

243



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS PARA
EL BLANQUEO DE DOCUMENTOS ANTIGUOS MEDIANTE
LA TECNICA DE INMERSION CON HIPOCLORITO
DE SODIO**

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A

NICOLAS GUTIERREZ ZEPEDA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1994



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA :

PRESIDENTE PROF: JOSE MA. GARCIA SAIZ
VOCAL PROF: HELIO FLORES RAMIREZ
SECRETARIO PROF: JOSE LUIS GALVAN MADRID
1er. PROF: JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET
2do. PROF: FERNANDO LEON CEDEÑO



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

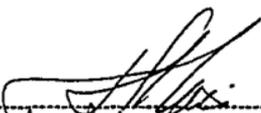
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

**CENTRO DE ESTUDIOS SOBRE LA UNIVERSIDAD
Sección de Conservación y Restauración**

Y

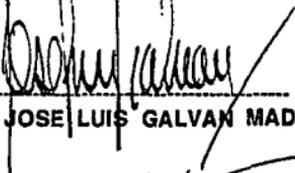
**FACULTAD DE QUIMICA
Departamento de Química Orgánica**

ASESOR



Dr. HELIO FLORES RAMIREZ

ASESOR TECNICO



Dr. JOSE LUIS GALVAN MADRID

SUSTENTANTE



NICOLAS GUTIERREZ ZEPEDA

AGRADECIMIENTOS

A la memoria de mis padres, de mi hermana Margarita, y a los compañeros de la generación 81 que nos precedieron en el camino.

Para mis hermanos por su apoyo.

A los compañeros y amigos de la generación que hicieron agradable nuestra permanencia en la facultad.

A la Facultad de Química por la formación recibida.

A los doctores Hello Flores y José Luis Galván, por el tiempo y conocimientos brindados en la realización del presente trabajo.

A la Q.I Consuelo Sandoval y Sara Suárez, por el apoyo recibido en el perfeccionamiento de los métodos utilizados en nuestros trabajos.

A la licenciada Renate Marsiske por el interés mostrado en la realización de la tesis cuando estuvo al frente de la Secretaría Académica del C.E.S.U.

A los I. Qs. Juan Manuel Castañeda y Enrique Paéz, por sus acertados comentarios y observaciones.

A la Cons. María Cristina Hernández Brito, por su profesionalismo y ejemplar labor en la restauración del patrimonio cultural.

A la Antrop. Guadalupe Escamilla Hurtado, por las palabras de aliento en los tiempos difíciles.

a Caty, por estar a mi lado.

INDICE

INTRODUCCION Y OBJETIVOS		1
CAPITULO I	HISTORIA DEL PAPEL Historia del papel en el mundo Historia del papel en México	3
CAPITULO II	MANUFACTURA DEL PAPEL Manufactura de papel antiguo Características del papel Identificación del papel antiguo Manufactura del papel en la actualidad Identificación del papel actual	8
CAPITULO III	GENERALIDADES SOBRE LA CELULOSA Estructura de la celulosa Reacciones degradantes de la celulosa	12
CAPITULO IV	LA CONSERVACION Y RESTAURACION DE DOCUMENTOS Y OBRAS GRAFICAS Clasificación de deterioros de acuerdo a su naturaleza	15
CAPITULO V	METODOS DE BLANQUEO QUIMICO PARA DOCUMENTOS IMPRESOS Y OBRAS GRAFICAS Métodos de blanqueo	22
CAPITULO VI	BLANQUEO CON HIPOCLORITO DE SODIO Características del hipoclorito Preparación de las muestras Sustancias empleadas y método de blanqueo Desarrollo experimental Propiedades medidas Reconversión del color en los documentos blanqueados Peso molecular	25
CAPITULO VII	RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES MEDIDAS (densidad óptica, pH, resistencia a la tensión, peso molecular, relación peso-área, reversión	40

del color en el papel blanqueado y envejecido artificialmente)

CAPITULO VIII	ANALISIS DE RESULTADOS	45
	Blanqueo sin consolidar y propiedades medidas	
	Blanqueo y consolidación y propiedades medidas	
CONCLUSIONES		53
BIBLIOGRAFIA		55

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Recientemente la conservación y restauración del patrimonio artístico y cultural ha tomado en nuestro país un nuevo valor, al considerar los bienes culturales como muestras palpables de una cultura que se ha generado durante siglos y que es necesario preservar. Actualmente, se incrementa el número de instituciones y profesionistas preocupados que actúan preservando y mejorando las condiciones en las que se encuentran una enorme cantidad de obras de arte, libros, documentos, etcétera, que se están deteriorando y en algunos casos perdiendo.

La Universidad Nacional tiene bajo su custodia una gran variedad de bienes culturales, muchos de ellos únicos y de enorme importancia que es necesario conservar como fuentes de información y de conocimiento. Por estas razones, el Centro de Estudios sobre la Universidad, a través de su Sección de Conservación y Restauración del Archivo Histórico de la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Química, por medio del Centro de Evaluación y Caracterización de Materiales empleados en Restauración, iniciaron una serie de trabajos experimentales con el objetivo de evaluar de manera formal y científica algunos de los procesos que se realizan en la restauración de documentos impresos y obra gráfica. Si bien es cierto que existe abundante información en revistas internacionales especializadas sobre este tipo de prácticas, en nuestro país se carece de trabajos de investigación al respecto.

Las obras gráficas y libros impresos sufren procesos de deterioros causados por un conjunto de factores que disminuyen su integridad y la expresión estética de estos materiales.

Existen diferentes técnicas de apoyo a los procesos restauración, destacando el blanqueo químico por su efecto visual sobre el papel al eliminar factores cromáticos que alteran las obras. Este proceso se ha realizado durante décadas levantando discusiones y controversias entre los restauradores por su aplicación. Por tal motivo algunos investigadores han realizado esfuerzos para determinar el daño y el efecto sobre la celulosa cuando se somete a este proceso. El blanqueo químico emplea un conjunto de sustancias oxidantes, algunas de ellas descartadas al comprobarse su efecto adverso sobre la celulosa en el momento o después de algún tiempo de haberse aplicado, otras se siguen utilizando hasta nuestros días, pero de manera discreta y sin control en los distintos parámetros que se involucran en su aplicación, además, frecuentemente el blanqueo del papel se mide de manera subjetiva o meramente apreciativa.

De los diversos métodos de aplicación del blanqueo que existen en la actualidad, se han tomado como referencia los trabajos realizados en el extranjero, en estos, el control de los distintos parámetros se establecen en condiciones óptimas de equipo, materiales y apoyados en una larga tradición en trabajos de investigación. Sin embargo, en nuestro país los distintos talleres y laboratorios de restauración de papel carecen de infraestructura y recursos necesarios para llevarlos a cabo de manera objetiva y eficaz.

A partir de estas condiciones, se obtuvo la información para establecer los motivos que tienen los restauradores para utilizar el blanqueo químico como proceso auxiliar en la restauración. La información recabada fue en el sentido que el blanqueo elimina el amarilleo presente en el papel causando un gran daño a la celulosa, pero desconocen el control de los parámetros involucrados (concentración de hipoclorito de sodio, tiempo y temperatura), en qué casos se debe o no proceder y las condiciones en las que puede ser utilizado con seguridad.

La práctica del blanqueo se realiza cada vez menos a nivel mundial, sin embargo, en algunas naciones como Italia, Inglaterra y España, se sigue aplicando de tal forma que algunos investigadores recomiendan su empleo en los casos en lo que este se requiera.

El presente trabajo tiene como objetivos establecer

- 1.- Las condiciones en las que las variables involucradas de concentración de hipoclorito de sodio, tiempo de inmersión y temperatura de exposición causen el menor deterioro al papel y la blancura obtenida sea adecuada para la obra y satisfactoria para el restaurador.
- 2.- Que los cambios en la obtención de blancura del papel puedan registrarse mediante lecturas realizadas con un densitómetro que permita determinar la obtención de este parámetro.
- 3.- Que los resultados que se obtengan sean representativos de las condiciones en las que comúnmente se realiza el proceso de blanqueo en los talleres de restauración.

Las hojas de papel en el que se realizaron todos los ensayos fueron fabricadas en el siglo XVIII -sin texto-, seleccionadas por las propiedades de sus fibras (tamaño y resistencia de la fibra), y por no contener componentes adicionales que dificulten la evaluación de algunas propiedades. Cada hoja fue cortada en secciones horizontales y se les determinó su densidad óptica, pH, resistencia a la tensión y peso; posteriormente se sometió a distintas condiciones de blanqueo con hipoclorito de sodio, donde se varió la temperatura, tiempo y concentración. Finalmente, se volvió a evaluar adicionando la del peso molecular viscosimétrico para las muestras blanqueadas y sin consolidar con el objetivo de conocer la disminución de esta propiedad y su efecto sobre las propiedades físicas y ópticas del papel.

Este trabajo pretende contribuir de manera modesta al inicio de una serie de investigaciones que permitan evaluar en forma científica, las técnicas empleadas en la restauración de papel, y mostrar a los futuros profesionistas de la química que la investigación en la restauración de bienes culturales es también un campo de aplicación de esta disciplina.

CAPITULO I.

Historia del papel en el mundo.

En China, hacia el año 105 a.C., el papel se comenzó a elaborar con la corteza del árbol de la morera y éste proceso enseñaron a los árabes varios siglos después. Al parecer, el proceso tradicional de fabricación del papel empleaba fibras de bambú, en el que este material era sumergido en lodo por varias semanas; luego era cortado y machacado en un mortero de piedra. El proceso de recombinar las fibrillas para formar la hoja, es esencialmente el mismo que aún hoy día se practica en la manufactura del papel "hecho a mano", o sea: las fibras se mantienen en una suspensión acuosa, en la cual se introduce un marco provisto de tejido de bambú o de algún otro material, que permita el drenaje del agua, reteniendo las fibras. La hoja así formada se seca al sol. Este proceso se mantuvo sin alteraciones sustanciales hasta el siglo VI. Swewn Hedin y Aurel Stein encontraron, en 1901 y 1907, respectivamente, en el Turquestán Chino, cerca de la gran muralla, una considerable cantidad de papeles que el clima seco del desierto había preservado, cuya elaboración debió ser anterior al año 150 de nuestra era. Las investigaciones macroscópicas revelaron, que los chinos emplearon las fibras del ramio, del lino, del cáñamo, así como las liberianas de la morera.

El secreto de la elaboración del papel fue divulgado por prisioneros chinos en la ciudad de Samarkanda, en Asia, cuando fue tomada por los árabes. Estos se encargaron de divulgar el proceso por todo el imperio, que se extendió desde el Asia central hasta España, cruzando todo el mar mediterráneo. Este imperio, más que árabe, era musulmán, unificado por la religión escrita en el Corán. Imprimir el Corán fue un aliciente para desarrollar la elaboración de papel.

En el siglo XI se establece la primera fábrica de papel en Europa, en Játiva (hoy San Felipe de Valencia, España). Los musulmanes sólo hacen una modificación importante al proceso; en lugar de fibras vegetales comienzan a emplear pulpa obtenida a partir del trapo de lino.

Los musulmanes son expulsados de España hacia 1492, pero su herencia constituyó, entre muchas otras cosas, la divulgación del proceso de elaboración del papel. Desde el siglo XII, en España, Francia, los Países Bajos e Italia se comienza a fabricar y a usar el papel elaborado con pulpa de trapo. Los alemanes forman su primera fábrica de papel en 1336. Hacia 1450, con la invención de los tipos móviles, por el alemán Gutemberg, se impulsa la industria del papel y desde entonces ambas se desarrollan paralelamente: producción de más variados tipos de papel y mejores y más evolucionadas técnicas de impresión. Pero este proceso no corre a la misma velocidad. La técnica de elaboración del papel no cambió desde que los chinos ponían a remojar las fibras de bambú. No es sino con la revolución industrial, ese gran proceso de desarrollo tecnológico, que la industria del papel pasa del plano artesanal al industrial. En el año de 1799, el mecánico Louis Robert obtiene una patente por una máquina para elaborar papel, que el inglés Donkin utiliza para la construcción de la primera capaz de fabricarlo en forma continua y que los hermanos Fourdrinier ponen en operación en 1804, siendo ésta el prototipo de las que hoy

llevan su nombre. La posibilidad de producir papel en mayores cantidades colocó a la industria ante el serio problema de obtener la materia prima, ya que hasta entonces se empleaban desperdicios textiles y trapos que no satisfacían el mercado. Alrededor de 1800, Mattihias Koops logró elaborar pulpa partiendo de paja, cuyo contenido de lignina es de un 16 %, por medio de cocción en soluciones diluidas de cal. El tejedor Keller, de Sajonia, concibe, en 1844, la idea de producir un nuevo material derivado de la desfibración mecánica de la madera en un molino ideado por él. Por falta de medios económicos, no pudo aprovechar este invento, correspondiéndole al constructor de máquinas Volter el haber desarrollado la posibilidad, de introducir la madera como nueva materia prima. El invento de Keller -la pasta mecánica de madera-, sin la cual no se puede concebir la fabricación de papel para periódicos, revistas y libros tenía una limitación: no podía impartirle por sí sola, la resistencia necesaria al papel, y se requirieron de algunas décadas más para encontrar una solución a este problema. Mediante procesos químicos se lograron separar los componentes incrustantes como la lignina, de la que la madera contiene un 20 y un 30 %, siendo Burgess y Watt quienes en 1851 desarrollaron el proceso de la sosa.

Al químico alemán Alejandro Mtsscherlich le corresponde el haber hecho las investigaciones básicas que fructificaron en 1874, cuando produjo por primera vez la celulosa al sulfito (ácido); C.F. Dahl, de Danzing, Alemania, logra en 1884 una patente por el proceso al sulfato (alcalino), comúnmente conocido como el proceso Kraft, que en alemán significa fuerza o resistencia, por la característica que la fibra le imparte al papel.

Los tres procesos básicos, de que se ha hecho mención, colocaron a la industria papelera en posibilidades de extenderse, puesto que ya contaba con vastas fuentes de abastecimiento de materia prima, o sea los bosques, que afortunadamente son un recurso natural renovable. Las fibras textiles que aún retienen una relativa importancia en la elaboración de papeles finos, se vieron desplazadas, casi en su totalidad por las de la madera.

Hace pocos años, también el bagazo de caña adquirió importancia como materia prima, especialmente en países que tienen escasez de madera; aunque no es posible prescindir de ella en su totalidad, debido a las características de la fibra del bagazo.¹

Historia del papel en México.

Nuestros antepasados indígenas conocían ya algunos procedimientos rudimentarios para la elaboración del papel, estos procedimientos continúan empleándose en algunas regiones del país con fines culturales y religiosos, pero no precisamente como objeto de escritura, ellos obtenían pasta celulósica principalmente de un arbusto llamado *amatl*, agregándole resina para darle cierta consistencia. Se cortaba la corteza, se maceraba durante uno o varios días para ablandarla, se lavaba, se cortaban las fibras y se entremezclaban, posteriormente se colocaban al sol para secarlo.¹

En América, y más específicamente en México, la fabricación de papel fue desarrollada a partir de fibras de agaves, higueras y palmas, mediante un proceso mecanoquímico, y fue conocido antes que en Europa. En el año 500 a.C. ya se elaboraban este tipo de papeles, y su producción estuvo circunscrita al centro y sureste del país.²

Sobre el papel y por medio de la escritura figurativa y simbólica registraban los acontecimientos cronológicos, astrológicos, astronómicos, genealógicos, fiscales y todo aquello de importancia histórica. Algunos manuscritos se hacían en rollos, otros en forma plegadiza a manera de biombo, de modo que estos tenían la apariencia de libros europeos.

Se Carece de noticias exactas de cuándo los mayas principiaron a elaborar papel que llamaban **huun** y muy poco se sabe acerca de la fecha en que este material **amatl** para los aztecas y **ziranda** para los tarascos, comenzó a usarse entre los pueblos que habitaron la parte meridional de México. Mucha gente debió haberse ocupado en la manufactura del papel que se empleó para satisfacer múltiples y variados usos. Fue objeto de tributo anual y semestralmente, a los reinos de México, Texcoco y Tlacopan, también se permutó y vendió en los mercados.

Cronistas como Landa, Motolinia, López de Gómara, Francisco Hernández, Pedro Mártir y el caballero Boturini, relatan que para la elaboración del papel, los mayas y los mexicanos utilizaron diversas fibras como: cierta delgada hoja interior de los árboles que se cría debajo de la corteza superior; de las raíces de un árbol; de árboles que se llaman **amatl** ; del **amaquahuitl** que es árbol del papel; del **metl** (maguey); de la palma y, finalmente hacían uso del llamado papel "de gusano", que es el tejido que forma la **Eucheria socialis** para elaborar su capullo, especialmente en el madroño (**Arbustus jalepensis**).

Daban a las hojas de papel un acabado que consistía en alisar las superficies mediante un artefacto de barro o de piedra, similar a una plancha, o bien aplicar una delgada capa mineral , a que Landa se refiere como "... lustre blanco un betun o unto fuerte que se supone ser yeso o alguna materia parecida", con objeto de hacerlos susceptibles de recibir las escrituras y dibujos. Según la relación de Tepuztlán , 1580 añadían a las fibras un aderezo que preparan del amatzauhtli (amatl-papel, tzauhtli-gluten) o sea del Epidendrorum pastoris (orchídea), respecto al **Tzauhtli**, Hernández dice que su raíz es húmeda y glutinosa - se prepara con ella un gluten excelente y muy tenaz-, que cortado en trozos, secado al sol y molido, sirve para preparar un mucflago que usaban los pintores para adherir más firmemente los colores.¹

La conquista hispánica trajo a estos pueblos los adelantos peninsulares, entre otros el inapreciable de la imprenta, siendo México el primero en disfrutar de este beneficio en el año de 1539, estableciéndose así la primera en América. A tal fin, las

importaciones se hicieron de rigor quedando la manufactura de papel indígena relegada a pequeños poblados.³

En la época colonial debido a la precaria existencia que tuvo la elaboración del papel, los métodos de fabricación también fueron rudimentarios por lo que la principal materia prima la consistían los trapos que eran clasificados de acuerdo a su calidad, color y desmenuzados a mano. Más tarde con máquinas cortadoras sencillas se sometían a un proceso de maceración que duraba de 5 a 30 días, excepto los de lino en los que era suficiente una cocción con lejía de potasa. Posteriormente se iba desmenuzando en el molino de mazos, produciendo una pasta con la cual se formaría la hoja de papel.⁵

El primer molino de papel en la Nueva España, se instaló en 1580 en Culhuacán que nunca funcionó porque en este protectorado Español no existía la manufactura de lino, que era el material básico para la elaboración del papel. Además de que España no permitía el desarrollo industrial de sus colonias. Bajo estas circunstancias no se aprovechó la posibilidad que ofrecía el papel mexicano, de manera que la mayoría provenía de la península Ibérica y de los Países Bajos, por lo que la administración colonial continuó viviendo una escasez crónica de papel al no alcanzar a cubrir las necesidades de la Nueva España.⁴

En 1640 se establece el uso del "papel sellado", un papel aprobado por el gobierno de la Nueva España, sin el cual no podía realizarse ninguna escritura, ni instrumento público, por lo que se prohibía a toda persona hacer o vender cualquier tipo de papel, sin tener licencia para ello.⁵

Todo esto hizo resentir la economía del país y el costo del producto se encareció, provocándose una crisis papelera que terminó por ocasionar el saqueo de las bibliotecas, con el fin de obtener y distribuir este papel a tiendas, panaderías, coheteros, etcétera., que tanta falta les hacía. Por eso entonces el material usado para la fabricación del papel fueron los desperdicios de trapos, pero alrededor del siglo XVIII se produjo una escasez de estos, haciendo que la atención se dedicara a nuevos ensayos para producir el papel del tronco de los árboles.⁴⁻⁵

En la Nueva España se comienza a elaborar papel en forma permanente en 1740, sin lograr la autosuficiencia. En los inicios del siglo XVIII se empezó a usar la pila holandesa para poder desmenuzar las fibras de trapos, substituyendo al molino de mazos. Con la independencia, no más papel llegó de España, e Inglaterra paró temporalmente el suministro de laca. En 1822 en Puebla es colocada una fábrica de papel, y dos años más tarde con equipo de los E. U. José Manuel Zozaya y Bermudez Brougt, colocan otra fábrica en las afueras de la ciudad de México.⁴

En los comienzos del siglo XIX la manufactura del papel se empieza a mecanizar y se

substituye la pasta de trapo por la de madera desfibrada y surgen diferentes métodos para poder separar la celulosa de sus impurezas. Esta separación se logró a mitad del siglo XIX en Europa desintegrando la madera con solución de bisulfito de calcio, bajo presión de vapor, y recibió el nombre de lejado al sulfito. Posteriormente se obtuvo la celulosa de paja y de madera sobre base alcalina con sosa; en Francia, de estos dos sistemas, resultó más tarde el procedimiento al sulfato, cuyas técnicas serían posteriormente introducidas al país para la producción del papel.⁵

CAPITULO II.

Manufactura del papel.

