LA NANOTECNOLOGÍA AL SERVICIO DE LA CONSERVACIÓN DE DOCUMENTOS. ¿ES POSIBLE?

Monika Pérez Flores Karamele Rodríguez Larragain Luz Elena Valencia Escárcega NanoForArt Papel México

Los avances de investigación que aquí se presentan son resultado de los primeros ocho meses del proyecto NanoForArt Papel México que se realiza en el Laboratorio de Conservación del Museo Nacional de Antropología (MNA). Dicho proyecto es posible gracias a la vinculación y gestión que realizaron en el año 2012 la doctora Diana Magaloni Kerpel del Instituto de Investigaciones Estéticas de la Universidad Nacional Autónoma de México y la doctora Laura Filloy Nadal del MNA con el doctor Piero Baglioni y el doctor Rodorico Giorgi del Centro de Investigación en Nanociencia y Coloides (CSGI) del Departamento de Química de la Universidad de Florencia (Figura 1).

La investigación se lleva a cabo en cuatro documentos del acervo del Archivo Histórico del MNA (AHMNA) y 24 documentos de descarte¹, todos ellos del siglo XX que son un reflejo de las problemáticas para la conservación de archivos con este tipo de acervos (Figura 2). El primer objetivo del proyecto es evaluar el método de aplicación y la eficacia de la desacidificación y ajuste de pH con nanopartículas de calcio y magnesio suspendidas en alcohol isopropílico (2-propanol). El segundo objetivo es evaluar el método de aplicación y la eficacia de las microemulsiones para la eliminación de adhesivos utilizados en reparaciones. Este grupo de 28 documentos fueron manufacturados con pulpa mecánica y tienen el pH ácido. Presentan gran cantidad y diversidad de tintas solubles en la mayoría de los solventes comúnmente utilizados en restauración de material gráfico sobre celulosa. El papel de los documentos es sumamente frágil y al manipularlo con frecuencia se rasga, aumentan sus fracturas y faltantes. Además están reparados con adhesivos y papeles comerciales, lo cual ha incrementado la rigidez en las zonas reparadas. Seleccionamos este material para tener una muestra representativa de los distintos tipos de documentos del acervo del AHMNA (Figura 3).

A los documentos y a las muestras les hemos realizado una serie de análisis antes de la aplicación de los materiales nanotecnológicos con el objetivo de conocerlos ampliamente. Basándonos en éstos resultados hemos tomado decisiones sustentadas y más acertadas para modificar las metodologías de aplicación y en un futuro cercano realizar esta intervención.

Mediciones de pH

Medimos el pH de los documentos y de las muestras para establecer si eran viables para la desacidificación y ajuste de pH. Las mediciones se realizaron según las normas TAPPI 529. Para

¹ De los documentos de descarte extrajimos pequeñas secciones para realizar los diversos análisis. De aquí en adelante nos referiremos a ellos como *muestras*.

ello se utilizó un pHímetro Thermo Scientific Orion 3 Star® con un electrodo Ross® de superficie plana. Se tomaron tres mediciones de pH en dos extremos y en el centro de los documentos para conocer si existían variaciones en el pH. En las muestras su tamaño determinó la cantidad de tomas realizadas.

Las mediciones se realizaron con tres tipos distintos de agua; destilada, bidestilada y deionizada, con el objetivo de conocer si existía alguna variación en las mediciones de pH.² Se registraron la temperatura y la HR para asegurarnos de que la temperatura estuviera entre 20°C ± 5°C debido a que las variaciones afectan las mediciones de pH. Se colocó una gota de agua en la zona en la que se realizó la medición y se dejó ahí por cinco minutos. A continuación se realizó la medición.

Después de analizar los documentos con diferentes tipos de agua podemos concluir que no existe una diferencia significativa pues la variación tiene un rango entre 0.06 – 0.39. La mayoría de los documentos presentan un pH entre 3.52 – 5.45 lo que los hace candidatos de desacidificación, únicamente las muestras 10 y 18 tienen un pH neutro. Estas mediciones iniciales las podremos comparar con las que haremos después de la aplicación de nanopartículas para corroborar así su efectividad.

Colorimetría

Para confirmar si habrá alguna variación en las características ópticas de los documentos después del ajuste de pH con nanopartículas y la limpieza de adhesivos mediante microemulsiones se realizó el estudio de colorimetría.

El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Conservación del MNA con la asesoría del químico Orlando Zapata Martínez de la Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía de Instituto Nacional de Antropología e Historia (ENCRyM / INAH) con el espectrómetro Konika Minolta CM2500d calibrado de acuerdo a los estándares internacionales. La información resultante está dada en los sistemas CIE L*a*b, L*C*h Munsell.

Identificación de fibras

Este análisis se realizó para ratificar que los documentos estuvieran constituidos por pulpa de madera como sus características macroscópicas y su temporalidad lo indican.

La identificación la realizaron las biólogas Gabriela Cruz Chagoyán e IraÍs Velasco en el laboratorio de biología de la ENCRyM / INAH. Se observaron las fibras en el microscopio y se identificaron estructuras características tanto de angiospermas como de gimnospermas.

