

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA CRÍTICA ACERCA DE LA APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS PARA EL CONTROL DEL PH EN LIBROS Y DOCUMENTOS

Mónica Moreno Falcón¹

RESUMEN

La acidificación de la celulosa es una de las principales causas de alteración de libros y documentos fabricados en pasta de madera. Esta es la razón principal por la que los tratamientos de control del pH son aplicados con regularidad por profesionales de la conservación-restauración, pese a las problemáticas asociadas con el uso de carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos y otros compuestos empleados con este fin. Este artículo presenta una síntesis de las posibilidades que ofrece el uso práctico de la nanotecnología en los procesos de desacidificación del papel y revisa los beneficios que el hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, carbonato, bicarbonato y propionato de calcio proveen al ser utilizados en la escala nanométrica.

Palabras clave: Nanotecnología, desacidificación, control de pH, celulosa, reserva alcalina.

¹ Universidad Pablo de Olavide, España. mmofal@upo.es

CRITICAL LITERATURE REVIEW ON THE APPLICATION OF NANOPARTICLES FOR PH CONTROL IN BOOKS AND DOCUMENTS

ABSTRACT

The acidification of cellulose is one of the primary causes of deterioration in books and documents made from wood pulp. This is the main reason why pH control treatments are regularly applied by conservation-restoration professionals, despite the challenges posed by the use of carbonates, bicarbonates, hydroxides, and other compounds for this purpose. This article provides a summary of the practical potential of nanotechnology in paper deacidification processes and reviews the benefits of calcium hydroxide, magnesium hydroxide, carbonate, bicarbonate, and calcium propionate when applied at the nanometric scale.

Keywords: Nanotechnology, deacidification, pH control, cellulose, alkaline reserve.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA CRÍTICA SOBRE A APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS NO CONTROLE DO PH EM LIVROS E DOCUMENTOS

RESUMO

A acidificação da celulose é uma das principais causas de deterioração de livros e documentos fabricados com polpa de madeira. Essa é a principal razão pela qual os tratamentos de controle de pH são regularmente aplicados por profissionais de conservação-restauração, apesar das problemáticas associadas ao uso de carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos e outros compostos empregados para esse fim. Esse artigo apresenta uma síntese das possibilidades que oferece o uso prático da nanotecnologia nos processos de desacidificação do papel e revisa os benefícios que o hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio, carbonato, bicarbonato e propionato de cálcio proporcionam ao serem utilizados na escala nanométrica.

Palavras chaves: Nanotecnologia, desacidificação, controle de pH, celulose, reserva.

INTRODUCCIÓN

La gran cantidad de libros y documentos de archivo producidos a lo largo de los siglos XIX y XX, la rápida alteración que sufren los mismos y la divulgación de los estudios desarrollados por Barrow (Barrow y Sproull, 1959) han generado un interés constante de bibliotecas y archivos, desde principios de los años 1970, por buscar soluciones a las problemáticas asociadas a la acidificación del papel. Esta preocupación ha sido definida por autores como Sánchez (2016) bajo el término “Malthusianimo Bibliográfico”, en clara alusión a la preocupación por el rápido envejecimiento natural y la corta esperanza de vida de este tipo de materiales.

En este contexto, las investigaciones acerca de la estabilización química y control del pH se han multiplicado en las últimas décadas, con especial importancia aquellos tratamientos que no requieren la humectación del documento, así como los que permiten la desacidificación masiva (Sánchez, 2016). Si bien, a nivel teórico, la neutralización de los ácidos presentes en el papel se logra al emplear distintos agentes moderadamente alcalinos (Zervos, 2015, p. 8), a nivel práctico los carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos aplicados de manera directa o formados in situ han sido los agentes más usados (Baglioni et al., 2016, p. 260). A pesar de su demostrada efectividad en el control del pH, muchos de los productos empleados en la actualidad presentan diferentes problemáticas, que deben ser evaluadas y afrontadas por profesionales de la conservación-restauración antes de efectuar un tratamiento. La elevada toxicidad, la necesidad de usar medios acuosos, la distribución poco homogénea y los procesos de alteración posteriores son algunas de las dificultades que surgen a la hora de trabajar, por ejemplo, con hidróxidos de calcio, hidróxidos de bario o compuestos de magnesio (Zervos y Alexopoulou, 2015).