Debido a las características que le imparte la manufactura al papel con los cuales son formado los documentos y por los diversos adelantos que se tienen en la actualidad, es posible elaborar una gran variedad de papeles que cuenta con una gama de compuestos de adición. Bajo estas circunstancias, se ha procedido a clasificar el papel en dos tipos: con base en la elaboración de la pasta celulósica de documentos antiguos manufacturados rústicamente en años anteriores a 1900 y los actuales elaborados por procesos mecánicos fabricados desde la postrimeria del siglo XIX hasta nuestros días, en relación a que estos fueron obtenidos por procesos químicos más complejos, de forma continua y con una gran variedad de sustancias adicionales.

Manufactura del papel antiguo.

En la antigüedad, la laboración de la hoja se realizaba sobre marcos de rejillas de metal transversales despegadas a distancias iguales. De acuerdo a la distancia y al espesor de los alambres tensados resultaba la calidad del papel, ya sea delgado o grueso. Hasta mediados del siglo XVIII los papeleros trabajaban con estas formas a mano; como entonces se exigía una superficie lisa y uniforme, se permitió sustituir las formas anteriores por textiles. Las marcas de agua se cosían por medio de un alambre sobre la forma, luego se introducía dentro de la pasta quedando menos pasta en los puntos de relieve. La hoja ya formada se apretaba sobre un fieltro, para desprenderla, más tarde se apretaba aparte. El encolado del papel generalmente era superficial y la cola se obtenía de desperdicios animales. Las hojas se pasaban por la cola líquida exprimiéndoles el sobrante para luego secarlas y tenderlas, a las hojas de escribir se les daba un nuevo encolado con una solución débil de cola clarificada con alumbre, después de secado se efectuaba el satinado frotando cada hoja a mano con una piedra satinadora pulida. Posteriormente el papel era clasificado, las hojas se separaban y se contaban: 24 hojas de papel para escribir y 25 hojas para impresión formaban una "mano" de papel, plegada al centro, 20 "manos" formaban una "rezma" y 10 "rezmas" pasaban a formar parte de lo que denominaban "bola" y se expendían.⁴⁻⁵

Características del papel.

Las fibras con las que se elaboraron los documentos de los años anteriores al siglo XX y que deben ser restaurados, generalmente fueron producidos de las siguientes materias primas para obtener el papel: lino, cañamo, algodón, seda, esparto, madera, madera molida y combinaciones de estos. Muchos de los papeles elaborados en la antigüedad poseen las llamadas filigranas o marcas de agua, estas se utilizaban para diferenciarlos, debido a la igualdad de la técnica y de la pasta en la fabricación del papel europeo, especialmente del Español y del Francés, empleados en la colonia. Los fabricantes se vieron en la necesidad de diferenciar su papel, por lo que se usaron marcas y contraseñas, las cuales podían ser escudos, coronas, iniciales y rúbricas, éstas eran tejidas sobre los hilos metálicos que atravesaban el bastidor tanto horizontal como verticalmente y sobre los cuales se depositaba la celulosa para

formar la hoja quedando los hilos con menor cantidad de pasta, de tal forma que la figura era transparente, por eso recibieron el nombre de marcas de agua, marcas transparentes o bien el de filigranas.⁴⁻⁵

Identificación del papel antiguo.

Existen pruebas que los restauradores emplean para conocer y poner en evidencia la edad de un documento: con los escritos, tipo de letra, marca de agua, sellos, etcétera, que pueda dar lugar a una identificación rápida. Existen también pruebas físicas y químicas. De estas últimas las que se le pueden hacer a un documento están las siguientes: Identificación del origen y tamaño de las fibras por diferenciación al ser teñidas y observadas al microscopio, determinación de encolados, resinas, almidones, sales de zinc y todas las sustancias de relleno, determinaciones de pH, de la acidez o alcalinidad en el papel, de la cantidad de pasta mecánica, etc.⁵

Manufactura del papel en la actualidad.

En la actualidad la madera es la fuente preferida en la industria del papel. La creación de métodos adecuados para la preparación de pulpa obtenida de madera, tanto por procedimientos mecánicos como químicos, surgió a finales del siglo XIX y con dichos métodos se abrió camino para el rápido crecimiento y diversificación de la industria del papel durante el siglo XX. Entre la razones que han llevado al uso de la madera están las siguientes:

- a) disponibilidad relativamente amplia.
- b) bajo costo.
- c) comodidad de manejo y almacenamiento.
- d) contenido de pulpa de alta calidad.
- e) variedad en propiedades de la fibra.

En virtud del gran número de tipos de papel que se producen sería muy extenso hacer referencia a cada uno de ellos. Sin embargo de, manera general se puede decir que la manufactura del papel comprende operaciones esencialmente mecánicas, las que se basan en la tendencia de las fibras celulósicas en suspensión acuosa a unirse entre si cuando se secan, por tanto, las propiedades de los productos terminales dependerá de las propiedades de las pulpas utilizadas en su manufactura.⁶

El proceso de elaboración se lleva a cabo en tres grandes áreas: la primera se refiere a la preparación de las pastas, mientras que la segunda atañe a la formación del papel y la tercera que corresponde al secado. La elaboración del papel cambió considerablemente con la introducción de las máquinas al proceso productivo y facilitó la obtención de éste, haciéndolo práctico y rápido a diferencia del que se hacía en los siglos anteriores de forma lenta y manual.⁷

En la actualidad los métodos de obtención de la pasta celulósica son muy variados. Se clasifican en cinco grandes grupos en base a su rendimiento.⁶

1.- Mecánicos.

Estos métodos generalmente emplean astillas y tocones, que son molidos, convirtiéndolos en fibras con las que se obtiene la pulpa de pasta mecánica, esta contiene prácticamente la lignina original de la madera, con este procedimiento las fracciones se encuentran como grupos y fragmentos de fibras por lo que se proporciona un rendimiento de pulpa del 90 al 95 %. Ejemplos de estos métodos los llamados procesos por madera molida, fría y caliente, refinador mecánico (RMP), masonite, asplund y proceso termomecánico (TMP).⁶

2.- Químico mecánico y químico termomecánico.

Estos métodos emplean un pretratamiento de la madera a fin de disminuir las necesidades de energía utilizada durante el proceso mecánico de desfibrado, tratándolos con diversos productos como bisulfitos (de sodio, calcio y magnesio), sosa caústica, etc., cuando se somete la madera a este tratamiento se forman ácidos orgánicos solubles y se produce alguna despolimerización de la celulosa, pero el efecto principal consiste en un ablandamiento o acción disolvente parcial de la lignina de la madera, lo que hace que esta se separe en fibras con mayor facilidad. El resultado es una pulpa con resistencia y rigidez mayor que la correspondiente a la pasta mecánica normal. Sin embargo la pulpa es oscura lo que limita su uso a cartones y categorías baratas de papel de color pardo. Entre estos métodos se encuentran los procesos en base a madera molida, vaporizada, química, proceso Decker, de Fish y por sosa fría, con los que generalmente se obtienen rendimientos del 65 al 90 %, según el tratamiento químico efectuado con la madera.⁶

3.- Semiquímicos.

El procedimiento habitual en la producción semiquímica de pulpa consiste en tratar las astillas de la madera en un reactor que puede ser continuo o intermitente, este pretratamiento de astillas es seguido por un refinado mecánico asociado a una deslignificación de la celulosa. La producción semiquímica es muy adecuada para maderas duras y no así para blandas. Los reactivos así utilizados para estos fines pueden ser los siguientes: sulfito de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, licor Kraft verde., ejemplos de estos procesos son: sulfito neutro (NSSC), el Kraft, licor verde, a la sosa y sin azufre.⁶

4.- Químicos de alto rendimiento.

Dentro de este grupo se encuentran los procesos conocidos como Kraft (al sulfato) y los procesos al sulfito (ácido y alcalino). Los dos procesos alcalinos (Kraft y sulfito básico), son los más empleados para la producción de la pulpa de madera, el empleo de estos métodos de producción de la pasta celulósica facilita la cocción y un ahorro en el vapor requerido, además de permitir la recuperación de reactivos utilizables disminuyendo su costo de producción aun cuando su rendimiento también sea reducido entre el 55 y el 70 %.⁶

5.- Totalmente químicos.

En estos procesos, ya no se requiere de un tratamiento mecánico o este es muy suave, debido a que la producción de la pulpa es casi totalmente por reacciones químicas, sólo que su rendimiento se ve reducido, fluctuando entre el 40 y el 60 % según el tratamiento seguido. Los procesos que utilizan este procedimiento son: el Kraft (al sulfato), por polisulfuros, a la sosa, sulfito ácido, bisulfito, sulfito neutro, etc.

Además de la celulosa de madera es posible producir pasta celulósica por fibras no leñosas como las de esparto, bambú, kenaf, trigo, cebada, pastos, zacates, ramio, yute, cañamo, algodón, lino, bagazo, etc.⁶

Identificación del papel actual.

Para el análisis e identificación de un papel procesado a máquina y de manera continua implica además de las pruebas del papel antiguo, una gran cantidad de análisis químicos con el objeto de determinar los diferentes compuestos presentes junto con la celulosa en la hoja de papel. Algunas de las pruebas son las siguientes: análisis del tipo de fibra y su calidad, la cantidad de lignina, las cargas, el encolante, las gomas, la cantidad de proteína, las resinas sintéticas, pigmentos, aditivos, etc.⁸

CAPITULO III.

GENERALIDADES SOBRE LA CELULOSA.

Estructura de la celulosa.

La celulosa es el componente principal de las fibras de la madera y de las plantas; por ejemplo el algodón, es celulosa casi pura. Técnicamente se da el nombre de celulosa a las fibras blancas que se obtienen cuando se somete la materia vegetal a tratamientos de purificación mediante los cuales se extraen casi totalmente los demás componentes de la planta. Se da el nombre de celulosas químicas o pulpas por disolución, a las celulosas que se emplean en la fabricación de derivados celulósicos y productos de celulosa regenerada que consta, casi exclusivamente, de pulpas de madera y algodones químicos (derivados de los linteres), especialmente purificados y se hacen en diversas calidades para diferentes usos. Las celulosas químicas se utilizan principalmente para la fabricación de derivados celulósicos (nitrocelulosa, celulosa etilica, acetato de celulosa, celulosa metilica, y carboximetilcelulosa y otros) y de productos de celulosa regenerada, como el rayón de viscosa, el rayón de cupramonio y el celofán. Es insoluble en agua e insípida; es un carbohidrato no reductor. Estas propiedades se deben, en parte al menos, a su peso molecular extremadamente elevado.

La celulosa tiene la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$. La hidrólisis completa con ácido produce la D-(+)-glucosa como único monosacárido. La hidrólisis de celulosa completamente metilada da un alto rendimiento de la 2,3,6-tri-O-metil-D-glucosa, por lo que, como el almidón, la celulosa está constituida por cadenas de unidades de D-glucosa, cada una de ellas unidas por un enlace glicosídico al C-4 de la siguiente.

Sin embargo, la celulosa difiere del almidón en la configuración de la unión glicosídica. Por tratamiento de la celulosa con anhídrido acético y ácido sulfúrico se obtiene la octa-O-acetilcelobiosa; hay evidencias de que todas las uniones glicosídicas de la celulosa son *beta*, como la de la (+)-celobiosa. Métodos físicos señalan pesos moleculares para la celulosa que oscilan entre 250,000 y 1,000,000, o más; es probable que haya por lo menos 1500 unidades de glucosa por molécula. El análisis de grupos terminales por metilación y por oxidación con ácido peryódico indica una longitud de cadenas de 1000 unidades o más de glucosa. El análisis con rayos X y la microscopía electrónica sugieren que estas largas cadenas se agrupan lado a lado en haces que indudablemente se mantienen unidos por puentes de hidrógeno entre numerosos grupos -OH vecinos. Estos haces se tuercen entre sí, formando estructuras semejantes a cuerdas, las cuales se agrupan formando las fibras que podemos ver. En la madera estas "cuerdas" de celulosa están encajadas en lignina, generando estructuras que han sido comparadas al concreto armado.⁹

La determinación de la viscosidad de una solución diluida de celulosa es el medio más útil y sencillo de medir el peso molecular. El peso molecular de un material celulósico tiene un efecto importante en algunas de sus propiedades físicas; por ejemplo: dentro de ciertos límites las propiedades mecánicas mejoran cuando se aumenta el peso molecular. Por esta razón, en la industria de la celulosa se considera

que la determinación de la viscosidad, que da la medida aproximada del peso molecular, es uno de los ensayos más importantes en la celulosa. También tiene cierta importancia práctica la distribución del peso molecular en un material celulósico, ya que de ordinario la fracción de bajo peso molecular produce efecto adverso en las propiedades mecánicas. La determinación de α -celulosa da idea aproximada de la distribución del peso molecular; según Dorr, las moléculas de celulosa en la fracción de α -celulosa tiene grado de polarización de más de 200.¹⁰

Reacciones degradantes de la celulosa.

El hecho de que la celulosa se degrade en una variedad de circunstancias es importante desde varios puntos de vista. Para el fabricante de productos celulósicos, la degradación constituye de acuerdo a su uso, una ayuda y un inconveniente. En el caso de la utilización química, cierto grado de degradación, tal como la que se produce durante el envejecimiento de la alcalicelulosa, puede ser deseable ya que brinda un método para controlar las propiedades del producto final. Sin embargo, para el productor de pulpa y de papel, la degradación de la celulosa debe mantenerse al mínimo, para lograr altos rendimientos y retener las buenas propiedades físicas y mecánicas de la fibra.

La degradación puede ser de distintos tipos:

- hidrolítica
- oxidante
- alcalina
- térmica
- microbiológica
- física
- mecánica

Los seis primeros tipos son importantes, y se examinarán brevemente.

Degradación hidrolítica.

Cuando se hidroliza parcialmente la celulosa con ácidos, se obtiene "hidrocelulosa", cuyas propiedades son determinadas por las circunstancias en que se efectúa la hidrólisis. Las hidrocelulosas suelen tener menos viscosidad y menor resistencia a la tensión, y mayor poder reductor y solubilidad en soluciones alcalinas acuosas, que las celulosas con que se preparan. En la formación de hidrocelulosas probablemente la única alteración química es la ruptura de enlaces 1,4-glucosídicos y la consiguiente producción de cadenas más cortas de celulosas. Si se hace la hidrólisis con ácidos, la celulosa se convierte casi cuantitativamente en glucosa. La pérdida de resistencia del papel cuando envejece, y en particular cuando el pH del papel es bajo, es otro ejemplo de la degradación ácida.

Degradación oxidante.

La degradación de celulosa por medio de agentes oxidantes se puede efectuar en

varias condiciones con la formación de "oxicelulosas", que difieren notablemente en sus propiedades. Se denomina oxicelulosa al producto que se obtiene de la celulosa por cualquier procedimiento oxidante que introduzca carbonilos y/o carboxílicos en cualquier lugar de la molécula. En general, se forman oxicelulosas reductoras en medio neutro o ácido, y en cambio se forman oxicelulosas ácidas en medio alcalino de oxidación. Según sean las condiciones de reacción, la oxidación puede ocasionar las siguientes transformaciones químicas en las moléculas de celulosa: 1) conversión del grupo aldehído en carbonilo en la unidad de glucosa reductora terminal; 2) conversión de grupos de alcohol primario en carboxilo o grupo aldehído; 3) conversión del grupo 2,3-glicol en grupo cetona, aldehído o carboxilo. Muchas veces la oxidación de fibras de celulosa reduce la resistencia a la tracción y otra sólo se reduce ésta cuando se tratan con álcali las fibras de oxicelulosa. El ozono, el peróxido de hidrógeno, el permanganato, los hipocloritos y muchos otros reactivos, se caracterizan por dar lugar a una oxidación no específica de la celulosa

Degradación alcalina.

Hay tres tipos fundamentales de degradación alcalina de la celulosa. Un tipo constituye un proceso oxidante que se produce cuando las soluciones alcalinas de la celulosa se ponen en contacto con el aire. Este proceso ocurre a temperaturas relativamente elevadas, y da por resultado una ruptura de la cadena y la introducción de grupos carboxílicos. Los otros dos tipos de degradación constituyen procesos no oxidantes.

Degradación térmica.

Si se calientan fibras de celulosa, particularmente a temperaturas mayores a 140 C., se reduce la viscosidad y la resistencia a la tracción, se forman grupos reductores y aumenta su solubilidad en álcali. Cuando se excluye el oxígeno, es más lenta la degradación de celulosa con el calor. Las temperaturas muy altas destruyen la celulosa.

Degradación enzimática.

Ciertas bacterias, hongos y protozoos degradan a la celulosa. De la clase de microorganismos depende la naturaleza de los productos intermedios (por ejemplo: azúcares, ácidos alifáticos y alcoholes). El dióxido de carbono y el agua son los productos finales de la descomposición de la celulosa por microorganismos.

Degradación física.

Existe otro elemento físico que se debe tomar en cuenta, y que también se considera factor de degradación, y es la luz. La luz disminuye la resistencia a la tracción y la viscosidad de las fibras de celulosa. El curso de la degradación es modificado por la temperatura y la humedad. El oxígeno, los catalizadores metálicos y ciertos colorantes aceleran la degradación por luz; otros colorantes la evitan. Las reacciones que se producen en la degradación fotoquímica son muy complejas, pero de los resultados se deduce que la principal reacción es la oxidación.

CAPITULO IV.

LA CONSERVACION Y RESTAURACION DE DOCUMENTOS Y OBRAS GRAFICAS.

En este capítulo se proporcionará un breve panorama sobre diversos aspectos relacionados a la conservación y restauración de materiales con soporte de papel. Casi todos los materiales considerados como bienes culturales son orgánicos: tanto desde el punto de vista químico como compuestos de carbono, como por el hecho de que son también con frecuencia, de origen natural y que los materiales orgánicos continuamente están en un proceso natural de deterioro.

No se puede suspender esta degradación, lo único que se puede hacer en la conservación es frenar tanto como sea posible este proceso. En la medida en que el bien cultural se define como los materiales de valor presente y futuro para la humanidad, la inexorabilidad del deterioro representan gran desafío y una gran responsabilidad.¹⁰

Los aspectos preventivos de la conservación se refieren, básicamente, al entorno físico, es decir al medio en que se encuentran los materiales. Esto significa que las siguientes áreas de responsabilidad que deben de recibir atención son:

- a) limpieza y revisiones periódicas
- b) ventilación
- c) control de humedad y temperatura
- d) iluminación
- e) programas de concientización de usuarios, personal encargado de servicio, etc.
- d) programas de fumigación

Los archivos, bibliotecas y museos mantienen bajo su custodia un conjunto de documentos y obra gráfica valiosos desde un punto de vista histórico y artístico que implican el mantenimiento de la integridad física y funcional de los materiales. Se hace necesario establecer un programa integral y permanente de conservación con acciones que deben incluir tanto medidas de preservación como de restauración. Ambas son importantes y complementarias. Sin embargo, la conservación preventiva constituye la prioridad fundamental, en vista que sus acciones van dirigidas hacia una proporción más amplia de acervos y colecciones, son el punto de partida de un programa completo que incluya todas las medidas necesarias para la conservación de los materiales con base de papel y constituye el primer paso, en el tiempo, tendiente a evitar la instalación de deterioros y pérdidas de estos bienes.¹¹

Las causas de deterioro de los materiales con soporte de papel se clasifican de acuerdo a su naturaleza en :

- a) Físicos.
- b) Biológicos.

c) Químicos.

Agentes físicos.

Los efectos de la luz, la humedad y la temperatura, ya sea de manera aislada o combinada, la abrasión, así como los terremotos, inundaciones, incendios, huracanes, etcétera, resultan ser dañinos a los materiales con soporte de papel.

A continuación se mencionarán varias características de algunos de ellos:

Luz.

Las consecuencias de las radiaciones luminosas depende, en general, de la extensión de las ondas, la intensidad de las radiaciones, el tiempo de exposición, tanto como la capacidad de absorción y sensibilidad a la luz de los materiales. Los componentes básicos de los documentos archivados, como el papel, las tintas, los cueros y los materiales fotográficos, filmes y cintas magnéticas, se perjudican intensamente por la acción de la luz.

Las radiaciones de onda largas, como las infrarrojas, las ondas de radio y otra poseen poca energía y posibilitan la vibración y rotación de las moléculas, causando el calentamiento de los objetos. Las radiaciones invisibles, especialmente las ultravioleta, provocan radiaciones muy energéticas y pueden causar la ruptura de los enlaces químicos.

Dependiendo de la extensión de la onda, las radiaciones ultravioleta pueden causar diversos perjuicios; por ejemplo, el ultravioleta cercano (300 a 400 nm) provoca la descomposición de la lignina, mientras que el ultravioleta lejano (100 a 200 nm) provoca la ruptura de los enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno, de las sustancias químicas.

Las radiaciones visibles e infrarrojas causan, entre otros efectos, la decoloración, la despolimerización de la celulosa o de las proteínas y el endurecimiento del plástico.¹¹

Humedad Relativa y Temperatura.