Microfotografías y clasificación de tintas

Se realizaron para caracterizar las tintas y también funcionarán como testigos para verificar si existe algún cambio en las propiedades físicas y ópticas después de la aplicación de nanopartículas y microemulsiones. Este estudio se realizó en el Laboratorio de Química de la ENCRyM / INAH con la asesoría de los químicos Javier Vázquez y Luz López.

Se utilizaron dos microscopios, el estereoscópico Nikon SMZ 800 para los documentos cuyas dimensiones son 337 mm x 222 mm, todos analizados con el aumento 63X con luz reflejada. Mientras que las muestras se analizaron en el microscopio óptico Leica 200, con luz trasmitida y reflejada a 5X, 10X y 20X.

² Sugerido por Jana Kolar, directora e investigadora de Morana RTD, Slovenia

Gracias a los aumentos del microscopio logramos observar detalladamente el color, las características del trazo como grosor, textura; la huella característica del elemento de escritura o tipo de impresión; las particularidades de la tinta como la densidad, poder cubriente, el grado de penetración y saturación de las fibras (Figura 4). Sumando las características identificadas en la observación directa y el análisis de las microfotografías clasificamos a las tintas en doce grupos: 1) tinta azul y azul marino estampada por sellos; 2) tinta negra estampada por foliadora; 3) impresas con máquina mecánica por impresión directa color negra, impresas con papel carbón azul y morado, e impresas con máquina de escribir eléctrica color negra; 4) tinta negra de impresión; 5) tintas de impresión rojas y rosa; 6) tintas offset negra, gris, roja, verde; 7) tinta de seguridad verde; 8) plumón rojo; 9) crayón azul; 10) lápiz de grafito y de color rojo; 11) tinta azul de bolígrafo y 12) ferrogálicas. Además identificamos cinco grupos de materiales de escritura; 1) los pigmentos que se anclan en la red de fibras como el lápiz, lápiz de color, crayón y las impresas con máquina de escribir; 2) las de máquina de escribir eléctrica que es una película de tinta seca impresa por presión; 3) tinta de seguridad verde; 4) las tintas offset que están impresas sobre las cargas del papel couché; 5) el resto de las tintas están absorbidas por las fibras de manera parcial como en las tintas de impresión o total como las tintas estampadas con sellos (Figura 5).

Identificación de tintas

En las instalaciones del Instituto de Física de la UNAM por el doctor José Luis Ruvalcaba, se realizó con la técnica de Fluorescencia de Rayos X. Se identificó la composición de todas las tintas ferrogálicas presentes en los cuatro documentos. Las tintas del documento 1 están compuestas por cobre, cromo, magnecio, fierro, titanio y zinc. Las del documento 2 por fierro, titanio, silicio, cromo y potasio. Las del documento 3 por fierro, azufre y cromo. Las del documento 4 por fierro, azufre, cobre y zinc. La tinta verde de seguridad del documento 12 está compuesta por plomo, titanio y azufre. El resto de las tintas se analizó con la técnica RAMAN dicho estudio no arrojó información alguna.

Solubilidad de las tintas

Debido a la cantidad de tintas y anticipando la diversidad en su composición realizamos esta prueba de manera exhaustiva. Cabe aclarar que en estas pruebas se observarán dos fenómenos la disolución de las tintas y la dispersión de los pigmentos. Las pruebas se realizaron con dos métodos diferentes blotter y goteo. Con las pruebas de blotter se identificó si existía disolución evidenciada por rastros de tinta en el papel secante o si era causada por fricción, además se registró si se generaba un halo después de la prueba. Los solventes utilizados fueron agua, alcohol etílico, alcohol bencílico, acetona, acetato de amilo, acetato de etilo, xileno, thinner, 2-propanol, 2-pentanona, ciclohexano, Galden® Ls/215, Galden® HT 70. Estos últimos cinco propuestos por los investigadores del CSGI por su baja polaridad.

Las pruebas por goteo tuvieron como objetivo comparar variaciones en la solubilidad con respecto al método anterior. Estas pruebas sólo se realizaron en los documentos donde las tintas fueron solubles en Galden ® HT 70 y Galden ® Ls/215. De 31 pruebas realizadas 26 cambiaron de soluble a insoluble y cinco no tuvieron variación, lo cual indica que la solubilidad de las tintas y la dispersión de los pigmentos sí fue afectada por el contacto del papel secante, su poder de capilaridad y la fricción.

Los resultados se capturaron en tablas de Excel® y para su análisis se organizaron por tipo de tinta, lo cual nos permitió identificar si el comportamiento de la tinta es similar o no en los diferentes documentos. Para jerarquizar la solubilidad de las tintas se estableció un valor arbitrario del 0 al 100; siendo 0 completamente soluble y 100 insoluble.

Para conocer los rangos de solubilidad utilizamos dos criterios de análisis. 1) Para obtener el rango de solubilidad de cada uno de los doce grupos de tinta consideramos el número de pruebas realizadas en cada grupo con los 14 solventes. Ej. En el caso de las tintas rojas y rosas se hicieron 56 pruebas en total con todos los solventes, de las cuales 15 resultaron insolubles y 41 solubles. Lo que nos da como resultado un rango de solubilidad de 73 obtenido por medio de una regla de tres. 2) Para establecer el rango de solubilidad general de un solvente, consideramos un tipo de solvente sobre todos los grupos de tintas. Ej. En el caso del 2-propanol hicimos 116 pruebas sobre todas las tintas; 37 resultaron insolubles y 79 solubles. Por medio de una regla de tres obtuvimos que su rango de insolubilidad es 69. Con estos criterios obtuvimos el grado de solubilidad de los 12 grupos de tintas (Figura 6).

