañar el hecho que las finas decoraciones rojas de los folios tengan la misma naturaleza material del texto, pero sean distintas de las líneas y colores rojos de las miniaturas, pues éstas debieron haberse realizado durante el proceso de escritura del libro y no en la etapa de iluminado.

En lo que toca a las tintas de color sepia se detectaron azufre (S), cloro (Cl), potasio (K), calcio (Ca), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), plomo (Pb), arsénico (As) y mercurio (Hg), siendo los elementos más significativos S, Ca, Fe, Cu, Zn y Pb para diferenciarlas. La Tabla I muestra las razones de concentración con respecto a hierro (Fe) para estos elementos en los diversos folios. Cabe señalar que los valores de las concentraciones absolutas no son útiles pues éstos varían de acuerdo a la cantidad de tinta que se encuentre en cada trazo y a su absorción en el papel. En cambio, las concentraciones relativas, *i.e.* las proporciones de estos elementos, no cambian independientemente de la cantidad de tinta.

Respecto a la variación de la composición de tintas de manuscritos, en función de la temporalidad, existe una investigación de Lucarelli y Mando donde se establecen las tendencias de las concentraciones de metales en las tintas entre los siglos XII y el XV.<sup>10</sup> Una comparación con dichos resultados (Figura 3) permite establecer que las razones de concentración de  $Cu/Fe$  y  $S/Fe$  corresponden a los valores reportados para los siglos XIV. En el caso de las razones  $Ca/Fe$ , éstas son ligeramente superiores a los valores del siglo XIV, lo cual es más similar a lo observado para el siglo XV. Por lo anterior, se concluye que la composición de las tintas del Breviario corresponde propiamente al siglo XIV.

En cuanto a la comparación de las tintas entre sí, se observa que existe uniformidad entre la composición dentro de un mismo folio y folios contiguos, pero la composición de las tintas puede cambiar en algunos párrafos de los folios. Por ejemplo, en el folio C (Tabla I)

con párrafos manuscritos con tinta oscura y clara se observa que la diferencia entre las tintas estriba en las concentraciones de hierro, las cuales son significativamente menores en la tinta tenue, con un aumento muy importante en zinc, mercurio y cobre para ésta última. También es notable una mayor presencia de arsénico en las tintas sólo de este folio.

Las anotaciones manuscritas del último folio, de una caligrafía muy distinta a la del libro, son evidentemente diferentes por sus mayores concentraciones de hierro y se distinguen entre sí por contar con más cobre la anotación con trazo fino, mientras que la anotación con trazo grueso contiene más zinc y azufre.

### CONCLUSIONES

La metodología empleada es apropiada para realizar estudios no destructivos de los libros antiguos. Es posible determinar la naturaleza de los pigmentos y caracterizar las tintas utilizadas para su diferenciación, a tal grado que incluso pudo establecerse para el caso del Breviario Romano una correspondencia temporal.

El presente estudio representa el primer análisis no destructivo de libros antiguos con este tipo de técnicas en México y pone en evidencia los alcances y relevancia de investigaciones que consideren la naturaleza física de documentos antiguos. Asimismo, se hace evidente la necesidad de generar bases de información de referencia sobre los diversos elementos materiales que componen un libro antiguo: los soportes, las tintas del texto, las decoraciones, y la encuadernación.<sup>16-18</sup> Después de una primera etapa de estudio de los materiales que se encuentran en buen estado es deseable llevar a cabo estudios de deterioro de los materiales que componen los fondos mexicanos, tal y como se ha hecho en otros casos en el extranjero.<sup>19-20</sup>

Quizás el único inconveniente de estos estudios es la necesidad de transportar el documento de estudio al laboratorio para su análisis, no obstante, el desarrollo de metodologías para estudios diagnósticos *in situ*, en el fondo facilita y complementa este tipo de investigaciones, pues permite estudiar colecciones, seleccionar apropiadamente documentos representativos, así como las técnicas y metodologías más apropiadas para su estudio.<sup>16,18</sup>

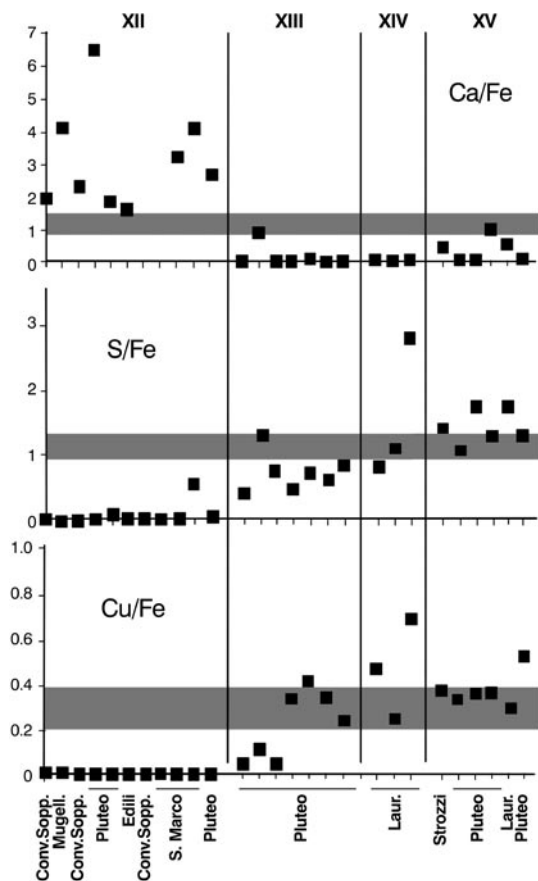


FIGURA 3. Comparación de las razones Ca/Fe, S/Fe y Cu/Fe del Breviario (franja gris) con valores reportados para manuscritos italianos.<sup>10</sup>

### A G R A D E C I M I E N T O S

Al maestro Manuel de Santiago, Director de la Biblioteca José María Lafragua de la BUAP por su notable interés y apoyo para la realización de esta investigación, así como por la discusión de este artículo.