La humedad relativa (HR) se define como la cantidad de vapor de agua en un volumen de aire expresado como porcentaje de la cantidad máxima que podría soportar el aire a la misma temperatura.

Mientras más caliente sea el aire, más vapor de agua es capaz de soportar. Así pues, la humedad relativa descende conforme aumenta la temperatura, asumiendo que no se añada humedad.²⁸

Los materiales orgánicos, en general, principalmente los de origen natural, como el papel, el cuero y el pergamino necesitan de una determinada cantidad de agua en su estructura molecular. Por otro lado, como son materiales higroscópicos poseen la

propiedad de perder o acumular agua.

En ambientes muy húmedos, estos materiales tienden a absorber el agua, lo que favorece su combinación con los contaminantes atmosféricos, formando ácidos que a su vez promueven reacciones de hidrólisis de la celulosa.

Por otra parte, en condiciones muy secas existe la tendencia a perder humedad, con lo que puede ocurrir la pérdida de la humedad estructural, volviendo al papel quebradizo, debido a la reducción de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de las fibras.

Como ya observamos con relación a los problemas de radiaciones luminosas, el calor es altamente nocivo para los materiales. Cuanto más alta esta la temperatura (T) más intensamente se desencadenan las reacciones químicas degradantes, como la oxidación con ruptura de los enlaces químicos y la pérdida de las propiedades de los materiales.

Según Arrhenius, el aumento de diez grados centígrados, aproximadamente, hace duplicar la velocidad con que se produce la mayoría de las reacciones químicas. La celulosa por ejemplo, el colágeno de los cueros y pergaminos, y algunos pegamentos, tienden a perder su flexibilidad y a deteriorarse por hidrólisis. Asimismo, el calor favorece la oxidación de los polímeros de manera general.

La temperatura causa también una influencia determinante en las alteraciones de la humedad del aire. Para una buena conservación del papel, desde el punto de vista químico y físico, se aconseja mantener la T y la HR lo más bajo posible, entre 18 a 22 C y de 45 a 55 %. En regiones de clima tropical los valores promedio de HR y T se encuentran muy arriba de los valores estándar, exigiendo así otra tecnología y recursos especiales para mantener los parámetros recomendados.¹¹

Agentes biológicos.

El problema del deterioro de documentos en los archivos, bibliotecas y museos, producido por diferentes agentes biológicos, es ampliamente conocido. El papel, el cartón, la piel, el pergamino y los adhesivos, son presa de diferentes plagas que se alimentan de ellos o que los utilizan para formar nidos.

Entre estas plagas se encuentran principalmente los microorganismos, los insectos, los roedores y las aves .

Microorganismos

Los microorganismos que más frecuentemente se encuentran en el papel, que se pueden aislar, comprenden dos grandes grupos: las bacterias y los hongos.

Bacterias

Las bacterias atacan al papel raramente. Son organismos microscópicos, formados

por una sola célula que puede presentar diferentes formas: bastones, esferas y espirales. En general, para desarrollarse necesitan un medio con un porcentaje de humedad determinado y un pH neutro o ligeramente alcalino.

Las zonas atacadas por ellas, presentan manchas de colores con diferentes intensidades y un aspecto gelatinoso. Estas áreas afectadas se vuelven transparentes y absorbentes.

Hongos

Los hongos son microorganismos que desempeñan un importante papel en la destrucción de documentos. Esto se debe, en parte, a que pueden desarrollarse en condiciones ambientales muy diversas. La mayoría de los hongos se desarrollan favorablemente en presencia de oxígeno, una temperatura superior a 22 C, un pH de 4.5 a 6.5 y una humedad superior a 65 % HR. Los hongos que atacan al papel son organismos microscópicos, que para poder desarrollarse tienen que absorber las sustancias nutritivas, por medio de filamentos delgados llamados *hifas*, que en conjunto forman el llamado *micelio*. En la parte superior presentan unas estructuras reproductoras, formadas por los cuerpos fructíferos, en donde se originan las *esporas*, que son el principal medio de propagación para los hongos. Estos microorganismos presentan una gran variedad de formas, tamaños y colores (lila, rojo, amarillo, café, etc.)

La acción que ejercen los hongos en el papel puede llevarse a cabo de diferentes maneras:

- 1.- Mecánicamente, por la penetración de las hifas en el papel.
- 2.- Por secreción de enzimas que degradan la celulosa.
- 3.- Por la producción de sustancias que generan manchas de diferentes colores e intensidades.

Resulta difícil determinar por el color de la mancha en el papel cual es el hongo que la produce ya que esto depende, no sólo de la especie, sino también del medio y las condiciones en que se desarrolla, como el tipo y la acidez del papel, la coexistencia de varias especies, etc.

La única manera de hacer un diagnóstico correcto, es aislar los hongos en un medio de cultivos adecuados, para proceder a determinarlos con la ayuda del microscopio. Existen más de treinta especies de hongos que atacan el papel provocando serios daños en los documentos; de estos los más frecuentes están presentados por los siguientes géneros: *Chaetomium*, *Eidamella*, *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Phoma* y *Penicillium*.

Insectos

El poder devastador de los insectos, ya sean pupas, larvas o adultos es incalculable. Los destrozos que causan son enormes en los documentos y libros como en encuadernaciones, pieles, etcétera.; atacan también la madera de los libreros y los

entrepaños; e incluso, en el caso de bibliotecas antiguas, a la madera de pisos y techedumbres. Los que se encuentran con más frecuencia son: los pescaditos de plata, el escarabajo, las carcomas y las termitas (los dos últimos, son más frecuentes en el campo).

Además de los insectos que viven de manera permanente en los depósitos, hay otros, como las cucarachas, moscas y cochinillas, que pueden introducirse y causar daño con el tiempo.

Roedores

Los roedores son una de las plagas más nocivas y comunes en los acervos. Ya que su actividad es diurna, estos animales prefieren los lugares oscuros y solitarios, para formar los nidos donde depositan a sus crías. Si para su labor no encuentran material suficiente del exterior, recurren por lo general a libros, madera, cuero y adhesivo de las encuadernaciones, lo cual no sólo les proporciona un material excelente para este fin, sino que, además, les permite satisfacer su necesidad diaria de roer para desgastar sus dientes. Los nidos son focos de infección en donde los microorganismos y los insectos encuentran un campo propicio para su desarrollo. La temperatura elevada, la humedad de las defecaciones y otros productos del metabolismo de los roedores (orina, saliva), predisponen la proliferación de bacterias y hongos; y acarrear plagas como piojos, pulgas, etcétera. Además, los roedores juntan toda clase de desechos orgánicos para alimentar a sus crías, ocasionando destrozos profundos e irreversibles. La acumulación de basura y desperdicios alimenticios propicia su proliferación. Sus cadáveres, lógicamente, son también focos de infección.

Cuando los roedores invaden un acervo el resultado puede ser catastrófico, dada la gran facilidad y rapidez con que se reproducen.

Aves.

También las aves se encuentran entre los enemigos de archivos, bibliotecas y museos. Entre ellas, el grupo que actualmente se concidera una plaga, cada día más temible, son las palomas domésticas. Se introducen por todos los agujeros, aún los más pequeños, de ventanas, techos, puertas, etcétera.; en su cuerpo, transportan una diversidad de microorganismos e insectos; y sus defecaciones contienen ácidos fuertes capaces de destruir piedras. Todo esto representa un peligro enorme para la conservación de los acervos, de los edificios y de los monumentos. Al igual que los roedores, anidan en cualquier parte, para lo cual acarrear toda clase de elementos para formar sus nidos. Quizá no destruyan tan rápidamente como los roedores, pero como se alojan en las cornisas de los edificios antiguos, es muy difícil exterminarlas. Las plagas que producen y que se esparcen rápidamente, penetran por las ventanas, puertas u orificios, o incluso el hombre puede ser portador de ellos, ya sea en el calzado o en la ropa.¹²

Agentes químicos.

Los componentes de los materiales de archivos y bibliotecas sufren reacciones indeseables por la gran variedad de elementos químicos presentes desde la manufactura del papel, así como, a factores externos.

A continuación se mencionan algunos de los más importantes:

- a) La presencia y aun los restos de metales (óxidos de hierro y cobre), porque catalizan la acción de degradación por oxidación y la formación de ácido sulfúrico del dióxido de azufre de la atmósfera.
- b) Presencia de encolantes ácidos, tales como la colofonia, resinas, etcétera., o tintas con carácter ácidas.
- c) Componentes ácidos, tales como los que contiene la atmósfera en zonas industriales, en el polvo, etcétera., (los álcalis fuertes no son menos dañinos).
- d) Agentes oxidantes (incluyendo el oxígeno), los cuales a menudo aparecen en los componentes del blanqueo.
- e) Presencia de materiales no celulósicos del tipo de ligninas, puesto que son a menudo ácidas por naturaleza o producen derivados ácidos por descomposición, y son particularmente sensibles a agentes deteriorantes como la luz.¹³
- f) La oxidación o fotooxidación (combinación del efecto del oxígeno y luz ultravioleta), que tiene lugar durante el envejecimiento natural del papel, da como productos la formación de cetonas, aldehídos y grupos carboxílicos a partir de los grupos hidroxílicos de la celulosa.²⁷

La oxidación y la hidrólisis ácida, son las dos causas principales de mecanismos de deterioro del papel. La resistencia al doblez del papel ha ido declinando desde el siglo XVII, 300 años antes de la introducción de la pulpa de madera en la industria papelera. Entre las principales causas se encuentran la introducción de alumbre (sulfato de aluminio), para endurecer el apresto de grenetina y para otros usos; el remplazo del molino de piones por la batidora holandesa que dio como resultado fibras más cortas y por tanto más débiles; el incremento de la cantidad de apresto de grenetina y el uso de trapo de más baja calidad. Estas prácticas culminan en el siglo XIX con el uso del blanqueo con cloro, la máquina de papel, la resina brea de colofonia, y apresto de alumbre, y, finalmente, en la segunda mitad del siglo XIX con la pulpa de madera. El aspecto químico más importante es la presencia de lignina y la estructura fina de la fibra. La lignina, componente importante de la madera, contribuye a la acidez y posiblemente a otros factores, que aceleran el deterioro de la celulosa, de la cual dependen las propiedades de calidad del papel. Las fibras de la madera son también, por su fina estructura, algo más vulnerables a los ataques deteriorantes que las fibras derivadas de cortezas o de las fibras de semillas.

La acidez, como se mencionó, es uno de los factores importantes y las más

sobreestimada causa del deterioro del papel. La acidez, independientemente de su origen, causa el rompimiento irreversible de las cadenas moleculares de la celulosa haciendo que el papel se torne débil, quebradizo e inútil.¹⁰

Desafortunadamente, los papeles modernos producidos a partir de pulpas de madera contienen altas cantidades de celulosa vulnerable y hemicelulosa que han sido oxidadas durante el proceso de obtención de la pulpa. Estas impurezas son relativamente inestables a distintos parámetros, como son: la luz, calor, humedad, aire y otros factores ambientales.

La decoloración o amarilleo de los papeles modernos es una consecuencia de las reacciones de oxidación de la hemicelulosa y lignina, componentes de la celulosa que se manifiesta en el deterioro de la permanencia y durabilidad del papel.¹⁴

CAPITULO V.

METODOS DE BLANQUEO QUIMICO PARA DOCUMENTOS IMPRESOS Y OBRA GRAFICA.

Como se ha podido observar, las manchas y amarilleo en los papeles antiguos y modernos tienen varios orígenes, la presencia aislada o combinada de los distintos agentes de deterioro tienen como consecuencia una disminución del efecto visual y en el caso de obra artística una pérdida de su expresión y significado. El restaurador, el artista o curador ha recurrido a distintos métodos de blanqueo para lograr eliminar o atenuar, en la medida de lo posible, estos efectos cromáticos que atentan a la integridad del papel y de las obras.

Algunos de los procesos de blanqueo químico que se mencionan a continuación se usaron o se emplean en la actualidad, sólo en casos específicos y, por restauradores con amplia experiencia:

Cloramina T.

Es un polvo blanco que se desintegra al contacto con el aire. Se utiliza en solución acuosa, y a concentraciones bajas. Se aplica esta solución a la superficie del papel por blanquear con ayuda de un pincel plano de cerdas finas. Se coloca la hoja entre dos papeles sacantes cubiertos con una tabla y se prensa. Al cabo de una hora la hoja es retirada. Si la mancha no ha desaparecido, el proceso se repite hasta que el aspecto sea satisfactorio.

La cloramina T es eficaz para quitar las manchas rojizas. Su empleo fue propuesto por el Dr. H.J. Pienderleith. Es un agente de blanqueo muy suave que no deja algún residuo nocivo sobre el papel. Sin embargo, es más prudente lavar la hoja, así tratada, con agua corriente, hasta eliminar la cloramina T, pues se ha comprobado que los residuos de blanqueo secos permanecen activos y decoloran las hojas de papel adyacentes. Los documentos coloreados son especialmente alterados si los residuos de blanqueo quedan en el papel.¹⁷

Permanganato de potasio.

Primeramente se colocan las hojas en remojo con agua tibia, el procedimiento dura aproximadamente cinco minutos. Se disuelve el permanganato de potasio en agua, se introducen las hojas en esta solución por espacio de 10 minutos. Se enjuagan las hojas con agua que este circulando. Se disuelve ácido oxálico en agua (puede sobrepasar el tiempo de la inmersión si se observa que bióxido de manganeso persiste). Se introducen las hojas en esta solución aproximadamente 10 a 15 minutos. Se realiza nuevamente un enjuague de estas hojas. Se disuelve bicarbonato de sodio en agua. Se dejan las hojas en esta solución aproximadamente 10 minutos. Se enjuagan nuevamente, y se hace un presecado con papel filtro. Se pasa a un secado final en los bastidores y posteriormente se prensan.¹⁶

Agua oxigenada.

En solución en éter, el agua oxigenada es un agente de blanqueo suave. Se debe probar primero en la mancha. La solución se prepara mezclando éter y agua oxigenada en proporciones iguales en un frasco esmerilado taponado. Se agita el frasco (liberando la presión que se genera en el interior), y parte del agua oxigenada, que normalmente no es miscible se mezcla con éste. Se deja reposar la mezcla que se separa en dos capas, encontrándose la capa de éter (que contiene suficiente solución de blanqueo), encima de la capa de agua oxigenada. Se aplica sobre la mancha por medio de una muñeca o hisopo de algodón.¹⁷

Actualmente, se utiliza con mayor frecuencia una solución de agua oxigenada con borax en una proporción 1:1. Este procedimiento se emplea sobre todo en obra gráfica que presenta manchas o amarilleo, que por las características de las tintas impresas en la obra no puede ser sometido a un proceso de inmersión. La aplicación se realiza con la ayuda de un hisopo de algodón impregnado con la solución sobre la mancha a tratar, se repite varias veces, dejando un intervalo de tiempo entre cada aplicación y se observa como disminuye la intensidad de la mancha. Logrado el objetivo, se aplica finalmente agua destilada de la misma forma en que se utilizó la solución, para diluir los residuos.¹⁶

Clorito de sodio (dióxido de cloro).

Este es un agente blanqueador seguro, cuyo uso no da oportunidad de la cloración de las fibras de la celulosa del papel, es efectivo y de fácil uso. Su preparación se realiza con formadehído adicionado a una solución de clorito de sodio. Se observa que la solución empieza a amarillentarse por la formación del dióxido de cloro el cual es un agente de blanqueo activo. El tiempo de contacto varía de 15 minutos a 1 hora , dependiendo de la naturaleza de las manchas, la desventaja principal es que el gas es muy activo.¹⁸⁻¹⁹

Hipocloritos.

El blanqueo por medio de hipocloritos ha sido practicado desde el siglo XIX. El agente de blanqueo común que se utilizaba en esa época era el polvo para blanquear, es decir el hipoclorito de calcio. Este producto se substituye ahora por el de hipoclorito de sodio, llamado también "sosa clorada" o " agua de javel ", por ser de empleo más fácil.

El blanqueo con hipoclorito de sodio se realiza en varias etapas, de la siguiente manera: se sumerge el documento en una tina con agua a temperatura ambiente con el objeto de que parte de las sustancias coloridas se disuelvan en este baño y reducir de forma considerable la permanencia en la siguiente etapa, la duración es de 5 minutos. Posteriormente se pasa el documento a la siguiente tina que contiene una solución diluida de hipoclorito de sodio, el tiempo de exposición del papel no debiera ser mayor a 20 minutos. Logrado el blanqueo y con objeto de eliminar el exceso de hipoclorito, se procede a exponer al documento al agua en circulación. A continuación se sumerge en una tina que contenga una solución anticloro, que en este caso es el sulfito de sodio y se deja por espacio de 5 minutos. Neutralizados los residuos de

cloro, se pone nuevamente el documento en agua que este circulando. Por último se procede a desacidificar el papel en algunas de las sustancias recomendadas para este fin proporcionándole así, una reserva alcalina.

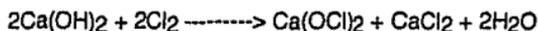
CAPITULO VI

BLANQUEO CON HIPOCLORITO DE SODIO.

Los documentos impresos y obras gráficas presentan una reducción en la blancura que indica que se han formado compuestos coloridos. Los cambios de color en la pulpa se ocasionan por impurezas, almacenamiento, por el calor durante el proceso, o por la exposición a la luz. Los productos de papel se exponen rara vez directamente a la luz del sol, pero están expuestos a la irradiación por la luz de día de interiores y por la luz artificial, así como, a agentes de deterioro. La oxidación progresiva de los hidroxilos terminales de la unidad de glucosa en las cadenas de celulosa produce grupos *crómóforos*, como aldehidos y cetonas. Esta unión crea una acumulación de centros no saturados en las moléculas dando como consecuencia un incremento en la reactividad y una más intensa decoloración, en relación con el número de dobles ligaduras combinadas. La descomposición de aldehidos y cetonas presentes en la lignina pueden proporcionar quíninas coloreadas. Finalmente, los extractos resinosos originarios de la pulpa, como son los residuos clorinados provenientes de pulpas blanqueadas, causan el amarilleo.¹⁵

Preparación de los hipocloritos

Los hipocloritos se preparan del cloro y del hidróxido de sodio o calcio. Las reacciones son:



Reacciones con el hipoclorito.

El hipoclorito es un compuesto inestable, especialmente en la región de pH de 6 a 7, en la que se descompone en cloruro y clorato, en la forma siguiente:



El hipoclorito puede también descomponerse en oxígeno y cloruro, como sigue:



Esta reacción es acelerada por la luz.

Los cambios en blancura, número de permanganato (índice de blanqueabilidad), y el contenido de lignina durante el blanqueo al hipoclorito, muestran que la lignina es atacada y que las reacciones incluyen un decolorado y una eliminación de lignina. Si el consumo de hipoclorito es muy elevado, desaparece una cresta de absorción a 280 nm, indicando que ha sido destruida la estructura aromática.