Como puede observarse 10 de los grupos tiene un alto grado de solubilidad entre 79 y 57. Las tintas ferrogálicas tienen un rango de solubilidad de 30 y sólo la tinta de seguridad verde tiene un rango de solubilidad de 0. Esto último se debe a su técnica de manufactura. La tinta esta hecha a base de metales pesados, principalmente plomo y zinc³ que se deposita con las fibras en húmedo sobre la marca de agua previamente realizada y se somete a succión para asegurar su fijado, logrando que la tinta se introduzca en las fibras. Posteriormente se vuelve a humedecer el papel y se le agregan una gran cantidad de encolantes.⁴

Los solventes que solubilizan menos las tintas fueron el Galden® HT 70 con un grado de solubilidad de 9; el Galden® Ls/ 215 con 10⁵; el cyclohexano con 49 y hasta el sexto lugar el 2-propanol con 69 (Figura 7).

Cabe destacar el gran intervalo entre los rangos de solubilidad de los dos Galden® con respecto al ciclohexano y de este con el 2-propanol que es el solvente en el cual están dispersas las nanopartículas. Debido al rango de solubilidad del 2-propanol hemos concluido que no podemos utilizarlo como medio de suspensión de las nanopartículas aplicado con brocha para procesos sobre nuestros documentos.

Para entender cuál es la característica que tienen en común los solventes con menor rango de solubilidad utilizamos el triángulo de Teas. Como puede verse el Galden® HT70, Galden Ls/215 y cyclohexano se encuentran en el lado derecho del triángulo. Esto quiere decir que los solventes menos polares son los que menos solubilizan las tintas (Figura 8).

Con estos resultados los investigadores del CSGI comenzaron a realizar pruebas para realizar dispersiones en ambos Galden y ciclohexano. Lograron crear un nuevo sistema nanopartículas de hidróxido de calcio dispersas en ciclohexano a 1g/Lt.

-

³ A partir del año 2000 las tintas están hechas a base de colorantes orgánicos por orden del Secretaría del Medio Ambiente.

⁴ Esteban Larragain González, Gerente general de Manufacturera de Papel Bidasoa S.A de C.V., comunicación oral, México D.F., abril 2013.

⁵ Deja una mancha que después de 24 horas desaparece.

Evaluación de métodos de aplicación de alcohol isopropílico y ciclohexano⁶

Al darnos cuenta de los altos grados de solubilidad de las tintas y de los resultados de las pruebas de solubilidad por goteo que nos indicaron que al modificar el contacto directo y la fricción se disminuye la disolución de las tintas y el arrastre de pigmento propusimos evaluar cinco métodos de aplicación para el alcohol isopropílico: nebulización por ambiente saturado, nebulización por contacto directo, mesa de succión, atomizador, brocha y blotter. Seleccionamos seis tipos de tintas, tinta azul impresa con sello de goma, tinta azul de bolígrafo, tinta offset roja, tinta offset negra, tinta de máquina de escribir directamente impresa y papel carbón impreso con máquina de escribir.

Al tratar de aplicar el ciclohexano por nebulización identificamos que por su alta volatilidad no permite ser nebulizado, por lo anterior la única manera de aplicación es con brocha.

Al observar las muestras podemos concluir que el método de aplicación por nebulización por ambiente saturado fue el que mejores resultados otorgó pues no hubo ni dispersión ni arrastre de la tinta (Figura 9). En segundo lugar encontramos la nebulización por aplicación directa, a 5 cm de la muestra, en donde la dispersión de la tinta fue mínima en 1 de los 6 casos, solo en el caso de la tinta azul de sellos (Figura 10). El tercer lugar lo obtuvo la mesa de succión, el cuarto la aspersión, el quinto la aplicación por brocha y en sexto lugar el blotter (Figura 11).

Con los resultados obtenidos podemos corroborar que al eliminar el contacto directo, al reducir la fuerza de capilaridad, al eliminar la fricción y al reducir el tamaño de la gota al momento de la aplicación del solvente el grado de disolución se reduce significativamente. Por lo que evaluaremos la efectividad de los dos métodos de aplicación por nebulización para aplicar las nanopartículas.

Aplicación de nanopartículas para ajuste de pH

Para evaluar el método de aplicación y observar el progreso del ajuste del pH seleccionamos de los documentos de descarte las siguientes muestras:

- 10 muestras de tintas para aplicar nanopartículas de hidróxido de calcio dispersas en 2propanol por nebulización;
- 10 muestras para aplicar nanopartículas de hidróxido de magnesio dispersas en 2-propanol por nebulización;
- 8 muestras para aplicar nanopartículas de hidróxido de calcio en 2-propanol por ambiente saturado;
- 10 muestras para aplicación de nanopartículas de hidróxido de calcio dispersas en ciclohexano.

Todas las dispersiones de nanopartículas se aplicaron a una concentración de 1g/Lt.