Ante esta problemática, el desarrollo de la nanotecnología y su aplicación en tratamientos de desacidificación, desde principios del s. XXI, ha supuesto cambios muy significativos. Es necesario

entender que los nanomateriales, si bien no varían su composición química respecto a la de sus equivalentes macroscópicos, por su tamaño reducido experimentan cambios en sus propiedades físico-químicas. Esta es la razón por la que su aplicación en tratamientos de control del pH ha permitido la reutilización de materiales que en la actualidad habían sido desechados por profesionales de la conservación-restauración y ha mejorado las posibilidades de aplicación de productos que, a escala macroscópica, planteaban problemáticas asociadas (Gómez et al., 2010). Esta es la causa fundamental del auge de las investigaciones relacionadas con la aplicación de la nanotecnología en la restauración durante los últimos años.

A pesar de ello, el empleo práctico de nanomateriales en tratamientos de desacidificación es aún escaso. La imposibilidad de acceder a la compra de materiales comerciales de este tipo hasta hace algunos años y el desconocimiento acerca de las características de estos tratamientos dificultan su uso por profesionales de la conservación-restauración.

Desde una breve introducción a los procesos de alteración de la celulosa y los fundamentos conceptuales de la nanotecnología aplicada a la restauración, este artículo pretende efectuar un repaso bibliográfico comparativo acerca de las ventajas y desventajas que ofrecen los distintos productos de desacidificación basados en el uso de los nanomateriales disponibles en el presente.

ACIDIFICACIÓN DE LA CELULOSA

La hidrólisis de los enlaces glucosídicos β -(1,4)-es, seguida por la oxidación, la mayor causa de degradación de la celulosa. El efecto inmediato de la hidrólisis de la celulosa es la reducción del grado de polimerización (DP), que puede cuantificarse en relación con la viscosidad intrínseca de las soluciones de celulosa o mediante el uso de la cromatografía (Zervos, 2015). Si bien se ha demostrado que los

factores ambientales tienen un papel fundamental en el desarrollo de este proceso de deterioro, la acidez del papel acelera de manera considerable la descomposición de la celulosa. Si el material fibroso tiene un alto contenido en alfa-celulosa, una baja proporción de grupos reductores (lignina y elementos inorgánicos) y una alta resistencia mecánica (fibras fuertes, alto grado de polimerización y alto nivel de resistencia de los enlaces interfibras), los procesos de alteración son más lentos. Pero si los materiales y técnicas empleados no son los más adecuados, los procesos de alteración del papel se ven acrecentados por la denominada hidrólisis ácida autocatalítica (Zervos, 2015, pp. 1-10). A su vez, los fenómenos de oxidación generan nuevos grupos ácidos que favorecen de nuevo la hidrólisis, generando un efecto en espiral que acidifica y altera la celulosa (Baglioni et al., 2016, pp. 256-257; Jansson, 2015).

FUNDAMENTOS CONCEPTUALES DE LA NANOTECNOLOGÍA APLICADA A LA RESTAURACIÓN

La nanotecnología trabaja con diferentes estructuras de la materia en las que, al menos, una de sus dimensiones es del orden de 1 a 100 nanómetros (una milmillonésima parte de metro) y abre “la posibilidad de manejar las cosas a escala molecular, atómica y subatómica” (Mejias et al., 2009, p. 1). En la disciplina de la restauración, modificar el tamaño de las partículas aplicadas en tratamientos de intervención implica mejorar la penetración de las sustancias empleadas y homogeneizar la distribución de las mismas (Gómez et al., 2010, p. 53). Además, debido a su tamaño reducido, las partículas nanométricas presentan un área específica superficial mayor que facilita la colisión molecular e incrementa la velocidad de reacción. Esta es la explicación de por qué en la escala nanométrica las propiedades de los materiales mejoran en relación con sus equivalentes macroscópicos o *bulk* (Gómez et al., 2010, pp. 43-44).

Un claro ejemplo de los fenómenos descritos — aunque no el único— se encuentra en el papel producido entre 1840 y 1980. Entre estas fechas, se comienza a usar materiales como la fibra de madera y los aprestos de alumbre-colofonia, mientras que desde el punto de vista de la técnica, se industrializa la producción fuera del control de cualquier normativa mínima de calidad. El resultado es un papel en extremo vulnerable, tendente a la acidificación y al deterioro (Dupont, 2002; Clark et al., 2011; Sánchez, 2016).

Los procesos de control del pH son tratamientos de conservación habituales para este tipo de papeles. Si bien los productos empleados han cambiado en gran medida a lo largo del tiempo, en las dos últimas décadas el desarrollo de la nanotecnología está modificando por completo las posibilidades que este tipo de tratamientos ofrecen.