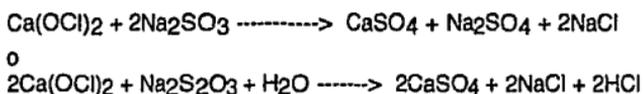
Las reacciones con los carbohidratos son muy importantes en el blanqueo al hipoclorito. La acción degradante del hipoclorito sobre la celulosa de algodón fue objeto de investigaciones entre 1920 y 1930; se descubrió que la velocidad máxima

de degradación se producía con un pH entre 6 y 7. El número de grupos carbonílicos en la celulosa muestra un máximo con el mismo intervalo de pH. Los grupos carbonílicos se oxidan a grupos carboxílicos, y la velocidad de oxidación depende del pH. Con un pH elevado los grupos carbonílicos se oxidan más rápidamente de lo que son formados, en tanto que con un pH entre 6 y 7 la formación de grupos carbonílicos es más rápida que su oxidación a grupos carboxílicos. Se ha observado que la oxidación de la celulosa con hipoclorito produce D-arabinosa; D-glucosa; ácidos glucónicos, glioxílicos, y eritrónicos, ácido oxálico; dióxido de carbono; y como antes se indicó se forman aldehidos, cetonas y grupos carboxílicos.⁵

La reacción del hipoclorito en los documentos impresos se puede simplificar de la siguiente manera:



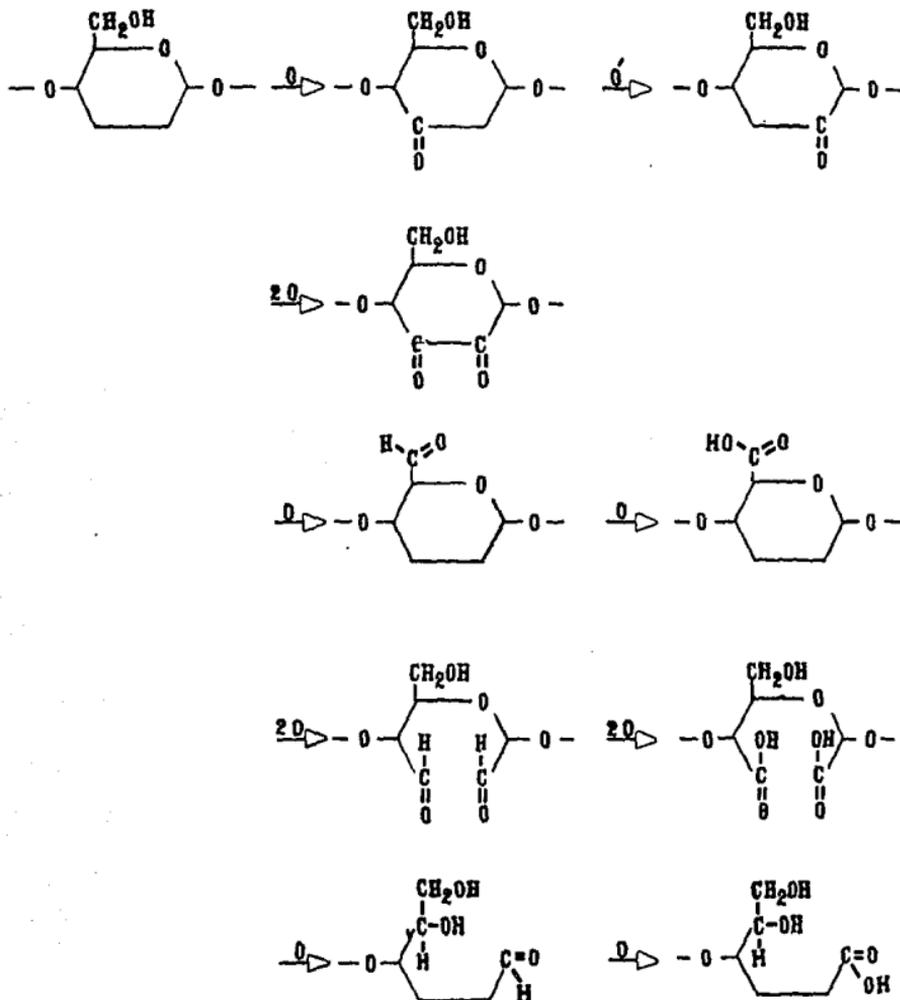
Existen varias sustancias que tienen la propiedad de poder neutralizar el cloro residual en la pulpa y papel que han sido blanqueados, reciben el nombre de "anticloros" (reductores). Estas sustancias tales como el sulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), bisulfito de sodio (NaHSO_3) o más comunmente tiosulfato de sodio ("hiposulfito" usado en fotografía, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), que se combinan con el cloro; de este modo



El tiosulfato de sodio tiene la ventaja de ser más barato, pero a diferencia del sulfito de sodio, produce ácido en su reacción.²⁰

Margaret Hey, fue la primera investigadora que bajo consideraciones fisicoquímicas enunció que para evitar la destrucción de la celulosa por blanqueo con soluciones de hipoclorito requiere mantenerse el pH arriba de 9. El investigador Eckhard Strofer-Hua, recomienda el empleo de hipoclorito, y algunas de las razones que expone es que no existe un cambio en el mecanismo del proceso de blanqueo con hipoclorito alcalino si están presentes trazas de metal en el papel. Su recomendación se basa en mecanismos de selectividad de los radicales OH que se forman en las soluciones acuosas de hipoclorito.²¹

Las principales reacciones entre el oxidante y la celulosa son las siguientes:



MATERIALES Y METODOS.

Los parámetros que controlaron durante el blanqueado son los siguientes:

- Tiempo de inmersión del papel en la solución
- Concentración de hipoclorito de sodio
- Temperatura de exposición

El tiempo referido a la permanencia de las muestras de papel en las soluciones fue de 10, 25 y 40 minutos.

La concentración de hipoclorito que se utilizó fue de 5, 10 y 15 ml en 500 ml de agua.

El intervalo de temperaturas que se manejó fue de 20, 40 y 60 grados centígrados, que se controló por medio de un baño de temperatura controlada y una diferencia permitida no mayor a 1 grado.

Preparación de las hojas.

Para el estudio de blanqueo por medio de hipoclorito de sodio se utilizaron 9 hojas de papel elaborado a mano de fines del siglo XVIII. Cada hoja se dividió en 5 fracciones, de las cuales 4 de ellas median 5.08 cms de ancho. La fracción del encabezado y que tenía un sello impreso se dejó como referencia, las 4 fracciones se dividieron en pares para someterlas a las condiciones de blanqueo con y sin consolidación. La forma en que la hoja se dividió y se marco con la clave se muestra a continuación:

		1 cm	Eliminado
	NAoriginal	2.54 cms	Original
Condición 1 de blanqueo	NA1	2.54 cms	Blanqueado y consolidado
	NA2	2.54 cms	Blanqueado
Condición 2 de blanqueo	NA3	2.54 cms	Blanqueado y consolidado
	NA4	2.54 cms	Blanqueado
		1cm	Eliminado

Las pruebas que se realizaron sobre cada una de las hojas fueron las siguientes:

Hojas de papel	Original (testigo)	Densidad óptica pH Peso molecular Resistencia a la tensión Relación peso/área
	Blanqueada	Densidad óptica pH Peso molecular Resistencia a la tensión Relación peso/área
	Consolidado	Densidad óptica pH Resistencia a la tensión

SUSTANCIAS EMPLEADAS Y METODO DE BLANQUEO.

Blanqueo.

Solución comercial marca Clorox, con 6 % de cloro activo.

Para determinar la cantidad de cloro libre de la solución se aplicó el método de titulación de análisis yodométrico.²⁶

Las concentraciones del sulfito de sodio, bicarbonato de sodio y carboximetilcelulosa, son las que comúnmente se emplean en los talleres de restauración y han demostrado su efectividad en la etapa respectiva del proceso de blanqueo.

Neutralización.

Solución de sulfito de sodio al 1 %.

Desacidificación.

Solución de bicarbonato de sodio al 2 %.

Consolidado.

Carboximetilcelulosa al 0.4 %.

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Se realizaron 17 corridas con dos fracciones previamente identificadas, de las cuales, una fracción se consolidó posteriormente. Las corridas y parámetros controlados se ilustran a continuación:

#de exp.	clave de la hoja	concentración ml NaOCI/500 ml de H ₂ O	temperatura grados centígrados	tiempo minutos
1	Na1 y Na2	5	20	10
2	Na3 y Na4	5	20	40
3	Nb1 y Nb2	15	20	10
4	Nb3 y Nb4	15	20	40
5	Nc1 y Nc2	25	60	10
6	Nc3 y Nc4	45	60	40
7	Nd1 y Nd2	15	60	10
8	Nd3 y Nd4	15	60	40
9	Ne1 y Ne2	10	40	40
10	Ne3 y Ne4	10	40	10
11	Nf1 y Nf2	25	40	25
12	Nf3 y Nf4	15	40	25
13	Ng1 y Ng2	10	20	25
14	Ng3 y Ng4	10	60	25
15	Nh1 y Nh2	10	40	25
16	Nh3 y Nh4	10	40	25
17	Ni1 y Ni2	10	40	25

La técnica de blanqueo con hipoclorito se aplica a cada una de las fracciones, siguiendo todo el proceso y variando únicamente las condiciones de control. La técnica se describe a continuación:

Cada fracción se sumerge en un primer baño que contiene agua corriente a temperatura ambiente por espacio de 5 minutos, posteriormente se traslada a un baño serológico donde se mantiene controlada la temperatura que se requiere para cada experimento, se procura que la variación en esta condición no fluctuara más de 1 grado centígrado. En esta etapa se adiciona la concentración de hipoclorito que señala cada corrida y se mantiene sumergida y sin agitación el tiempo indicado para cada experimento. A continuación se somete el papel a un baño con agua en circulación para eliminar el exceso de agente blanqueador y se sumerge en el siguiente baño que contiene una solución de sulfito de sodio al 1 % y se deja por 5 minutos. Neutralizando cualquier posible residuo de cloro, se lava nuevamente con agua en circulación y se traslada al último baño que contiene una solución de bicarbonato de sodio al 2 % y con un tiempo de inmersión de 5 minutos. Finalmente un enjuague con agua y se traslada a un bastidor para secarse a temperatura ambiente.

A las fracciones 1 y 3 de cada hoja se le realizan algunas determinaciones, y

posteriormente se consolidan con una solución de carboximetilcelulosa al 0.4 %, utilizando el método por inmersión, a continuación se coloca la hoja en un vidrio en plano inclinado y se procede a eliminar el exceso de consolidante por medio de un rodillo.

PROPIEDADES MEDIDAS.

Densidad óptica.

Formando parte de la densitometría (medición de la densidad), utilizada en fotografía para definir características de respuesta de una emulsión fotográfica expuesta y revelada, la densidad óptica se refiere a la medición de la capacidad de una área concreta, para absorber o reflejar el paso de la luz.²²

El dato de la densidad corresponde a la proporción de intensidades entre la luz inicialmente emitida y la transmitida (trasiluminación) o la reflejada (iluminación frontal), dándose los valores numéricos en logaritmos decimales.²³

Estas mediciones pueden efectuarse por medio de un aparato llamado densitómetro, el cual es usado para medir la cantidad de plata o colorante presente en la emulsión. El área de medida es de dos milímetros cuadrados.²²

Las mediciones de densidad óptica se obtuvieron mediante un densitómetro digital marca Macbeth de transmisión - reflexión para las artes gráficas modelo TR - 927.

Calibración.

Con el brazo de reflexión se calibra sobre un blanco patrón a 0.05 de lectura con los cuatro filtros (blanco, verde, azul y rojo), y con un filtro verde se calibra para el color negro a un valor de 1.86 y posteriormente se procede a tomar las lecturas.

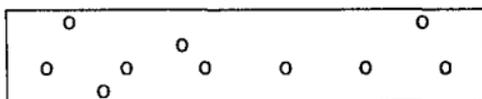
Mediciones.

Las mediciones se realizaron con una mascarilla de papel lustre de color negro colocada sobre la superficie de la fracción de la hoja de la cual se tomarían las lecturas, esta mascarilla constaba de 10 perforaciones de 6 mm de diámetro con forma circular, 6 de las cuales se encontraban en la tira número 3 que más tarde se utilizaría en la determinación de reconversión del color por medio térmico.

La mascarilla que se empleo es de la forma siguiente:

Frente

tira 3 ----->



pH.

El pH es un número que expresa el grado de acidez o alcalinidad de una solución. En 1909 Sørensen introdujo el término pH definido en relación a la concentración de ion hidrógeno cuya expresión se simplifica notablemente. El pH se define entonces como:

$$\text{pH} = - \log (H) = \log (1 / (H))$$

La determinación de los valores de pH se realizaron con el empleo de un potenciómetro marca Beckman, modelo 3500 digital, con electrodo de superficie. Calibración.

Su calibración requirió del empleo de dos soluciones buffer de pH 4 y 7, determinados a una temperatura de 20 C.

Medición.

Para su determinación, se requirió del empleo de una plantilla similar a la de densidad óptica con la diferencia en este caso que sólo se requirieron de seis oradaciones de 1 cm de diámetro, distribuidas aleatoriamente y de material plástico. Cada fracción se instaló encima de una tela "Mylar" (tereftalato de polietileno), con el objeto de no alterar la lectura, posteriormente a la fracción se colocó la plantilla y se humedeció cada orificio de medición con agua destilada dejando transcurrir unos segundos y finalmente se colocaba el electrodo esperando que la lectura se estabilizara.

Resistencia a la tensión.

La resistencia a la tensión puede definirse como la fuerza límite que presenta un cuerpo por la acción de otro que tienda a modificarlo, esta fuerza de resistencia tiene un límite, dependiendo de las características estructurales del cuerpo sobre el cual es aplicada la fuerza. El concepto de fuerza implica siempre la acción de dos o más cuerpos, y en las unidades adecuadas, la fuerza es proporcional al producto de la masa por la aceleración, expresándose de la siguiente forma y en unidades C.G.S.

$$F = m \cdot a$$

Donde:

F = Fuerza	(Dinas)
m = Masa	(Gramos)
a = Aceleración	(cm/seg)

El efecto externo de una fuerza sobre un cuerpo rígido depende de :

- La magnitud de la fuerza.
- La posición de localización de la línea de acción de la fuerza en el cuerpo.
- El sentido.

Estas tres propiedades son características de una fuerza. Cuando la fuerza aplicada sobre un cuerpo es mayor a la soportada se produce, en el caso del papel, un desgarre de las fibras, provocando su ruptura. Controlada la fuerza que es aplicada es posible determinar su límite de resistencia.

Estos valores se obtuvieron por medio de un aparato de fabricación simple utilizando en su elaboración materiales accesibles y bajo costo. Su empleo consiste en poner cada tira de papel blanqueado sujeta en los extremos, por medio de dos pinzas, una de las cuales se conectaba a un recipiente al que se adiciona agua, esta conexión forma un brazo de palanca dando como producto una fuerza longitudinal sobre el papel. Conforme aumenta el peso del agua, el papel se tensa hasta su máxima resistencia, produciéndose su posterior ruptura, el contenido del recipiente se pesa en báscula y el valor obtenido se considera como la fuerza ejercida sobre el papel al momento de su desgarre. Para obtener una ruptura uniforme sobre el papel se recorto en pequeñas tiras de 5x1 cms, las cuales tenían en la parte central una área más angosta y en forma de cintura. Esto se logra por medio de la unión de dos perforadoras y la distancia longitudinal obtenida es de 0.6 mm.

La figura se muestra a continuación:



Se obtienen en esta determinación un total de seis mediciones de resistencia, excepto en algunos casos donde el manejo y colocación de las tiras sobre el aparato provocó su ruptura antes de poder ser medida, resultando promedios de 4 y 5 determinaciones.

Relación peso / área.

Esta relación se obtiene pesando un número constante de piezas de igual superficie de cada una de las fracciones, proporcionando un método de medición relativa.

En esta determinación se pesa en balanza analítica el contenido de 10 círculos de papel de la muestra original y blanqueada con una área total aproximada de 3.09 cm². Antes de ser pesadas, las muestras, se sometían a un secado para eliminar cualquier contenido de humedad.

Reconversión del color en los documentos blanqueados.

Cuando un documento es blanqueado químicamente, reduce su blancura en un lapso de tiempo determinado, esto se debe a la estabilidad propia del papel desde su manufactura, condiciones ambientales, así como del agente químico empleado en el proceso. Una reducción en la blancura indica que se han formado compuestos coloridos, pero esto no indica que el color formado sea el mismo que el color que se

eliminó durante el blanqueo. Por lo que el término de reversión del color es inapropiado por tanto se ha llamado reconversión. Para lograr una larga vida de un documento se debe tener una estabilidad en las condiciones almacenaje y exhibición, los cambios en el color generalmente se deben al calor excesivo o por la exposición a la luz. Un tratamiento que es aplicado para observar la reconversión del color, es el de someter al papel al calentamiento a una temperatura alta durante un tiempo previamente seleccionado. La disminución de blancura es la medición que más se utiliza para determinar la reversión del color.⁶

Los principales compuestos que provocan el amarillamiento después de blanqueado el papel son los siguientes:

- 1) Presencia de residuos clorados.
- 2) Presencia de resinas.
- 3) Presencia de lignina
- 4) Presencia de grupos carbónicos.
- 5) Presencia de iones metálicos.

De los puntos anteriores, el 2 y el 3 generalmente están exentos los papeles antiguos, por lo que la principal preocupación son los residuos de cloro presente desde la manufactura y a productos de degradación de compuestos orgánicos. Los residuos de cloro pueden reaccionar con los compuestos orgánicos en dos formas diferentes:

- a) Por la formación de radicales como productos intermedios.
- b) Por la formación de ácido hipocloroso.

Esto hace imprescindible neutralizar las moléculas de cloro. Otros compuestos que se sabe y que pueden causar reconversión en el color, son la formación de grupos carbonilos y carboxilos producidos durante el blanqueo, así como los iones de hierro y cobre que pueden actuar como catalizadores, aumentando la velocidad de conversión del color y que pueden formar compuestos inorgánicos coloreados como las sales ferrosas a ferricas.

La conversión inducida por el calor se ha estudiado ampliamente en pulpas de madera pero en el caso del papel es poco lo que se conoce acerca de los compuestos amarillos que se forman. La hidrólisis de los carbohidratos en medio ácido produce compuestos de furano, furfural de las pentosanas, e hidroximetilfurfural de la celulosa. Estos compuestos tienen marcada tendencia a condensarse y formar sustancias oscuras, siendo tales reacciones evitadas por la desacidificación de la celulosa.¹⁸⁻²⁴

Los valores analizados para la reversión del color en los documentos blanqueados se determinan al igual que en los de densidad óptica en el mismo densitómetro, pero en este caso, las tiras son sometidas a un calentamiento en una estufa a 75 C por 30 días con humedad no controlada empleando en su medición la mascarilla anteriormente descrita. Las posiciones que se consideran en esta determinación corresponden únicamente a la tira número 3 de cada una de las fracciones.

Peso molecular.

El alto peso molecular de los polímeros es responsable de las propiedades que los hacen valiosos como materiales. De los polisacáridos, la celulosa es la que mayor atención recibe ya que es el polímero básico que contiene el algodón, la madera. El algodón puede tener un contenido de celulosa tan alto como el 90 % cuando está seco, mientras que la madera contiene alrededor de 50 % de otros compuestos, especialmente lignina (alrededor del 30 %). Cada uno de esos productos es una mezcla de moléculas de diferentes tamaños que tienen un peso molecular promedio, el cual puede definirse y medirse de varias maneras, así como, una distribución de pesos moleculares. Las distribuciones han sido más bien tediosas y no se especifican tan a menudo como el peso molecular promedio.

Para expresar el peso molecular promedio de un polímero es necesario referirse a un número promedio de pesos moleculares definido como:

$$M_n = \frac{\text{peso total del sistema}}{\text{moléculas en el sistema}}$$

En términos de cualquier población:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (N_i/M_i)}$$

Por lo que el peso molecular promedio se define como:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

Los métodos para determinar el peso molecular pueden ser relativos o absolutos. Muchas propiedades de los polímeros que dependen del peso molecular, tales como la solubilidad, la elasticidad, la absorción sobre los sólidos y la resistencia al rasgado se pueden correlacionar con un peso molecular promedio. Una vez correlacionada, la propiedad puede usarse como medida del peso molecular. En la práctica, la viscosidad de los fluidos y de las soluciones diluidas es uno de los métodos relativos que se usan más frecuentemente.

La viscosidad es una medida de la energía que se disipa por un fluido en movimiento al resistir una fuerza cortante que se le aplica, por lo que las soluciones del polímero fluyen más lentamente a través de un tubo que los disolventes solos bajo las mismas condiciones de presión. El comportamiento del flujo viscoso de los fluidos del polímeros y de sus soluciones es importante como medida del peso molecular.

El instrumento que se usa con más frecuencia para líquidos de baja viscosidad es el viscosímetro capilar en el que el líquido fluye por su propia altura potencial.

Una molécula de polímero disuelta en un disolvente se expandirá más o menos dependiendo del grado en que el disolvente y el polímero se asocien. Si el polímero está en un disolvente adecuado, los segmentos del polímero que se asocian con las moléculas del disolvente, se expanden en el volumen total ocupado por una sola nube de polímero. Se puede definir el factor de expansión α por:

$$\alpha = \left(\frac{r^2}{r_0^2} \right)^{1/2}$$

Donde $(r^2)^{1/2}$ es la distancia real rms de extremo a extremo y $(r_0)^{1/2}$ es aquella cuando $\alpha = 1$ (la dimensión sin perturbación y no hinchada).

La manipulación de las viscosidades de las soluciones diluidas da un parámetro importante de un polímero en un disolvente dado, la viscosidad intrínseca (η). Se puede definir la viscosidad intrínseca como la relación de la viscosidad específica η_{sp} a la concentración c a la dilución infinita.

$$(\eta) = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{c}$$

De donde η y η_s son las viscosidades de la solución y del disolvente respectivamente y que tiene las dimensiones de la viscosidad. La viscosidad específica η_{sp} y la viscosidad relativa $\eta_r = \eta/\eta_s$ son adimensionales. La viscosidad intrínseca, la viscosidad reducida η_{sp}/c y la viscosidad inherente $(\ln \eta_r)/c$ tienen las dimensiones de concentración inversa. Si η_{sp}/c o $\ln \eta_r/c$ se grafican contra c , resulta una línea recta que corresponde a las siguientes ecuaciones:

Huggins
$$\frac{\eta_{sp}}{c} = (\eta) + K'(\eta)^2 c$$

Kraemer
$$\frac{\ln \eta_r}{c} = (\eta) - K''(\eta)^2 c$$

Con bases empíricas Staudinger propuso que (η) fuera proporcional al peso molecular para una combinación dada del polímero-disolvente. La relación más general de Mark-Houwink con dos constantes, K y a , es:

$$(\eta) = K'M^a$$

La determinación de pesos moleculares por viscosidad intrínseca es la medida más empleada para polímeros de pesos moleculares altos.²⁵

Para la evaluación del peso molecular promedio de la celulosa del papel, se realizó la determinación viscosimétrica vía nitrato de celulosa. El proceso se basa en tres etapas:

- I Nitración del papel.
- II Evaluación del porcentaje de nitración.
- III Determinación del peso molecular por viscosimetría del nitrato de celulosa.