•

⁶ Decidimos utilizar el alcohol isopropílico y el ciclohexano sin nanopartículas debido a que nuestros recursos de nanopartículas son limitados.

Aplicación por ambiente saturado

En una pequeña vitrina de 37 x 15 x 12 cm nebulizamos las nanopartículas por 5 minutos. Los resultados se muestran a continuación (Figura 12).

Aplicación por nebulización

Realizamos la aplicación a 5 cm de distancia, entre la boquilla y la muestra, con lo cual evitamos la disolución y el arrastre de las tintas sobre el papel. Para asegurarnos que las muestras se impregnaran con la dispersión la aplicación se realizó durante 5-10 segundos por ambos lados. Para las muestras con los papeles más delgados y de menor tamaño la aplicación era de 5 segundos, para las muestras con papeles más gruesos y de mayor tamaño la aplicación fue de 10 segundos. Finalizada la aplicación las muestras se colocaron en una vitrina con silica gel calibrada al 60% para que mantuviera la humedad estable. Las muestras se dejaron en estas condiciones por 5 días para permitir la carbonatación de las nanopartículas. El registro de la temperatura y la humedad se realizó con un datalogger HOBO con lo cual corroboramos que la HR promedio fuera del 60%. Finalizado este tiempo se midió el pH. Este procedimiento se repitió las veces necesarias hasta alcanzar un pH promedio de 8. Los resultados se muestran a continuación (Figs. 13 y 14).

Aplicación por brocha

Aplicamos las nanopartículas con pincel de pelo fino. Las tintas permanecieron estables y el pH fue variando como se muestra en la tabla (Figura 15). Con base en estos resultados, identificamos que la aplicación con pincel de la suspensión de nanopartículas de calcio en ciclohexano tiene grandes ventajas con respecto a la aplicación por nebulización y por ambiente saturado ya que es más rápida y ninguna tinta se ve afectada negativamente, además la mayoría de las muestras después de tres aplicaciones en promedio el pH se aproxima al 8.

Pruebas con microemulsiones para la eliminación de adhesivos

Uno de los objetivos de aplicar las microemulsiones mediante el método diseñado para eliminar polímeros en pintura mural fue evaluar su efectividad y comparar la aplicación de este método con los utilizados con mayor frecuencia para restaurar documentos.

La importancia de estas pruebas recae en el número de documentos con reparaciones de nuestro archivo. De una muestra de 100 volúmenes el 75% de ellos tienen reparaciones en roturas con diferentes tipos de adhesivos y papeles comerciales que en la mayoría de los casos han endurecido la zona reparada causando más deterioros.

Seleccionamos cinco documentos de descarte que tuvieran adhesivos envejecidos, una hoja de papel industrial con cinta adhesiva (1988), una hoja de papel industrial cuadriculada con cinta adhesiva (1964), un papel *couché* con cinta adhesiva (2000), una hoja de papel industrial con fotografías pegadas con PVA (1960) y una caja de cartón con una cinta kraft engomada (1970).

Los investigadores del CSGI nos proporcionaron seis tipos de microemulsiones Microemulsión 1 MEB 111-L4, Microemulsión 2 L4 MEK/BuOH, Microemulsión 3 DEC, Microemulsión 4 MEK – XYL, Microemulsión 6 XYL – DN y Microemulsión 7 EAPC. Los métodos de aplicación que evaluamos fueron papeta de celulosa (diseñada para pintura

mural), papeta de caolín y papeta de atapulguita. La metodología utilizada fue aplicar las distintas papetas impregnadas con las microemulsiones por 45 minutos e inmediatamente

después aplicar las papetas de enjuague con agua destilada hasta que se evaporaba por completo (13 horas). Cuando el adhesivo se reactivó en grado mínimo se incrementó el tiempo de aplicación de la microemulsión (Figura 16). Los resultados con las papetas de celulosa y caolín fueron que no existe control de la dispersión de la microemulsión y del agua de enjuague, por lo que se forman grandes frentes de secado, además el caolín se inserta en las fibras del papel y se deben realizar varias sesiones de limpieza mecánica con brochuelo para eliminarlo, aunque se comprobó la eficacia de las microemulsiones para eliminar los restos de adhesivos no se puede hablar de la efectividad en estos métodos de aplicación. Debido a estas desventajas descartamos estos métodos de aplicación y resumimos en la figura 12 los resultados con papetas de atapulguita, las cuales demostraron más ventajas y dieron mejores resultados, sin embargo no es el método óptimo debido a la deformación, la abrasión y los halos que se generan en el papel (Figura 17).

En el mes de marzo del 2013 los investigadores del CSGI también nos proporcionaron tres tipos de geles H50, H58 y H65. El H50 es el de menor porosidad lo cual proporciona una liberación más lenta de la microemulsión; el H65 es el de mayor porosidad y su cualidad es que hay una liberación más rápida de la microemulsión; el H58 tiene una porosidad intermedia. Nuevamente realizamos pruebas en un documento de descarte con restos de adhesivos oxidados. La metodología de aplicación fue la siguiente. Se cargaron los geles con la M6 y M7 por 12 hrs. Se cortaron al tamaño del área a tratar, se eliminó el exceso de microemulsión con un papel filtro y se colocaron sobre la reparación. Se cubrieron con un Mylar y se les puso un vidrio delgado encima para asegurar el contacto el papel y evitar la evaporación de la microemulsión. La microemulsión se dejó actuar por 1:15 minutos. Se retiró el gel y se colocó un gel cargado con agua para eliminar los restos de la microemulsión.