Si bien existen ejemplos del uso de la nanotecnología desde periodos tempranos de la historia, como los colores de las vidrieras medievales y las emulsiones fotográficas (Poole y Owens, 2007), hubo que esperar hasta la década de 1980 para abordar el control y desarrollo de la nanotecnología. La aparición de los microscopios de barrido que permiten obtener imágenes a escala atómica (Mejias et al., 2009, p. 3), junto con el surgimiento de otros equipos de caracterización y métodos adecuados para la fabricación de nanoestructuras influyeron de manera directa en los avances logrados desde fines del s. XX (Poole y Owens, 2007).

En los últimos años, el desarrollo de proyectos de investigación multidisciplinarios ha sido clave para obtener el máximo beneficio que los nanomateriales pueden entregar a la disciplina de la restauración. En este aspecto, el proyecto europeo Nanoforart², en el que participa —entre otros— el Instituto del Patrimonio Cultural de España (IPCE), ha supuesto un hito muy importante. Con la intención de experimentar con nanomateriales aplicables

² <http://www.nanoforart.eu>

en restauración, se han desarrollado estudios y patentes comerciales aplicadas a la consolidación, desacidificación y limpieza de obras patrimoniales (Nanorestore®, Nanorestore Gel® y Nanorestore Cleaning®). Los buenos resultados obtenidos han favorecido la continuación de esta línea de trabajo bajo el proyecto conocido como Nanorestart³ que buscó profundizar en las problemáticas asociadas a las obras de arte contemporáneo y las posibilidades que la nanotecnología puede ofrecer para mejorar su conservación (Nanoforart European Project, 2012).

A continuación, se revisan de forma sucinta diversos conceptos clave para comprender de mejor manera el marco conceptual desde el que se plantea la aplicación de la nanotecnología en restauración.

El primero de estos conceptos se relaciona con la forma en que se utilizan estos materiales. Las nanopartículas empleadas en restauración no se aplican en estado sólido, sino dispersas en un medio conocido como suspensión coloidal o coloide. Por lo tanto, no se habla de disolución, sino de suspensión de nanopartículas. Esto implica que la estabilidad de la mezcla no sea indefinida y que con el paso del tiempo los materiales tiendan a separarse o coalescer (Gómez et al., 2010). En las últimas décadas, el desarrollo de estrategias de estabilización ha sido uno de los factores que ha posibilitado la comercialización y venta de suspensiones coloidales ya preparadas para su aplicación en restauración.

El segundo de estos conceptos está vinculado con la obtención de los nanomateriales. Existen numerosos procesos de síntesis que pueden organizarse en dos grandes grupos: *top-down* (deconstrucción de partículas macroscópicas en nanopartículas) y *bottom-up* (construcción de nanopartículas a partir de precursores atómicos o moleculares). El método sol-gel es un proceso *bottom-up* muy utilizado en la síntesis de nanopartículas aplicadas en conservación, que entre sus ventajas ofrece partículas muy

homogéneas y de pequeño tamaño. El añadido de aditivos permite mejorar la estabilización y modifica el tamaño y la forma de las nanopartículas (Gómez et al., 2010) y, por lo tanto, del producto obtenido.

El tercero de los conceptos tiene relación con la seguridad en el uso de nanomateriales. Si bien una de sus supuestas ventajas es su inocuidad, en los últimos años se ha venido reclamando la necesidad de definir normativas legales que avalen estas afirmaciones, así como regular su manipulación y uso. Un caso concreto es el de los estudios efectuados en relación con los nanotubos de carbono comerciales (NTC) mayores a 20 micrones, que han demostrado que provocan daños pulmonares similares al asbesto. Este tipo de investigaciones plantean problemáticas asociadas a la nanoneurotoxicidad, que obligan a profundizar en el estudio y evaluación de riesgos asociados al empleo de nanopartículas. Es importante recordar que un material seguro a escala macroscópica no implica que también lo sea en la escala nanométrica (Mejias et al., 2009).

El cuarto de los conceptos refiere al hecho de que no todos los nanomateriales tienen las mismas propiedades químicas o físicas. En la actualidad, existen diferentes productos aplicados al control del pH en soportes celulósicos, con propiedades diferentes y resultados también distintos.

Debido a los enormes cambios disciplinares que conlleva la aplicación de la nanotecnología, uno de los mayores retos para su aplicación práctica es la actualización de los conocimientos que profesionales de la conservación-restauración poseen en cuanto a los materiales empleados en los tratamientos de control del pH en papel. En este aspecto, resulta esencial conocer las problemáticas asociadas a cada uno de los productos aplicados de forma tradicional y los beneficios que ofrece el uso de sus análogos en la escala nanométrica.