I Nitración del papel.

La finalidad de nitrar el papel obedece a la necesidad de obtener un compuesto soluble y obtener por medio de este método su peso molecular. En este caso, se utiliza un agente nitrante capaz de obtener un porcentaje alto de nitración procurando además un mínimo deterioro de la celulosa, con este método se procura tener un medio eficaz de obtención de peso molecular. La mezcla nitrante se prepara con ácido nítrico y pentóxido de fósforo en una proporción de 40 g por 100 ml de ácido.

La nitración del papel se realiza a temperatura ambiente y 30 minutos de inmersión de cada una de las fracciones del papel en la mezcla nitrante. A continuación las muestras se pasan a tres vasos de precipitados que contienen una solución de bicarbonato de sodio al 5 % por espacio de 5 minutos con el objeto de neutralizar. Finalmente las muestras se lavan con agua destilada por 20 minutos y se secan en una estufa para su posterior evaluación.

II Evaluación del porcentaje de nitración.

El porcentaje de nitración se determina por el método de Kjeldahl, su propósito es determinar el contenido de nitrógeno en la muestra orgánica: en un matraz de Kjeldahl se agregan 0.075 g de celulosa nitrada y se adiciona 1 g de ácido salicílico y 30 ml de ácido sulfúrico concentrado, se calienta por 30 minutos en baño de agua hirviendo con el propósito de fijar el grupo nitro como ácido nitrosalicílico, se deja enfriar y se agrega 1 g de zinc en polvo con lo que se provoca una reacción que da como resultado la formación de nitrato de zinc, se agita por 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se somete a una digestión con 10 g de sulfato de sodio y se agregan 0.05 g de sulfato de cobre con el objeto de elevar el punto de ebullición y como clarificador respectivamente, además se adicionan piedras de ebullición, dejándolo en digestión por 2 horas. Conforme transcurre el tiempo la solución se torna de un color verde claro y transparente, dejándolo 30 minutos más y finalmente se enfría tomando un color blanco y sólido. Se transpasa a un matraz bola conteniendo 200 ml de una solución de hielo/agua y se neutraliza en baño de hielo bajo agitación, se adiciona un exceso de hidróxido de sodio y se destila para obtener el amoníaco, que es recibido en un vaso de precipitados de 250 ml el cual contiene 25 ml de ácido clorhídrico valorado a 0.01N con 4 gotas de indicador de fenoltaleína, se obtiene 200 ml del destilado, se titula con sosa 0.01N y se calcula el porcentaje de nitrógeno de la siguiente forma:

$$\% N_2 = \frac{(V_b - V_m) (N) (0.014) (100)}{\text{Peso de la muestra}}$$

Donde:

- V_b Volumen del blanco.
 V_m Volumen de la muestra.
 N Normalidad de la solución titulante.

III Determinación del peso molecular.

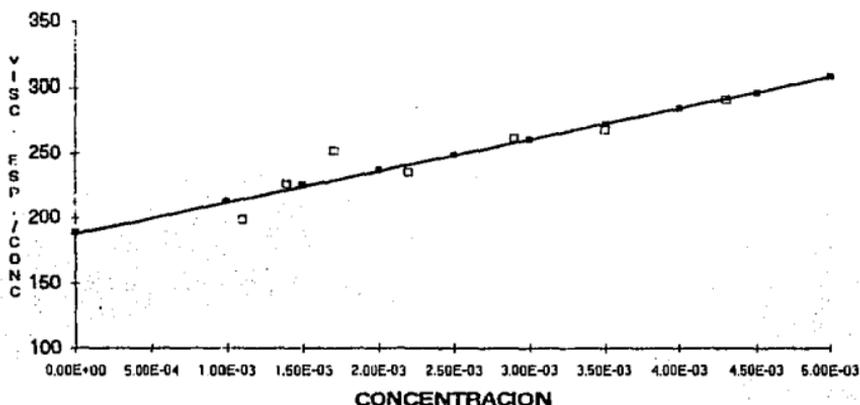
Se toman 2 g de celulosa nitrada y se disuelve en acetona, se transfiere la solución a 4 tubos de ensaye previamente pesados y se centrifuga por 10 minutos, a continuación la solución se coloca en un matraz aforado de 50 ml. Los tubos de ensaye se secan en la estufa por 1 hora y se pesan para determinar los residuos que se adherieron en los tubos, la diferencia se resta del peso total de la muestra nitrada obteniendo la cantidad exacta de celulosa en el matraz. Se colocan 20 ml de acetona en el viscosímetro y se toman tres lecturas considerando el tiempo en que tarda la solución en atravesar dos puntos previamente señalados, los resultados obtenidos se consideran como una medida del estándar. A continuación se retira la acetona del viscosímetro y se agrega 20 ml de solución de celulosa pura y se repite la operación tomando el tiempo de tres lecturas cuya diferencia no sea mayor entre cada una de ellas a 0.03 segundos. Posteriormente se adiciona los siguientes volúmenes de acetona: 5, 5, 10, 10, 10 y 20 ml, en cada una de las diluciones se registra el tiempo y se toman las tres lecturas correspondientes. Para mantener la temperatura homogénea en el viscosímetro se coloca en baño de agua, evitando también que el disolvente se evapore. A continuación se describen los cálculos de la muestra A original para la determinación de su peso molecular:

Tiempo en segundos del disolvente (estandar) = 133

Concentración g/ml	Tiempo (t) en segundos	Visc. específica. (T - Ts)/Ts	Visc. Esp./Conc.
0.0011	162	0.2180	198.1818
0.0014	175	0.3158	225.5714
0.0017	190	0.4286	252.1176
0.0022	202	0.5188	235.8182
0.0029	234	0.7594	261.8621
0.0035	258	0.9398	268.5143
0.0043	300	1.2556	298.0000

Graficando la concentración vs visc. esp./conc., se obtiene una línea recta cuya ordenada al origen es el valor de la viscosidad intrínseca, la gráfica de los valores obtenidos anteriormente es la que a continuación se expone:

PESO MOLECULAR POR VISCOSIMETRIA VIA NITRATO DE CELULOSA - ACETONA



Muestra NA Original.

Ecuación de la recta: $Y = 24153.65 X + 188.72$

Coefficiente de relación: 0.92

Viscosidad reducida.: 188.7252

Peso molecular: 32169 Daltons

De la ecuación de Mark Howinks se obtiene el % de nitración correspondiendo en este caso el 13.6. El valor de la constante $K = 0.00722$ y para alfa un valor de 0.98 la expresión se representa como:

$$(n) = K + ocM$$

y al tomar la forma logarítmica se obtiene:

$$\log(n) = \log(K) + oc \log(M)$$

En esta ecuación se sustituyen los valores en las variables correspondientes y se despeja M, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$M = 10 \log(n/K)$$

Proporcionándose de esta forma el peso molecular para cada una de las muestras.

CAPITULO VII

RESULTADOS.

A continuación se muestran los resultados de las determinaciones realizadas en cada una de las muestras.

Densidad óptica.

Los promedios de las diez lecturas se presentan a continuación:

clave tira	sin tratar	blanqueda	consolidada
NA1	.28		.14
NA2	.27	.13	
NA3	.27		.11
NA4	.24	.10	
NB1	.25		.10
NB2	.33	.33	
NB3	.30		.09
NB4	.24	.08	
NC1	.15		.09
NC2	.15	.08	
NC3	.14		.07
NC4	.15	.07	
ND1	.24		.08
ND2	.23	.08	
ND3	.26		.07
ND4	.26	.07	
NE1	.20		.08
NE2	.21	.09	
NE3	.21		.10
NE4	.19	.09	
NF1	.11		.06
NF2	.10	.06	
NF3	.10		.06
NF4	.10	.06	
NG1	.12		.08
NG2	.12	.07	
NH1	.10		.07
NH2	.10	.07	
NH3	.10		.07
NH4	.10	.07	
NI1	.09		.07
NI2	.10	.06	

pH

Los resultados de las seis lecturas se indican a continuación:

clave tira	sin tratar	blanqueada	consolidada
NA1	5,26		6,82
NA2	5,41	7,26	
NA3	5,28		7,04
NA4	5,54	7,42	
NB1	6,19		6,98
NB2	5,87	7,1	
NB3	5,83		7,24
NB4	6,49	7,42	
NC1	8,04		8,53
NC2	7,82	8,47	
NC3	7,95		8,43
NC4	7,69	8,13	
ND1	5,82		7,24
ND2	5,98	7,13	
ND3	5,35		7,35
ND4	5,41	7,15	
NE1	7,67		8,34
NE2	8,11	8,5	
NE3	8,02		8,79
NE4	7,66	8,61	
NF1	7,76		8,68
NF2	7,63	7,15	
NF3	7,89		8,73
NF4	7,79	8,86	
NG1	5,4		7,46
NG2	5,65	7,64	
NG3	5,81		7,57
NG4	5,77	7,77	
NH1	4,76		7,53
NH2	4,69	7,28	
NH3	4,81		7,48
NH4	4,95	7,5	
NI1	5,26		7,54
NI2	5,07	7,31	

Resistencia a la tensión.

Los resultados de las mediciones están dados en gramos y se muestran en el siguiente cuadro:

clave tira	sin tratar	blanqueada	consolidada
NA1	73,55		49,99
NA2	73,55	47,49	
NA3	73,55		59,76
NA4	73,55	71,83	
NB1	31,19		46,06
NB2	31,19	26,01	
NB3	31,19		45,99
NB4	31,19	30,61	
NC1	67,78		51,61
NC2	67,78	47,1	
NC3	67,78		71,39
NC4	67,78	38,58	
ND1	32,87		41,24
ND2	32,87	30,78	
ND3	32,87		41,03
ND4	32,87	27,54	
NE1	51,06		63,48
NE2	51,06	39,8	
NE3	51,06		54,82
NE4	51,06	52,86	
NF1	132,3		74,91
NF2	132,3	57,66	
NF3	132,3		62,1
NF4	132,3	40,42	
NG1	101,03		64,43
NG2	101,03	57,86	
NG3	101,03		93,68
NG4	101,03	59,16	
NH1	88,56		73,16
NH2	88,56	59,75	
NH3	88,56		67,35
NH4	88,56	57,06	
NI1	127,35		69,03
NI2	127,35	66,35	

Peso molecular.

Los resultados de los pesos moleculares en Daltons, calculados por viscosimetría de la celulosa nitrada se muestran en el siguiente cuadro:

clave	P.M	clave	P.M	clave	P.M
NA	32169	NA2	34219	NA4	29091
NB	43053	NB2	41584	NB4	43459
NC	59885	NC2	60912	NC4	53276
ND	29482	ND2	34430	ND4	24741
NE	74773	NE2	44723	NE4	73258
NF	108589	NF2	72252	NF4	58127
NG	138334	NG2	60241	NG4	52111
NH	89264	NH2	50669	NH4	51900
NI	32110	NI2	49720		

Relación peso - área.

El resultado del peso en gramos de los 10 círculos se muestra en el siguiente cuadro:

clave	peso	clave	peso	clave	peso	clave	peso
NA	.0132	NA1	.0131	NA2	.0142	NA3	.0131
NB	.0172	NB1	.0146	NB2	.0145	NB3	.0166
NC	.0162	NC1	.0161	NC2	.0169	NC3	.01163
ND	.0130	ND1	.0114	ND2	.0136	ND3	.0154
NE	.0187	NE1	.0190	NE2	.0193	NE3	.0166
NF	.0209	NF1	.0206	NF2	.0203	NF3	.0211
NG	.0187	NG1	.0176	NG2	.0196	NG3	.0205
NH	.0173	NH1	.0159	NH2	.0161	NG3	.0150
NI	.0192	NI1	.0206	NI2	.0239		

Reversión del color en el papel blanqueado y envejecido artificialmente.

A continuación se muestra la relación de los datos obtenidos para la investigación de la reversión del color de las muestras del papel original, blanqueado y consolidado:

clave tira	sin consolidar			con consolidación		
	original	blanqueado	tratado	original	blanqueado	tratado
NA1				.28	.13	.23
NA2	.27	.14	.16			
NA3				.27	.11	.20
NA4	.25	.11	.19			
NB1				.26	.11	.18
NB2	.33	.10	.17			
NB3				.30	.09	.18
NB4	.24	.08	.14			
NC1				.16	.09	.17
NC2	.15	.08	.16			
NC3				.14	.07	.17
NC4	.14	.07	.18			
ND1				.24	.08	.16
ND2	.23	.08	.17			
ND3				.26	.07	.18
ND4	.25	.07	.17			
NE1				.19	.08	.17
NE2	.22	.08	.15			
NE3				.22	.11	.18
NE4	.19	.09	.15			
NF1				.10	.06	.09
NF2	.10	.06	.09			
NF3				.10	.06	.10
NF4	.11	.06	.10			
NG1				.10	.08	.11
NG2	.11	.07	.11			
NG3				.13	.07	.14
NG4	.12	.06	.13			
NH1				.10	.07	.13
NH2	.10	.07	.13			
NH3				.1	.08	.13
NH4	.10	.07	.11			
NI1				.1	.07	.11
NI2	.09	.06	.10			

ANALISIS DE RESULTADOS.

El tratamiento estadístico de los resultados obtenidos y reportados en el capítulo anterior fueron analizados por un programa para computadora que recibe el nombre de diseño de experimentos, el cual facilitó el estudio de las características determinadas. Este diseño estuvo dividido en dos experimentos, uno para las muestras blanqueadas y sin consolidar y el segundo para las muestras blanqueadas y consolidadas. Las claves y fórmulas se muestran a continuación:

BLAN_O	Blancura original promedio (sin tratamiento).
BLAN_F	Blancura final promedio (tratadas).
RES_O	Resistencia original.
RES_F	Resistencia final.
PESO_O	Peso de 10 círculos (3.09 cm ²) del papel sin tratar.
PESO_F	Peso de 10 círculos (3.09 cm ²) del papel con tratamiento.
PM_O	Peso molecular viscosimétrico de la muestra original.
PM_F	Peso molecular viscosimétrico de la muestra tratada.
pH_O	Valor de pH de la muestra original.
pH_F	Valor de pH de la muestra tratada.
BLAN3_1	Densidad óptica del papel original empleando la tira 3.
BLAN3_2	Densidad óptica del papel tratado empleando la tira 3.
BLAN3_3	Densidad óptica del papel tratado y sometido a envejecimiento térmico por calentamiento a 75 grados centígrados por 30 días.

Para reportar los resultados y aproximarlos a un valor **porcentual** respecto a su valor original, se emplearon las siguientes fórmulas:

BLAN = % de blancura (BLAN_O - BLAN_F) (100) / BLAN_O.

RET = % de retención de la resistencia (RES_F) (100) / RES_O.

PESO = % retención del peso (PESO_F) (100) / PESO_O.

PM = % retención del peso molecular (PM_F) (100) / PM_O.

BLAN3 = % de blanqueo de la tira 3 (BLAN3_1 - BLAN3_2) (100) / BLAN3_1.

AM = % de tendencia al amarillamiento o inestabilidad del blanqueo 200 - (BLAN3_3 / BLAN3_2) (100).

BLANQUEO CON HIPOCLORITO DE SODIO SIN CONSOLIDAR.

A continuación se muestran los valores *porcentuales* para cada una de las variables estudiadas correspondientes a cada experimento:

BLANQUEO.

La ecuación que representa el blanqueo es la siguiente:

$$\text{BLAN} = 106.29 - 3.5069 \cdot \text{MN} - 0.06033 \cdot \text{ML} - 1.7060 \cdot \text{GRAD} - 0.013850 \cdot \text{MN} \cdot \text{ML} + 0.0046613 \cdot \text{MN} \cdot \text{GRAD} + 0.015138 \cdot \text{ML} \cdot \text{GRAD} + 0.07222 \cdot \text{MN}_2 + 0.017996 \cdot \text{GRAD}_2$$

En esta determinación se obtuvo el máximo de blancura, así como los demás parámetros involucrados bajo las siguientes condiciones:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN_3	AM
40	15	60	73.08	83.78	116.90	83.9	72.00	-42.9

El mínimo de blancura se obtuvo en este caso bajo las siguientes condiciones:

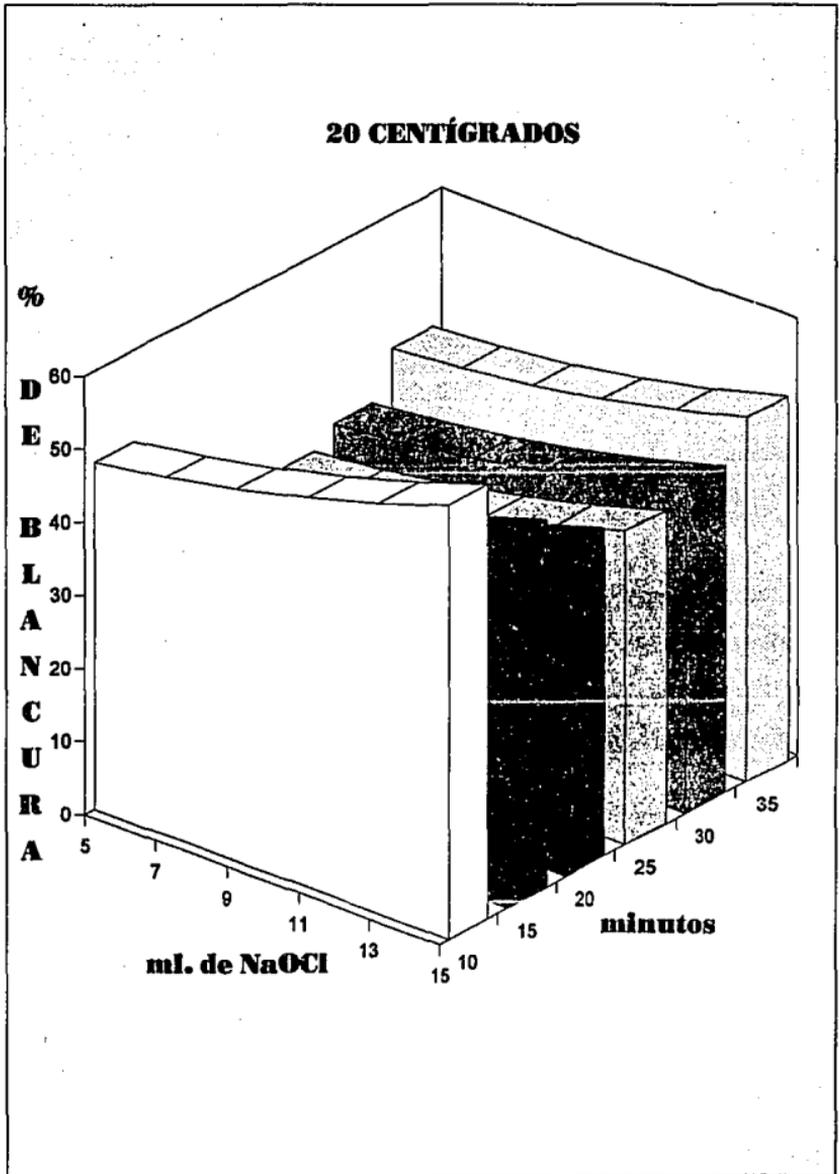
MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN_3	AM
25	10	40	30	76.47	93.06	65.8	30.0	14.3
25	10	40	30	64.43	88.44	58.1	30.0	42.9

Se observa que el óptimo de blancura se registra en las condiciones máximas de las tres variables que se controlaron durante el experimento número 8 correspondiendo a la muestra ND4 y la mínima blancura pertenece a la NH2 y NH4. Por los resultados obtenidos, si se desea obtener el máximo de blancura en el papel deberá someterse a las condiciones extremas de concentración, temperatura y tiempo de inmersión de la solución de hipoclorito. Con respecto al mínimo de blanqueo se observa que los dos experimentos pertenecen a la misma hoja seleccionada y que la diferencia en los resultados de las otras propiedades no es muy grande, excepto en el amarillamiento.