Observamos que en comparación con los otros dos geles el H50 retenía la microemulsión en mayor medida y sólo formaba un minúsculo halo alrededor del área de prueba, además fue el que retiró mayor cantidad de adhesivo, la deformación del papel fue mínima, el gel no dejó residuos.

Aplicación de nanotecnología a documentos del AHMNA

Después de los resultados obtenidos comenzamos la restauración de los documentos 1 y 2 que tienen reparaciones en rasgaduras. En los documentos 3 y 4 realizamos la aplicación de las nanopartículas de calcio suspendidas en ciclohexano.

Eliminación de reparaciones

Las siete reparaciones del documento 1 abarcaban toda la orilla derecha del documento tanto en el recto como el verso del folio. El documento 2 solo presentaba un pequeño refuerzo en la esquina superior izquierda.

En los excedentes de adhesivo se realizaron micropruebas y se identificó que la M6 eliminaba más eficazmente los adhesivos de ambos documentos, por lo que se cargaron los geles con la M6 por 12 hrs. Se cortaron al tamaño del área a tratar, se eliminó el exceso de microemulsión con un papel filtro y se colocaron sobre la reparación. Se cubrió la zona con un Mylar y se les puso un peso encima para asegurar el contacto con el papel y evitar la evaporación de la microemulsión.

Con esta metodología se eliminaron las reparaciones del recto y del documento 1 con

los geles, los cuales actuaron por 30 minutos. Inmediatamente después se colocaron los geles cargados con agua los cuales eliminan los restos de microemulsión. Con lo anterior se logró eliminar los papeles de las reparaciones y se reblandeció completamente el adhesivo para terminar de eliminarlo con espátula. Las áreas dónde se localizan las tintas ferrogálicas se trataron con un gel de acetato de etilo por una hora en ciertas zonas y hasta por dos horas en otras. Debido a la gran cantidad de reparaciones que tenía la orilla desprendida y a los pequeños halos que los geles formaron aplicamos un gel con agua para homogeneizar el nivel de limpieza en el fragmento más angosto (Figura 18).

En el documento 2 se utilizó la metodología de aplicación ya descrita. Lo único que varió fue que la microemulsión se dejó actuar por una hora quince minutos. Transcurrido ese tiempo el adhesivo cambió a una coloración blanca, se hinchó y reblandeció lo que permitió eliminar el papel de la reparación y el del documento. Cabe aclarar que en los restos de adhesivo se podían observar una fina capa de fibras.

Aplicación de nanopartículas

Para poder realizar una comparación entre dos métodos de aplicación decidimos utilizar el documento 1 para inmersión; los documentos 2, 3 y 4 les aplicamos nanopartículas de calcio suspendidas en ciclohexano con pincel de pelo fino. Con ambos métodos todas las tintas permanecieron estables. (Figura 19) Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla de resultados de la aplicación en documentos del AHMNA (Figura 20)

Conclusiones

Al comparar los resultados por método de aplicación identificamos que:

- Con la aplicación por inmersión del documento 1 el pH cambia rápidamente, casi 3 puntos, a un pH 7 después de una aplicación.
- En segundo lugar de eficacia se encuentra la aplicación por pincel que después de 3 aplicaciones el pH varió 3.14 puntos en promedio.
- En tercer lugar está la aplicación por nebulización que requirió de 4 a 6 aplicaciones para llegar a un pH entre 7 y 8.
- Y en cuarto lugar está la aplicación por ambiente saturado que después de 5 aplicaciones el pH varió 0.98 en promedio.

Con lo anterior se demuestra que con la aplicación por inmersión y pincel se depositan un mayor número de nanopartículas que hacen que el pH se modifique en mayor grado en menos aplicaciones.

La aplicación por nebulización ayuda a que las tintas no se disuelvan y dispersen por las fibras del papel, pero debe mantenerse constante la distancia de 5 cm. Se debe utilizar un aparato semiindustrial para que la aplicación sea en menor tiempo y más extensiva.

Si comparamos la aplicación por nebulización de las nanopartículas de hidróxido de calcio y magnesio identificamos que:

- Las nanopartículas de calcio en 4 aplicaciones llegaron a un pH promedio de 7.65
- Las nanopartículas de magnesio en 4 aplicaciones llegaron a un pH promedio de 7.25
- Estos resultados evidencian que las nanopartículas de calcio y magnesio son igual de eficientes para modificar el pH.

El uso del gel H50 para la eliminación de los papeles y adhesivos en comparación de las papetas resultó ser mejor porque:

- es el método más controlado debido a que puedes estar observando el progreso del proceso en todo momento gracias a la transparencia de los geles.
- es un proceso muy limpio porque el gel no deja residuos al manipularlos ni al aplicarlos.
- se puede cortar el gel al tamaño de la zona a tratar.
- el gel retiene la microemulsión y evita su rápida evaporación.
- elimina los adhesivos que se encuentra entre la red de fibras del papel y limpia el papel en un paso.
- hincha los adhesivos de gran grosor con lo cual se pueden retirar con espátula.
- para las tintas sensibles al agua deben realizarse pruebas para su uso por que tanto las microemulsiones como los geles tienen una proporción de agua.