³ La actividad del proyecto finalizó en noviembre de 2018. Sin embargo, el sitio web seguirá en línea y se actualizará con los principales resultados alcanzados por los socios del proyecto, <https://www.nanorestart.eu>

NANOMATERIALES EMPLEADOS EN EL CONTROL DEL PH

La neutralización de los ácidos presentes en el papel se logra mediante la aplicación de distintos agentes moderadamente alcalinos que eliminan las sustancias ácidas y dejan una reserva alcalina que alarga la esperanza de vida del papel (Zervos, 2015, p. 8). Si bien es habitual la mención a este tipo de tratamientos en la gran mayoría de los manuales introductorios a la restauración en papel (Muñoz Viñas, 2010; Contreras, 2012), el trabajo realizado por Zervos y Alexopoulou (2015) supone una excelente recopilación bibliográfica en relación con los tratamientos realizados en restauración de papel, que incluye un apartado muy interesante acerca de materiales y técnicas de desacidificación acuosas, no acuosas y en masa. Si se busca analizar de manera exhaustiva cuestiones vinculadas al control del pH de materiales celulósicos, el trabajo bibliográfico realizado por el equipo de Baty et al. (2010) supone una recopilación significativa y un buen punto de partida para entender los materiales que han sido elegidos en los últimos años para ser aplicados en escala nanométrica.

Los primeros estudios realizados en torno a la aplicación de la nanotecnología en los procesos de control del pH de papel fueron llevados a cabo por Giorgi et al. (2002). Las investigaciones efectuadas planteaban el uso de nanopartículas de hidróxido de calcio Ca(OH)_2 dispersas en alcoholes de cadena corta y solventes poco polares como el alcohol isopropílico (que minimizan el riesgo de solubilización de las tintas).

Para comprender las mejoras del tratamiento introducido por Giorgi, es necesario recordar que a pesar de que los tratamientos acuosos con hidróxido de calcio han sido utilizados de forma tradicional, su uso presenta graves problemáticas. La existencia de un exceso de iones de hidróxido libres tras el tratamiento, permitía a estos interactuar con facilidad con la celulosa, provocando fenómenos de despolimerización y degradación en ambientes alcalinos (Baglioni et al., 2006). Además, genera procesos de amarilleamiento en papeles con alto

contenido en lignina y cambia el color de las tintas ferrogáficas (Zervos y Alexopoulou, 2015).

El equipo de Giorgi, al trabajar a escala nanométrica, planteaba la posibilidad de dispersar las partículas de hidróxido en soluciones no acuosas acelerando de forma considerable la velocidad de carbonatación de los hidróxidos y evitando que un contacto prolongado con el depósito alcalino de Ca(OH)_2 pudiese degradar la celulosa (Giorgi et al., 2002, p. 8203). Además, si bien las nanopartículas de Ca(OH)_2 estaban siendo utilizadas en la consolidación de estructuras murarias desde fechas más recientes, y su aplicación como método de control del pH en papel es en parte una adaptación, los estudios planteados por Giorgi aportaban como novedad las ventajas del uso de isopropanol en vez de metanol como dispersante. Aunque el metanol había sido preferido en la consolidación del material pétreo por su mejor penetración, junto con una mayor resistencia a compresión y flexión en los materiales tratados, el isopropanol generaba soluciones más estables, cualidad considerada de mayor importancia para su comercialización y aplicación en soportes celulósicos (Giorgi et al., 2002).

Reintroducir el uso de los hidróxidos en los procesos de control de pH supone muchas mejoras para los profesionales de la conservación-restauración:

- La solubilidad y estabilidad de las dispersiones de hidróxidos en alcoholes cortos era mayor que la de las tradicionales soluciones acuosas (Baglioni et al., 2016).
- Al disponer de un área de superficie específica mayor, mostraban también una mayor reactividad con los ácidos y el dióxido de carbono, transformándose con mayor facilidad en carbonatos, menos agresivos para el papel y muy útiles como materiales de reserva alcalina (Baglioni et al., 2016).
- El incremento del pH en 3 o 4 unidades se mantenía estable por periodos prolongados de tiempo (Giorgi et al., 2002).

