

**Nombre:** María José García Mora.

**Titulación:** Máster Universitario en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico.

**Centro Trabajo/estudio:** Universidad Pablo de Olavide de Sevilla.

**Título TFG o TFM:** Estudio comparativo de tratamientos con efectos desacidificantes en soporte celulósico.

### **Objetivos (resumidos)**

Objetivo principal del trabajo

- Estudio comparativo de los distintos tratamientos con efectos desacidificantes aplicados sobre tres tipos de papeles de características diferentes.

Objetivos específicos:

- Conocer los aspectos relacionados con la materialidad y el estado de conservación de los papeles en estudio.
- Seleccionar los métodos de desacidificación de interés y elegir las técnicas de análisis adecuadas para el estudio de los papeles.
- Interpretar las imágenes y resultados obtenidos de las diferentes técnicas de análisis utilizadas.
- Evaluar la eficacia/influencia de los diferentes tratamientos con efectos desacidificantes aplicados sobre los papeles en estudio antes y después de haber sido expuestos a pruebas de envejecimiento artificial.

### **Breve exposición de la metodología**

En este trabajo se hace un estudio comparativo de diferentes tratamientos empleados para contrarrestar la degradación del soporte celulósico sobre tres tipologías de papeles. Las muestras de papel en estudio se trataron con métodos acuosos y no acuosos. Se utilizaron productos desacidificantes empleados en el campo de la restauración del papel, como el hidróxido de calcio, el propionato de calcio y dos preparados comerciales, *Bookkeeper*® y *Booksaver*®. También se emplearon nuevos productos desacidificantes basados en dispersiones de nanopartículas como son nanopartículas de hidróxido de calcio registradas como *Nanorestore*® y nanocompuestos de hidróxido de calcio dopados con puntos cuánticos de óxido de zinc diseñadas por el grupo de investigación *Patrimonio, medioambiente y tecnología PAI-TEP 199* de la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla.

La eficacia de los tratamientos se evaluó a través de métodos de examen físico no destructivos como son el estudio fotográfico de fotografías visibles y de fotografías de fluorescencia visible con radiación UV, la aplicación de la microscopía digital y la

medición del color y el pH de las probetas de papel. También se emplearon métodos puntuales con toma de muestra como son la microscopía óptica y los análisis de microscopía electrónica de barrido con sonda de energía dispersiva de rayos X acoplada (MEB-EDS) y de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Para evaluar el efecto protector de la desacidificación del papel con las dispersiones, se realizó un ensayo de envejecimiento artificial acelerado con exposición a temperatura constante de  $80 \pm 2$  ° C durante 28 días y a humedad relativa constante de  $75\% \pm 2$  ° C durante 28 días.

Los resultados obtenidos se compararon con muestras de papel no tratadas que revelaron la estabilidad al envejecimiento de las muestras de papel desacidificadas con los tratamientos propuestos.

### **Contenido/desarrollo**

El proyecto se inició con la búsqueda y el análisis de diversas fuentes bibliográficas en relación con los tratamientos desacidificantes, con el fin de decidir los tratamientos más comunes, sus ventajas e inconvenientes y las técnicas de evaluación. Este estudio previo permitió diseñar los tratamientos, plantear los materiales y métodos de trabajo, así como la elección de los equipos para realizar la caracterización de las muestras de papel en estudio.

En cuanto a los materiales empleados, se utilizaron tres tipos de papeles, diferentes en su proceso de fabricación y composición, que fueron nombrados como PT1, PM1 y PM2. Donde PT1 es un papel verjurado de pasta de trapo y PM1 y PM2 se identifican con papeles de pasta maderera.

El trabajo continuó con la preparación y codificación de las probetas de papel y la aplicación de los siguientes tratamientos con efectos desacidificantes:

- Nanopartículas de hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) en agua destilada a una concentración de 1,5 g/L.
- Nanopartículas de hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) en etanol a una concentración de 1,5 g/L.
- Nanocompuestos de hidróxido de calcio dopados con puntos cuánticos de óxido de zinc ( $\text{Ca(OH)}_2 / \text{ZnO}$ ) en agua destilada a una concentración de 1,5 g/L.
- Nanocompuestos de hidróxido de calcio dopados con puntos cuánticos de óxido de zinc ( $\text{Ca(OH)}_2 / \text{ZnO}$ ) en etanol a una concentración de 1,5 g/L.
- Hidróxido cálcico ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) suspendido en agua destilada a una concentración de 2 gr/L.
- Propionato de calcio ( $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_2 \text{Ca}$ ) en agua destilada preparado a una concentración de 5 g/L.
- Propionato de calcio en etanol a una concentración de 3.5 g/L.

- *Bookkeeper*®. Proceso basado en aplicación directa de partículas de magnesio.
- *Booksaver*®. Proceso basado en compuestos de magnesio en disolución.