El análisis conjunto de las microfotografías con los resultados de la solubilidad nos permitió comprender de mejor manera el comportamiento de la solubilidad de las tintas y el arrastre de pigmentos.

En esta etapa de la investigación es importante resaltar que valoramos a cada documento como un bien cultural único e irrepetible por lo que cada uno de ellos debe de estudiarse y analizarse por separado. Es por ello que los análisis previos al tratamiento fueron minuciosos y requirieron gran inversión de tiempo.

- Creemos que todos los análisis previos que hemos realizado han sido indispensables para el mayor y mejor conocimiento de nuestros documentos y son el sustento para demostrar el grado de eficiencia de los nanomateriales.
- Antes de aceptar esta nueva tecnología en México tenemos la obligación de verificar y reportar los resultados a corto, mediano y largo plazo para cumplir éticamente con nuestro objetivo como conservadores que es preservar en las mejores condiciones los bienes culturales documentales.

Bibliografía

- Banik, G.; Brückle, I, Paper and Water. A guide for conservators, New York, Ed. Routledge, 2011
- Giorgi, R.; Bozzi, C.; Dei, L.; Gabbiani, C.; Ninham, B.W.; Baglioni, P. Nanoparticles of Mg(OH)₂: synthesis and application to paper conservation, Florencia, Langmuir 2005.
- Giorgi, r.; Dei, L.; Ceccato, M., Schettino, C.; Baglioni, P. Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: paper and canvas deacidification, Florencia, Langmuir 2002.
- Liers, J., Schwerdt, P., The Battelle Mass Deacidification Process Equipment and Technology. Restaurator, Denmark, Munksgaard, 1995.
- Muñoz, Salvador, La Restauración del Papel. Ed. Tecnos. 2010, 272 p.
- Norma ISO 6588, PDF documento facilitado por Jana Kolar, febrero 2013.
- Norma TAPPI 529, PDF documento facilitado por Jana Kolar, febrero 2013.
- Patiño Coll, M.; Pascual, E.; Ayala, I, Conservar y Restaurar Papel. Ed. Parramón, 2005.
- Poggi, G.; Giorgi, R.; Toccafondi, N.; Katzur, V.; Baglioni, P. Hydroxide nanoparticles for deacidification and concomitant inhibition of iron-gall ink corrosion of paper, Florencia, Langmuir 2010.

Información oral

- Marie Vander y Thalía Velasco. Conservadoras restauradoras del Taller de Conservación de Documentos Gráficos CNCPC, México, enero del 2013.
- Carolusa González. Maestra titular del Seminario Taller de Restauración de papel, ENCRyM, México, enero 2013.
- Esteban Larragain González, Gerente general de Manufacturera de Papel Bidasoa S.A de C.V., comunicación oral, México D.F., abril 2013.



Figura 1. Equipo de trabajo. Nanoforart / México

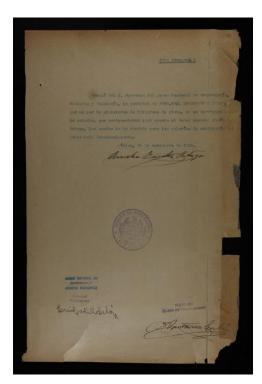


Figura 2. Documento 1 del AHMNA, 2013



Figura 3.
Documento de descarte (muestra),.
AHMNA, 2013

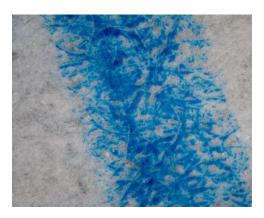


Figura 4. Crayón, 5X, Anclaje del crayón en la red de fibras. NanoForArt Papel- México, 2013



Figura 5. Sello azul AHMNA, 20X, Fibras impregnadas por tinta azul. NanoForArt Papel- México, 2013

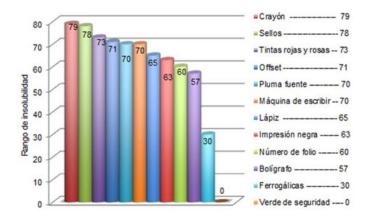


Figura 6. Gráfica de grados de solubilidad de las tintas. NanoForArt Papel- México, 2013

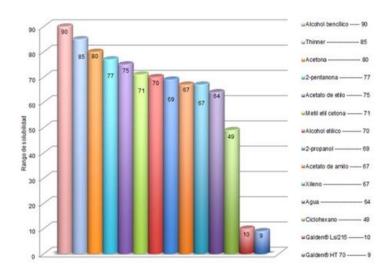


Figura 7. Gráfica del grado de solubilidad de solventes. NanoForArt Papel-México, 2013

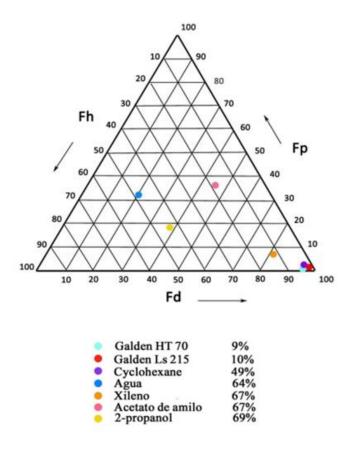


Figura 8.