- Las partículas se liberaban de forma más gradual, mostrando una movilidad menor (Baglioni et al., 2016).
- Las dispersiones eran estables sin necesidad de usar estabilizadores (tensoactivos) (Baglioni et al., 2016).
- Las partículas se distribuían de forma homogénea y penetraban con mayor facilidad, adhiriéndose a las fibras de la celulosa y evitándose la aparición de velos blanquecinos (Baglioni et al., 2016).
- Los alcoholes cortos mostraban buenas propiedades de humectación y favorecían la dispersión de las partículas (Baglioni et al., 2016).

El trabajo de Giorgi, presentado por el mismo equipo tres años después (Giorgi et al., 2005) en colaboración con el laboratorio de conservación de papel de la Stazione Sperimentale Carta, Cartoni e Paste per Carta de Milán, profundizaba en estas cuestiones, testeando la efectividad de las nanopartículas aplicadas al proceso de desacidificación del papel histórico y planteando mejoras en los tratamientos no acuosos con hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$.

Según las investigaciones realizadas por Giorgi, si bien los compuestos de magnesio estarían arrojando buenos resultados en los sistemas de desacidificación tradicionales (Bookkeeper® o Wei T'o®), su aplicación en forma de nanopartículas podía solucionar los problemas de homogeneidad limitada y los velos blanquecinos asociados a este tipo de tratamientos (Giorgi et al., 2005). Para demostrarlo, los papeles desacidificados con nanopartículas de hidróxido de magnesio fueron comparados con aquellos tratados por el sistema Wei T'o® (methoxymethyl carbonato de magnesio). Los análisis realizados con microscopio electrónico de transmisión (TEM) y microscopio electrónico de barrido (SEM/EDX) fueron satisfactorios al demostrar que las nanopartículas ofrecían una mayor reactividad y, por tanto, una menor agresividad con el papel. Si bien no era el objetivo principal de la investigación, también se empezó a perfilar una preocupación por definir la forma de sintetizar las nanopartículas, además de normar el tamaño y los hábitos cristalinos de las mismas (Giorgi et al., 2005; Baglioni et al., 2006).

Las investigaciones efectuadas por Sequeira et al. (2006) dedicadas a comparar la efectividad de los tratamientos efectuados por hidróxidos de calcio disueltos en agua y nanopartículas de hidróxido de calcio dispersadas en propanol, concluyeron que si bien ambos tratamientos resultan efectivos, las nanopartículas fueron menos agresivas con las muestras de papel, pero también menos efectivas que los tratamientos acuosos tradicionales. Resultaría interesante revisar los resultados obtenidos por Sequeira, valorando cómo el método de aplicación –baño, pincelada o pulverización– puede influir en los resultados obtenidos. En este aspecto, las investigaciones efectuadas por Wójciak (2015) evalúan, gracias al uso de SEM-EDX y espectroscopía de absorción atómica (AAA), los diferentes resultados alcanzados en la aplicación de los métodos ya mencionados, de la misma dispersión de nanopartículas. Como conclusión, los estudios efectuados arrojan una mayor efectividad de los baños, seguidos por la pulverización y resultando la aplicación por pincelada el medio menos efectivo.

A pesar de las afirmaciones de Sequeira, posteriores investigaciones insisten en la efectividad de los nuevos tratamientos, evidenciando que nanopartículas con un tamaño de entre 30-150 nm (inferior a los utilizados en las primeras investigaciones) aplicadas por pulverización sobre madera, carbonatan de manera espontánea y neutralizan la emisión de ácidos gaseosos. La metodología seguida para argumentar esta afirmación ha sido la cuantificación de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en muestras tratadas y sin tratar, prestando especial atención a la emisión de ácido acético (Gómez et al., 2010, p. 52).

Los últimos estudios realizados por el equipo de Giorgi plantean el uso de la gelatina hidroalcohólica junto con las nanopartículas de hidróxidos disueltas en etanol para tratamientos de laminación en papeles acidificados que sustentan tintas metaloácidas (Poggi et al., 2016). De manera paralela, se profundiza en procesos de síntesis solvotermales que permiten obtener nanopartículas estables y muy concentradas (Poggi et al., 2014) mientras comienzan a trabajar con nuevos dispersantes como el ciclohexano (Poggi et al., 2016).