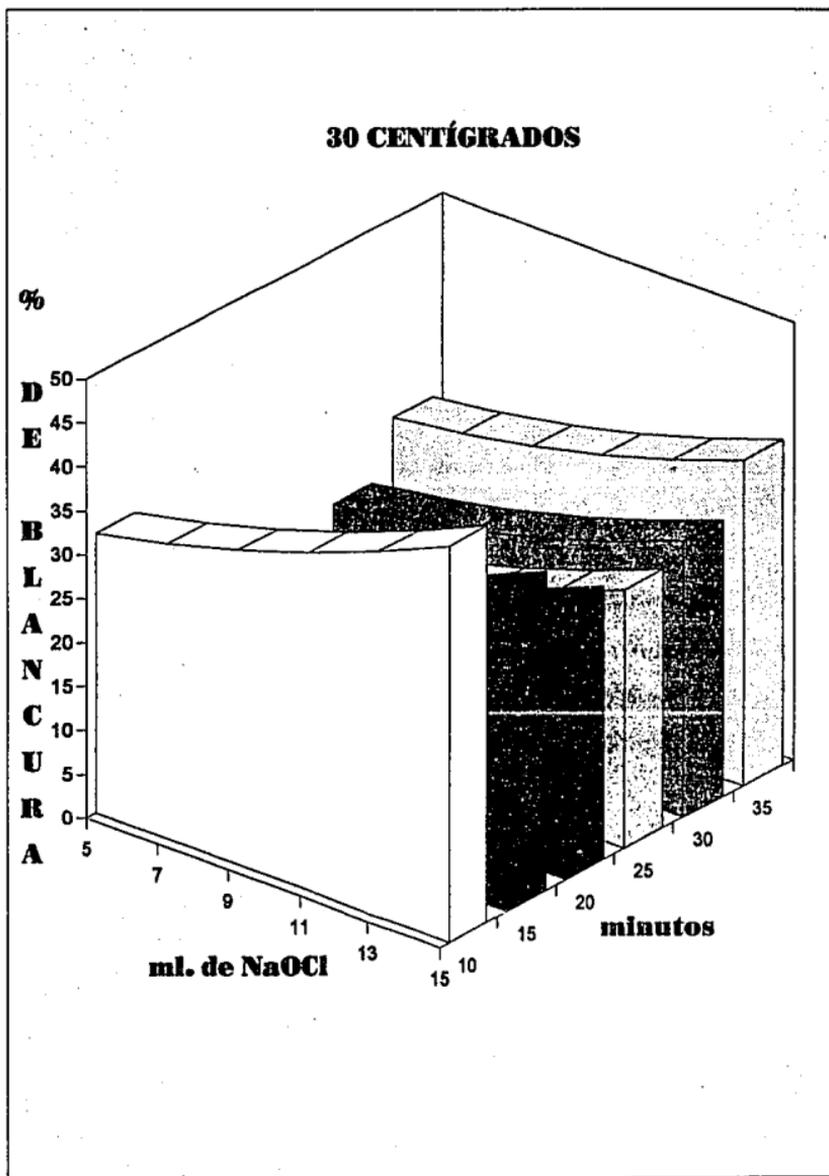
Las gráficas que representan esta ecuación son: 1,2,3, y 4 a 10, 20, 30 y 40 grados centígrados respectivamente.

La desviación estándar en este modelo fue de 6.429
La variación con respecto a la media fue de 89.43 %

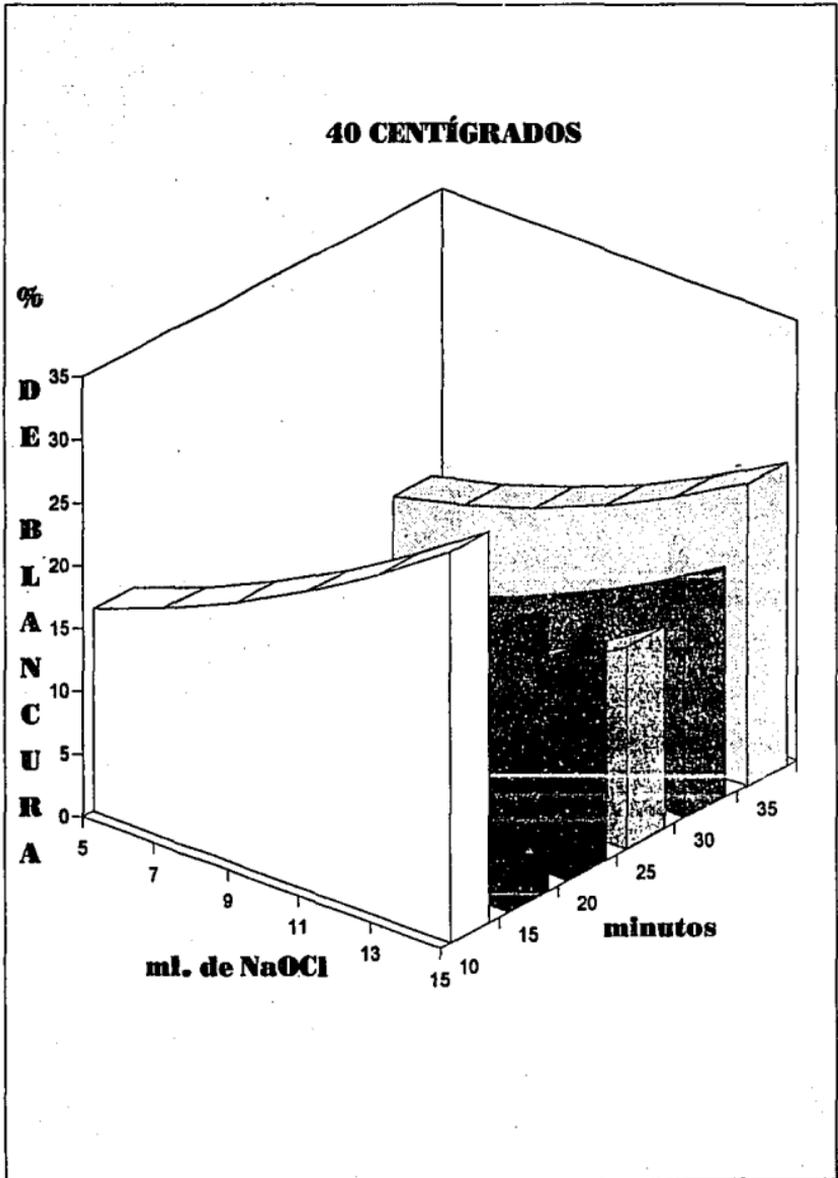
GRAFICA 2



GRAFICA 3



GRAFICA 4



RETENCION.

La ecuación que representa esta propiedad es la siguiente:

$$\text{RET} = 80.68 - 6.670 \cdot \text{MN} + 13.975 \cdot \text{ML} - 0.5866 \cdot \text{GRAD} - 0.026050 \cdot \text{MN} \cdot \text{ML} - 0.029279 \cdot \text{MN} \cdot \text{GRAD} + 0.03964 \cdot \text{ML} \cdot \text{GRAD} + 0.16202 \cdot \text{MN}_2 - 0.6882 \cdot \text{ML}_2 + 0.009112 \cdot \text{GRAD}_2$$

El máximo de retención se obtuvo bajo las siguientes condiciones de experimentación:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN_3	AM
10	10	40	52.63	103.50	91.98	98.0	52.63	33.3

El mínimo de retención se logró bajo las condiciones que se enumeran a continuación:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN_3	AM
25	10	40	40.0	52.10	124.50	154.8	33.33	33.3

Se puede apreciar que el máximo de retención se logra en el experimento número 10, fracción NE4. Las condiciones de temperatura y concentración corresponden al valor intermedio de las condiciones de trabajo, excepto la del tiempo. En el caso del mínimo de retención este corresponde a la corrida número 17 y a la fracción NI2, donde las condiciones de trabajo difieren únicamente en el tiempo de inmersión.

Las gráficas 5, 6, 7, y 8 representan la ecuación para esta propiedad con las siguientes temperaturas de trabajo: 10, 20, 40 y 60 grados centígrados respectivamente.

La desviación estándar en este modelo fue de 12.70
La variación con respecto a la media es de 83.31 %

RETENCION DEL PESO (RELACION PESO / AREA).

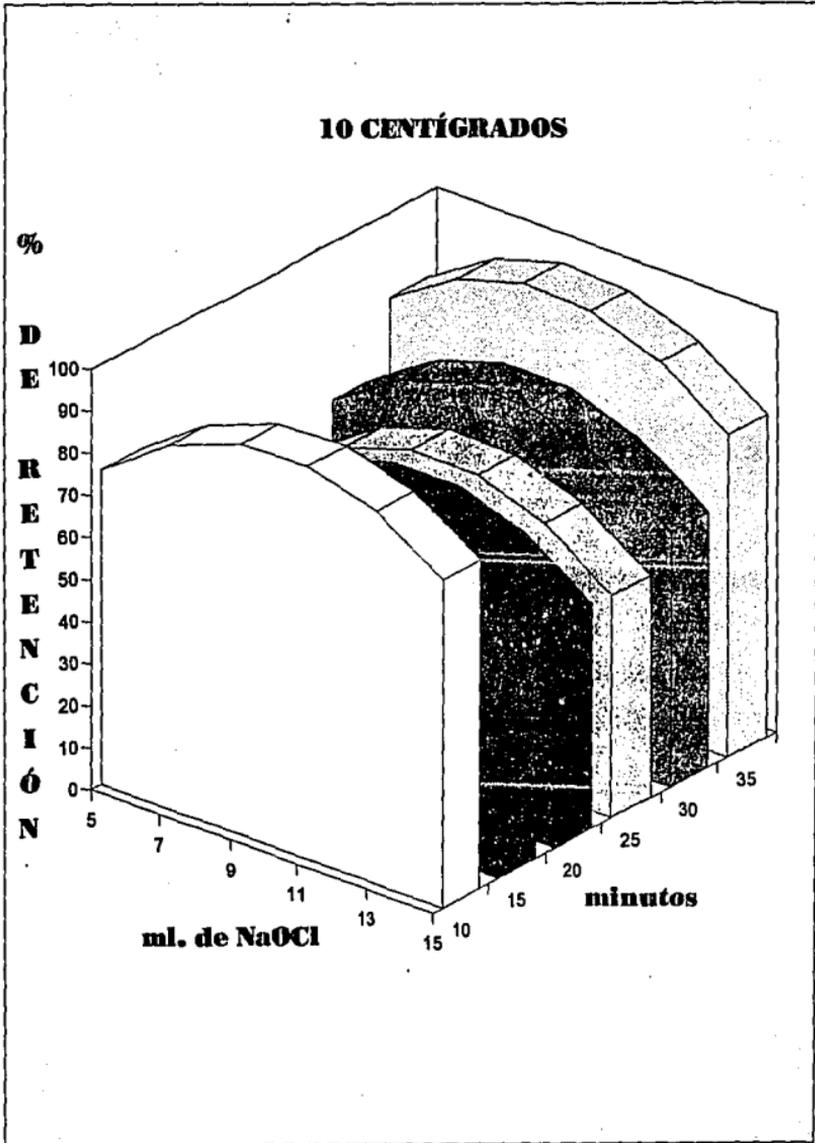
El modelo que representa esta determinación es:

$$\text{RET} = 135.38 + 0.351 \cdot \text{MN} + 0.009627 \cdot \text{ML} - 2.1883 \cdot \text{GRAD} + 0.05528 \cdot \text{MN} \cdot \text{ML} - 0.0004042 \cdot \text{MN} \cdot \text{GRAD} + 0.0575 \cdot \text{ML} \cdot \text{GRAD} - 0.12367 \cdot \text{MN}_2 + 0.20036 \cdot \text{ML}_2 + 0.022990 \cdot \text{GRAD}_2$$

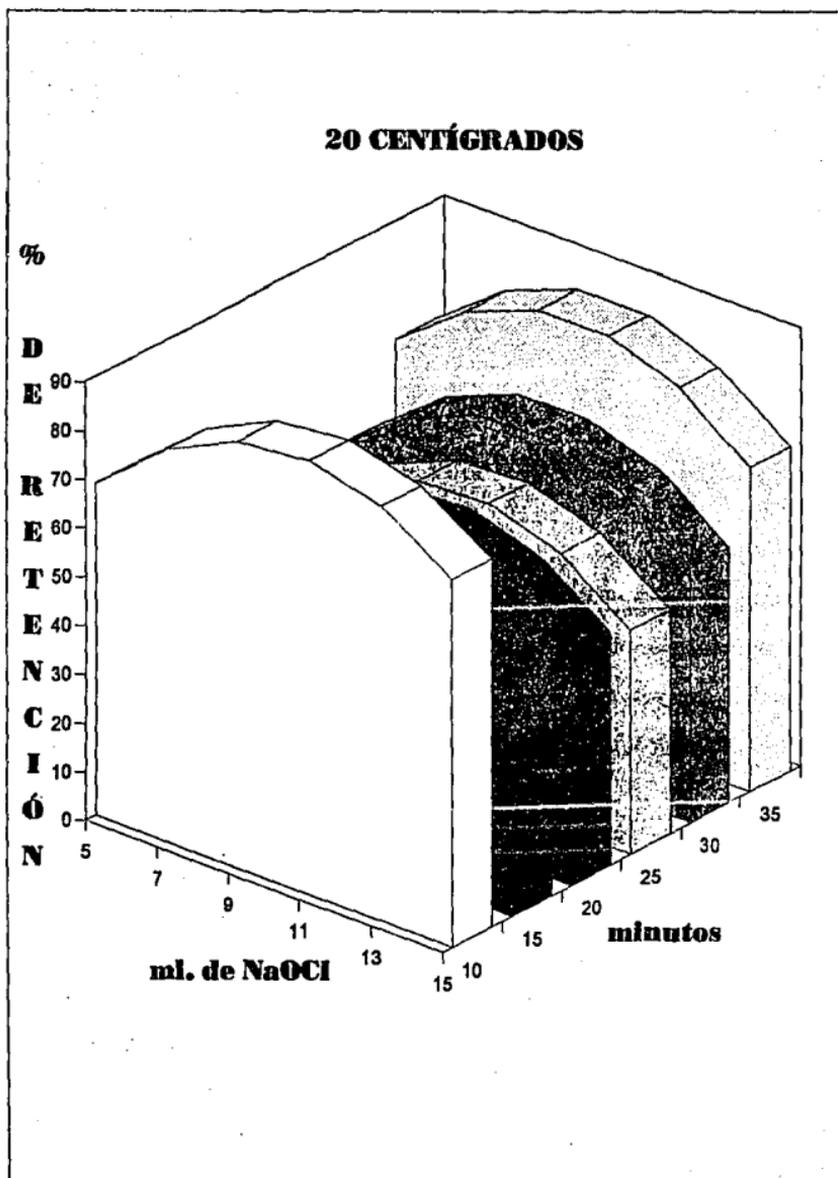
Los valores máximos de la relación peso / área son los siguientes:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN_3	AM
25	10	40	40	52.10	124.50	154.8	33.33	33.3

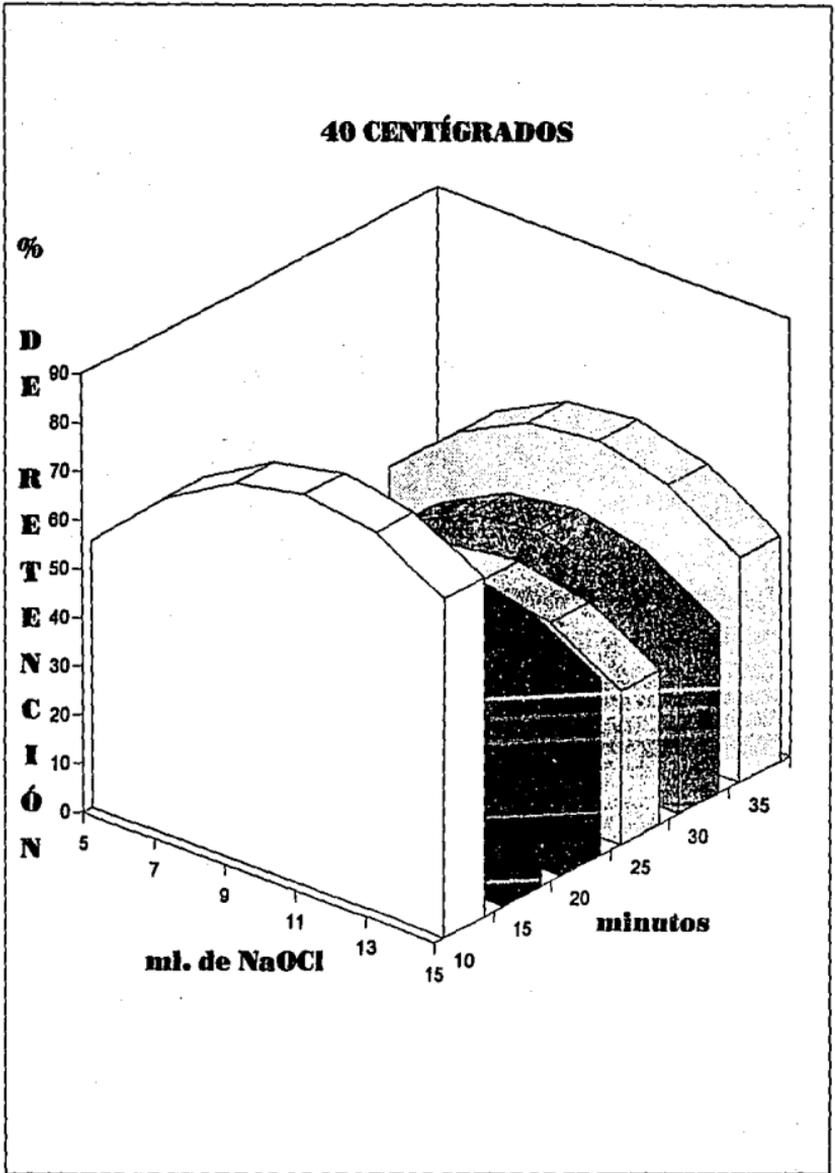
GRAFICA 5



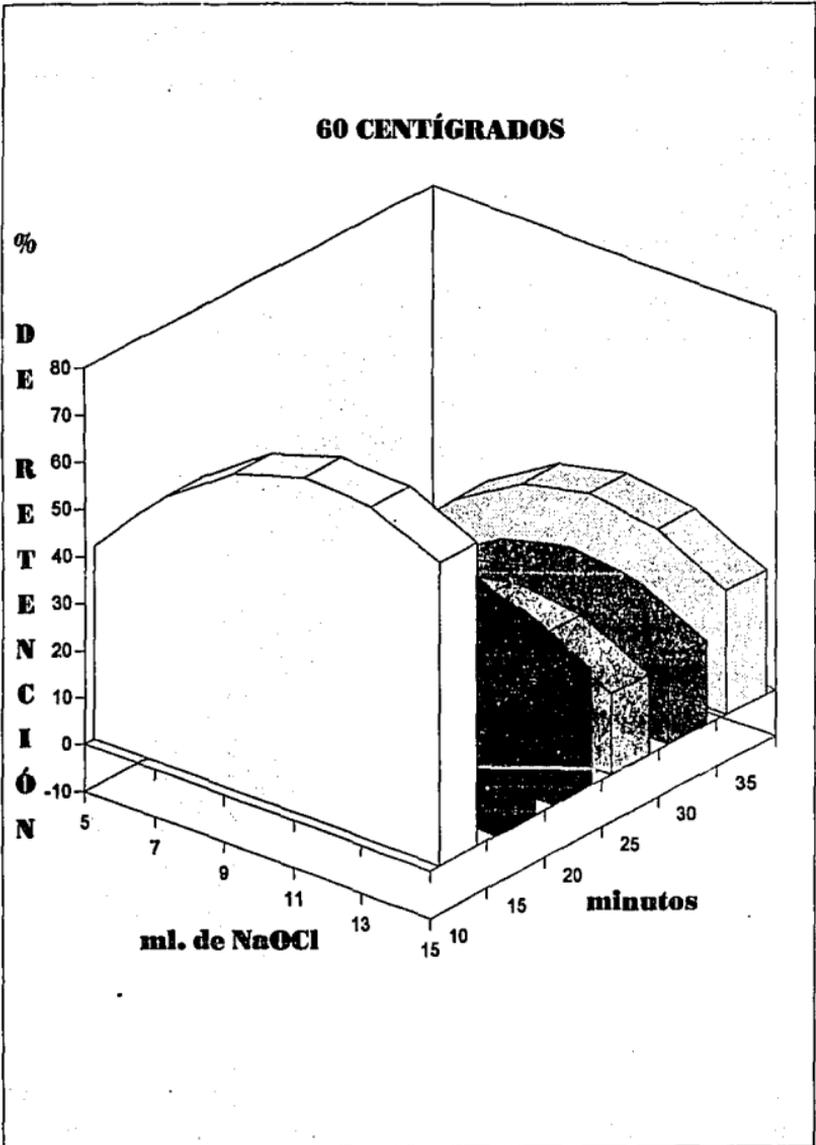
GRAFICA 6



GRAFICA 7



GRAFICA 8



El mínimo de la relación se obtiene con los siguientes valores:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN_3	AM
10	15	20	69.70	83.39	84.30	96.6	69.70	30.0

El valor máximo de la relación peso / área se obtiene con las condiciones intermedias de experimentación, correspondiendo también para esta determinación el valor más alto del peso molecular y un valor bajo para la blancura. En el valor mínimo, la concentración de hipoclorito resulta ser la condición que influye en la disminución de esta relación, sin embargo, el porcentaje de la blancura resulta ser mayor que en el primer caso.

Las gráficas que representan la ecuación anterior son la 9, 10 y 11 a 20, 40 y 60 grados centígrados respectivamente.

La desviación estándar para este modelo fue 10.65

La variación con respecto a la media es de 54.27 %

PESO MOLECULAR.