Distribución de los 7 solventes que menos afectaron las tintas en el Triángulo de Teas.

NanoForArt Papel-México, 2013

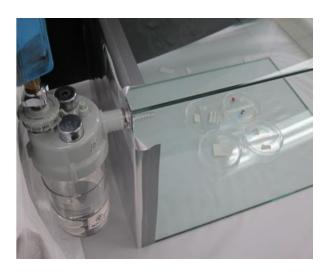


Figura 9. Aplicación por ambiente saturado. NanoForArt Papel-México, 2013



Figura 10. Aplicación directa por nebulización. NanoForArt Papel-México, 2013

Ink/ Different techniques apply	Brush	Spraying	Blotting paper	Suction table	Nebulization Method saturated environment.	Nebulization Direct application method.
Blue MNA- AH stamp	दक्ष	mal	MACK	Musec	OSEO MACIONAL ARTROPOLOGÍA O HISTORICO	esco Nacional Antropología O HISTORICO
	ARC	OGIA ICO	Tare po	de An	Real sample Document 25. Ink 3.	Real sample Document 25. Ink 3.
			-	TO N	Nacional nopología ISTORICO	Nacional nopología ISTORICO
	Real sample Document 5. Ink 2.	Real sample Document 27. Ink 5.	Real sample. Document 27, Ink 5.			

Figura 11 Tabla de resultados de la evaluación de los métodos de aplicación. NanoForArt Papel-México, 2013

Aplica	Aplicación por ambiente saturado										
	Ca (OH) ₂ 2 Propanol										
Doc.	Tinta	Prom. Inicial pH	Sept. 20	Sept. 25	Oct. 7	Oct. 14	Oct. 21	Diferencia entre pH inicial y final			
12	Sellos azules AH-MNA	5.1	5.19	5.47	5.5	5.78	5.93	0.83			
12	Tinta de bolígrafo/ tinta negra máquina escribir eléctrica	5.1	5.1	5.37	5.68	5.69	5.66	0.56			
11	Tinta de pluma fuente	4.74	4.72	5.18	5.31	5.47	5.52	0.78			
14	Tinta de impresión negra	4.83	4.91	5.26	6.05	5.48	5.45	1.07			
15	Tinta de papel carbon	4.49	5.77	6.29	5.19	6.09	5.68	1.19			
16	Tinta impresión negra	4.22	4.97	4.99	5.79	6.22	6.30	2.08			
17	Off set	4.57	5.63	5.92	5.42	5.74	5.92	1.35			
15	Número de folio	4.85	5.14	5.46	5.79	5.51	5.56	0.71			
12	Marcador	5.1	4.98	5.37	5.61	5.16	5.64	0.54			
15	Sellos morados AH-MNA	4.85	5.09	5.4	5.4	5.33	5.61	0.76			
Prome	Promedio de la diferencia de pH después de 5 aplicaciones										

Figura 12 Tabla de resultados de la aplicación por ambiente saturado. NanoForArt Papel-México, 2013

A 1°	Aplicación por nebulización									
	non por nebunzacion H) ₂ 2-Propanol	l								
Doc.	Tinta	Promedio Inicial pH	Sept.	Sept. 18	Sept. 25	Oct. 1°	Oct. 8	Oct. 21.	Diferencia entre pH inicial y final	
11	Sellos azules AH-MNA	4.74	5.91	6.98	7.29	7.35	7.39	8.22	3.48	
15	Tinta de bolígrafo	4.74	7.03	7.04	7.3	7.38	7.65	8.46	3.72	
13	Pluma fuente	5.14	7.13	7.17	7.12	7.03	7.96	7.82	2.68	
15	Logo INAH tinta roja	4.85	7.49	7.28	7.31	6.86	7.81	8.00	3.15	
11	Logo INAH tinta negra	4.83	6.07	7.13	7.14	7.09	7.82	8.06	3.23	
14	Tinta negra máquina de escribir eléctrica	4.83	6.82	6.95	7.23	7.26	7.94	8.26	3.43	
5	Tinta de papel carbón máquina escribir mecánica	4.49	6.97	7	7.25	7.33	7.99	8.14	3.65	
16	Tinta de impresión negra	4.22	6.43	7.66	7.65	7.53	7.71	8.08	3.86	
17	Offset	4.57	6.91	6.8	7.35	7.42	7.72	8.49	3.92	
15	Número de folio	4.85	7.22	7.22	7.39	7.26	7.77	8.25	3.37	
Promed	dio de la diferencia d	e pH después o	le 6 aplic	aciones				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	3.44	

Figura 13 Tabla de resultados de la aplicación por nebulización de hidróxido de magnesio. NanoForArt Papel-México, 2013