En contraposición al uso de los hidróxidos de calcio, se encuentran los estudios realizados por el Istituto Centrale per il Restauro e la Conservazione del Patrimonio Archivistico e Librario (ICRCPAL) y la Universidad de Roma Tor Vergata en los que participa Bicchieri, entre otros especialistas (Bicchieri et al., 2017). Desde este equipo de trabajo, se ha optado por iniciar con la evaluación exclusiva de materiales que a tamaño macromolecular no suponen riesgos para el papel. Si bien reconocen que el uso de hidróxidos a escala nanométrica no parece generar procesos de despolimerización de la celulosa, deciden prescindir de su uso abriendo el campo al trabajo con carbonatos, bicarbonatos y propionatos de calcio a escala nanométrica (Bicchieri et al., 2017). Debemos recordar que aunque el carbonato cálcico (CaCO_3) y el carbonato de magnesio (MgCO_3) han sido tradicionalmente empleados en desacidificación, presentan diferentes problemáticas. Estos compuestos resultan en la práctica insolubles en agua mientras que en otros disolventes orgánicos solo pueden ser solubilizados en bajas concentraciones y, además, la solución debe estar recién preparada antes de su aplicación para evitar que precipite la sal (Baglioni et al., 2006; Bicchieri et al., 2017). Los estudios realizados por el ICRCPAL son, según sus autores, los primeros en sintetizar partículas de carbonato cálcico y testearlas sobre materiales históricos, obteniendo excelentes resultados (Bicchieri et al., 2017).

El propionato de calcio, propuesto como desacidificador disuelto en agua o etanol por Plossi-

Zappala (1994), permitió obtener muy buenos resultados en materiales que no podían soportar un tratamiento acuoso. En este aspecto, los estudios efectuados por el equipo de Bicchieri han sido capaces de sintetizar nanopartículas de propionato cálcico y testearlas sobre documentos históricos, consiguiendo aumentos del pH de más de 3 y hasta 5 unidades para el caso de las tintas acidificadas (Bicchieri et al. 2017).

La aplicación de dispersiones de Ca(OH)_2 con adiciones de clotrimazol permiten el desarrollo de formulaciones multipropósito que no solo neutralizan los ácidos, sino también cumplen una función fungicida. Debido a la escasa solubilidad del clotrimazol en agua y a la insolubilidad del Ca(OH)_2 macromolecular en alcoholes, no es posible combinar la aplicación de ambos productos si no es mediante el uso de nanopartículas. En la actualidad, estos tratamientos solo han sido testeados en celulosa pura y todavía deben ser evaluados en materiales históricos (Sequeira et al., 2017). En esta línea de trabajo surgen los nanocompuestos multifuncionales fundamentados en el uso de Mg(OH)_2 , dióxido de titanio (TiO_2) y hidroxyethylcelulosa (HEC). Las propiedades absorbentes de UV presentes en el TiO_2 buscan aplicarse para aportar una capa extra de protección ante el biodeterioro y una resistencia a la degradación lumínica junto con la reserva alcalina (Wang et al., 2013). Con la misma finalidad, se están desarrollando las capas multifuncionales con óxido de zinc (Afsharpour e Imani, 2017).

DESAFÍOS FUTUROS

Si bien la efectividad de las nanopartículas en tratamientos de desacidificación es algo comprobado por numerosos estudios (Giorgi et al., 2005; Sequeira et al., 2006; Poggi et al., 2014; Bicchieri et al., 2017), su uso todavía no ha sido implementado de manera generalizada, siendo pocos los laboratorios de conservación que han trabajado ya con dispersiones de nanopartículas en la desacidificación de papel. Por lo demás, los costos actuales asociados a los productos patentados dificultan su aplicación de

manera masiva en colecciones y fondos. En este aspecto, economizar los procesos de síntesis de nanomateriales puede generar cambios significativos. Para el caso de Sudamérica se agrega la dificultad de acceso a este tipo de materiales, la escasez de investigación en esta línea de trabajo y el desconocimiento generalizado acerca de las ventajas y desventajas de los diferentes tratamientos de desacidificación.

La supuesta seguridad e inocuidad asociada a los nanomateriales también es un aspecto pendiente que debe ser evaluado y normado lo antes posible.

Es necesario, además, contrastar los resultados obtenidos con el uso de nanopartículas de carbonatos y propionatos de calcio en relación con los resultados que hasta ahora han ofrecido las nanopartículas de hidróxido. A su vez, los cambios que las capas multifuncionales generan en relación al criterio de “mínima intervención” parecen ser un nicho de trabajo para los próximos estudios. La posibilidad de aplicar en un solo tratamiento un producto que ejerza un control del pH, una función antifúngica y además suponga una capa de protección frente al deterioro lumínico, reduce de manera considerable el estrés

CONCLUSIONES

Las posibilidades que ofrece la nanotecnología para modificar las propiedades de las estructuras macromoleculares suponen una auténtica revolución tecnológica en los últimos años. La mayor reactividad de los compuestos en su escala nanométrica y la posibilidad de dispersar sustancias empleadas tradicionalmente como reservas alcalinas en dispersantes no acuosos permite alcanzar mejoras considerables para la mayoría de los productos empleados con frecuencia en tratamientos de desacidificación del pH.