La expresión evaluada por el programa es la siguiente:

$$PM = 147.81 - 6.256 \cdot MN - 7.699 \cdot ML + 2.2829 \cdot GRAD + 0.00023343 \cdot MN \cdot ML - 0.014150 \cdot MN \cdot GRAD + 0.11750 \cdot ML \cdot GRAD + 0.12367 \cdot MN_2 + 0.3588 \cdot ML_2 - 0.26135 \cdot GRAD_2$$

El valor máximo para el peso molecular se obtuvo con las siguientes condiciones:

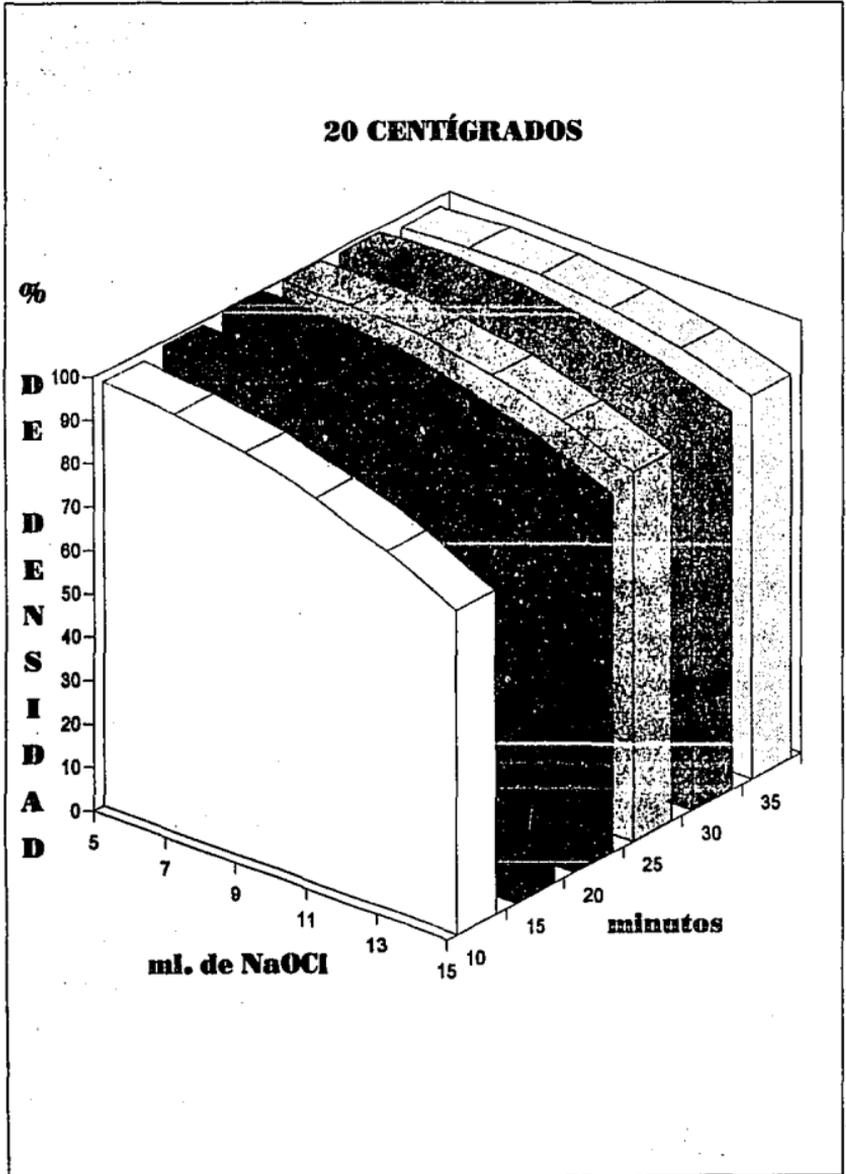
MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN_3	AM
25	10	40	40	52.10	124.50	154.8	33.33	33.3

El valor mínimo se logra con las condiciones que se presentan a continuación:

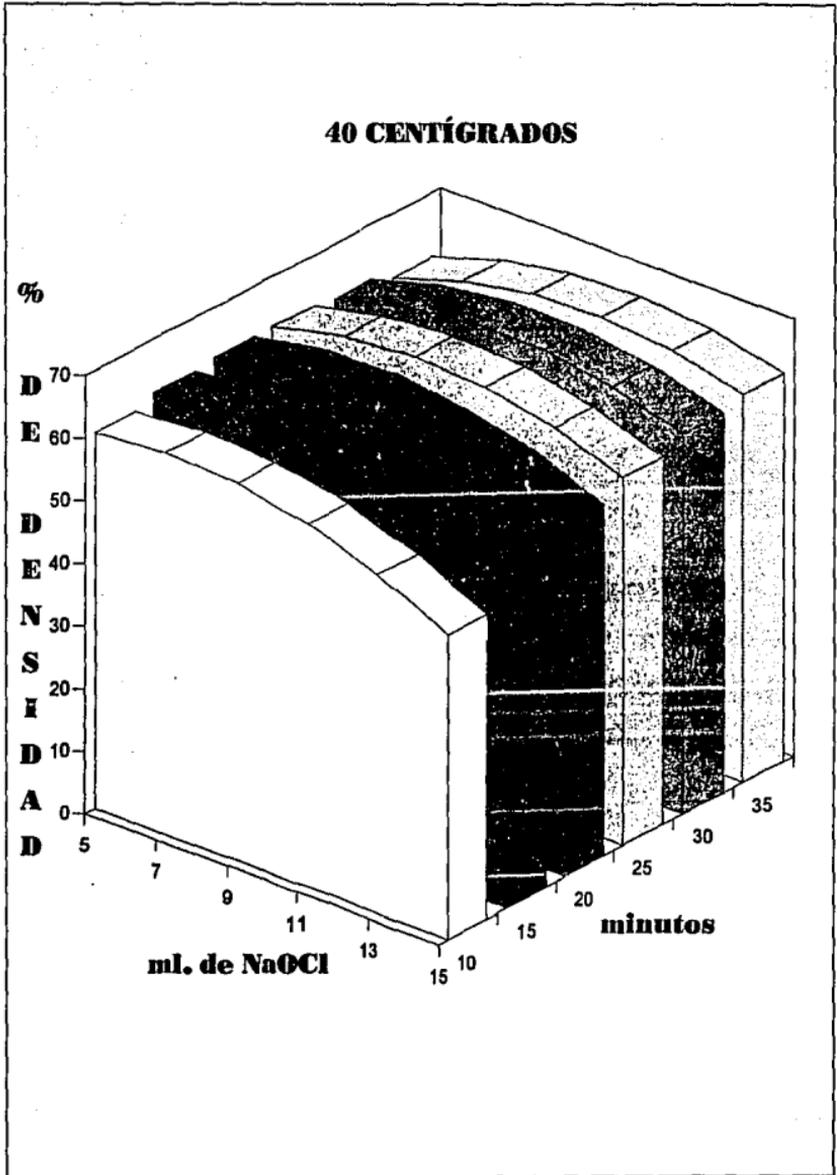
MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN_3	AM
25	10	60	50	58.56	115.0	37.7	50.0	-16.7

En esta determinación el mayor peso molecular correspondió al experimento 17, fracción NI2 y el mínimo a la corrida 14, fracción NG4. Se puede observar, que el valor máximo de la determinación se obtuvo con las condiciones intermedias de trabajo, sin embargo, el porcentaje de la blancura no corresponde al valor promedio de este parámetro (El promedio de las 17 corridas es de 50.95). El valor mínimo del peso molecular se obtiene con las mismas condiciones intermedias de experimentación a excepción de la temperatura, correspondiendo para este caso el promedio de la blancura señalado anteriormente. La temperatura resulta ser el factor que influye de manera considerable en la variación de peso molecular y por tanto en la degradación de la celulosa, el aumento de 20 C solamente incrementa un 10 por ciento la blancura, a cambio de una disminución considerable en este parámetro.

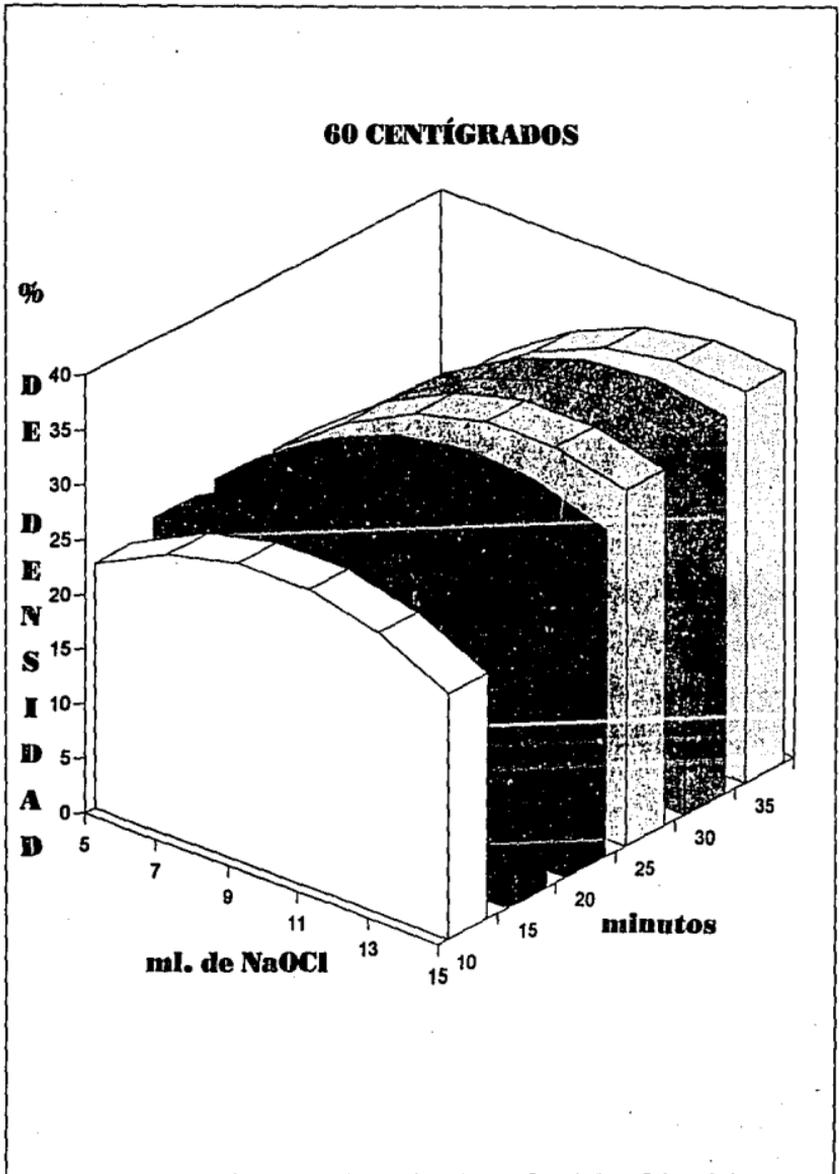
GRAFICA 9



GRAFICA 10



GRAFICA 11



Las gráficas 12, 13 y 14 representan la ecuación anterior, con las siguientes temperaturas de experimentación: 20, 40 y 60 grados centígrados respectivamente.

La desviación estándar para este modelo fue de 38.06
La variación con respecto a la media es de 30.61 %

RECONVERSION DEL COLOR (INESTABILIDAD DEL BLANQUEO).

La ecuación que representa esta determinación es la siguiente:

$$\text{BLAN}_3 = 92.18 - 3.8235 \cdot \text{MN} - 0.7300 \cdot \text{ML} - 0.7621 \cdot \text{GRAD} - 0.012383 \cdot \text{MN} \cdot \text{ML} + 0.022042 \cdot \text{MN} \cdot \text{GRAD} + 0.010413 \cdot \text{ML} \cdot \text{GRAD} + 0.080664 \cdot \text{MN}_2 + 0.10937 \cdot \text{ML}_2 + 0.007973 \cdot \text{GRAD}_2$$

El valor máximo que se obtuvo para la inestabilidad del blanqueo fue bajo las siguientes condiciones:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN ₃	AM
40	15	60	73.08	83.78	116.90	83.9	72.0	-42.9

El mínimo correspondió para esta determinación a dos ensayos con las siguientes valores:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	PM	BLAN ₃	AM
25	10	40	30.0	67.47	93.06	56.8	30.0	14.3
25	10	40	30.0	64.43	88.44	58.1	30.0	42.9

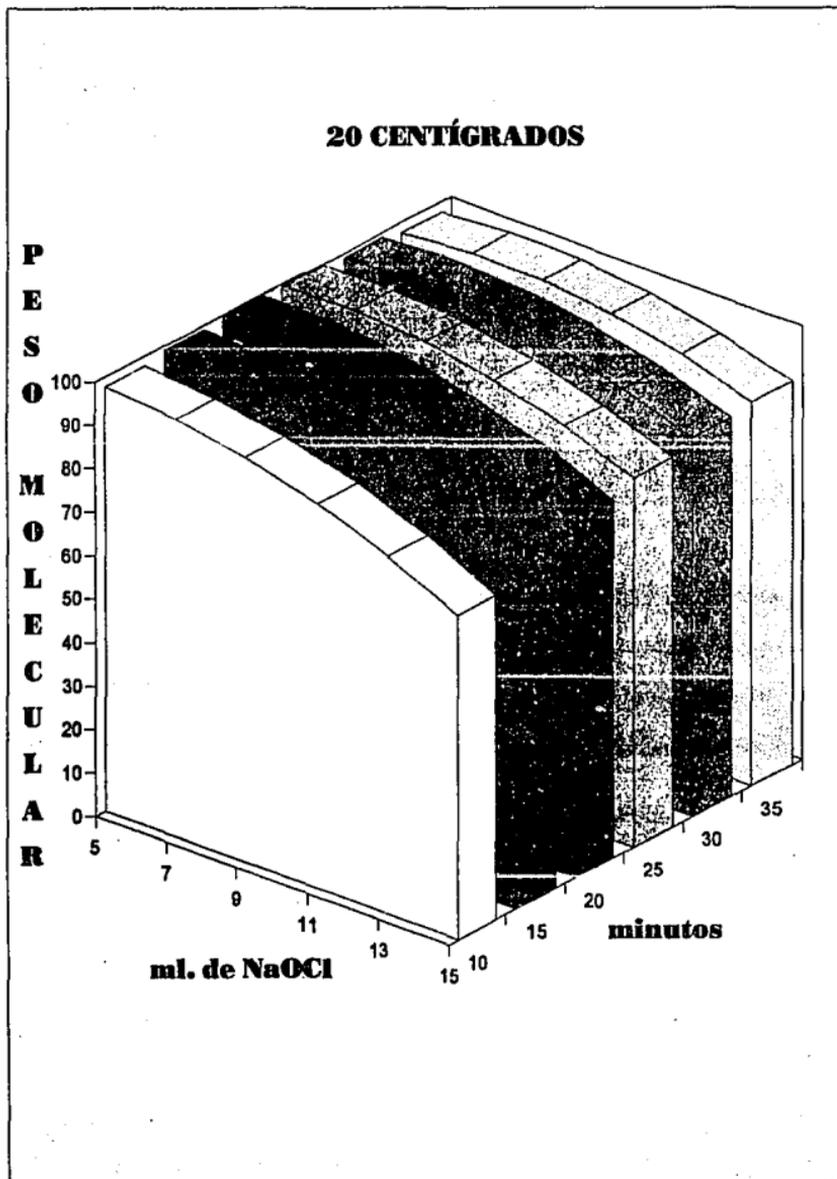
La mayor inestabilidad al blanqueo de la celulosa la obtiene el ensayo número 8, fracción ND4 en condiciones extremas de trabajo, coincidiendo a su vez, con el máximo de blancura de las 17 corridas. En el mínimo de inestabilidad cada ensayo corresponde a los números 15, fracción NH2 y 16, fracción NH4 respectivamente, las condiciones de experimentación en ambos casos se relacionan con los parámetros intermedios de trabajo y al valor mínimo de blanqueo. Se puede observar además, que en estos dos ensayos la diferencia de las otras variables involucradas es pequeña debido a que ambas fracciones corresponden a la misma hoja y se sometieron a condiciones similares de trabajo.

Las gráficas 15 y 16 representan la ecuación anterior para 20 y 40 grados centígrados respectivamente.

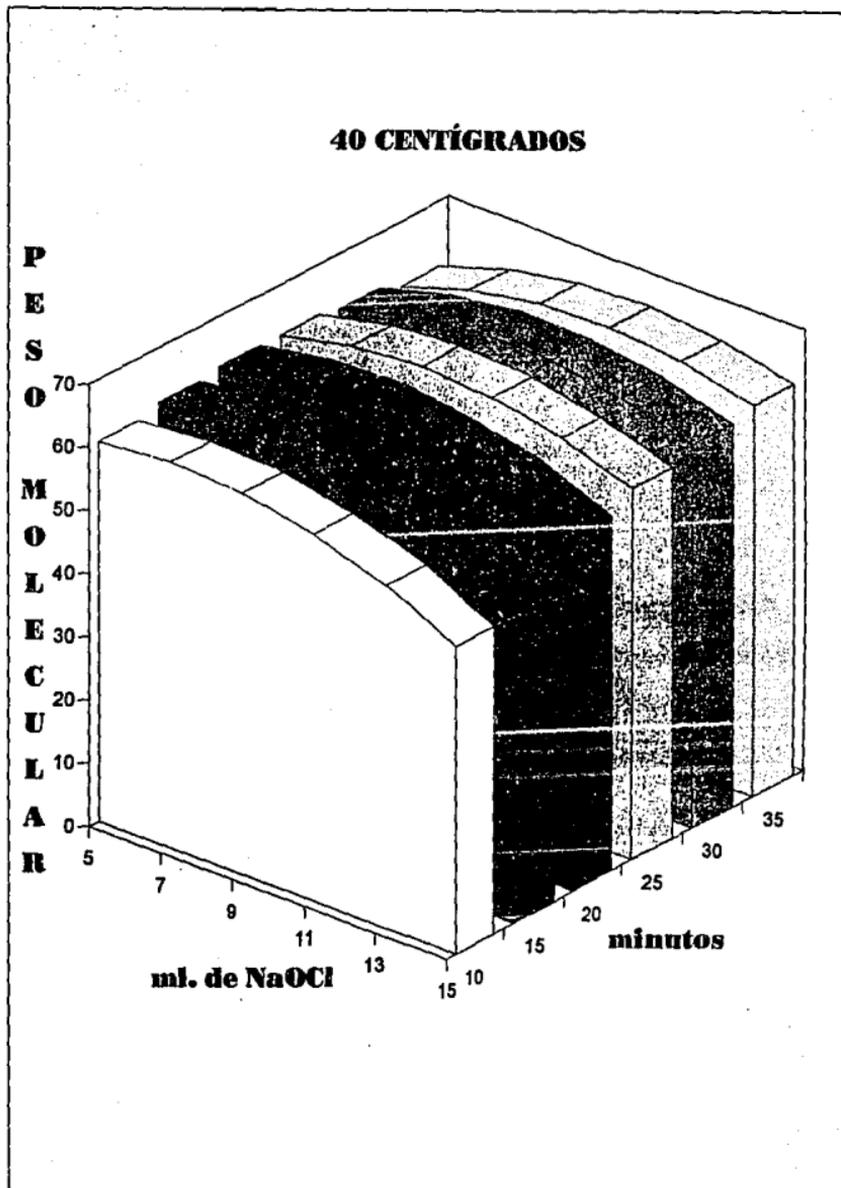
La desviación estándar para este modelo es de 7.409
La variación con respecto a la media es de 87.23 %