La caracterización de las probetas de papel se realizó antes y después de la aplicación de los tratamientos con efectos desacidificantes y tras los ensayos de envejecimiento acelerado. En este sentido se utilizaron las siguientes tecnologías y ensayos:

- Técnicas fotográficas. Realizadas con una cámara réflex digital *Nikon D5300* y un objetivo *AF-P NIKKOR1818- 55mm*. Las fotografías visibles se efectuaron con un filtro fotográfico para luz visible y las fotografías de fluorescencia visible con radiación UV, se ejecutaron con una lámpara de luz negra VL-4.LC con una longitud de onda de 365nm.
- Microscopía digital. Se llevó a cabo con un microscopio digital portátil de marca *Zarbecco MiScope MP2*, que permitió observar las probetas de papel a 40X y 140X bajo iluminación de luz visible, UV e IR.
- Medición del color. Se realizó con un colorímetro portátil manual *PCE-CSM 2*, desarrollado bajo las normativas CIE (Comisión Internacional de iluminación), (Chmielewska-Śmietanko et al., 2018). El estudio del color se evaluó y presentó a través de las coordenadas cartesianas ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) nombradas por los valores del espacio CIE LAB (Castro et al., 2011). En cada probeta se realizaron un total de 9 mediciones. A través de los valores colorimétricos obtenidos se calcularon los valores promedios, desviaciones y los incrementos de color de las mediciones realizadas.
- Medición del pH. Se empleó un medidor portátil de pH *HI 8424*, conformado por un electrodo de pH de contacto de superficie plana. La medición del pH de las probetas se realizó de acuerdo con el protocolo estándar TAPPI T529 Om-04, 2004, (Baglioni et al., 2015). Por cada probeta de papel se realizaron dos medidas, una por el anverso y otra por el reverso del soporte. A través de los valores de pH obtenidos se calcularon los valores de promedios y las desviaciones.
- Microscopía óptica. Las muestras de papel previamente preparadas se observaron al microscopio óptico *Leica GZ6* de luz transmitida y polarizada. El equipo permitió la captura de imágenes, posibilitando el estudio físico de las fibras constituyentes de los soportes de papel en estudio (González, 2014).
- Análisis microquímicos. Se aplicaron diferentes reactivos como son el reactivo de Herzberg para identificar los tipos de pastas con las que han sido manufacturados los papeles, el reactivo de Lugol para la detección de almidón y una solución de sulfato cúprico para determinar la presencia de proteínas (Sequeira et al., 2006).

- Análisis morfológico de la superficie y la composición elemental de las probetas de papel. Se realizó con un microscopio electrónico de barrido equipado con espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (MEB-EDS). Las imágenes SEM se registraron con un microscopio *ZEISS Gemini SEM 300*, y la EDS se llevó a cabo con un detector *Oxford Instruments EDS X-Max 50*, (Wójciak, 2016).
- Análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se realizaron con un espectrómetro de infrarrojos modelo *Bruker IFS 66/S*. El equipo se controló a través de un ordenador con un programa de procesamiento de datos que permitió seleccionar las condiciones de trabajo, así como visualizar y analizar los espectros obtenidos.
- Ensayos de envejecimiento artificial acelerado. Las muestras de papel fueron sometidas a condiciones previamente seleccionadas basadas en las normas ISO 5630-1:1991 e ISO 5630-3:1996. El ensayo se realizó en dos fases:
  - En la primera fase las probetas de papel se envejecieron artificialmente en un ambiente de calor seco proporcionado por una estufa de laboratorio *indelab call* durante 28 días a una temperatura constante de  $80 \pm 2$  ° C.
  - En la segunda fase las probetas de papel se expusieron a una humedad relativa constante de  $75\% \pm 2$  ° C en un recipiente cerrado con agua destilada y saturada de sal común durante 28 días.

Concluida la caracterización de las probetas se compararon los resultados obtenidos en cada una de las tres fases de caracterización, se interpretaron los resultados y se evaluó la eficacia de los tratamientos aplicados.

## **Conclusiones**

Partiendo de la base de que el tratamiento de desacidificación tiene como objeto la neutralización de los productos ácidos presentes en el papel y la introducción de un compuesto alcalino entre las fibras, la reserva alcalina aportada debe neutralizar los ácidos que puedan generarse en el futuro durante el envejecimiento químico del material, o por la absorción de contaminantes externos.

La evaluación de los diferentes tratamientos desacidificantes en los tres tipos de papeles con distintos grados de acidificación ha dado lugar a numerosas conclusiones, difíciles de abarcar en este reducido espacio, de las cuales se exponen las más significativas.