Si bien su aplicación en el campo de la conservación de documentos gráficos es algo muy reciente, desde los primeros estudios realizados por Giorgi a principios del s. XXI, hoy la nanotecnología se presenta como un campo de trabajo muy prometedor. Aunque los productos comercializados hasta la fecha se basan en el uso de hidróxidos dispersados en alcoholes de cadena corta, existen investigaciones acerca de la síntesis y uso de nanopartículas de carbonatos y propionatos en tratamientos de desacidificación, lo

al que se veía sometido el papel tradicionalmente en las sucesivas intervenciones de restauración, resignificando el término “mínima intervención”.

Por último, si bien todavía se encuentra en fase de experimentación, desde el European Research Centre for Book and Paper Conservation-Restoration⁴ y en el marco del proyecto DEACIMIC (deterioro del papel de pulpa de madera) se está trabajando en el desarrollo de un sistema de desacidificación masiva, fundamentado en la combinación de dióxido de carbono supercrítico con nanopartículas multifuncionales (Zervos y Alexopoulou, 2015, p. 2877), lo que a futuro puede posibilitar la aplicación masiva de nanomateriales para el control del pH.

que abre el abanico de nuevos productos disponibles a futuro.

A su vez, las dispersiones de nanomateriales empleados en el control de pH de soportes celulósicos pueden ser combinadas con otras sustancias que actúen como antifúngicos u ofrezcan una resistencia extra al deterioro por UV, lo que posibilita el desarrollo de tratamientos y productos multifuncionales.

En este contexto, la realización de estudios bibliográficos como el desarrollado en este artículo se convierten en herramientas teóricas que permiten a los profesionales de la conservación-restauración adquirir los conocimientos básicos que requiere el empleo de nanomateriales, así como abrir un debate crítico desde la propia disciplina acerca de las nuevas posibilidades que la nanotecnología puede entregar a largo plazo a los problemas de acidificación del papel de pasta de madera.

⁴ <https://www.erc-bpcr.org/>

REFERENCIAS CITADAS

- Afsharpour, M., e Imani, S.** (2017). Preventive protection of paper works by using nanocomposite coating of zinc oxide. *Journal of Cultural Heritage*, 25, 142-148. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.12.007>
- Baglioni, P., y Giorgi, R.** (2006). Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*, 2(4), 293-303. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2006/sm/b516442g>
- Baglioni, P., Chelazzi, D., Giorgi, R., Xing, H., y Poggi, G.** (2016). Alkaline Nanoparticles for the Deacidification and pH Control of Books and Manuscripts. En P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet e I. Nenner (Eds.), *Nanoscience and Cultural Heritage* (pp. 253-281). Atlantis Press. https://doi.org/10.2991/978-94-6239-198-7_9
- Barrow, W. J., y Sproull, R. C.** (1959). Permanence in Book Papers: Investigation of deterioration in modern papers suggests a practical basis for remedy. *Science*, 129(3356), 1075-1084. <https://doi.org/10.1126/science.129.3356.1075>
- Baty, J. W., Maitland, C. L., Minter, W., Hubbe, M. A., y Jordan-Mowery, S. K.** (2010). Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: A review. *BioResources*, 5(3), 1955-2023. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.5.3.1955-2023>
- Bicchieri, M., Valentini, F., Calcaterra, A., y Talamo, M.** (2017). Newly Developed Nano-Calcium Carbonate and Nano-Calcium Propanoate for the Deacidification of Library and Archival Materials. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. <https://doi.org/10.1155/2017/2372789>
- Clark, A. J., Calvillo, J. L., Roosa, M. S., Green, D. B., y Ganske, J. A.** (2011). Degradation product emission from historic and modern books by headspace SPME/GC-MS: evaluation of lipid oxidation and cellulose hydrolysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399, 3589-3600. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4680-5>
- Contreras Zamorano, G.** (2012). Nuevas tecnologías en la conservación y restauración de obras de arte sobre papel. En A. Rodríguez López (Coord.), M. T. Escotado Ibor, F. Bazeta Gobantes (Dir.), *Innovación y nuevas tecnologías en la especialidad de conservación y restauración de obras de arte* (pp. 70-90). Universidad del País Vasco. <https://addi.ehu.es/handle/10810/15528>
- Dupont, A. L.** (2002). The role of gelatine/alum sizing in the degradation of paper: a study by size exclusion chromatography in lithium chloride/N, N-dimethylacetamide using multiangle light scattering detection. *Studies in Conservation*, 47(sup3), 59-64. <https://doi.org/10.1179/sic.2002.47.s3.012>
- Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C., y Baglioni, P.** (2002). Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification. *Langmuir*, 18(21), 8198-8203. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la025964d>
- Giorgi, R., Bozzi, C., Dei, L., Gabbiani, C., Ninham, B. W., y Baglioni, P.** (2005). Nanoparticles of Mg(OH)²: Synthesis and Application to Paper Conservation. *Langmuir*, 21(18), 8495-8501. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la050564m>
- Gómez Villalba, L.S., López-Arce, P., Fort González, R. y Álvarez de Buergo, M.** (2010). La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural. *Patrimonio cultural de España*, 4, 43-56. https://digital.csic.es/bitstream/10261/61290/1/patrimoniocultural_2010_42_43.pdf
- Sánchez Hernampérez, A.** (2016) Terror al ácido: el descubrimiento del deterioro y la conservación documental. En M. Cisneros Cunchillos y V. M. Cuñat Ciscar (Eds.), *Patrimonio olvidado, patrimonio recuperado* (pp. 223-246). Editorial Universidad de Cantabria.