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

GRAFICA 12

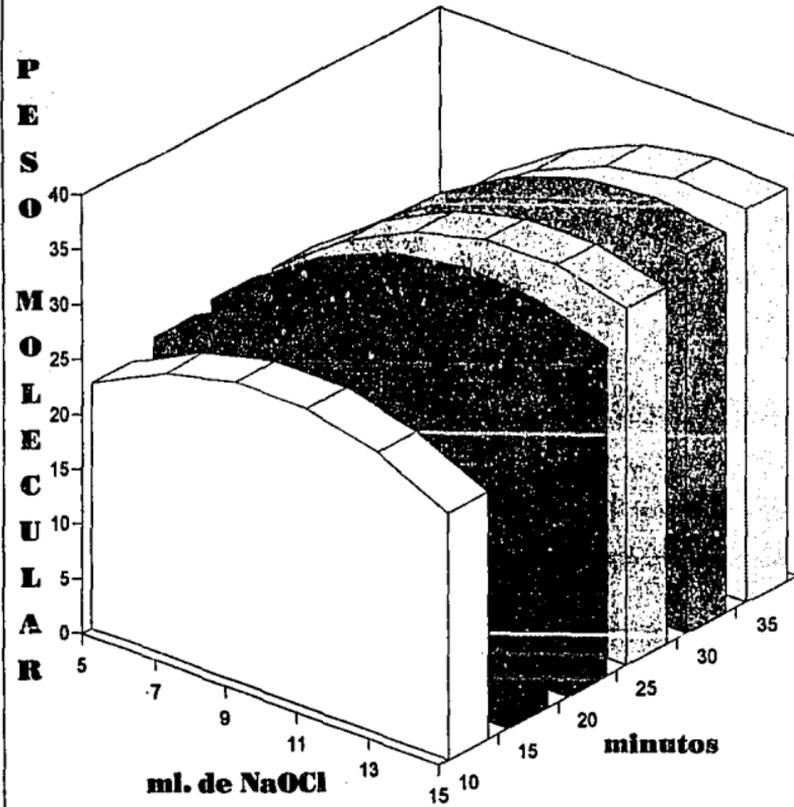


GRAFICA 13



GRAFICA 14

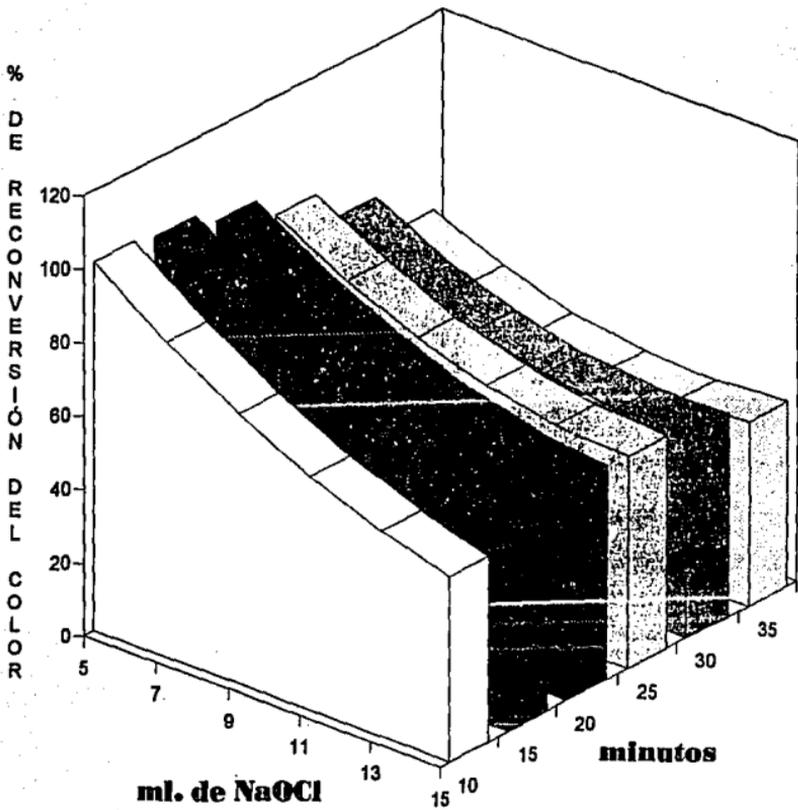
60 CENTÍGRADOS



GRAFICA 15

% DE INESTABILIDAD DEL BLANQUEO

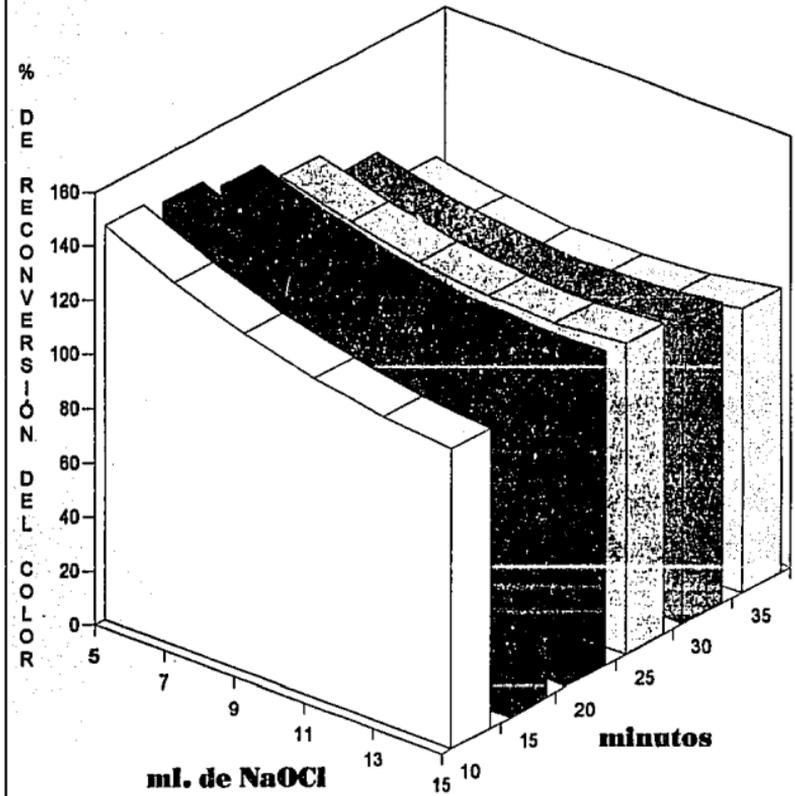
20 CENTÍGRADOS



GRAFICA 16

% DE INESTABILIDAD DEL BLANQUEO

40 CENTÍGRADOS



BLANQUEO CON HIPOCLORITO DE SODIO Y CONSOLIDACION.

Al igual que el tratamiento del papel sin consolidar, el modelo cuadrático se aplicó para esta condición de trabajo. Las determinaciones realizadas y sus respectivas ecuaciones se muestran a continuación:

BLANQUEO.

La ecuación que representa el *porcentaje* de blanqueo es la siguiente:

$$\text{BLAN} = 108.59 - 4.0189 \cdot \text{MN} - 4.919 \cdot \text{ML} - 0.5631 \cdot \text{GRAD} - 0.00475 \cdot \text{MN} \cdot \text{ML} - 0.0011875 \cdot \text{MN} \cdot \text{GRAD} + 0.03626 \cdot \text{ML} \cdot \text{GRAD} + 0.08805 \cdot \text{MN}_2 + 0.24485 \cdot \text{ML}_2 + 0.0028033 \cdot \text{GRAD}_2$$

El valor máximo de blanqueo se obtuvo bajo las siguientes condiciones:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	BLAN_3	AM
40	15	60	73.08	124.8	118.50	73.08	-57.1

El mínimo se obtiene con los siguientes datos que se presentan a continuación:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	BLAN_3	AM
25	10	40	22.22	54.2	107.30	30.3	42.9

Como se observa, el máximo de blancura se obtiene con las condiciones extremas de trabajo, coincidiendo con su similar pero sin consolidar, este ensayo corresponde al número 8, fracción ND3. El valor mínimo pertenece al ensayo 17, fracción N11 y a las condiciones intermedias de experimentación, en ambos casos la consolidación no influye en forma considerable en la disminución de blancura del papel.

La desviación estándar para este modelo es de 8.185

La variación con respecto a la media fue de 88.24 %

RETENCION DE LA RESISTENCIA.

La ecuación que representa esta propiedad es la siguiente:

$$\text{RET} = 66.25 - 9.608 \cdot \text{MN} + 23.352 \cdot \text{ML} - 1.0111 \cdot \text{GRAD} - 0.07223 \cdot \text{MN} \cdot \text{ML} + 0.007738 \cdot \text{MN} \cdot \text{GRAD} - 0.09640 \cdot \text{ML} \cdot \text{GRAD} + 0.20927 \cdot \text{MN}_2 - 0.6794 \cdot \text{ML}_2 + 0.023703 \cdot \text{GRAD}_2$$

La máxima retención de este parámetro se obtuvo en las siguientes condiciones:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	BLAN_3	AM
10	15	20	60	147.7	84.88	57.69	36.4

El valor mínimo se obtiene en las siguientes condiciones:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	BLAN_3	AM
25	15	40	40	46.9	101.0	40.0	0.0

El máximo de retención se obtiene para el ensayo 3, fracción NB1 con la mínima temperatura y con las condiciones intermedias de concentración y tiempo. Se puede observar que la consolidación con carboximetilcelulosa le confiere al papel un apreciable aumento en esta propiedad física. El valor mínimo corresponde al ensayo 12, fracción NF3 donde el tiempo de inmersión, la temperatura y la concentración de hipoclorito disminuyen de manera considerable la resistencia del papel. Se debe resaltar, que el mínimo de retención coincide para la misma hoja correspondiente al ensayo 12, fracción NF4, pero sin consolidar lográndose un aumento respecto a este del 23.65 %.

La desviación estándar para este modelo fue de 18.99

La desviación de la media es de 84.81 %

RETENCION DEL PESO (RELACION PESO/AREA).

El modelo que representa a esta característica es:

$$\text{Peso} = 128.59 + 0.081778 \cdot \text{MN} - 4.1787 \cdot \text{ML} - 0.9729 \cdot \text{GRAD} + 0.07175 \cdot \text{MN} \cdot \text{ML} + 0.007738 \cdot \text{MN} \cdot \text{GRAD} + 0.031413 \cdot \text{ML} \cdot \text{GRAD} - 0.014888 \cdot \text{MN}_2 + 0.008313 \cdot \text{GRAD}_2$$

Las condiciones y el cambio en las variables involucradas en las que se obtuvo el máximo de la relación peso-área son las siguientes:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	BLAN_3	AM
40	15	60	73.08	124.8	118.50	73.08	-57.1

El valor mínimo y el cambio en las variables se muestra a continuación:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	BLAN_3	AM
10	15	20	60	147.7	84.88	57.69	36.4

En esta determinación el valor máximo lo obtiene el ensayo 8, fracción ND3 con las condiciones extremas de trabajo, también corresponden para este caso el máximo de blancura y de inestabilidad del blanqueo, así como uno de los valores altos de resistencia. El mínimo es para el ensayo 3, fracción NB1, las condiciones de experimentación son las mínimas a excepción de la concentración del hipoclorito. En ambos casos de experimentación, la consolidación de la celulosa incrementa en forma apreciable los valores de la relación peso/área, y esta a su vez, se vincula en forma directa con el aumento de la resistencia del papel.

La desviación estándar para este modelo fue de 7.041

La variación con respecto a la media es de 71.42 %

RECONVERSION DEL COLOR (INESTABILIDAD DEL BLANQUEO).

El modelo que representa a esta determinación es el siguiente:

$$\text{BLAN}_3 = 117.06 - 4.5639 \cdot \text{MN} - 6.735 \cdot \text{ML} - 0.3812 \cdot \text{GRAD} + 0.011300 \cdot \text{MN} \cdot \text{ML} - 0.0022250 \cdot \text{MN} \cdot \text{GRAD} + 0.03893 \cdot \text{ML} \cdot \text{GRAD} + 0.09594 \cdot \text{MN}_2 + 0.3056 \cdot \text{ML}_2 + 0.0017900 \cdot \text{GRAD}_2$$

Las condiciones y el cambio en las variables en las que se obtuvo el valor máximo de reconversión se muestra a continuación:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	BLAN_3	AM
40	15	60	73.08	124.8	118.50	73.08	-57.1

Los valores mínimos se muestran en el siguiente cuadro:

MN	ML	GRAD	BLAN	RET	PESO	BLAN_3	AM
25	10	20	33.33	63.8	94.12	20	62.5
25	10	40	30.0	76.1	86.71	20	37.5

El valor máximo corresponde al ensayo 8, fracción ND3 y para el mínimo se tienen dos ensayos, los números 13 y 16, fracciones NG1 y NH3 respectivamente. El valor máximo se obtuvo con las condiciones extremas de trabajo, correspondiéndole también las de peso y blanqueo. Para el mínimo se tiene dos ensayos, variando entre ellos únicamente la temperatura como condición de experimentación, para esta situación se logra disminuir la inestabilidad del blanqueo un 10 % respecto a los mínimos pero sin consolidar. Comparando el valor máximo con su similar (sin consolidar) se observa que la celulosa consolidada presenta 1.08 % de incremento a la inestabilidad del blanqueo, pero se obtiene una mayor resistencia.

La desviación estandar en este modelo fue de 8.835

La variación con respecto a la media fue de 86.93 %

CONCLUSIONES

Los datos arrojados, tanto por la fase experimental como por el diseño de experimentos, permiten confirmar que las condiciones extremas de concentración de hipoclorito de sodio, tiempo de inmersión y temperatura, son de donde se obtiene el máximo de blancura, a cambio de esto, resultan condiciones adversas como la disminución en el peso molecular y resistencia, además de inducir una mayor inestabilidad del blanqueo que se manifestará en una reconversión del color de manera gradual conforme transcurre el tiempo. La ventaja que proporciona la consolidación al papel después de haber sido blanqueado se refleja en el aumento de la resistencia y peso del mismo, sin embargo se manifiesta un ligero aumento en su inestabilidad al blanqueo.

El peso molecular, resistencia de las fibras y la inestabilidad del blanqueo resultaron ser las propiedades químicas y físicas más afectadas de las determinadas en el presente trabajo, restringiendo el proceso a los papeles con propiedades adecuadas que permitan su aplicación.

El empleo del densitómetro en este trabajo permitió evaluar los cambios en la obtención de blancura del papel y su disminución en las fracciones que fueron envejecidas artificialmente. Los valores obtenidos muestran las variaciones de blancura con las condiciones que se establecieron para cada diseño experimental.

En este trabajo fue posible relacionar la obtención de blancura con las condiciones en las que esta se obtenía, pudiendo establecer los valores en los que el hipoclorito debe utilizarse con mayor seguridad sobre el papel.

Cada una de las fracciones presentó una inestabilidad del blanqueo. Las variaciones, en todos los casos, se relacionan con el estado de deterioro de las muestras, a sus propiedades físicas y a las condiciones de experimentación en las que, se sometió cada fracción.

La variación de los valores del presente trabajo obedecieron a un conjunto de factores que no se pueden descartar, y es necesario señalar; la falta de uniformidad de las propiedades física y deterioros de las muestra seleccionadas, la falta de equipo apropiado para realizar las pruebas mecánicas sobre el papel, esto debido en gran medida al costo tan alto para su adquisición; las determinaciones se realizaron con equipos diseñados en los laboratorios con materiales de fácil adquisición y bajo costo.

El hipoclorito de sodio demostró tener relativas ventajas en el blanqueo del papel seleccionado, sobresaliendo: La obtención de la blancura es uniforme en toda la superficie del papel. Los residuos metálicos como el fierro y el cobre no representan ningún inconveniente cuando este se aplica. El cloro residual puede ser neutralizado, se puede diluir fácilmente. El valor de pH de la solución es alcalino y su efecto causa menos deterioro sobre la celulosa. La obtención de blancura sobre el papel se puede aumentar variando algunos de los parámetros que intervienen en el proceso de blanqueo. Sin embargo, presenta inconvenientes:

- No se puede aplicar de manera selectiva.

- El cloro activo de la solución tiende a consumirse rápidamente, sobre todo si se incrementa la temperatura de la solución.

- El cloro residual si no es neutralizado apropiadamente continuará causando daño a la celulosa presentándose una reconversión del color en un tiempo relativamente corto.

- Solamente los documentos con tintas a base de carbón pueden ser expuestos a este proceso, debe descartarse su aplicación en documentos con tintes de distinta naturaleza.

-Se requiere consolidar los documentos que han sido expuestos al blanqueo para incorporarles resistencia y textura que pierden cuando se someten a este proceso.

- Los tiempos de exposición del papel por blanquear en medio acuoso son relativamente prolongados solubilizando parte del encolante y por tanto disminuyendo la resistencia del documento.

El empleo de cualquier agente de blanqueo deberá considerarse como la última alternativa, después de haber evaluado un conjunto de variables presentes en el papel como: La naturaleza de las tintas, grado de deterioro y de reversión del color, origen y resistencia de las fibras, año de fabricación y la utilización de métodos alternativos al blanqueo químico entre los que destacan el empleo de sustancias alcalinas (bicarbonato de magnesio, hidróxido de calcio, etcétera), el uso de alcoholes, blanqueo con luz solar y sales alcalinas, empleo de agentes reductores (como el borohidruro de sodio), reducción de la coloración por medio de enzimas y mesa de vacío.

Las evaluaciones sobre el amarilleo o presencia de sustancias coloridas en el papel deben realizarse lo más preciso posible, es necesario contar con amplia experiencia en restauración de papel, equipo especial y materiales apropiados; si se carece de ellos debe descartarse la intención de blanquear el documento para evitar causar un mayor daño al mismo.

La degradación de la celulosa es un proceso complejo que requiere una mayor atención por parte de las disciplinas científicas, así como la evaluación de investigaciones, cuyos resultados permitan brindar las respuestas a una serie de interrogantes que hasta el momento no son del todo satisfactorias.

La preservación de nuestro patrimonio cultural es compromiso de todos, cualquier esfuerzo merece ser considerado como aportación a este objetivo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Lenz, Hans. "El papel a través de los tiempos". *Anuario Estadístico de Cámara Nacional de la Industria del Papel*, México, 1970 p.p. 9-16.
- 2.- Lamas Robles, Róman. "Del papiro a la electronica". *Información Científica y Tecnológica*. 5/87/. 1983, p.p 14-15.
- 3.- Casasola, Gustavo. *Seis siglos de historia gráfica de México 1325-1925*. Gustavo Casasola. 4a. Ed. México 1971, Tomo 1 .pag. 124.
- 4.- Mena, Ramón. "Filigranas o marcas transparentes en papeles de la Nueva España en el siglo XVI". *Colección monogramas mexicanas*, primera serie No. 5. Secretaría de Relaciones Exteriores., México, 1926.
- 5.- Viloria Garcia, Minerva. "Determinación de la antigüedad de papeles de la Nueva España". Tesis de licenciatura, Facultad de Química. UNAM. México. 1982.
- 6.- Casey, P James. *Pulpa y papel*. Tomo 1, Primera edición. Editorial Limusa. México 1988.
- 7.- Industria. "La celulosa y papel una industria con papel de protagonista". *CONCAMIN*, organo informativo de las camaras industriales de los Estados Unidos Mexicanos, No. 12 vol. 2 junio/julio, México 1989.
- 8.- Browning, B.L. *Analysis of paper*. Second edition. Marcel Dekker Inc. New York 1977
- 9.- Morrison, T. R y Robert Neilson Boyd. *Química orgánica*. Fondo Educativo Interamericano. México. 1976.
- 10.- Banks, Paul N. "Los enemigos de los acervos". *Seminario Internacional de Conservación de Documentos, Libros y Materiales Gráficos* (1: 1982: México, D.F.) Memorias. México: Archivo General de la Nación, 1983.
- 11.- Beck, Ingrid. *Manual de conservación y restauración de documentos*. Archivo General de Nación. México, 1992.
- 12.- KHURANA. "Restauración y conservación del papel", boletín número 3. enero-junio, México 1991.
- 13.- Gómez Urquiza de la Macorra, Mercedes y Raquel Huerta Coria. *Papel efectos de tres consolidantes sobre la celulosa*. Escuela Nacional de Restauración, Conservación y Museografía. "Manuel Castillo Negrete", México, 1980.
- 14.-Hon, David N.-S. "Yellowing of Modern Papers" en *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*; Williams, J.C.,Ed.; American Chemical Society: Washington, D.C, 1981. Vol. 2 Chapter, 10. p.p. 119-141.

- 15.- Flieder, Françoise, et al. "Comparative Study of Four Paper Bleaching Methods". *International Seminar on Research in Preservation and Conservation*. Columby University. Arden House. 1991. mimeo
- 16.- Información recabada en talleres de restauración.
- 17.- Kathpalia, Pal Yash. *Conservación y Restauración de documentos de archivo*. Unesco. 1973. Traducción
- 18.- Flieder, Françoise. *La conservation des documents graphiques recherches experimentales*. Editions Eyrolles, Paris, 1969.
- 19.- Plenderleith, H.J. *The conservation of antiquities and work of art, treatment, repair and restoration*. Oxford University Press. London 1957.
- 20.- Grant, Julius. *Manual sobre la fabricación de papel*. CECSA. México, 1966.
- 21.- Eckhard, Strufer-Hua. "Classical methods of bleaching in the restoration workshop: The role of the OH radical." *Restaurator*, núm12, 1991. p.p. 131-136
- 22.- *Enciclopedia práctica de fotografía*. Tomo 8. Kodak-Salvat editores. 1988. p.p. 774-788.
- 23.- Langford, M. *Manual del laboratorio fotográfico*. H.Blume ediciones. Madrid. 1981.
- 24.- Burgess, H.D. " The color reversion of paper after bleaching ", Preprints: *The conservation of library and archive materials and the grafics arts*, Conference 171, Cambridge, 1980. p.p. 170-185.
- 25.- Rodríguez, Ferdinand. *Principios de los sistemas poliméricos*. Ed. El Manual Moderno. México. primera edición, 1984.
- 26.- Ayres, H.G. *Análisis químico cuantitativo*. Harla. México. 1983
- 27.- Durovic, Michael y Jiri Zelinger. "Chemical processes in the bleaching of paper in library and archival collections". *Restaurator*, Núm 14, 1993. p.p 78-101.
- 28.- Lynn R, Mary. *Conservación de archivos y manuscritos*. Sociedad de Archivistas Norteamericanos. Nueva York. Rochestter .Traducido al español por Carmen Baeyens y Angel Fuentes.