En este sentido, los tratamientos nanotecnológicos aplicados han logrado neutralizar la acidez inherente y/o provocada por ensayos de envejecimiento acelerado. El uso de nanocompuestos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$  en etanol presenta la ventaja de ser estable, no tóxico y de bajo coste, además de que los puntos cuánticos de óxido de zinc tienen una alta eficiencia de fluorescencia. En este sentido, la fluorescencia producida ha proporcionado una interesante información acerca de la distribución del tratamiento por la superficie de los papeles, a diferencia de los otros tratamientos de nanopartículas probados. La fluorescencia se mantiene con la misma intensidad después de los ensayos de envejecimiento acelerado, lo que convierte a este nanocompuesto en una opción muy interesante para ser utilizado como tratamiento de desacidificación. Por otra parte, la fluorescencia de este nanocompuesto se quenchea en agua, por lo que no resulta interesante como medio dispersante del tratamiento. Por tanto, cuando se aplican estos nanocompuestos en agua la fluorescencia es poco perceptible, mientras que si se suspenden en etanol son más estables. Sin embargo, este tratamiento presenta una desventaja cuando es suspendido en etanol, ya que ha llegado a generar agregados blancos puntuales en la superficie de algunos papeles.

Si comparamos las nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y los nanocompuestos de  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$  con los métodos tradicionalmente utilizados para la desacidificación del papel, la reserva alcalina que dejan ambos tratamientos en los papeles persiste generalmente después de los ensayos de envejecimiento. En cuanto a las soluciones de hidróxido de calcio y propionato de calcio, la neutralización del material fue menos efectiva de lo esperado. Sorprendentemente, la reserva alcalina de ambos tratamientos no persistió tras el ensayo de envejecimiento en los papeles acidificados.

A diferencia de los anteriores tratamientos desacidificantes, Bookkeeper y Booksaver se basan en dispersiones de óxido de magnesio en disolventes no acuosos. Ambos mantuvieron valores de pH ligeramente más altos que los obtenidos por las nanopartículas y los nanocompuestos. Los pHs finales de ambos tratamientos se encontraban en la región neutra o ligeramente alcalina (7-9,5), a excepción de las probetas pertenecientes a PT1, cuyo pH superaba el valor de 10 debido a que presentaban un pH ligeramente alcalino antes de la aplicación de los tratamientos. A pesar de que en ambos tratamientos el secado fue más rápido que en el resto de los tratamientos probados (siendo Booksaver más rápido que Bookkeeper), la penetración de Booksaver fue mejor. Bookkeeper no logró una buena penetración, ya que sobre la superficie de las probetas se formaron velos blanquecinos. Esto se debe al hecho de que las partículas presentes en él no son lo suficientemente pequeñas para penetrar completamente dentro del papel, llegando a producir el blanqueamiento de la superficie de las probetas tratadas, el cual se mantiene con la misma intensidad después de los ensayos de envejecimiento acelerado. Por este motivo, su aplicación debe ser meditada cuando la porosidad del papel es baja y los soportes están oscurecidos.

La aplicación de Booksaver reveló en las imágenes de MEB la formación de una película plástica cuarteada por toda la superficie de las probetas, por lo que su uso es cuestionado actualmente.

Por otro lado, la elección del disolvente es un factor fundamental para mejorar la penetración de los productos a través del soporte, ya que este supone una relación entre el sistema fibrilar del papel y la estabilidad de la dispersión para favorecer la precipitación de los productos al final del proceso de absorción, evitando así su migración hacia la superficie. En este contexto se concluye las siguientes apreciaciones:

- Los disolventes no acuosos presentan la ventaja de evaporar antes y, por tanto, el tiempo de secado es menor que en los tratamientos aplicados en medio acuoso. Por otra parte, tienen la desventaja de que presentan olor, siendo este leve en el caso del etanol, moderado tras aplicar Bookkeeper y muy fuerte al aplicar Booksaver.
- Los tratamientos acuosos han solubilizado colas y parte de los productos de degradación solubles de los papeles tratados.
- En general, la acción de los disolventes utilizados ha provocado cercos en la superficie de los papeles debido al arrastre de los tratamientos y de las partículas afines del papel, siendo estos más evidentes en los tratamientos no acuosos. Por otra parte, la acción del agua ha producido un cambio de tonalidad generalizado en todas las probetas. La variación de color se ha observado sobre todo en las variaciones en  $L^*$ , la cual tiende a aumentar su valor, produciendo blanqueamiento.

En general, de todos los tratamientos probados, las dispersiones de nanopartículas de hidróxido de calcio son los sistemas de desacidificación que presentan menos desventajas y que han permitido realizar la desacidificación sin modificar el comportamiento físico-químico de los papeles, lo que garantiza su efecto de larga duración. En cuanto al medio en el que van dispersas, el etanol ha permitido que la aplicación de los tratamientos sea más homogénea por la superficie de los papeles, siendo en este sentido mejor disolvente en comparación con el agua.

En este sentido, los tratamientos probados presentan ventajas e inconvenientes que impiden realmente elegir uno de ellos como el desacidificante ideal. Su elección dependerá en gran medida de los problemas de conservación que presente el soporte acidificado, su naturaleza y los elementos que lo conforman. La utilización de estos productos y sistemas deberán tener en cuenta aspectos relacionados con la sostenibilidad y el respeto del medio ambiente, la conservación de la obra de arte y la salud de las personas que los utilizan.