Aplicaci	Aplicación por nebulización									
-	Ca (OH) ₂ 2-Propanol									
Doc.	Tinta	Promedio Inicial pH	Sept. 30	Oct.	Oct. 14	Oct. 21	Diferencia entre pH inicial y final			
13	Sellos azules AH- MNA	5.14	5.34	5.70	6.42	8.18	3.04			
29	Sellos azules AH- MNA	4.65	5.1	5.58	6.62	7.03	2.38			
19	Tinta de bolígrafo	4.48	5.19	5.95	6.85	7.88	3.40			
13	Tinta de papel carbón	5.14	5.07	6.41	7.02	7.50	2.36			
11	Tinta negra máquina de escribir eléctrica	4.74	4.99	5.27	5.92	7.87	3.13			
17	Off set	4.57	4.56	5.65	6.17	7.50	2.93			
6	Tinta de impression negra	5.07	5.23	5.43	6.71	7.72	2.65			
15	Sello de impresión morada	4.85	5.32	5.49	6.71	7.57	2.72			
Promed	Promedio de la diferencia de pH después de 4 aplicaciones									

Figura 14 Tabla de resultados de la aplicación de hidróxido de calcio. NanoForArt Papel-México, 2013

	ción con brocha									
Ca (OI	Ca (OH) ₂ Ciclohexano									
Doc.	Tinta	Promedio Inicial pH	Sept.	Sept.	Sept.	Oct. 14	Diferencia entre pH inicial y final			
12	Sellos azules AH- MNA	4.65	6.18	7.1	8.46	-	3.81			
11	Tinta de bolígrafo	4.74	6.46	7.93	-	-	3.19			
14	Marcador	4.83	6.03	7.34	7.85	-	3.02			
15	Logo INAH tinta roja	4.85	6.03	7.76	8.56	-	3.71			
11	Logo INAH tinta negra	4.65	5.62	7.88	8.5	-	3.85			
14	Tinta negra máquina de escribir eléctrica	5.1	5.55	7.09	7.58	8.47	3.37			
5	Tinta de papel carbón máquina escribir mecánica	5.14	5.94	7.53	8.26	-	3.12			
17	Tinta de impresión negra	4.22	5.29	6.64	8.14	-	3.92			
17	Off Set	4.57	6	6.24	7.18	7.52	1.96			
15	Número de folio	5.1	5.85	6.95	7.86	-	2.76			
Prome	Promedio de la diferencia de pH después de ± 3 aplicaciones									

Figura 15 Tabla de resultados de la aplicación por brocha. NanoForArt Papel-México, 2013



Figura 16 Eliminación de adhesivos con microemulsiones. NanoForArt Papel-México, 2013

Muestra	Micro_ emulsion número	Tiempo de permanencia de la papeta con microemulsión	Halo generado por la papeta con agua (enjuague)	Restos de adhesivo en la papeta de microemulsión	Eliminación de adhesivo	Cambios negativos en el papel		
Documento de papel bond con cinta adhesiva	6 y 7	1 hora 30 minutos	Minimo	Poco	Pronunciado	Deformación mínima		
Documento con papel bond con fotos adheridas con PVA	1, 2 y 6	1 hora 30 minutos	Regular	No se observan	Reblandeció el adhesivo	Al eliminar el adhesivo mecánicamente se desprendió una capa de papel tanto del documento como de la foto		
Documento de papel	1, 5 y 7	1 hora 30 minutos	Minimo	No se observan	Mínimo	Inexistente		
couché con cinta adhesiva	Observaciones: En este documento cuando la papeta fue de celulosa la eliminación de adhesivo fue pronunciada, pero los cambios negativos del papel fueron deformación pronunciada y se eliminó el acabado lustroso característico de este papel.							
Documento de papel bond cuadriculad o con cinta adhesiva	6 y 7	1 hora 30 minutos	Regular	No se observan	Regular	Deformación mínima y se elimina la cuadrícula del papel.		
Papel corrugado	1, 2, 3, 4, 6 y 7	1 hora 30 minutos	Mínimo	No se observan	Inexistente	Deformación mínima		
con cinta kraft engomada	Observacio	nes: Estas microem	ulsiones no tuvier	on ningún efecto en e	l adhesivo.			

Figura 17 Tabla comparativa de resultados de evaluación de microemulsiones. NanoForArt Papel-México, 2013.



Figura 18 Eliminación de reparaciones del documento 1. NanoForArt Papel-México, 2013



Figura 19 Aplicación con pincel en el documento 4. NanoForArt Papel-México, 2013

Ca (O	H) ₂ 2 Ciclohexan	0						
Aplica	ción con brocha							
Doc.	Fecha del documento	Promedio inicial del pH	1a.Aplicación Ca (OH) ₂ pH	2a. Aplicación Ca (OH) ₂ pH	3a. Aplicación Ca(OH) ₂ pH	Diferencia entre pH inicial y final		
			Oct 7	Oct. 14	Oct. 21			
1	1918	4.4	-	-	7.03	2.63		
Prome	Promedio de la diferencia de pH después de 1 aplicación							
2	1918	4.41	-	6.06	7.34	2.93		
3	1919	4.53	5.93	6.29	7.79	3.26		
4	1919	4.49	5.72	7.30	7.72	3.23		
Prome	Promedio de la diferencia de pH después de 3 aplicaciones							

^{*} La aplicación de nanopartículas de los documentos 1 y 2 comenzó después debido que era necesaria la eliminación total de reparaciones para poder iniciar el proceso

Figura 20 Tabla de resultados de la aplicación en documentos del AHMNA. NanoForArt Papel-México, 2013