- Jansson, J.** (2015). *The influence of pH on fiber and paper properties: Different pH levels during beating and sheet forming* [Tesis de magister, Karlstad University, Suecia]. Digitala Vetenskapliga Arkivet. <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A823180&dsid=-5500>
- Mejias Sánchez, Y., Cabrera Cruz, N., Toledo Fernández, A. M., y Duany Machado, O. J.** (2009). La nanotecnología y sus posibilidades de aplicación en el campo científico-tecnológico. *Revista Cubana de Salud Pública*, 35(3) http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&id=S0864-34662009000300006
- Muñoz Viñas, S.** (2010). *La restauración del papel*. Tecnos.
- Nanoforart European Project.** (2012). *Nanoforart*. <http://www.nanoforart.eu/>
- Poggi, G., Sistach, M. C., Marin, E., Garcia, J. F., Giorgi, R., y Baglioni, P.** (2016). Calcium hydroxide nanoparticles in hydroalcoholic gelatin solutions (GeolNan) for the deacidification and strengthening of papers containing iron gall ink. *Journal of Cultural Heritage*, 18, 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2015.10.005>
- Poggi, G., Toccafondi, N., Melita, L. N., Knowles, J. C., Bozec, L., Giorgi, R., y Baglioni, P.** (2014). Calcium hydroxide nanoparticles for the conservation of cultural heritage: new formulations for the deacidification of cellulose-based artifacts. *Applied Physics A*, 114(3), 685–693. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-8172-7>
- Poole, C. P., y Owens, F. J.** (2007). *Introducción a la nanotecnología*. Reverté.
- Plossi-Zappala, M.** (1994). Il propionato di calcio nella deacidificazione e/o stabilizzazione della carta. *Cellulosa e carta*, 45(3), 53–58.
- Sequeira, S., Casanova, C., y Cabrita, E. J.** (2006). Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)₂ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of Cultural Heritage*, 7(4), 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2006.04.004>
- Sequeira, S. O., Laia, C. A. T., Phillips, A. J. L., Cabrita, E. J., y Macedo, M. F.** (2017). Clotrimazole and calcium hydroxide nanoparticles: A low toxicity antifungal alternative for paper conservation. *Journal of Cultural Heritage*, 24, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2016.12.004>
- Wang, H., Lu, G., Zhang, J., y Zheng, D.** (2013). Multifunctional nanocomposites for paper conservation. *Studies in conservation*, 58(1), 23–29. <https://doi.org/10.1179/2047058412Y.0000000038>
- Wójciak, A.** (2015). Washing, Spraying and Brushing. A Comparison of Paper Deacidification by Magnesium Hydroxide Nanoparticles. *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 36(1), 3–23. <https://doi.org/10.1515/res-2014-0010>
- Zervos, S.** (2015). *Natural and accelerated ageing of cellulose and paper*. https://www.academia.edu/66693219/Natural_and_accelerated_ageing_of_cellulose_and_paper
- Zervos, S., y Alexopoulou, I.** (2015). Paper conservation methods: a literature review. *Cellulose*, 22(5), 2859–2897. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0699-7>