A los técnicos del laboratorio del acelerador Peletrón del Instituto de Física de la UNAM, Karim López y Francisco Jaimes, por la operación del acelerador y por su valiosa colaboración durante la realización de las irradiaciones. Esta investigación fue apoyada por el proyecto DGAPA PAPIIT UNAM IN403302.

### R E F E R E N C I A S

- <sup>1</sup> Kusko BH, Schwab RN. Historical Analyses by PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 22 (1987) 401-406.
- <sup>2</sup> Mando PA. Advantages and Limitations of External Beams in Applications to Arts and Archaeology, Geology and Environmental Problems. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 85 (1994) 815-823.
- <sup>3</sup> Johansson SAE, Campbell JL y Malmqvist KG (eds.). Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE). *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*, vol. 133, John Wiley and Sons, New York (1995) 1-17.
- <sup>4</sup> Kusko BH, Cahill TA, Eldred RA, Schwab RN. Proton Milliprobe Analyses of the Gutenberg Bible. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 3 (1984) 689-694.



© **María Luz Bravo**, de la serie *Entretelón*, 2004/2005.



<sup>5</sup> Giuntini L, Lucarelli F, Mando PA, Hooper W, Barker PH. Galileo's Writings: Chronology by PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 95 (1995) 389-392.

<sup>6</sup> Del Carmine P, Giuntini L, Hooper W, Lucarelli F, Mando PA. Further Results from PIXE Analysis of Inks in Galileo's Notes of Motion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 113 (1995) 389-392.

<sup>7</sup> Neelmeijer C, Wagner W, Schramm HP. Depth Resolved Ion Beam Analysis of Objects of Art. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 118 (1996) 338-345.

<sup>8</sup> Cambria R, Del Carmine P, Grange M, Lucarelli F, Mando PA. A Methodological Test of External Beam PIXE Analysis on Inks of Ancient Manuscripts. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 75 (1993) 488-492.

<sup>9</sup> Del Carmine P, Lucarelli F, Mando PA, Pecchioli A. The External PIXE Setup for the Analysis of Manuscripts at the Florence University. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 75 (1993) 480-484.

<sup>10</sup> Lucarelli F, Mando PA. Recent Applications to the Study of Ancient Inks with the Florence External-PIXE Facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 109/110 (1996) 644-652.

<sup>11</sup> Ruvalcaba JL y Monroy M. "Estudio no destructivo de documentos y libros antiguos mediante haces de iones" en *La ciencia de materiales y su impacto en la arqueología*, vol. I, Academia Mexicana de Ciencia de Materiales A.C., Mendoza D, Brito L y Arenas J (coords.), Ed. Lagares, México (2004) 141-154.

<sup>12</sup> Monroy Peláez BM. *Caracterización de un sistema de haz externo para el estudio de materiales mediante PIXE*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM (2002).

<sup>13</sup> Ruvalcaba Sil JL. *Informe técnico del análisis de dos libros del Fondo Antiguo de la Biblioteca José María Lafragua, BUAP*, Puebla, IFUNAM (2005).

<sup>14</sup> Zeng X, Wu X, Shao Q, Tang J, Yang F. Radiation Damage in PIXE Analysis of Museum Paper-Like Objects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 47 (1990) 143-147.

<sup>15</sup> Pedrola A. *Materiales, procedimientos y técnicas pictóricas*, Ed. Ariel, Colección Patrimonio Histórico, Barcelona (1998).

<sup>16</sup> Ruvalcaba JL y González Tirado C. "Análisis *in situ* de documentos históricos mediante un sistema portátil de XRF" en *La ciencia de materiales y su impacto en la arqueología*, Vol. II, Academia Mexicana de Ciencia de Materiales A.C., Mendoza D, Arenas J y Rodríguez V (coords.), Ed. Lagares, México (2005) 55-79.

<sup>17</sup> Torner L, Ruvalcaba Sil JL y González Tirado C. *Estudio no destructivo de decoraciones en guardas y cantos decorados de libros de los siglos XVIII y XIX por PIXE y XRF*, XIV International Materials Research Congress, Cancún, México (2005).

<sup>18</sup> Torner Morales L. *Identificación de pigmentos en cantos, guardas y plenos decorados: doce libros novohispanos y mexicanos de los siglos XVIII y XIX*, Tesis de Licenciatura en Restauración de Bienes Culturales, Esc. Nac. de Restauración Conservación y Museografía, INAH, México (2005).

<sup>19</sup> Remazeilles C, Quillet V, Calligaro T, Dran JC, Pichon L, Salomon J. PIXE Elemental Mapping on Original Manuscripts with an External Microbeam. Application to Manuscripts Damaged by Iron-Gall Ink Corrosion. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 181 (2001) 681-687.

<sup>20</sup> Budnar M, Vodopivec J, Mando PA, Lucarelli F, Casu G y Signorini O. Distribution of Chemical Elements of Iron-Gall Ink Writing Studied by PIXE Method, *Restaurator* 22 (2001) 228-241.